



Title	Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Metal Nano-dotted and Surface-alkylated n-Type Silicon(n-Si)Electrodes
Author(s)	鷹林, 将
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1463">https://hdl.handle.net/11094/1463</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	鷹 林 将
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 19581 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Photoelectrochemical Solar Energy Conversion with Metal Nano-dotted and Surface-alkylated n-Type Silicon (n-Si) Electrodes (金属ナノ粒子を担持し、アルキル基で終端した n 型シリコン電極を用いた光電気化学的太陽エネルギー変換)
論文審査委員	(主査) 教授 中戸 義禮 (副査) 教授 松村 道雄 教授 宮坂 博

### 論文内容の要旨

これまで太陽電池の高効率化の研究が進み、現在ではこの高い変換効率を維持しながら大幅なコストダウンを図ることが強く求められている。申請者の所属する研究室では、過去に表面に Pt ナノ粒子を担持した n 型 Si 湿式太陽電池が p-n 接合固体太陽電池を凌ぐ光起電力を発生することが見出された。これは、安価な多結晶材料を容易に利用できることから、大幅なコストダウンが可能である。しかし Si 電極は水溶液中では酸化されやすく、長期安定性の点で問題が残っていた。

近年、アルキル基で終端化した Si 表面は酸化に対して安定になることが報告された。そこで、申請者は、表面メチル化・Pt ナノ粒子担持の n-Si 電極の特性を調べた。この電極は、 $I_3^-/I^-$  水溶液中で 0.57 V という高い開回路光電圧 ( $V_{oc}$ ) を発生し、24 時間以上も安定であることが明らかとなった。この電極を用いて外部バイアスなしのヨウ化水素 (HI) の水素・ヨウ素への光分解による太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換を試み、7.4% という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。この値は、高価で高品質な系を除けば、世界最高の値である。

また修飾アルキル基の鎖長の効果も調べた。鎖長が長くなるにつれて Pt の電析が阻害され高い過電圧を示し、また粒径も鎖長とともに大きくなることがわかった。Pt はアルキル基の被覆されていない部位に析出して Si-Pt 直接接合を形成し、これを經由して効率のよい界面電子移動が起こることが明らかとなった。

またさらに、表面アルキル化・Pt ナノ粒子担持の n-Si 電極の  $U_{oc}$  が、 $I^-$  濃度が高くなるにつれて負にシフトするという新事実を見出した。これは表面アルキル化・Pt ナノ粒子担持 n-Si 電極表面の未反応部位に Si-I 結合が形成され、これに  $Si-I \cdots I^-$  の形で  $I^-$  が吸着し電極表面を負に帯電させるためであることが明らかとなった。

### 論文審査の結果の要旨

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。本所究は、高効率・低コストの太陽エネルギー変換の実現を目標に、安価な多結晶半導体材料を容易に利用できる光電気化学的方法に着目し、アルキル基で終端し白

金ナノ粒子を担持した n 型シリコン (n-Si) 電極について詳しい研究を行った結果をまとめたものである。

まず 1 章では、水溶液中で不安定な Si が表面をメチル化することによって臭素/臭化水素酸といった腐食性の高い溶液中でも安定になること、またこのメチル化 Si に白金ナノ粒子を担持することにより効率のよい安定な n-Si 電極を作製できることを明らかにしている。2 章では、この結果を受けて、表面メチル化・白金ナノ粒子担持 n-Si 電極を用いた外部バイアスなしのヨウ化水素の水素とヨウ素への太陽光分解を検討し、7.4% という安価な系では世界最高の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ている。

3 章では、性能の一層の向上を目指して、表面修飾アルキル基の鎖長の光起電力特性や安定性に及ぼす効果を詳しく調べ、白金ナノ粒子はアルキル基の未被覆部分に析出して効率のよい界面電子移動のゲートとして働くこと、またアルキル基の被覆率を高くし白金ナノ粒子のサイズを小さくすればこの型の n-Si 電極が安定で効率のよい電極となることを明らかにしている。4 章では、新事実として、アルキル被覆・Pt ナノ粒子担持 n-Si 電極のフラットバンド電位が電解質溶液中のヨウ素イオン ( $I^-$ ) 濃度とともに負にシフトすることを見出し、これが Si 表面の Si-I 結合に  $Si-I \cdots I^-$  の形で  $I^-$  が吸着し電極表面が負に帯電するためであることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、アルキル末端・白金ナノ粒子担持の n-Si 電極の表面構造、光起電力効果、安定性について詳しい研究を行い、この型の電極がアルキル基の安定化と白金ナノ粒子の触媒作用を併せ持つ理想的な半導体電極になることを明らかにしている。この結果は極めて重要で、関連分野に大きなインパクトを与えている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。