

# 多層構造を有するカルコパイライト系薄膜電極によるソーラー水素製造

○兼古 寛之、嶺岸 耕、堂免 一成  
 東京大学工学系研究科

Solar hydrogen production by using chalcopyrite thin film electrodes with multilayer structure

○Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen

Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo

光電気化学的水分解は太陽エネルギーを水素に直接変換する手法として注目されている。その中で、水の酸化を行う n 型半導体電極(光アノード)と還元を行う p 型半導体電極(光カソード)を組み合わせた系は、長波長の光まで効率良く利用可能であることから盛んに検討されている[1]。水素の生成電位は 0 V<sub>RHE</sub>、酸素の生成電位は 1.23 V<sub>RHE</sub> であることから、効率的な水素製造の為に光カソード、光アノードそれぞれが 0.6 V<sub>RHE</sub> 付近において十分な光電流値を示すことが求められる。本研究においては光カソードとして耐久性に優れる(Ag,Cu)GaSe<sub>2</sub> の多層構造化による高効率化、および大きな光電流を示す Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> の ZnSe との固溶体形成による高応答開始電位化の検討を行った。

(Ag,Cu)GaSe<sub>2</sub> (ACGSe, Ag/Cu = 6%)は波長約 750 nm に吸収端を有する p 型半導体で、上述した光カソードの候補材料の 1 つである。表面に n 型半導体である CdS を化学浴堆積法により堆積させることで、光応答開始電位と光電流の向上が報告されている[2]。また、ACGSe と CdS の間に CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> 層を挿入することにより、疑似太陽光照射下、0.62 V<sub>RHE</sub> で 1.0 mA/cm<sup>2</sup> という比較的高い光電流値を示すことが報告された[3]。ポアソン方程式から求められた固液界面でのバンドダイアグラムと実験結果を比較検討した結果、CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> の挿入により階段型のバンド端構造が形成され、電荷分離が促進されることが示された。また、この CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> 層が n 型半導体となった場合に、より空乏層厚みが増加することも示唆された(図 1)。

Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS, In/III = 71%)を用いた光カソードは 0 V<sub>RHE</sub> において 30 mA/cm<sup>2</sup> という多結晶材料中最大の光電流値を示すことを熊谷らが最近報告した[4]。しかしながら、光応答開始電位が 0.7 V<sub>RHE</sub> と低く、上述した 0.6 V<sub>RHE</sub> における光電流値は 1 mA/cm<sup>2</sup> 程度に留まる。本研究においては価電子帯上端(VBM)のより深い ZnSe を固溶し、CIGS 光カソードの光応答開始電位の向上を狙った。講演では、ZnSe との固溶化による物性の変化(図 2)と、それが与える電流-電位特性への影響について議論する。

- [1] M. Gratzel, *Nature*, **414**(6861), 338-344 (2001).
- [2] L. Zhang, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 6147 (2014)
- [3] L. Zhang, *et al.*, *Chem. Sci.*, **6**, 894-901 (2015).
- [4] H. Kumagai, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8300-8307 (2015).

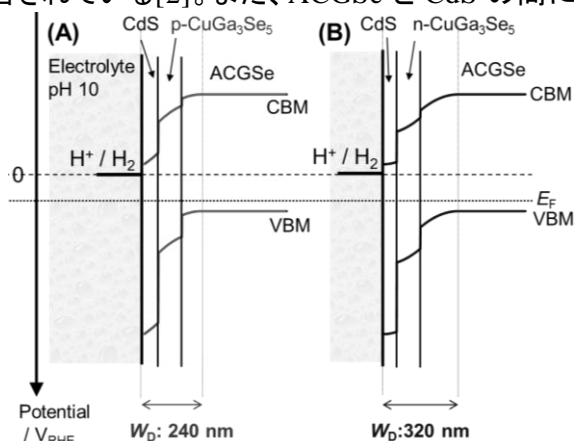


図 1. p 型 (A) 及び n 型 (B) CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> を挿入した場合の、0.6 V<sub>RHE</sub> における固液界面のバンド端構造。W<sub>D</sub> は空乏層厚み。

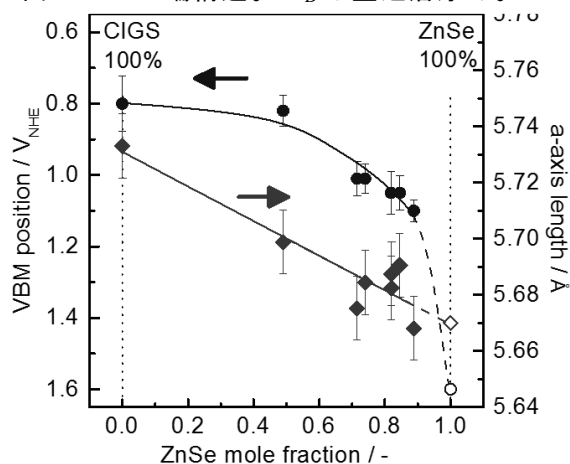


図 2. ZnSe 固溶比率を変化させた際の、ZnSe-CIGS の VBM 及び格子定数の変化。