



Title	金属被覆シリコン電極を用いた光電気化学セルによる太陽エネルギーの高効率変換
Author(s)	植田, 慶一
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35936
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	うえ 植	だ 田	けい 慶	いち 一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8203		号
学位授与の日付	昭和63年3月25日			
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	金属被覆シリコン電極を用いた光電気化学セルによる 太陽エネルギーの高効率変換			
論文審査委員	(主査) 教授 坪村 宏			
	(副査) 教授 今中 利信	教授 小林 猛	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セル（湿式太陽電池）は、光エネルギーを電力に変換するだけでなく直接貯蔵可能な化学エネルギーに変換できることから、太陽エネルギーの有効利用の観点から注目されている。この方法の主要な問題点は、太陽エネルギーの利用に適した半導体電極のほとんどが水溶液中で腐食・溶解することである。腐食・溶解を防止するためには、金属薄膜で半導体の表面を被覆する方法が極めて有効であることが明らかにされたが、光起電力（ V_{oc} ）が金属-半導体の接合で決定されるために小さくなり変換効率も低くなるという別の問題が生じていた。

本研究では、実用的に最も有望なシリコン（Si）を光電極として用い、高効率で、耐久性のある湿式太陽電池を開発することを目的として研究を行った。

まず、 $n^+ - p$ 接合Siに白金（Pt）薄膜を被覆した電極について研究した（第1章）。この電極の V_{oc} は $n^+ - p$ 接合で発生することになるが、Pt膜を被覆することにより表面に電極反応に対する触媒能を付与して電極の効率を向上させた。さらに効率を良いものとするため、電極表面の光反射の重要性に着目して、光反射の少ないTexture面を電極に施すことを試みた。その結果、この電極を用いた光電池によるヨウ化水素（HI）のヨウ素と水素への太陽光分解により、光-化学変換効率、10.2%という高い値を得た。次に効率の一層の向上をめざして、 p 型結晶Si/ n 型アモルファスSiという構造の $n - p$ ヘテロ接合Si電極を新しく考案し、検討し、効率を10.8%にまで増加させることができた（第2章）。この値は太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換の効率としては、現在、世界最高のものである。また、これらのPt被覆 $n - p$ 接合Si電極の劣化が溶液中の微量の不純物によることを見出し、不純物を注意深くとりのぞくことにより電極を安定化することに成功した（第1，2章）。

次に結晶Siに極く微小なPtアイランドをつけた電極について研究した(第3, 4章)。申請者の属する研究室で、半導体電極に非常に小さな金属アイランドをつけた場合には、連続な金属膜で被覆した場合とは異なり、溶液-半導体接合が保存され V_{oc} が非常に大きくなることが理論的に明らかにされている。この理論は、 $n-p$ 接合を施す必要がなく、高効率で、安定な湿式光電池の開発の方法を切り開く可能性があり興味深い。そこで、理論を実験的に証明し、さらには効率のよい湿式光電池を作製することを目的に研究した。金属アイランドの径は、理論的予測から数nmとすることが望ましいが、このようなサイズで金属をつけることは現在のフォトリソグラフィーの技術を用いても困難である。そこで、極く微小な白金アイランドをつける方法を種々検討した。その結果、Siに白金を真空蒸着後アリカリ・エッチする方法やSiに塩化白金酸を塗布後水素還元する方法などによって、約5-10nmの径のPtアイランドをSi表面に形成させることができた。そのような白金アイランドをつけた n 型Si電極は、0.63-0.68という非常に大きな V_{oc} を発生した。以上の結果は理論を明確に支持するものである。ここで得られた0.68Vという V_{oc} は、通常の $p-n$ 接合Si固体太陽電池のもの(約0.59V)よりもはるかに大きい。また、金属アイランドをつける方法は多結晶やアモルファス膜にも容易に適用出来ることから、この方法が従来の $p-n$ 接合法をコストや効率の面でしのぐ可能性がある。

以上の研究結果は、高効率で、耐久性があり、かつ低コストの太陽電池の開発のために有益な知見を与えるものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

本研究は結晶シリコン電極を用いる湿式太陽電池に関する白金膜の効果をくわしく調べたものである。太陽エネルギーの利用の一方式として半導体電極を用いる湿式太陽電池が研究されてきた。この方法は高効率・低コスト・貯蔵性などの特長を持つが、反面、溶液中の半導体電極の安定性が最大の問題とされてきた。本研究においてはまずシリコン結晶電極がその表面に白金などの金属薄膜を施すことにより、水溶液中において著しく安定化することに基づいて、高効率の光電気化学変換を行いうる湿式太陽電池を試作し、その性能・物性を研究した。特に表面のマット・テクスチャー処理および p -結晶シリコン/ n -アモルファスのヘテロ接合を用いることにより太陽光(AM1)によるヨウ化水素の光分解において化学変換効率10.2%, 10.8%をそれぞれ達成した。

ついでシリコン電極上に数ナノメートル程度の極めて微細な粒状の白金被膜を施す試みをいくつか行い、中戸理論に基づく半導体/金属接合における特異な光起電力効果を立証した。さらにこれを用いて人工太陽光による光起電力0.63~0.685Vという結晶シリコンとして異常に高い値を達成した。この結果は低コストで光電変換効率の高い湿式太陽電池が作製される可能性を示したもので、実用上も興味をもたれるものである。

以上の結果は学問的にも新しい知見を含んでおり学位論文として価値あるものと認める。