

# CIS系太陽電池の水分解水素生成光カソードへの応用

石塚尚吾<sup>1</sup>、岡本陸<sup>2</sup>、池田茂<sup>2</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門、<sup>2</sup>甲南大学

## 研究の目的

### CuGaSe<sub>2</sub> (CGS)、禁制帯幅1.7 eVのCIS系材料

CuGaSe<sub>2</sub> (CGS)は、1.7 eVの禁制帯幅を有したタンDEM太陽電池のトップセル材料として有望であるが、同時に水分解水素生成光カソード用材料としても注目されている。これまでのカルコゲナイド系光カソードでは、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>系で3.7%<sup>[1]</sup>、Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>系で3.2%<sup>[2]</sup>のSTH (solar to hydrogen)効率が報告されていた。

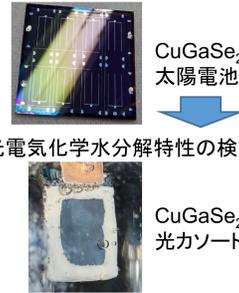
### CGSの銅欠乏層に着目

CIS系太陽電池において、銅欠乏相で形成される層 (Cu-deficient layer, CDL)の役割解明は重要な研究課題である。今回、三元系CGSデバイスにおけるCDLの役割や性能への影響を検証し、また、光カソード材料としての可能性を検証した。

## 実験

### アプローチ

1. CuGaSe<sub>2</sub>太陽電池の銅欠乏p-nヘテロ接合界面とデバイス特性の相関性検証
2. 光電気化学水分解特性の検証



### 三元系CuGaSe<sub>2</sub>薄膜の作製<sup>[3]</sup>

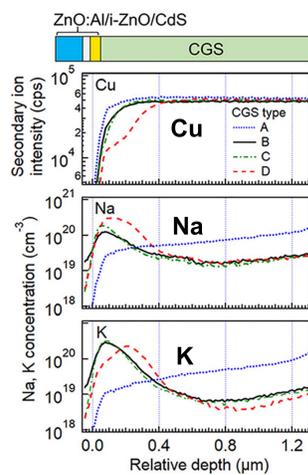
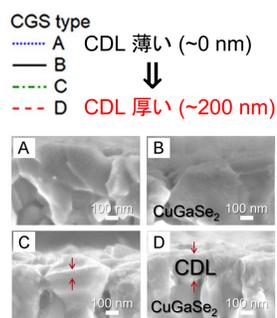
- ・用いたCIS系薄膜: CuGaSe<sub>2</sub> (三段階蒸着法CGS)
- ・表面銅欠乏層 (CDL)厚を変化させた4種のCGS薄膜試料を作製 (type A, B, C, and D)

CGS type	CDL (nm)	[Cu]/[Ga] (V <sub>acc</sub> ≈ 5 kV)	[Cu]/[Ga] (V <sub>acc</sub> ≈ 15 kV)
A	0	1.1	1.1
B	Ref	0.64	0.92
C	50	0.43	0.83
D	200	0.29	0.54

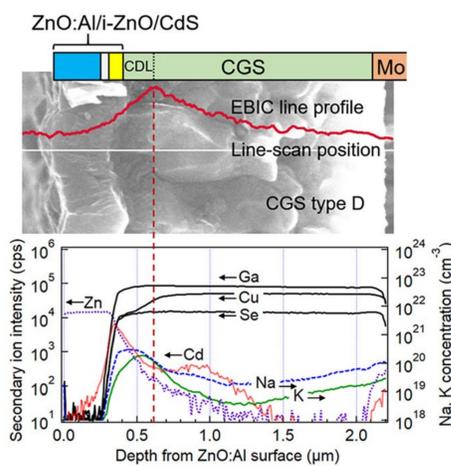
SLG: ソーダライムガラス基板

## 結果1. CuGaSe<sub>2</sub>太陽電池の銅欠乏p-nヘテロ接合界面の影響検証<sup>[3]</sup>

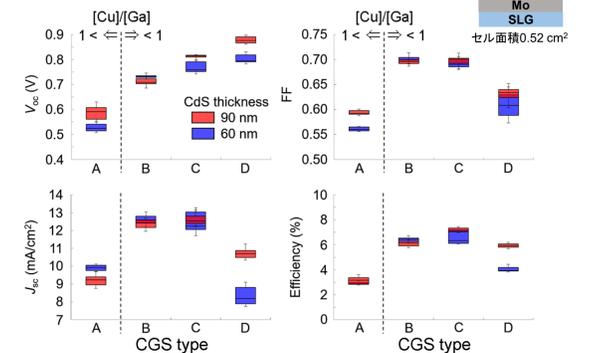
### SEM & SIMS



### EBIC



### CDL厚とCdS厚の変化による太陽電池パラメータの変化

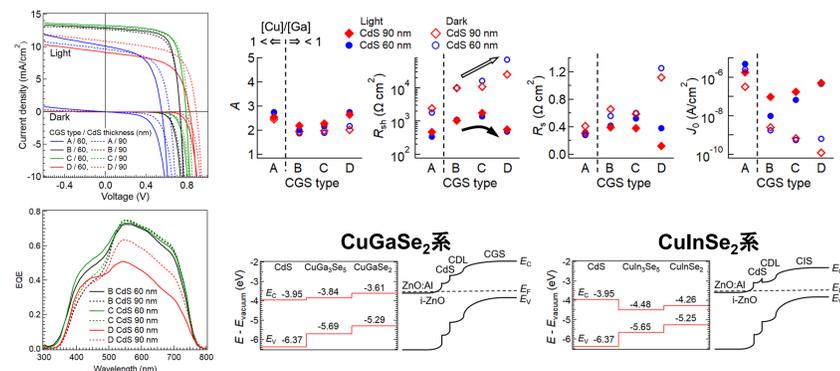


- ・CDLは基板から拡散したアルカリ金属を蓄積 (B, C, D)
- ・CDLの無い試料type Aは表面にアルカリを蓄えられない
- ・軽い(小さい)Na、次いで重い(大きい)Kが表面に (D)

CDL/CGS界面付近にEBIC信号のピーク ⇒ Buried p-n junction (埋込型p-n接合)はCDLに由来し、CDLがn型層としての役割を担うことを示唆

CDL厚増加でV<sub>OC</sub>が減少するCuInSe<sub>2</sub>系<sup>[4,5]</sup>と異なり、CGSではCDL厚増加でV<sub>OC</sub>が増加

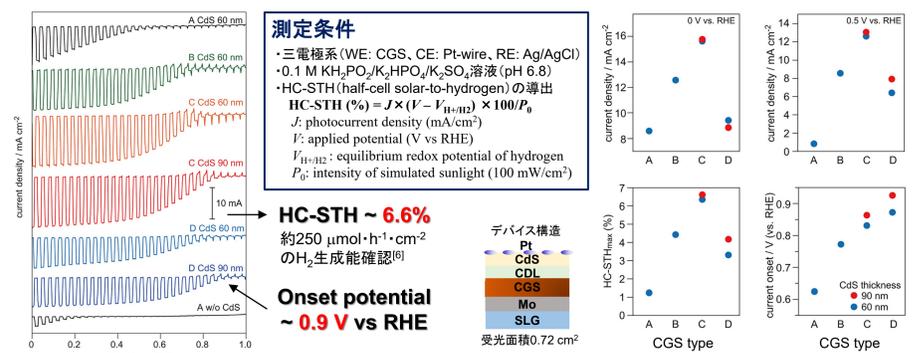
### J-V、EQE、ダイオードパラメータの変化



CuInSe<sub>2</sub>系とは異なるCuGaSe<sub>2</sub>系のCDL厚とV<sub>OC</sub>の相関は、CdS/CDL/CGS界面ΔE<sub>c</sub>の差異によるキャリア再結合抑制効果のためと考えられる<sup>[3]</sup>

## 結果2. 光電気化学水分解特性の検証<sup>[6]</sup>

### LSV



**測定条件**  
 ・三電極系 (WE: CGS, CE: Pt-wire, RE: Ag/AgCl)  
 ・0.1 M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液 (pH 6.8)  
 ・HC-STH (half-cell solar-to-hydrogen)の導出  
 HC-STH (%) =  $J \times (V - V_{H_{2}/H_{2}O}) \times 100 / P_0$   
 J: photocurrent density (mA/cm<sup>2</sup>)  
 V: applied potential (V vs RHE)  
 V<sub>H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O</sub>: equilibrium redox potential of hydrogen  
 P<sub>0</sub>: intensity of simulated sunlight (100 mW/cm<sup>2</sup>)

**HC-STH ~ 6.6%**  
 約250 μmol·h<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>のH<sub>2</sub>生成能確認<sup>[6]</sup>  
**Onset potential ~ 0.9 V vs RHE**

CGS系光カソードによる水分解水素生成でHC-STH効率6.6%を達成<sup>[6]</sup>

## まとめ

- ・CuInSe<sub>2</sub>と異なり、CuGaSe<sub>2</sub>ではp-nヘテロ接合界面の銅欠乏層 (CDL)を厚くすることで、太陽電池の開放電圧を向上させる効果が得られた。
- ・三元系CuGaSe<sub>2</sub>を基本とする光カソードにおいて、CDLとCdSバッファ層の膜厚制御により、同系材料によるHC-STH効率として**世界最高レベルとなる6.6%達成**や、**0.9 Vの高いonset potential**を得ることに成功した。

## 謝辞

本研究は、三菱財団自然科学研究助成 (No.20190001)、および、JSPS 科研費 (19K05282、19H02822、20H05120)の支援によって実施されました。また、ゼロエミッション国際共同研究センター人工光合成研究チームの三石雄悟主任研究員に有意義なご議論感謝いたします。

## 参考文献

- [1] H. Kobayashi *et al.*, Energy Environ. Sci. **11**, 3003 (2018).
- [2] D. Huang *et al.*, Energy Environ. Sci. **14**, 1480 (2021).
- [3] S. Ishizuka, Appl. Phys. Lett. **118**, 133901 (2021).
- [4] B. Namnuan *et al.*, J. Alloy Compd. **800**, 305 (2019).
- [5] S. Ji *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, 041003 (2020).
- [6] S. Ikeda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **119**, 083902 (2021).