

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 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

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

中戸 義禮 (関西学院大学大学院理工学研究科 客員教授)

主たる共同研究者

野々村 修一 (岐阜大学大学院工学研究科 教授)

今西 哲士 (大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授、平成18年4月～)

真島 和志 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)

山崎 祥子 (奈良教育大学教育学部 教授)

八重 真治 (兵庫県立大学大学院工学研究科 准教授)

高橋 昌男 (大阪大学産業科学研究所 准教授)

野坂 芳雄 (長岡技術科学大学物質・化学系 教授)

杉浦 隆 (岐阜大学大学院工学研究科 准教授)

玉井 尚登 (関西学院大学大学院理工学研究科 教授、平成18年4月～)

浦岡 行治 (奈良先端科学技術大学院大学 准教授)

3. 研究内容及び成果

本研究は、低コスト化に有利な太陽光による直接水分解・水素製造を取り上げ、複数の半導体からなる複合電極を開発し、多段励起機構による高効率・低コストのエネルギー変換系の開発を目的とした。変換効率として現在の研究レベルでは画期的に高い10%を目標とし、また高コスト・有毒の材料や低埋蔵量の元素、超高真空、高温などの高エネルギー消費の製造法を使用しないことを念頭に研究を進め、以下の研究成果を得た。

高効率・低コストの太陽光水分解

多種類の複合電極を検討し、最終的に、結晶シリコン(c-Si)、アモルファスシリコン(a-Si)、およびリン化ガリウム(GaP)の組合せからなる $n\text{-c-Si}/p\text{-CuI}/\text{ITO}/n\text{-i-p a-Si}/\text{ITO}/n\text{-p GaP}/\text{ITO}/\text{RuO}_2$ 電極を考案して、実際に太陽光水分解を実現し、エネルギー変換効率 2.3-3.5% を達成した。この効率は低コスト・実用化の可能性を持つ電極の値としては世界最高レベルの値である。また本研究では適正な $n\text{-p GaP}$ が入手難であったためLED用の $n\text{-p GaP}$ が利用されたが、適正な $n\text{-p GaP}$ を利用すれば、目標効率10%の達成も可能であることが示され、さらにGaPにはNドーピングによる効率向上の可能性もあることも示された。これらの成果を踏まえて、 $\text{c-Si}/\text{a-Si}/\text{GaP}$ ($E_g = 1.1, 1.7, 2.26 \text{ eV}$) の組合せが太陽光水分解に最適の組合せの一つであることが結論された。

一層の低コスト化をめざした太陽光水分解

太陽光水分解の一層の低コスト化をめざして、GaPの代わりに、可視光応答性の金属酸化物(WO_3 , N-doped TiO_2 , C-doped TiO_2 , Cr,Sb-codoped TiO_2 , BiVO_4 , TaON, BiTiVO_6 , GaP-ZnO固溶体など)を取り上げ、この微粒子薄膜を用いる複合電極についても数多くの研究を行った。特に $n\text{-i-p a-Si}$ と WO_3 微粒子薄膜とからなる複合電極では、外部バイアス存在下で、太陽光水分解を実現した。変換効率は約0.1%とまだ低いが、金属酸化物の微粒子薄膜という簡単な方法を太陽光水分解に適用できることが明らかとなった。

太陽光によるヨウ化水素の水素、ヨウ素への分解

太陽光によるヨウ化水素(HI)の水素(H_2)とヨウ素(I_2)への分解は、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換・貯蔵系として重要である。生成した H_2 と I_2 は、貯蔵のうえ、必要に応じて $\text{H}_2\text{-I}_2$ 燃料電池により電力に変換

換し、元の HI に戻すことができるので、この反応系は光レドックスフロー電池として実用化の可能性を有する。またこの反応は分解電圧が小さいので、複合電極にせずSi単独で実行できるという特徴をもつ。この観点から、この反応系についても高効率・低コストを目標に研究を進めた。まず、新たに表面メチル化・金属ナノ粒子担持のSi電極が HI 水溶液中で長期に安定かつ高効率の電極となることを発見し、これをもとにエネルギー変換効率7.4%という世界最高の値を達成した。さらに、多結晶Siウエーハ、微結晶Si薄膜電極についても、これらの安定化と高効率化に成功し、それぞれ5.4%、2.3%という世界最高のエネルギー変換効率を達成した。

高効率・低コストの太陽光水分解のための基盤研究

複合電極による太陽光水分解の高効率化・低コスト化を達成するため、これに必要な基盤的課題についても多方面から系統的な研究を進め、以下のような世界を先導する数多くの成果を得た。

多結晶Si薄膜の高性能化

大面積化・高速製膜の特徴を有するHot-wire CVD法を採用し、微結晶(μc)Si:H薄膜の高品質化をはかり、これを利用する $p-i-n$ 接合薄膜太陽電池の高性能化を進めて、エネルギー変換効率3.49%を達成した。またこの成果を踏まえて、新しく $n-\mu\text{c}-3\text{C}-\text{SiC}:\text{H}$ 薄膜の作製を試み、製造法を最適化して、これを世界で初めて太陽電池に適用し、Al/ ZnO/ $p-a-\text{SiC}:\text{H}/i-a-\text{Si}:\text{H}/n-\mu\text{c}-3\text{C}-\text{SiC}:\text{H}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{glass}$ の構造で、このタイプのアモルファスSi太陽電池としては世界最高の開放光電圧 0.966 V (エネルギー変換効率 4.49%)を達成した。

Si 表面ナノ制御による高効率化

Siの安定化とバンド端エネルギーの制御を目的に、末端に官能基を有するアルキル基によるSi表面の修飾を進め、有用なエチニル基の修飾に成功するほか、活性化アルキンおよびアルケンを用いる温和な条件下で効率よく進行する新アルキル化法を開発し、多様な官能基をもつアルキル基の修飾に成功した。水素終端 n -Si上に p -CuIを蒸着する方法で極めて高効率なヘテロ p - n 接合を形成できることを発見し、これを水分解用の複合電極に採用した。金属微粒子担持下のHFエッチングを検討し、多結晶Siウエーハに均一に無反射処理を施す方法を世界ではじめて開発した。Siをシアン溶液に浸すシアン処理法が、多結晶Siウエーハの再結合低減・効率向上のほかに、Si表面の形態制御、微量金属除去にも有効であることを明らかにした。

高効率な可視光応答性金属酸化物の開発

新規の複合金属酸化物 BiTiVO_6 , BiZn_2VO_6 , BiCu_2VO_6 が可視光照射下の光触媒的酸素発生に対して高い活性を示すことを発見した。またCr,Sb-codoped TiO_2 などの可視光応答性の金属酸化物の特性が光エッチングにより大きく向上することを発見した。さらに可視光応答性の金属酸化物微粒子を液中レーザアブレーション法で微粒子化することにより、均質な微粒子薄膜電極の作製が可能となり、光電流効率が大幅に向上することを発見した。また、金属酸化物上における水の光酸化分解の収率向上を目的として、この反応の機構の解明を進め、この反応が、表面正孔に水分子が求核攻撃することにより開始されることを世界ではじめて明らかにした。これにより従来では理解の困難であった可視光応答性金属酸化物上の光水分解の理解が可能となり、新しい理論指針を提供した。さらにナノサイズの光材料の評価のための超高感度顕微鏡過渡吸収分光システムを開発した。

複合電極の動作のシミュレーション

複合電極の動作解析による高効率化を目的として、複合電極のシミュレーション法の開拓を進め、半導体/レドックス溶液接合を p - n 接合で近似する方法でモデル化をはたし、 n -Si/ WO_3 , n -Si/ p -CuI/ n - p GaP/IITO/ RuO_2 などの複合電極において実験結果によく対応するシミュレーション結果を得、これをもとに出力を規制しているパラメータの考察を行い、複合電極高性能化のための条件を明らかにした。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

太陽光水分解、ヨウ化水素の分解、およびこれらの高性能化に必要な基盤的課題について多方面から系統

的な研究を進め、その成果は論文190件(英文180/邦文10)、招待講演76件(国際30/国内46)、口頭発表399件(国際70/国内329)、ポスター発表160件(国際100/国内60)を通じて公開され、国際的に評価の高い学術論文誌や国際会議にも数多く報告した。特許は国内9件、海外3件が出願され、一部は企業との共同研究に進んでいる。

本研究は太陽光による直接水分解・水素製造を課題とし、新規に多結晶Si/アモルファスSi (a-Si)/GaP複合電極を開発して、世界最高レベルの効率2.3-3.5%を達成した。残念ながらLED用の*n-p*接合GaPを転用するという材料問題がネックとなって目標値10%の達成には至らなかったが、この問題さえ解決されれば10%という現在では画期的に高い効率の達成も可能なことが明らかにされた。この点は評価できる。今後GaPの改良に対して企業や外部の研究者などとの共同研究も視野に入れて取り組み、早期に目標値10%の実証を望む。

また高効率が可能であるヨウ化水素の分解を利用する光レドックスフロー型電池を取り上げ、多結晶Siや微結晶Si薄膜電極でそれぞれ世界最高の変換効率を達成した。これは実用化に向けて大きく一歩進める成果である。

本研究では、高性能な複合電極の開発に必要な基盤的課題についても系統的な研究を進め、世界を先導する優れた研究成果を数多く生み出した。特に、微結晶3C-SiC:H薄膜の太陽電池への適用、少数キャリア支配の理想的な*n-Si/p-CuI*ヘテロ接合の開発、多結晶シリコンの均一な無反射化処理法およびシアン処理法の開発、新しい高効率な可視光応答性金属酸化物の発見、光エッチングおよび液中レーザーアブレーションによる可視光応答性金属酸化物の高効率化、光水分解反応機構の世界初の解明、複合電極のデバイスシミュレーションの成功などの成果は当該分野の研究レベルの向上に大きく貢献し、今後の新たな飛躍の礎を形成するものとなっている。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

多結晶Si/a-Si/GaP複合電極は太陽光水分解に最適のバンドギャップの組合せを有し、10%という画期的な効率達成の可能性を持つことから、新型の有望な複合電極である。ヨウ化水素の分解を利用する光レドックスフロー系も実用化の可能性を有する新型のエネルギー変換系である。いずれの系も大面積系での実証試験が望まれる。可視光応答性の金属酸化物微粒子薄膜を利用する系は低コスト化の観点から重要であるが、効率が1%以下と低く、この可否は今後の研究にかかっている。基盤研究のうち、微結晶3C-SiC:H薄膜の世界初の太陽電池への適用、少数キャリア支配の理想的な*n-Si/p-CuI*ヘテロ接合の開発、多結晶シリコンの均一な無反射化処理法の開発は実用化技術に結びつく大きな成果といえる。これらの成果をもとに更に継続研究して、当初目標10%を実現して社会的に貢献することを強く期待する。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

目標に向けて系統的な研究を進め、物理化学、有機化学、応用物理にわたる学際的研究体制の構築に大きく貢献した。また基盤課題の研究の進展により、NEDO、さきがけプロジェクトへの展開のほか、Hot-wire CVD法に関する国際シンポジウムの開催、電気化学会賞、国際電気化学会Hans-Jurgen Engel Prize 2005などの受賞に至った。