



Title	表面を被覆した半導体電極による光電気化学的太陽エネルギー変換
Author(s)	平本, 昌宏
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35424">https://hdl.handle.net/11094/35424</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	ひら 平	もと 本	まさ 昌	ひろ 宏
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7463	号	
学位授与の日付	昭和61年10月20日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	表面を被覆した半導体電極による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 坪村 宏			
	教授 又賀 昇	教授 齋藤 太郎	教授 浜川 圭弘	
	教授 米山 宏	助教授 中戸 義禮		

### 論文内容の要旨

半導体電極を用いた光電気化学的セルは、太陽光エネルギーを電気エネルギーのみならず、直接、貯蔵可能な水素などの化学的エネルギーに変換できる利点があるため、精力的な研究が行われている。この光電気化学的セルは通常、半導体電極、金属対極、電解質溶液から構成されており、半導体内部で生じた光起電力で直接半導体-溶液界面での電気化学反応を進ませることができるという特長を持っている。この方法の主要な問題点は、太陽光の大部分を占める可視光を吸収できるバンドギャップの小さな半導体の多くが、水溶液中で腐食されることである。例えばシリコンは水溶液中で光照射すると表面に絶縁性の酸化膜ができ電流が流れなくなる。この問題を解決するため、本論文では半導体電極の表面を種々の物質で被覆して安定化する研究を行った。最終的な目標は、その様な半導体電極を用いた光電気化学的セルを作製して、太陽光エネルギーの化学変換を効率良く、長期間安定に行うことである。

本論文では、半導体として主にシリコン (Si) を用い、エネルギー蓄積型の反応であるヨウ化水素の光分解 ( $\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ) や、水の光分解 ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2$ ) を行った。

第1章には、表面にホウ素をドーピングしたn-Siによるヨウ素イオン ( $\text{I}^-$ ) の光酸化についての研究結果を述べた。表面を白金 (Pt) 薄膜で被覆することにより、電極はヨウ化水素 (HI) 水溶液中で安定化され、熱処理を行うことによって長期間安定性はさらに向上した。ホウ素をドーピングし、Ptで被覆したn-Si電極は、Pt被覆のみ行ったn-Si電極に比べ大きな光起電力を生じ、電極内部にp-n接合をつくる有効性が明らかになった。この電極を用いた光電気化学的セルを組立てた結果8.2%という非常に高い太陽光エネルギー-化学変換効率でHIを外部バイアスなしに $\text{H}_2$ と $\text{I}_2$ に分解できた。

第2章では、上記の、p-n接合をもったSi (以下 $\text{p}^+\text{n-Si}$ と略記) 電極表面を、Ptや白金シリサイ

ド (PtとSiの化合物) で被覆した場合について述べた。

白金シリサイドで被覆した  $P^+n-Si$  は、Ptで被覆した場合とほぼ同じ効率をHI水溶液中で示し、4500時間以上安定に作動した。

第3章では、透明な金属酸化物 ( $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) で被覆した  $P^+n-Si$  によっても、HIを高効率で長期間安定に光分解できることを示した。この金属酸化物層は電子伝導体として働く。以上の結果は、外部バイアスなしに、高効率で安定に太陽光エネルギーを化学変換した最初の例である。

第4章では、可視光を吸収できる半導体表面をモザイク状に被覆し、水の分解を行うことを試みた。このモザイク状の被覆は、金属と、酸化シリコンから成り、光リソグラフィー技術によって作製した。この電極によって、効率良く、安定な水からの酸素発生を行うことができた。

光電気化学的セルでは、光生成したキャリアーが直接溶液中の化学種と反応するため、表面の欠陥や、粒界などが効率にあまり影響しない。これは、固体太陽電池とくらべた場合の長所だと考えられる。本論文の結果によって、水溶液中での半導体の腐食が、被覆によって充分克服できることが明らかになった。このことは、半導体電極を用いた光電気化学的セルによる太陽光エネルギーの化学変換が、充分実用になりうることを示している。

## 論文の審査結果の要旨

半導体電極と金属対極とを電解質溶液にひたして構成される湿式太陽電池は太陽エネルギーの電気エネルギーまたは化学エネルギーへの変換のための有望な装置として注目されているが、この実用化のためにはバンドギャップの小さいシリコンなどの半導体の溶液中における腐食を防止する方策をうち立てることが必須条件となる。本論文はこの一方策として半導体 (とくにシリコン) の表面に白金などの金属の超薄膜を蒸着することによりシリコン電極が数千時間の連続使用にたえるまで安定化されることを示し、又その電気化学的特性を明らかにしたものである。

第1章においてはP, n接合シリコンウェハーに白金薄膜を施したものを光アノードとし、光照射によりヨウ化水素 (HI) をヨウ素 ( $I_2$ )、水素 ( $H_2$ ) に分解する反応を安定に行わせることに成功し、太陽光エネルギー変換効率8%以上を達成しうることを示した。

第2章では同じ光電池について加熱処理によって4000時間以上安定化しうることを示し、またその時にシリサイドが生じることをESCAによりたしかめた。

第3章ではシリコン電極を金属酸化物 ( $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) によって被覆して安定化しうることを示し、それぞれの触媒活性について論じた。

第4章ではシリコンの表面に光リソグラフィーによりニッケルなどの金属を厚くスポット状に蒸着した電極を用いて水の光分解を行いうることを示した。

これらは湿式光電池の技術をその実用化へむけて大きく前進させた工学的意義を有する。またシリコンまたはその酸化膜の上に蒸着した金属薄膜の化学的構造とその電気化学的性質の解明という表面化学

上も興味ある貢献を行ったものである。以上により本論文は工学博士の学位に値するものと判定された。