

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」  
平成14年度採択研究代表者

中戸 義禮

(大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)

## 「界面ナノ制御による高効率な太陽光水分解システムの創製」

### 1. 研究実施の概要

近年、低コスト太陽電池の本命として薄膜太陽電池が注目されている。しかし、この方式では、ITOなどの“高価な”透明導電膜(TCO)の使用が必須で、しかもこのTCOの導電率が十分でないため、多数の微小太陽電池を直列に連結するという歩留まりの低い構造の採用を余儀なくされている。薄膜太陽電池には電流収集の面で大きな困難が存在する。そこで、本研究では、電流収集の必要のない太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換に焦点を当て、シリコン(Si)/二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)複合電極による太陽光水分解を目標に研究を進めている。これまでにHot-wire CVD法による多結晶Si薄膜の製造に成功し、また単結晶Si表面への金属ナノ粒子の担持による高効率化およびSi表面のアルキル化による安定化を達成して、ヨウ化水素の太陽光分解による太陽エネルギーの化学エネルギーの変換で7.4%という世界最高の効率を得た。さらにアルキル基へのアニオン導入について新規の合成法を開発し、Si表面バンドエッジの制御による高効率化に向け新しい可能性を切り開いた。多結晶Siの表面テクスチャー化についても新規な処理法を見出した。窒素ドープTiO<sub>2</sub>など可視光応答性酸素発生電極の高効率化については、Cr・Sb共ドープTiO<sub>2</sub>電極において光エッチングが効率向上に有効であることを見出した。今後はSi/TiO<sub>2</sub>複合電極の作成と高効率化に力を入れていく。

### 2. 研究実施内容

本研究は、多結晶Si薄膜と可視光応答性酸素発生電極との組み合わせによる高効率な太陽光水分解の達成を目標に、高品質な多結晶Si薄膜の製造、Si表面ナノ制御の高度化、高効率な可視光応答性酸素発生電極の開発、高性能な水分解複合電極の作製という4つの課題を設け、それぞれ分担・協力しながら研究を進めている。

高品質な多結晶Si薄膜の製造については、Hot-wire CVD法による基板加熱下での多結晶Si薄膜の製造を行い、スピンドル密度 $2.6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ の多結晶Si薄膜の作製に成功した。製

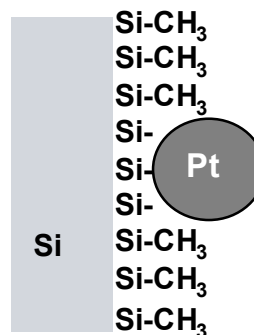


図1 Si表面のアルキル化と金属粒子担持

膜速度は12.7 Å/sに達した。また太陽光水分解用としての性能を調べるため、多結晶Si薄膜を発電層としたnip型薄膜太陽電池を試作し、これまでに変換効率2.0%を得た。今後、多結晶シリコン薄膜の製膜条件を詳細に検討・制御することにより、さらなる高品質化を図る予定である。

Si表面ナノ制御の高度化については、単結晶Si表面への金属ナノ粒子の担持による高効率化、およびSi表面のアルキル化による安定化を達成し(図1)、Siによるヨウ化水素の水素・ヨウ素への太陽光分解を用いた太陽エネルギーの化学エネルギーの変換で7.4%という高い効率(世界最高)を得た。

Si表面のアルキル化については、さらなる効率向上を目指して、アルキル基末端へのアニオン導入によるSi表面バンドエッジの制御について検討した。アルキル基へのアニオン導入法として、一つには、従来のクロロ化を経由する二段階修飾法を用いて、C=C二重結合を末端に有するアルキル基の導入を行った(図2)。これによりアルキル鎖長(n = 2~5)の変化で電析白金微粒子のサイズを制御できることを見出した。今後はC=C二重結合を足がかりとしてアニオン性官能基を導入する予定である。

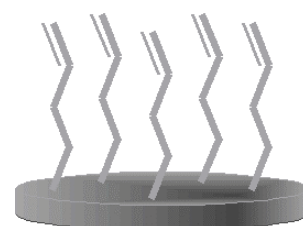
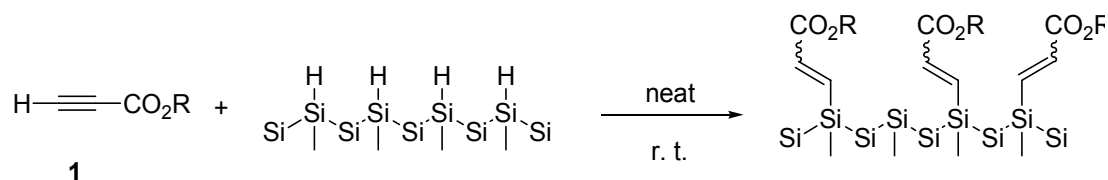


図2 C=Cを末端に有するアルキル基の導入

もう一つには、Si表面のモデル分子であるトリス(トリメチルシリル)シランを用いる予備実験をふまえて、水素終端Si(111)表面のアルキル化を室温で簡単に達成する新規な



方法を発見した。この合成法では、水素終端Si(111)をプロピオール酸エステル $\mathbf{1}$ 中に浸し、室温で終夜攪拌するだけで、被覆率約34%のアルキル化が進行する。このときSi表面の酸化はほとんど見られなかった。

Si表面への金属ナノ粒子の担持については、電析法、無電解置換析出法などを、非線形効果を含め種々の観点から検討した。無電解置換析出法では、金属の種類(白金、金、銀、パラジウム)やシリコンの前処理法の違いによって析出粒子数密度が $10^7$ から $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の範囲で大きく変わることを見いだした。また多結晶シリコン上にも金属微粒子を比較的均一に担持できることを見出した。さらにPt微粒子担持SiをHFに浸す方法で、多結晶n-Siにも均一なポーラス層を形成できることを見出した。これらの成果をふまえて、単結晶Siを用いる湿式太陽電池で12%を超える光電変換効率を得ることに成功した。

電子-正孔対の再結合防止は効率向上のための重要な鍵である。このために、新規の欠陥準位消滅法であるシアン処理法を取り上げ、Siに有害なアルカリイオンを含まない処理液としてHCN水溶液を検討し、pn接合シリコン太陽電池において7~48%のエネルギー変換効率の向上を達成した。多結晶シリコンにおいても検討し、同様の効果が得られつつある。

TiO<sub>2</sub>微粒子薄膜の可視光化（高効率な可視光応答性酸素発生微粒子薄膜電極の開発）については、グアニジンを用いる方法で作製した窒素ドーブTiO<sub>2</sub>、および粉末混合加熱法で作製したCr・Sb共ドーブTiO<sub>2</sub>について可視光応答特性の評価を行った。両者はともに550～600nmまでの可視光領域で光電流応答を示したが、特に後者の電極では、光エッチングにより可視光領域の光電流が増大し、アノード分極下400～500nmの光電流の量子効率が5%を越すまでになった。これはドーピング電極の量子効率としては非常に高い値である。また光エッチングの際に表面に数十nmの特徴的なエッチングパターン（凹凸）が形成されるという興味ある事実も明らかになった。今後は光エッチング条件を検討して、さらなる高効率化をはかる。

光酸素発生反応の高効率化を目指してTiO<sub>2</sub>電極表面へのRuO<sub>2</sub>微粒子などの酸素発生触媒の修飾についても検討し、光化学析出法によってRuO<sub>2</sub>微粒子修飾を行い、光電極特性が向上することを見出した。今後、最適化を行う予定である。

このほか基礎的な研究として、窒素ドーブTiO<sub>2</sub>上の表面光反応の機構を検討し、ドーブされた窒素原子がO2pからなる価電子帯の少し上にN2pレベルを形成するというモデルに対し、世界で初めて、確固たる証明を与えた。また微粒子TiO<sub>2</sub>の表面バンドエネルギーの非対称化によって微粒子内にバンドの傾きを導入し、これによって光反応量子効率の大幅な増大をはかるという新原理を提唱し、これを実験的に実証した。

高性能なSi/TiO<sub>2</sub>複合電極の作製については、デバイスシミュレータを用いて、5nmのPtナノ粒子を担持させたSi電極のモデル化に成功した。このモデルを基に、PtつきSiを用いるショットキー型太陽電池のシミュレーションを実行し、Ptナノ粒子が小さくなるほど開放電圧Vocが高くなる、などの実測を再現する結果を得た。

以上をまとめると、Si表面ナノ制御については順調に研究が進展しているが、高性能な多結晶Si薄膜の製造ならびに可視光応答性酸素発生電極の開発についてはまだいくつか困難が存在し、もう一步の進展が必要である。今後は、前者についてはSi表面ナノ制御の特長を活かして大いに新展開を図りつつ、後者については課題克服に力を入れていく予定である。

### 3. 研究実施体制

#### 全体総括・太陽光分解グループ

- ① 研究分担グループ長：中戸 義禮（大阪大学大学院基礎工学研究科 教授）
- ② 研究項目：高性能なSi/TiO<sub>2</sub>複合電極作製の方法の検討、全体的な研究計画の策定。研究グループごとの研究方法・研究計画の策定。

#### 多結晶Si薄膜製造グループ

- ① 研究分担グループ長：野々村 修一（岐阜大学大学院工学研究科 教授）
- ② 研究項目：Hot-wire CVD (Cat-CVD)法による高性能な多結晶シリコン薄膜の製造

#### Si表面ナノ制御グループ

- ① 研究分担グループ長：中戸 義禮（大阪大学大学院基礎工学研究科 教授）
- ② 研究項目：Si表面のアルキル化、表面アルキル基末端へのアニオンの結合、金属ナノ粒子の担持、シアン処理法高性能化とシリコン欠陥準位の消滅

#### TiO<sub>2</sub>可視光化・表面処理グループ

- ① 研究分担グループ長：中戸 義禮（大阪大学大学院基礎工学研究科 教授）
- ② 研究項目：TiO<sub>2</sub>微粒子の窒化等による可視光応答特性の向上、太陽光水分解の効率向上、CdS等の金属カルコゲナイド半導体の表面処理による安定化

#### シミュレーショングループ

- ① 研究分担グループ長：浦岡 行治（奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学専攻 助教授）
- ② 研究項目：光電極動作のシミュレーション

#### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

##### (1) 論文発表

- In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films in Contact with Aqueous Solutions, Ryuhei Nakamura, Akihito Imanishi, Kei Murakoshi, and Yoshihiro Nakato J. Am. Chem. Soc., **125**, 7443 (2003).
- Promoted Dissociative Adsorption of Hydrogen Peroxide and Persulfate Ions and Electrochemical Oscillations Caused by a Catalytic Effect of Adsorbed Bromine ” , Shuji Nakanishi, Sho-Ichiro Sakai, Michiru Hatou, Kazuhiro Fukami, and Yoshihiro Nakato, J. Electrochem. Soc., 150, E47-E51, (2003).
- Mechanism of Oscillatory Electrodeposition of Zinc, Revealed by Microscopic Inspection of Dendritic Deposits during the Oscillation, Kazuhiro Fukami, Shuji Nakanishi, Sho-ichiro Sakai, and Yoshihiro Nakato, Chem. Lett., 32(6), 532-533 (2003).
- New Approach to Lowering of the Overvoltage for Oxygen Evolution on RuO<sub>2</sub> and Related Metal-Oxide Electrodes by Ion Implantation, Akira Tsujiko, Kenji Kajiyama, Masatoshi Kanaya, Kei Murakoshi, and Yoshihiro Nakato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 76 (6), 1285-1290 (2003). (A selected paper of No. 5)
- Effect of Photo-irradiation and External Electric Field on Structural Change of Metal Nano-Dots in Solution” , Kei Murakoshi, Hiroyuki Tanaka, Yoshinao Sawai, and Yoshihiro Nakato, Surf. Sci., 532-535, 1109-1115 (2003).

- Photo-induced Metal Deposition onto an Au Electrode in Solution, Yoshitaka Sawai, Masato Suzuki, Kei Murakoshi, and Yoshihiro Nakato, *J. Photochem. Photobio. A*, **106**, 19-25 (2003).
- Absolute Potential of the Fermi Level of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes, Ken-ichi Okazaki, Yoshihiro Nakato, and Kei Murakoshi, *Phys. Rev. B*, **68**, 035434 (2003).
- Formation of Well-Ordered Step Structures on Si(111) by a Combination of Chemical Etching and Surface Scratching for Producing Macro-Sized Patterns, A. Imanishi, T. Nagai, and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 21 (2004).
- Primary Intermediates of Oxygen Photoevolution Reaction on TiO<sub>2</sub> (Rutile) Particles, Revealed by In Situ FTIR Absorption and Photoluminescence Measurements, Ryuhei Nakamura and Yoshihiro Nakato, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1290 (2004).
- K. Chikusa, K. Takemoto, T. Itoh, N. Yoshida and S. Nonomura, Preparation of B-doped a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H films and heterojunction p-i-n solar cells by Cat-CVD method, *Thin Solid Films*, Vol.430, pp.245-248 (2003).
- H. Natsuhara, T. Ohashi, S. Ogawa, N. Yoshida, T. Itoh, S. Nonomura, M. Fukawa and K. Sato, Hydrogen-radical durability of TiO<sub>2</sub> thin films for protecting transparent conducting oxide for Si thin film solar cells, *Thin Solid Films*, Vol.430, pp.253-256 (2003).
- T. Itoh, K. Fukunaga, T. Fujiwara and S. Nonomura, Effect of hydrogen radical on growth of  $\mu\text{c-Si}$  in hetero-structured SiC<sub>x</sub> alloy films, *Thin Solid Films*, Vol.430, pp.33-36 (2003).
- S. Yamazaki, K. Yamada, K. Yamamoto, Lewis Acid-promoted Cyclization of Heteroatom-substituted Enynes. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 257-264.
- Shinji Yae, Yukinori Kawamoto, Hiroyuki Tanaka, Naoki Fukumuro, and Hitoshi Matsuda, Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells, *Electrochemistry Communications*, **5**, 632-636 (2003).
- 福室直樹, 加藤陽平, 八重真治, 松田 均, TiO<sub>2</sub>光触媒を利用したマグネシウム合金上への無電解めっきの光パターンニング, *表面技術*, **54**(12), 1056-1057 (2003).
- Osamu Maida, Akira Asano, Masao Takahashi, Hitoo Iwasa, and Hikaru Kobayashi, Experimental and theoretical studies of Si-CN bonds to eliminate interface states at Si/SiO<sub>2</sub> interface, *Surf. Sci.*, **542**(3), 244-252 (2003).
- Masami Matsushita, Atsuko Y. Nosaka, Junichi Nishino, Yoshio Nosaka ; "Preparation of Nitrogen Doped Titanium Dioxide by Using Guanidine and Its Characterization." *J. Ceramic. Soc. Jpn.* **112**(5), S1411-S1413(2004).

- Yoshio NOSAKA, Shigeki KOMORI , Kenta YAWATA, Tsutomu HIRAKAWA , and Atsuko Y. Nosaka, “Photocatalytic  $\cdot\text{OH}$  radical formation in  $\text{TiO}_2$  Aqueous Suspension Studied by Several Detection Methods,” *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5(20), 4731 – 4735 (2003)
- Junichi Nishino, Sittidej Teekateerawej, and Yoshio Nosaka, “Preparation of  $\text{TiO}_2$  Coated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane by a pyrolysis Method” , *J. Mater. Sci. Lett*, **22**(14), 1007–1009(2003)
- Sittidej TEEKATEERAWEJ, Junichi NISHINO and Yoshio NOSAKA “Preparation of  $\text{TiO}_2$  coated Alumina Membranes for Photocatalytic Activity” *Adv. Technol. Mater. Mater. Process*, J. 5(2), 80–83(2003)
- A. Y. Nosaka, E. Kojima, T. Fujiwara, H. Yagi, H. Akutsu and Y. Nosaka “Photoinduced Changes of Adsorbed Water on a  $\text{TiO}_2$  Photocatalytic Film as Studied by  $^1\text{H}$ - NMR Spectroscopy ” , *J. Phys. Chem. B*, 107(44), 12042–12044(2003)
- 杉浦 隆、柳 漢振、安野 聡、箕浦秀樹、「光電気化学エッチングによる酸化チタンナノロッド構造の創製」、*色材協会誌* **77**(2), 14–18(2004)
- K.Nishioka, T.Takamoto, T.Agui, M.Kaneiwa, Y.Uraoka and T.Fuyuki, “Evaluation of InGaP/InGaAs/Ge Triple-Junction Solar Cell under Coconcentrated Light by Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis” , *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.43, No.3, 2004, pp.882–889.
- Y. Ishikawa, A.Nakamura, Y.Uraoka and T.Fuyuki “Polycrystalline Silicon Thin Film for Solar Cells Utilizing Aluminum Induced Crystallization Method” , *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.43, No.3, 2004, pp.877–881.
- T.Yagi, Y.Uraoka and T.Fuyuki “Nobel Evaluation Method for Light Trapping Effect in Polycrystalline Silicon Solar Cells with Texture Structures using Laser Beam Induced Current” , *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.43, No.2, 2004, pp.439–443.
- N.Sakitani, K.Nisshioka, T.Yagi, Y.Yamamoto, Y. Ishikawa, Y.Uraoka, T.Fuyuki, “Evaluation of Recombination Velocity at Grain Boudaries in Poly-Si Solar Cells with Laser Beam Induced Current” , *Solid State Phenomena* Vol.93, (2003), pp.351–354.
- Y. Ishikawa, Y.Uraoka and T.Fuyuki, “Nucleation Control by Intermittent Supply of Dichlosilane towards the Fabrication of Polycrystalline Silicon Thin Film with Large Grain Size” , *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.42 (2003), pp.6759–6765.
- Y. Inoue, H. Ogawa, T. Endo, Y. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka and T. Fuyuki,

“Reliability of Low-Temperature Poly-Si Thin-Film Transistors”, Solid State Phenomena Vol.93, (2003), pp.43-48.

- K.Nishioka, N.Sakitani, K.Kurobe, Y.Yamamoto, Y.Isjikawa, Y.Uraoka and T.Fuyuki “Analysis of the Temperature Characteristic in Polycrystalline Si Solar Cells Using Modified Equivalent Circuit Model”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42 (2003) pp.7175-7179.
- K.Nishioka, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki, R.Hagihara, M.Watanabe “Field-test analysis of PV system output characteristics focusing on module temperature”, Solar Energy Material & Solar Cells 75 (2003) pp.665-671.
- Y.Yamamoto, Y.Ishikawa, T.Hatayama, Y.Uraoka, T.Fuyuki “Numerical analysis of bulk diffusion length in thin-film c-Si solar cells”, Solar Energy Material & Solar Cells 75 (2003) 433-438.
- Y.Yamamoto, Y.Uraoka and T.Fuyuki, “Passivation Effect of Plasma Chemical Vapor Deposited SiNx on Single-Crystalline Silicon Thin -Film Solar Cells”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.42 (2003) pp.5135-5139.
- H.Nakagawa, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka and T.Fuyuki, “Hot Carrier Effect in Low-Temperature Poly-Silicon p-Channel Thin Film Transistors”, Solid State Phenomena Vol.93, (2003), pp.31-36.

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：1件）