

「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

現在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、多結晶、微粒子などの安価な半導体材料を利用しやすく、かつ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)/金属酸化物複合半導体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、複合電極の高性能化のための種々の要素研究を進めるとともに、太陽光による水の分解ならびにヨウ化水素(HI)の分解に重点を置き、グループ内の共同研究を有効に活用して、研究を進めた。まず、HI の太陽光分解については、Hot-wire CVD 法による微結晶 Si 薄膜を世界で初めてこの反応系に適用し、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換効率として 2.3 % を得た。また多結晶 Si ウエーハの有効利用も進め、新規な方法による多結晶 Si 表面の無反射化に成功して、同じ HI の太陽光分解で 5.4%という高い変換効率を達成した。複合電極による太陽光水分解については、種々のタイプの複合電極を開発して性能評価を行い、目標とする2段階励起による水の光酸化分解に成功した。特に“n-i-p 接合 a-Si/ITO スパッタ膜/WO₃微粒子膜”複合電極では、水酸化の光電流の立ち上がり電位が、参照用の WO₃ 電極に比べて、約 0.75 V と大きく負にシフトすることを見出し、この電極によって外部バイアスなしに太陽光水分解が可能であることを明らかにした。今後は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、多結晶シリコン(Si)薄膜と可視光応答性の金属酸化物(MO_x) 薄膜とからなる複合電極を作成し、これによる高効率・低コストの太陽光水分解を達成することを目的とする。これまでは、微結晶 Si 薄膜の製造、Si 表面処理、可視光応答性金属酸化物の開拓、シミュレーション、複合電極による太陽光水分解の5つのグループに分かれて研究を進めてきた。今年度は、太陽光水分解およびヨウ化水素(HI)の太陽光分解に重点をおき、チーム内共同研究を有効に活用して研究を進めた。

1) 多結晶 Si ウエーハおよび微結晶 Si 薄膜による HI の太陽光分解

HI の H₂ と I₂ への太陽光分解は、水(H₂O)の H₂ と O₂ への太陽光分解と同様に、重要な太陽エネルギー蓄積型の反応で、生成する H₂ と I₂ は貯蔵ののち燃料電池により電力に変換し利用できる。

前年度までに、表面アルキル化・白金ナノ粒子担持の単結晶 n-Si 電極を用いて HI の太陽光分解を行い、擬似太陽光 AM1.5, 100 mW cm⁻² 照射下、外部バイアスなしで 7.4 %という(単一の半導体を用いた)太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換効率としては既存値をはるかに超える世界最高の効率を達成した(図1)。今年度は、同様の研究を多結晶 Si ウェーハおよび微結晶 Si 薄膜電極を用いて行った。このような低コスト型 Si 電極を用いた HI の太陽光分解はこれまでに例がなく、世界で初めてのものである。

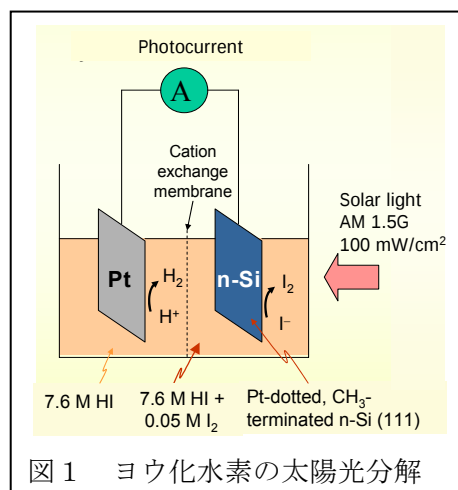


図1 ヨウ化水素の太陽光分解

まず Hot-wire CVD 法で作製した微結晶 Si (μc-Si) 薄膜の性能を調べるために、nip 型 μc-Si:H 薄膜太陽電池を作製し、変換効率 3.49 %を得た。また Hot-wire CVD 法により作製した微結晶 3C-SiC:H 薄膜を世界で初めて Si 系薄膜太陽電池に適用し、これを n 層とした n-i-p a-Si:H 薄膜太陽電池において変換効率 4.5 %を達成した。これらの結果を踏まえて、薄膜 Si 系の湿式系への適用を試み、透明導電膜(TCO)を基板に用いたときの Si 薄膜の剥離の問題を、基板と Si との間に TiO₂ 薄膜を挿入することにより解決し、TCO/TiO₂/n 型 μc-3C-SiC:H/i 型 μc-Si/Pt(ナノ粒子) 電極を作製して、HI の太陽光分解を行い、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換効率として 2.3 % を達成した。Pt 対極からは水素の気泡の発生が確認され、電極は安定であった。TCO の代わりに炭素 (グラッシーカーボン) を基板に用いた場合にも同様の結果が得られた。

多結晶 Si ウェーハを用いる HI の太陽光分解も行った。これについては、まず金属微粒子利用の局部電池機構による Si 表面のテクスチャー化法を新しく開発し、これによって多結晶 Si ウェーハに均一に無反射化を施すことに成功した。この結果を踏まえて、白金微粒子の数密度の制御等も行い、多結晶 n-Si ウェーハ電極を用いる光電変換型湿式太陽電池において変換効率 7.3%を達成し、さらに HI の太陽光分解において 5.4%という高い太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換効率を達成した。

2) 複合電極による太陽光水分解

シリコン(Si)と可視光応答性金属酸化物 (MO_x) からなる複合電極(図2)として、種々のタイプのもの、すなわち、アルキル化・白金ナノ粒子担持の n 型単結晶 Si[n-Si(c)]の上に WO₃ 微粒子薄膜を形成するもの

[n-Si(c)/CH₃Pt/WO₃, n-Si(c)/RCOO⁻Pt/WO₃, n-Si(c)/CH₃Pt,I⁻吸着/WO₃, n-Si(c)/CH₃Pt/ITO/WO₃ など]、n-Si(c)/p-CuI ヘテロ p-n 接合を利用するもの [n-Si(c)/CH₃Pt/p-CuI/ITO/ WO₃]、p-n 接合 Si を利用するもの [n-Si(c)/ p-SiC(μc)/ITO/WO₃, n-i-p アモルファ

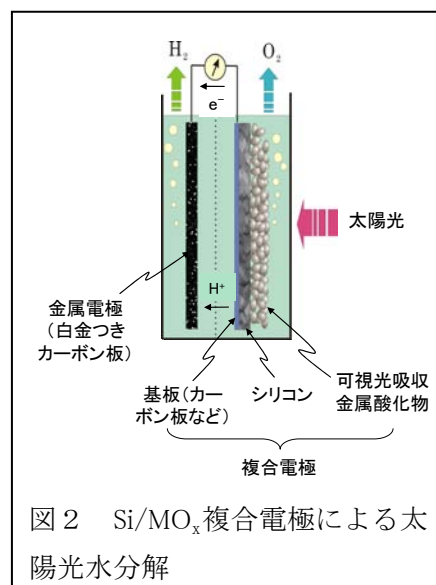


図2 Si/MO_x複合電極による太陽光水分解

ス Si(a-Si)/ITO/WO₃ など]を作製し、太陽光水分解の特性を調べた。p-CuI 薄膜は真空蒸着法、ITO (indium tin oxide) 膜はスパッター法で作製し、WO₃ 微粒子膜は市販の微粒子の懸濁液をスピスコート法またはドクターブレード法で塗布することにより形成した。どの複合電極も、0.1 M HClO₄ または 0.1 M Na₂SO₄ 水溶液中で安定に水酸化(酸素発生)の光電流を示し、その立ち上がり電位は、参照用として作製した WO₃ 電極のものより約 0.2 V から 0.75 V 負にシフトし、目標とする二段階励起機構で光電流が生じることが明らかとなった。特に n-i-p a-Si/ITO/WO₃ 微粒子膜複合電極では、水酸化の光電流の立ち上がり電位が WO₃ 電極のものより約 0.75 V と大きく負にシフトし、この電極によって外部バイアスなしに太陽光水分解が可能であることが明らかとなった。

3) 各種の要素研究

Si 表面のアルキル化については、Si 表面の光塩素化・有機金属化合物処理の方法、および、新たに開発した活性アルキン(またはアルケン)を用いるヒドロシリル化法により、昨年度までにほぼ目的を達成した。今年度はアルキル基末端にアニオン基を導入することによる Si のフラットバンド電位(U_b)の負シフトに焦点を当てて研究を進め、上記の両方法ともアニオン基の導入には成功した。ただし、これまでのところ U_b の負シフトは観測されていない。これは、長鎖のアルキル基を使用しているため、アニオンが Si 表面で空間的に比較的自由に移動でき、電気二重層が有効に形成されないためと考えられる。そこで、この問題を解決するため、エチニル (H-C≡C-) 基等の Si 表面への導入を試み、これに成功した。シアン処理によるキャリア再結合の低減については、この処理により白金担持多結晶 n-Si ウエーハ電極の特性が向上することを明らかにし、またこの効果が電極表面のエッチング後も持続することを明らかにした。可視光応答性の金属酸化物の開拓については、Cr, Sb 共ドーパ TiO₂ 焼結体の可視光応答性の光エッチングによる向上について、その機構の解明をはかるとともに、当チームが新しく開発した BiTiVO₆、BiCu₂VO₆、BiZn₂VO₆ などについて、一層の高活性化を目指して、作製条件や後処理法を検討した。また、n-TiO₂ 電極の水の光分解電流が、二酸化ルテニウム微粒子の担持により増大することを見出した。複合電極の動作のシミュレーションについては、末端にアニオン基を有するアルキル基で修飾し白金ナノ粒子を担持した Si 電極などについてモデル化と解析を進めた。

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、教授）

②研究項目：チーム全体の研究方針・計画の策定

Si 電極によるヨウ化水素の太陽光分解

Si/金属酸化物複合電極による太陽光水分解

「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、教授）

②研究項目：ホットワイヤーCVD 法による高品質微結晶シリコン薄膜の製造

n-i 接合、n-i-p 接合微結晶 Si 薄膜電極の製造

「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、教授）
- ②研究項目：Si 表面のアニオン基つきアルキル化
 - Si 表面への金属ナノ粒子の担持
 - Si 表面のテクスチャー化・無反射処理化
 - Si 電極のシアン処理による再結合の低減
 - 表面修飾した種々の Si 電極(単結晶ウエーハ、多結晶ウエーハ、微結晶薄膜)の光電気化学特性の測定・評価

「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、教授）
- ②研究項目：金属酸化物薄膜電極による水の太陽光分解
 - 他元素ドーピングによる TiO₂ 電極の可視光応答化
 - 新規な可視光応答性金属酸化物の開発
 - 金属酸化物スパッター膜の作製と評価
 - 光エッチング等の表面処理による高効率化
 - RuO₂などのナノ触媒の担持による酸素発生特性の向上

「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（奈良先端科技大、助教授）
- ②研究項目：複合半導体光電極の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（原著論文）発表

- 伊藤 潔, 福室直樹, 八重真治, 松田 均, “ヒドラジン還元剤とする無電解純ニッケルめっき膜の微細構造と電気伝導性”, *エレクトロニクス実装学会誌*, **8(3)**, 233-236 (2005).
- 伊藤 潔, 福室直樹, 八重真治, 松田 均, “Sn-Ag-Cu 鉛フリーはんだとの接合性に優れた無電解純 Ni めっき”, *エレクトロニクス実装学会誌*, **9(1)**, 52-56 (2006).
- J. Li, Y. Nakato, K. Murakoshi, “Electrochemical Fabrication of Pd-Au Heterogeneous Nanocontact Showing Stable Conductance Quantization under Applying High Bias Voltage”, *Chem. Lett.*, **34**, 374-375 (2005).
- R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, “Oxygen Photoevolution on a Tantalum Oxynitride Photocatalyst under Visible-light Irradiation: How Does Water Photooxidation Proceed on a Metal Oxynitride Surface?”, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8920 (2005).

- S. Nakanishi, S. Sakai, K. Nishimura, Y. Nakato, "Layer by layer Electrodeposition of Copper in the Presence of o-phenanthroline, Caused by a New-type Hidden NDR Oscillation with the Effective Electrode Surface Area as the Key Variable", *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18846-18851 (2005).
- K. Fukami, S. Nakanishi, T. Tada, Y. Nakato, "Self-organized periodic growth of electrodeposited dendritic zinc in synchronization with a potential oscillation", *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C493-C497 (2004).
- T. Tada, K. Fukami, S. Nakanishi, H. Yamasaki, S. Fukushima, T. Nagai, S. Sakai, Y. Nakato, "Tuning of the spacing and thickness of metal latticeworks by modulation of self-organized potential oscillations in tin (Sn) electrodeposition", *Electrochim. Acta*, **50**, 5050-5055 (2005).
- S. Takabayashi, A. Imanishi, Y. Nakato, "Efficient Solar to Chemical Conversion by a New-type n-Si Electrode with Metal Nano-contact and Surface Methylation", *Compt. Rend. Chim.*, **9**, 275-281 (2006).
- S. Takabayashi, N. Kato, Y. Nakato, "Negative Shifts in the Flatband Potential by Adsorption of Iodide Ions on Surface-Alkylated and Pt Nano-dotted n-Si (111) Electrodes for Improvement of Solar Cell Characteristics", *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E38-E43 (2006).
- A. Imanishi, R. Omoda, Y. Nakato, "In situ FTIR Studies on Self-Assembled Monolayers of Surfactant Molecules Adsorbed on H-terminated Si(111) Surfaces in Aqueous Solutions", *Langmuir*, **22**, 1706-1710 (2006).
- S. Takabayashi, M. Ohashi, K. Mashima, Y. Liu, S. Yamazaki, and Y. Nakato, Surface Structures, Photovoltages, and Stability of n-Si (111) Electrodes Surface-Modified with Metal Nano-Dots and Various Organic Groups, *Langmuir*, **21**, 8832-8838 (2005).
- Y. Liu, S. Yamazaki, S. Yamabe, Y. Nakato, "A mild and efficient Si(111) surface modification *via* hydrosilylation of activated alkynes", *J. Mater. Chem.*, **15**, 4906-4913 (2005).
- S. Yamazaki, Y. Iwata, "Catalytic Enantioselective Friedel-Crafts/Michael Addition Reactions of Indoles to Ethenetricarboxylates", *J. Org. Chem.*, **71**, 739-743 (2006).
- S. Yamazaki, M. Yamamoto, S. Morikawa, "A Lewis-acid catalyzed synthesis of substituted oxindole derivatives", *Heterocycles*, **67**, 269-289 (2006).
- S. Yamada, A. Y. Nosaka, Y. Nosaka, "Fabrication of CdS Photoelectrodes Coated with Titania Nanosheets for Water Splitting with Visible Light", *J. Electroanal. Chem.* **585**, 105-112 (2005).
- T. Trung, P. T. Hanh, V. T. Huong, J. Nishino, Y. Nosaka, "The Role of Electrolyte Components in the Electrodeposition of CdS Films Studied by Cyclic-Voltammetry", *Electrochemistry*, **73**, 807-812 (2005).

- S. Teekateerawej, J. Nishino, Y. Nosaka, "Photocatalytic microreactor study using TiO₂ coated porous ceramics", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 693-697 (2005).
- S. Teekateerawej, J. Nishino, Y. Nosaka, "Design and evaluation of photocatalytic micro-channel reactors using TiO₂ coated porous ceramics", *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*, **179**, 263-268 (2006).
- K. Mashima, "Ligand Architecture on Stereocontrol of Half-metallocene Benzyldiene Complexes of Niobium and Tantalum", *Advanced Synthesis & Catalysis, special issue dedicated to Professor R. Schrock*, **347**, 323-328 (2005).
- K. Mashima, H. Tsurugi, "Uniqueness and Versatility of Iminopyrrolyl Ligands for Transition Metal Complexes", *J. Organometal. Chem.*, **690**, 4414-4423 (2005).
- T. Yasumoto, T. Yamagata, K. Mashima, "Isospecific Living Polymerization of 1-Hexene Catalyzed by Half-metallocene Dimethyl Complexes of Hafnium with Bidentate N-Substituted (Iminomethyl)pyrrolyl Ligands", *Organometallics*, **24**, 3375-3377 (2005).
- H. Fukumoto, K. Mashima, "Unique Preferential Conformation and Movement of Ru(acac)₂ Fragment(s) Coordinated in an η^4 -s-trans Fashion to All Diene Unit(s) of α,ω -Diphenylpolyenes", *Organometallics*, **24**, 3932-3938 (2005).
- A. Nakamura, T. Ohshima, K. Mashima, "A Topological Isomer of Ferrocene: Theoretical Approach for Transition Metal Complexes with Conjugated All Trans Cyclodecapentaene", *J. Organometal. Chem.*, **690**, 4373-4375 (2005).
- S. Yae, K. Ito, T. Hamada, N. Fukumuro, H. Matsuda, "Electroless Deposition of Pure Nickel Films from a Simple Solution Consisting of Nickel Acetate and Hydrazine", *Plat. Surf. Finish.*, **92(4)**, 58-62 (2005).
- S. Yae, H. Tanaka, T. Kobayashi, N. Fukumuro, H. Matsuda, "Porous Silicon Formation by HF Chemical Etching for Antireflection of Solar Cells", *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2(9)**, 3476-3480 (2005).
- N. Fukumuro, J. Nishiyama, S. Yae, H. Matsuda, "Microstructural Feature of Crystalline-Amorphous Transition Layer in Structurally Graded Co-P Films Produced by an Electroless Plating Process", *Trans. Inst. Met. Finish.*, **83(6)**, 281-285 (2005).
- S. Yae, Y. Kato, N. Fukumuro, K. Tanaka, H. Matsuda, "Photocatalytic Initiation and Patterning of Autocatalytic Deposition of Metal Films on Magnesium Alloy Substrates", *Photocatalytic and Advanced Oxidation Processes for Treatment of Air, Water, Soil and Surfaces (Proceedings of TiO₂-9 and AOTs-10) Edited by D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, Redox Technologies, Inc.*, 155-160 (2005).
- S. Nonomura, N. Yoshida, T. Itoh, "The formation of the hetero-junction using carbon alloys by the hot-wire CVD method", *Thin Solid Films*, **501**, 164-168 (2006).

- T. Yamazaki, Y. Uraoka, T. Fuyuki, “Large grain poly crystalline Si thin films by nucleation-controlled chemical vapor deposition using intermittent source gas supply”, *Thin Solid Film*, **487**, 26–30 (2005).
- T. Yamazaki, Y. Uraoka, T. Fuyuki,, “Analysis of p-n Junction Profiles of Polycrystalline Silicon Thin –Film Solar Cells by Electron-Beam-Induced Current Technique”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, No.4A, 2441-2446 (2006).
- K. Nishioka, T. Takamoto, T. Agui, M. Kaneiwa, Y. Uraoka, T. Fuyuki, “Evaluation of InGaP/InGa As/Ge triple-junction solar cell and optimization of solar cell’s structure focusing on series resistance for high-efficiency concentration photovoltaic system”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 1308-1321 (2006).
- M. Takahashi, Y.-L. Liu, N. Fujiwara, H. Iwasa, H. Kobayashi, “Silicon cleaning and defect passivation effects of hydrogen cyanide aqueous solutions”, *Solid State Commun.* **137**, 263-267 (2006).
- N. Fujiwara, Y.-L. Liu, T. Nakamura, O. Maida, M. Takahashi, and H. Kobayashi, Removal of copper and nickel contaminants from Si surface by use of cyanide solution, *Appl. Surf. Sci.*, **235**, 372-375 (2004).
- S. Yae, T. Kanki, N. Fukumuro, Y. Yamada, H. Matsuda, Electrolessly, Deposited Co-W-Zn-P Films Having High Coercivity and High Corrosion Resistance, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **81**(2), 45-47 (2003).
- Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino, and A.Y. Nosaka, Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds, *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**(2), 143-148 (2005).
- T.Fuyuki, K.Kitajima, H.Yano, T.Hatayama, Y.Uraoka, S.Hashimoto, Y.Morita, Thermal degradation of low temperature poly-Si TFT, *Thin Solid Film*, 2005, pp.216-220.
- Masao Takahashi, Yueh-Ling Liu, Hiroaki Narita, and Hikaru Kobayashi, A new semiconductor cleaning method by the use of defect passivation etchless cleaning solutions, “Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing IX” ed. By J. Ruzyllo, T. Hattori, and R.E. Novak, pp. 11-18, *The Electrochemical Society*, NJ (2005).
- Ryuhei Nakamura, Tomoaki Okamura, Naomichi Ohashi, Akihito Imanishi, and Yoshihiro Nakato, Molecular Mechanisms of Photo-induced Oxygen Evolution, PL Emission, and Surface Roughening at Atomically Smooth (110) and (100) n-TiO₂ (Rutile) Surfaces in Aqueous Acidic Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12975-12983 (2005).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：4 件）