

「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

現代の太陽エネルギー利用研究の主要課題は低コスト化である。本研究では、電流収集の必要のない、それゆえにITOなどの“高価な”透明導電膜(TCO)を使用する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、n型シリコン(n-Si)／金属酸化物(MO_x)複合電極による高効率な太陽光水分解を目標に研究を進めている。今年度は、これまでの要素的研究を踏まえてn-Si/MO_x複合電極の作製を初めて試み、この電極が表面メチル化・Ptナノ粒子担持のn-Si上に金属酸化物微粒子薄膜をスピコートするという簡単な方法で作製でき、またWO₃微粒子を用いた場合、当初の計画通り、2段階励起・Zスキームで可視光水分解が進行することを実証した。末端にアニオンを有するアルキル基によるSi表面の修飾とSiバンド位置の制御については、光クロロ化・有機リチウム処理およびヒドロシリレーションという二つの方法で研究を進め、RCOO⁻やRSO₃⁻を導入することに成功した。Hot-wire CVD法による微結晶Si薄膜の製造については、i層の2段階堆積、基板温度の制御により高品質化できることを明らかにした。可視光応答性金属酸化物の開発については、高活性な新規化合物をいくつか発見し、また反応機構の解明からTaONなどの既知の金属窒素酸化物が太陽光水分解に有望であることを明らかにした。今後はこれらの成果を組み合わせSi/MO_x複合電極の一層の高効率化をはかる予定である。

2. 研究実施内容

本研究は、多結晶n-Si薄膜と可視光応答性金属酸化物(MO_x)薄膜を組み合わせたn型シリコン(n-Si)／金属酸化物(MO_x)複合電極(図1)による高効率な太陽光水分解を目標に、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金属酸化物(MO_x)の開発、高性能なn-Si/MO_x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

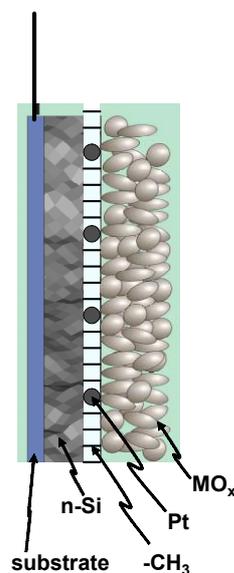


図1 n-Si/MO_x複合電極の断面模式図

を進めている。

高品質な多結晶Si薄膜の製造については、微結晶Si ($\mu\text{c-Si:H}$) 薄膜の作製条件の探索、再現性の確保および作製スピードの向上を図り、 a-Si:H 薄膜太陽電池では変換効率7.03% (F.F. = 69%, $J_{\text{sc}} = 11.68 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.86 \text{ V}$) を得、また2段階製膜法を用いた微結晶Si薄膜太陽電池では変換効率3.49% (F.F. = 56%, $J_{\text{sc}} = 11.32 \text{ mA/cm}^2$, $V_{\text{oc}} = 0.55\text{V}$) を得た。さらに微結晶Si薄膜を用いた湿式太陽電池の試作を行い、Si薄膜の剥離という問題が、基板材料と微結晶Si薄膜との間に TiO_2 薄膜を挿入することにより解決できることを明らかにした。また多結晶SiC ($\mu\text{c-SiC:H}$) 薄膜の堆積を実現し、BSF効果を高めるための裏面ヘテロ接合 ($\text{i-}\mu\text{c-Si:H}/\text{i-a-Si:H}/\text{n-}\mu\text{c-SiC:H}$) を実現する基礎を築いた。

Si表面ナノ制御の高度化については、昨年度の表面メチル化・Ptナノ粒子担持の n-Si によるヨウ化水素の水素・ヨウ素への高効率太陽光分解 (変換効率7.4%、世界最高) という結果を踏まえ、アルキル鎖の長さやPt電着条件の影響およびSi表面の修飾構造を詳しく調べ、Ptナノ粒子が十分微小であれば高効率が得られ、またアルキル基の被覆率が十分大きければこの型の電極は水溶液中で長時間安定であることを明らかにした。

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も、昨年度に引き続き、Si表面のクロロ化を経由するアルキル化によるアルキル末端に C=C を導入する方法、および、新規に発見した水素終端Si表面におけるヒドロシリレーション反応を利用する方法について詳しく検討した。前者の方法では、末端 C=C 導入後、 $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液に浸漬する方法で C=C にBr原子を付加させることができ、さらにこれを Na_2SO_3 溶液に浸漬することによりBrを SO_3Na に置換できることをXPSにより確認した (図2)。有機亜鉛試薬を用いたSi表面へのエステル基を含む有機基の導入も検討したが、副生成物としてZn塩が表面に残留するという問題が生じることが明らかとなった。一方、後者の方法では、水素終端Siを置換アルキン中に室温で24-40時間浸漬するという簡便、温和な操作で、種々の官能基を有する有機基を導入できる (図3)。FやNを含むアルキル基で修飾した試料のXPS測定より、Si表面のアルキル被覆率は約37-56%と推定された。またこの際にSi表面は

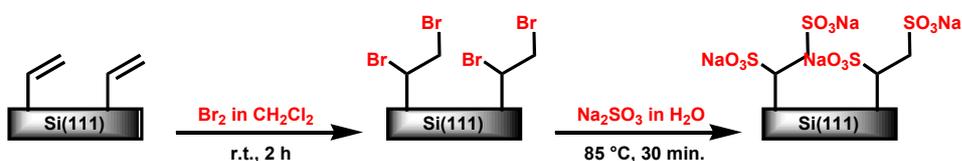


図2 C=C導入を経由したアルキル基末端へのアニオン導入

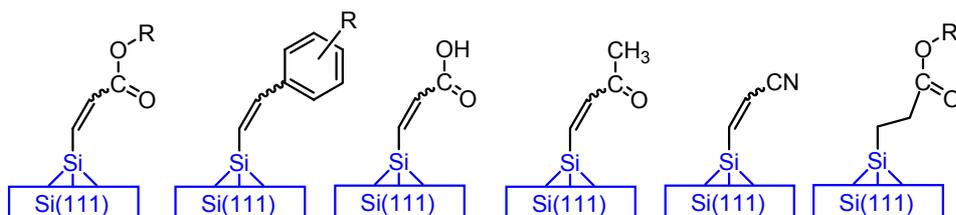


図3 ヒドロシリレーション法による種々の官能基の導入

ほとんど酸化されていないことを明らかにした（特許出願）。

このほか、Si表面への金属ナノ粒子の担持やシアン処理による効率向上についても研究を進め、異方性エッチングによるテクスチャー化の困難な多結晶Siウェーハの無反射処理について、金属微粒子を無電解析出させた後、溶存酸素を含むHF水溶液に浸すという簡便な方法を見出し、可視光域で30~70%であった光反射率を6%以下に大きく低減させ、閉回路光電流jSCを19%向上させることに成功した。また液相シアン処理のほか気相シアン処理法の開発を行い、Pt微粒子担持・多孔化・多結晶n-Siにシアン処理を施し、平均で V_{oc} を25 mV (5%)向上させることに成功した。

高効率な可視光応答性金属酸化物微粒子薄膜の開発については、新しい高活性な複合金属酸化物をいくつか発見し、特許申請を行った。また反応機構の詳細な解明を行い、TaONなどの既知の金属窒酸化物が可視光水分解に有望であることを明らかにした。Cr-Sb共ドープの焼結体 TiO_2 電極の可視光応答活性がフォトエッチングにより大きく向上することを発見したが、フラットバンド電位に近い弱いアノード分極下では光生成キャリアの再結合による光電流の低下が顕著で、特に可視光応答に係る再結合準位がフォトエッチングによっては取り除かれないことが明らかになった。このほか WO_3 微粒子薄膜電極の光電気化学特性を測定し、400 nmでの光電流量子効率 約10%を得た。

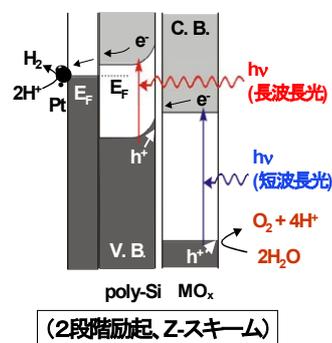


図4 2段階励起・Zスキームによる太陽光水分解

高性能なSi/ MO_x 複合電極による太陽光水分解については、この電極が表面メチル化・Ptナノ粒子担持のn-Si上に TiO_2 、 WO_3 などの微粒子薄膜をスピコートするという簡単な方法で作製できることを明らかにし、さらに WO_3 微粒子を用いた場合、当初の計画通り、2段階励起・Zスキームで太陽光水分解が進行する（図4）ことを実証した。またデバイスシミュレータを用いたPtナノ粒子担持のn-Si電極のモデル化と数値シミュレーションを行い、実測を再現する結果を得た。

3. 研究実施体制

太陽光分解グループ

- ① 研究分担グループ長：中戸 義禮（大阪大学基礎工学研究科、教授）
- ② 研究項目：全体的な研究方針の策定、白金担持・アニオン基付きアルキル化Si電極によるヨウ化水素の太陽光分解の実施、*Si/ TiO_2 複合電極の作製と太陽光水分解の確認、効率測定

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（岐阜大学工学研究科、教授）
- ② 研究項目：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、表面アルキル基へのアニオン其の結合、金属ナノ粒子の担持、多結晶Siウエーハ表面のテクスチャー化、シアン処理による薄膜中のキャリア再結合の低減、その他高性能化をもたらす方法の探索

TiO₂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（大阪大学基礎工学研究科、教授）
- ② 研究項目：他元素ドーピングによる金属酸化物電極の可視光応答化、*光エッチング等の表面処理による高効率化、RuO₂などの酸素発生用の金属ナノ触媒の担持による酸素発生特性と安定性の向上

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、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

国際論文

- Ken-ichi Okazaki, Yoshihiro Nakato, Kei Murakoshi, “Characteristics of Raman features of isolated single-walled carbon nanotubes under electrochemical potential control”, *Surface Science*, 566–568 (2004) 436–442.
- Keisuke Nakato, Susumu Takabayashi, Akihito Imanishi, Kei Murakoshi, Yoshihiro Nakato, “Stabilization of n-Si electrodes by Surface Alkylation and Metal Nano-Dot Coating for Use in Efficient Photoelectrochemical Solar Cells”, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, 83(4), 323–330 (2004).
- Ryuhei Nakamura, Tomoaki tanaka, Yoshihiro Nakato, “Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-doped TiO₂ Film Electrodes”, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 10617–10620.
- Susumu Takabayashi, Ryuhei Nakamura, Yoshihiro Nakato, “A nano-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 166 (2004) 107–113.
- A. Imanishi, T. Nagai, Y. Nakato, “Scratch Induced Nano-wires Acting as a Macro-Pattern for Formation of Well-Ordered Step Structures on H-terminated Si(111) by Chemical Etching”, *Appl. Surf. Sci.*, 237, 532–536 (2004).
- Akihito Imanishi, Takeshi Hayashi, Yoshihiro Nakato, “Temperature Dependence of Formation of Nano-Rods and Dots of Iodine Compounds on an H-Terminated Si(111) Surface in a Concentrated HI Solution”, *Langmuir*, 20 (2004) 4604–4608.
- Shuji Nkanishi, Kazuhiro Fukami, Toshio Tada, Yoshihiro Nakato, “Metal

Latticeworks Formed by Self-Organization in Oscillatory Electrodeposition”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 9556-9557.

- K. Mashima, Jianjun Yi, T. Miyabayashi, M. Ohashi, T. Yamagata, “An Infinite Zigzag Chain of Alternating Cl-Pd-Pd-Cl and Mo-Mo Units”, *Inorganic Chemistry*, 43(21) 6596-5699 (2004).
- K. Mashima, T. Ruffer, M. Ohashi, A. Shima H. Mizomoto, Y. Kaneda, “Unique Oxidative Metal-Metal Bond Formation of Linearly Aligned Tetranuclear Rh-Mo-Mo-Rh Clusters”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 12244-12245.
- Yoshio Nosaka, Toshihiro Daimon, Atsuko Y. Nosaka, Yoshinori Murakami, “Singlet Oxygen Formation in Photocatalytic TiO₂ Aqueous Suspension”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(11), 2917-2918 (2004).
- Atsuko Nosaka, Toshimichi Fujiwara, Hiromasa Yagi, Hideo Akutsu, Yoshio Nosaka, “Characteristics of Water Adsorbed on TiO₂ Photocatalytic Systems on Temperature Increase as Studied by Solid-State 1H-NMR Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B*, 108(26) 9121-9125 (2004).
- Junichi Nishino, Sittidej Teekateerawej, Yoshio Nosaka, “Preparation of TiO₂ by a nearby vaporization chemical vapor deposition method”, *J. Mater. Sci.* 39(11), 3813-3816 (2004).
- Yoshio Nosaka, Masami Matsushita, Atsuko Y. Nosaka, Junichi Nishino, “Preparation of Nitrogen Doped Titanium Dioxide by Using Guanidine and Its Characterization”, *J. Ceramic. Soc. Jpn.* 112(5), S1411-S1413 (2004).
- J. Nosaka, Y. Nosaka, “Low temperature preparation of ZnO by a nearby vaporizing chemical vapor deposition method”, *J. Crystal Growth*, 268(1-2), 174-177 (2004).
- Y. Sobajima, K. Mori, M. Tsukamoto, H. Kamiguchi, N. Yoshida, H. Kobayashi, S. Nonomura, “A change of photoinduced dilation of a-Si:H by cyanide treatment”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340 (2004) 365-368.
- Ken-ichi Okazaki, Kei Murakoshi, Yoshihiro Nakato, “Preparation of Highly Dispersed Single Walled Carbon Nanotubes on Metal Surface in Solution”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 28(3), 931-934 (2003).
- Yasushi Sobajima, Kunihiro Mori, Masahiro Tsukamoto, Norimitsu Yoshida, Masao Takahashi, Hikaru Kobayashi, Shuichi Nonomura, “Suppression of photoinduced dilation in cyanidetreated hydrogenated amorphous silicon films”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 85(2), 177-187 (2005) (2005/1/15)
- Yamazaki, S., Morikawa, S., Iwata, Y., Yamamoto, M., Kuramoto, K., “A Lewis Acid-promoted Cyclization of Ethenetricarboxylate Derivative Aromatic Compounds. Novel Syntheses of Oxindoles and Benzofuranones via Friedel-

Crafts Intramolecular Michael Addition”, *Org. Biomol. Chem.* 2004, 2, 3134-3138. (2004/9/24)

- T. Kunii, H. Shibagaki, T. Kiriyama, N. Yoshida and S. Nonomura, “A Study of the localized state at 0.7~1.2 eV in the mc-Si:H film by resonant-PBS and CPM”, *Proceedings of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pp.1629-1632 (2004). (2004/12)
- Junichi Nishino, Yoshirou Miyagishima, Yoshio Nosaka, “An Influence of Copper Particle Size on the Morphology of Silver Tree Formed from AgNO₃ Aqueous Solution”, *Electrochemistry* 72, 743-746 (2004). (2004/11/1)
- A. Imanishi, M. Suzuki, Y. Nakato, “Adsorption of Cationic Surfactants on Hydrogen-Terminated Si(111) Surfaces Studied by In-situ Atomic Force Microscopy”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 29[7], 3223-3225 (2004). (2004/11)
- Takashi Sugiura, H. J. Ryu, A. Suzuki H. Minoura, “Photoelectrochemical Formation of Nano-Porous Structures on TiO₂ Film Electrode”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 29 [3], 939-942 (2004). (2004/10)
- Shuji Nakanishi, Sakai Sho-ichirou, Tomoyuki Nagai, Yoshihiro Nakato, “Macroscopically uniform nanoperiod alloy multilayers formed by coupling of electrodeposition with current oscillations”, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 1750-1755.
- S. Fukushima, S. Nakanishi, K. Fukami, S. -I. Sakai, T. Nagai, T. Tada, Y. Nakato, “Observation of synchronized spatiotemporal reaction waves in coupled electrochemical oscillations of an NDR type” *Electrochem. Comm.*, 7, 411-415 (2005).
- Ryuhei Nakamura, Naomichi Ohashi, Akihito Imanishi, Takeo Osawa, Yuji Matsumoto, Hideomi Koinuma, Yoshihiro Nakato “Crystal-Face Dependences of Surface Band Edges and Hole Reactivity, Revealed by Preparation of Essentially Atomically-Smooth and Stable (110) and (100) n-TiO₂ (Rutile) Surfaces”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 1648-1651 (2005). (2005年, 1月)
- K. Yamagishi, N. Okamoto, N. Mitsumata, N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, “Reaction Process of Two-Step Catalysation Pre-treatment for Electroless Plating on Non-conducting Substrates”, *Trans. Inst. Met. Fin.*, 82 (3-4), 114-117 (2004).
- Liu, Y.; Yamazaki, S.; Yamabe, S. “Regioselective Hydrosilylations of Propiolate Esters with Tris(trimethylsilyl)silane” *J. Org. Chem.* 2005, 70,

556-561.

- Yamazaki, S.; Ohmitsu, K.; Ohi, K.; Otsubo, T.; Moriyama, K. “Novel Lactonization of Ethenetricarboxylate Derivatives: Intermolecular Trapping of Alkenes” *Org. Lett.* 2005, 7, 759-762.
- K. Nishioka, T. Takamoto, T. Agui, M. Kaneiwa, Y. Uraooka, T. Fuyuki, “Evaluation of temperature characteristics of high-efficiency INGaP/InGaAs/Ge triple-junction solar cells under concentration”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 85 (2005) 429-436.
- H. Kirimura, K. Kubota, E. Takahashi, S. kishida, K. Ogata, Y. Uraoka T. Fuyuki, “Low-Temperature Microcrystalline Silicon Film Deposited by High-Density and Low-Potential Plasma Technique Using Hydrogen Radicals”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(12), 2004, 7929-7933.
- S. Yae, K. Ito, T. Hamada, N. Fukumuro, H. Matsuda, “Electroless Deposition of Bright/Black Pure Nickel Films from Simple Solution Consists of Nickel Acetate and Hydrazine”, *Proc. 2004 SUR/FIN Conference and INTERFINISH 2004*, 142-149, (2004). (2004年6月発行)
- K. Ito, S. Yae, T. Hamada, H. Nakano, N. Fukumuro, H. Matsuda, “Autocatalytic Deposition of Pure Nickel Films Having Bright Surfaces and High Electrical Conductivity”, *Electrochemistry*, 73 (2), 123-127 (2005). (2005年2月)

国内論文

- 福室直樹, 臼井勇樹, 八重真治, 松田 均, “無電解Ni-P/TiO₂複合めっき膜の構造と光電流密度”, *表面技術*, 55 (5) 355-359 (2004).
- 岡本尚樹, 八重真治, 山岸憲史, 三俣宣明, 渡辺 徹, 福室直樹, 松田 均, “無電解めっきの活性化前処理に用いられるセンタイング液の経時変化”, *表面技術*, 55 (4), 281-285, (2004). (2004年4月)
- 山岸憲史, 岡本尚樹, 鵜川博之, 福室直樹, 八重真治, 松田 均, “二液法活性化により非導電性基板上に形成される吸着物と無電解Ni-Pめっき初期析出物の微視的形態”, *表面技術*, 55 (6), 417-422, (2004). (2004年6月)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：3件 (CREST研究期間累積件数：5件)