

CIS系太陽電池材料で高効率な水素生成に成功

石塚尚吾¹、岡本陸²、池田茂²

¹産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門、²甲南大学

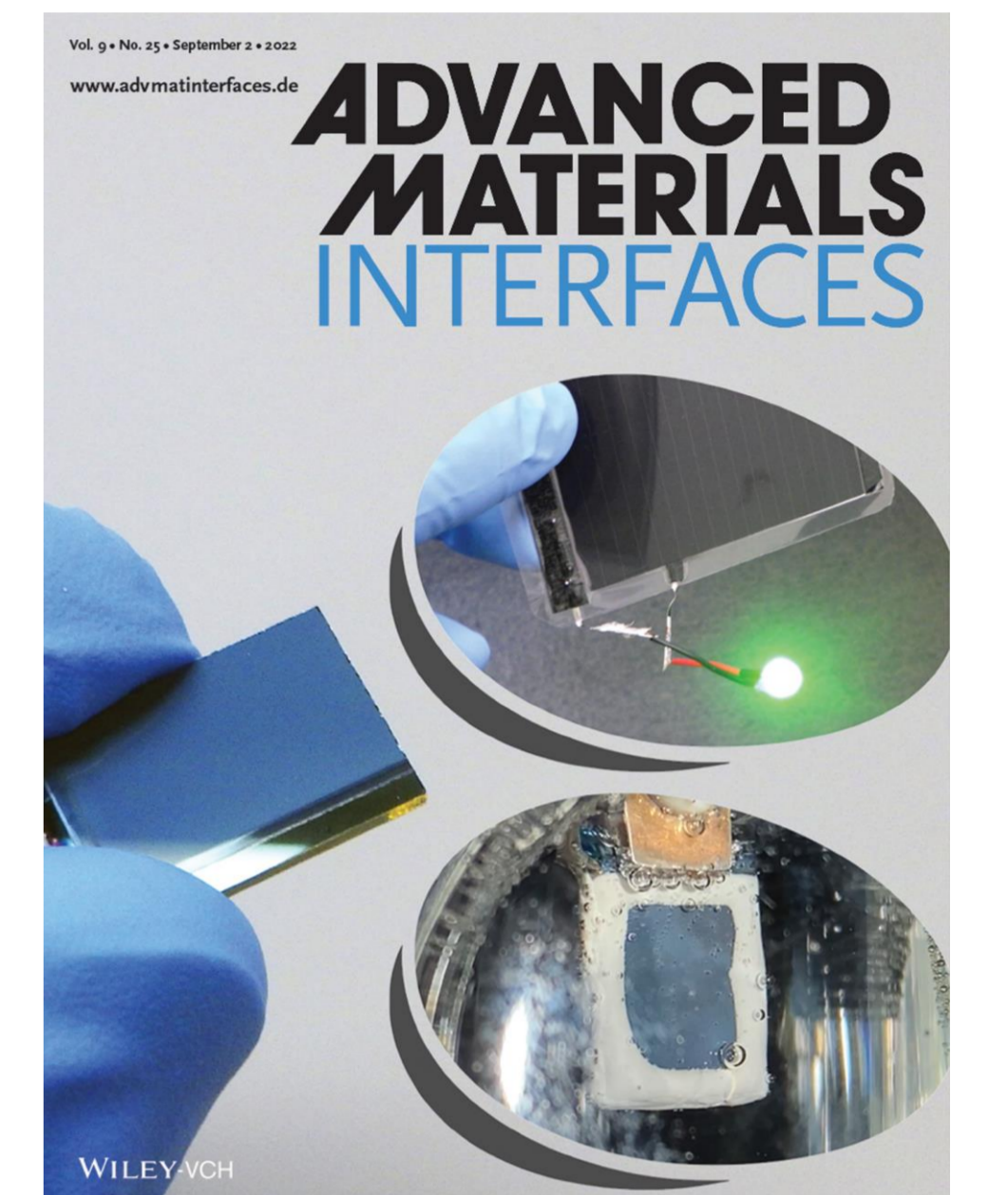
はじめに

CuInSe₂ (CIS) 系化合物によるエネルギー変換技術

再生可能エネルギーの普及への期待が高まる現在、特に太陽光発電と水素エネルギーは注目されている。近年、主流である結晶シリコン系太陽電池とは異なるさまざまな太陽電池が提案されており、中でもCIS系太陽電池は、高い光電変換効率と優れた長期信頼性などの特長で知られている。CIS系材料は、薄膜材料という特長を活かして、エネルギー変換デバイスの軽量化や柔軟性を持たせることなども可能である。禁制帯幅の広いワイドギャップCIS系材料は、安価な次世代タンデム型太陽電池の実現を目指す上で、波長の短い青色光を吸収するトップセル材料として、特に注目されている。

一方、光電気化学的手法による実用的な水分解水素生成では、実現に必要な性能、安定性、コストなどの条件を満たす理想的な光電極材料の開発が課題である。

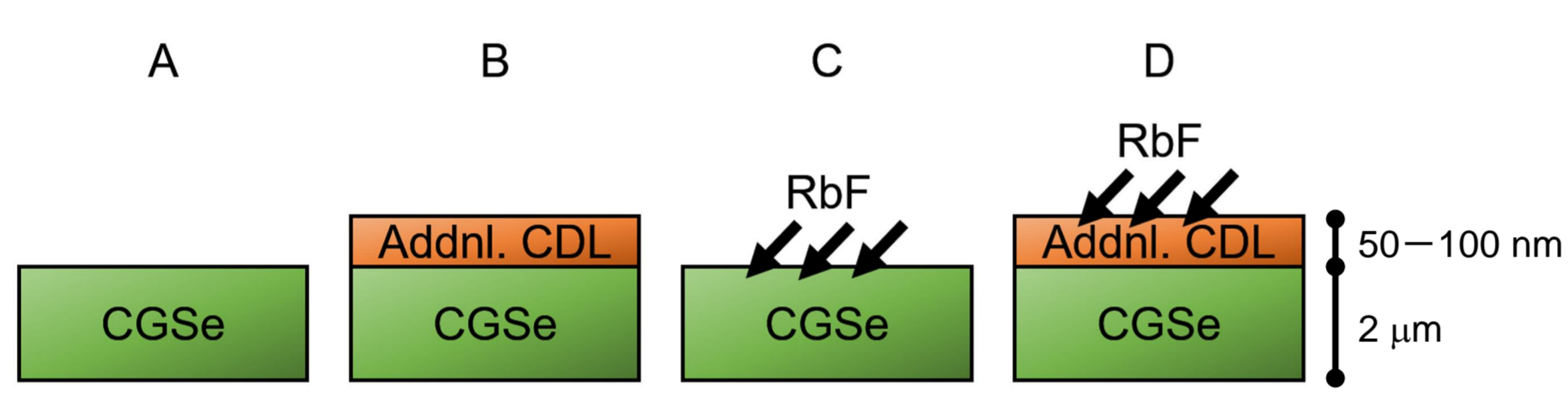
ここでは、禁制帯幅1.7 eVのCuGaSe₂薄膜を用いた太陽電池と光電極という2つの異なるエネルギー変換デバイスにおいてそれぞれの性能を向上させた最近の研究を紹介する。



Enhanced Performance of Ternary CuGaSe₂ Thin-Film Photovoltaic Solar Cells and Photoelectrochemical Water Splitting Hydrogen Evolution with Modified p-n Heterointerfaces <https://doi.org/10.1002/admi.202201266>
S. Ishizuka, R. Okamoto, S. Ikeda
Adv. Mater. Interfaces 9, 2201266 (2022).

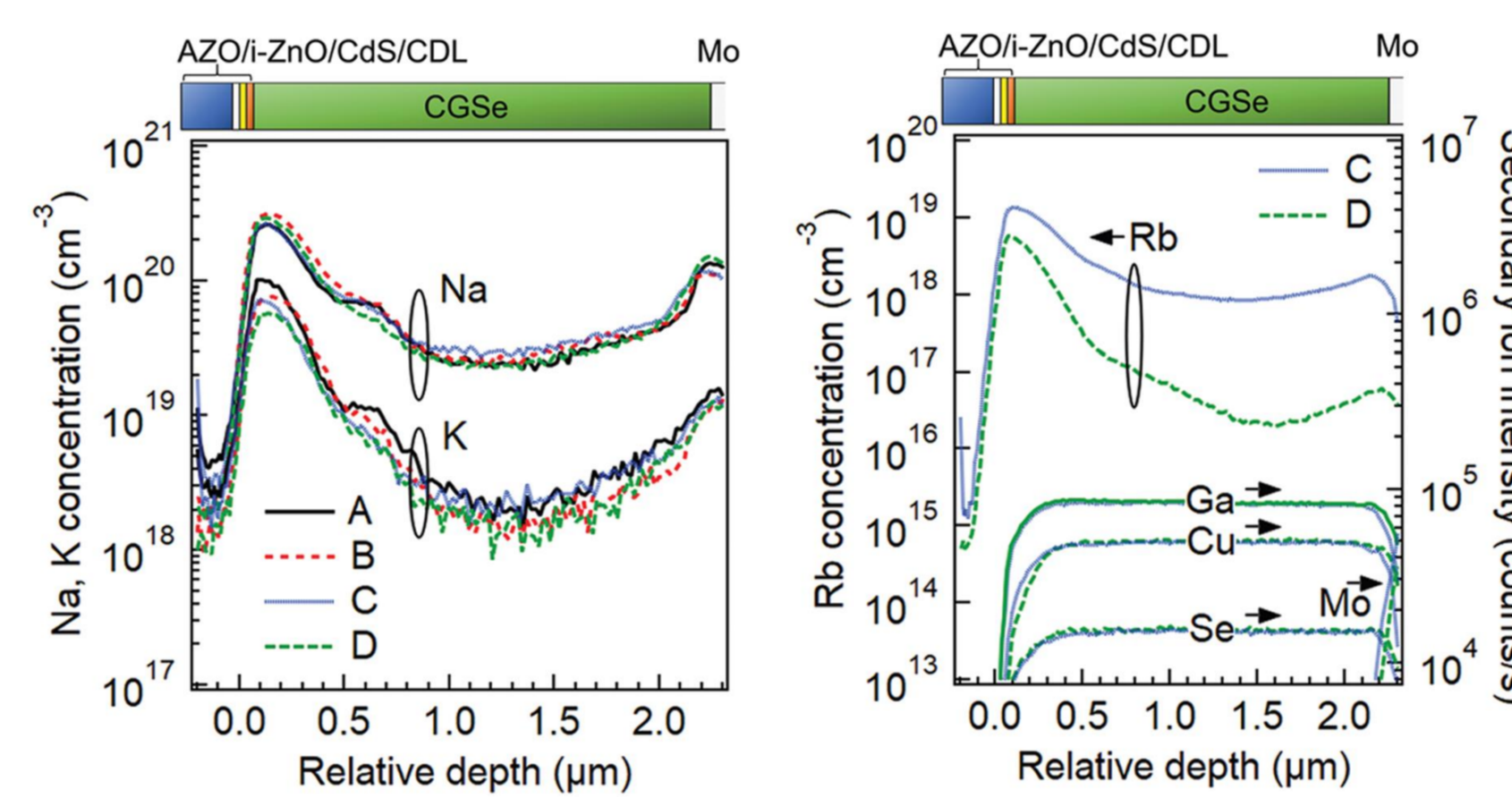
実験結果

4種類のCuGaSe₂薄膜を作製し検証

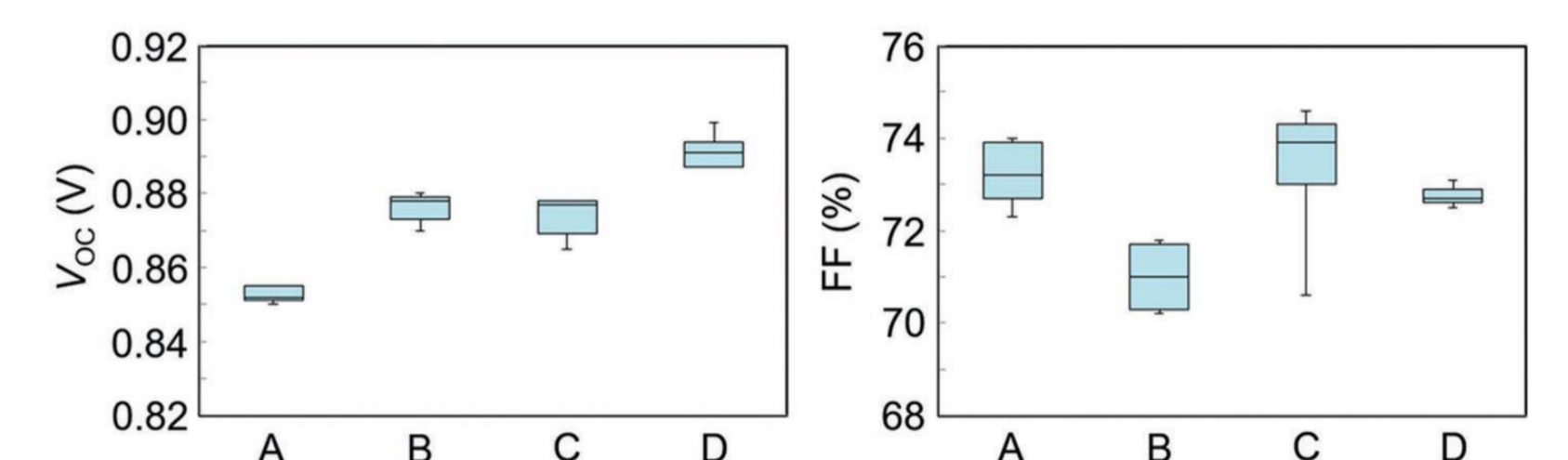


CGSe: CuGaSe₂
Addnl. CDL: Additional Cu-deficient layer (銅欠乏層)
RbF: フッ化ルビジウム(表面部分製膜中に添加)^[1]

CuGaSe₂薄膜中のアルカリ金属分布

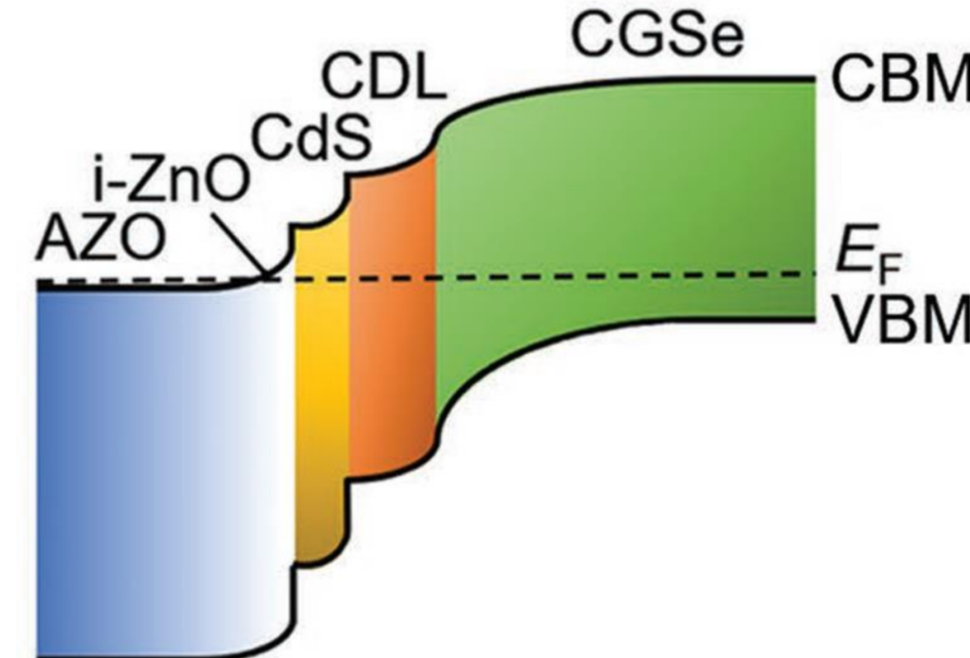


試料A,B,C,Dの太陽電池における開放電圧(V_{OC})と曲線因子(FF)比較

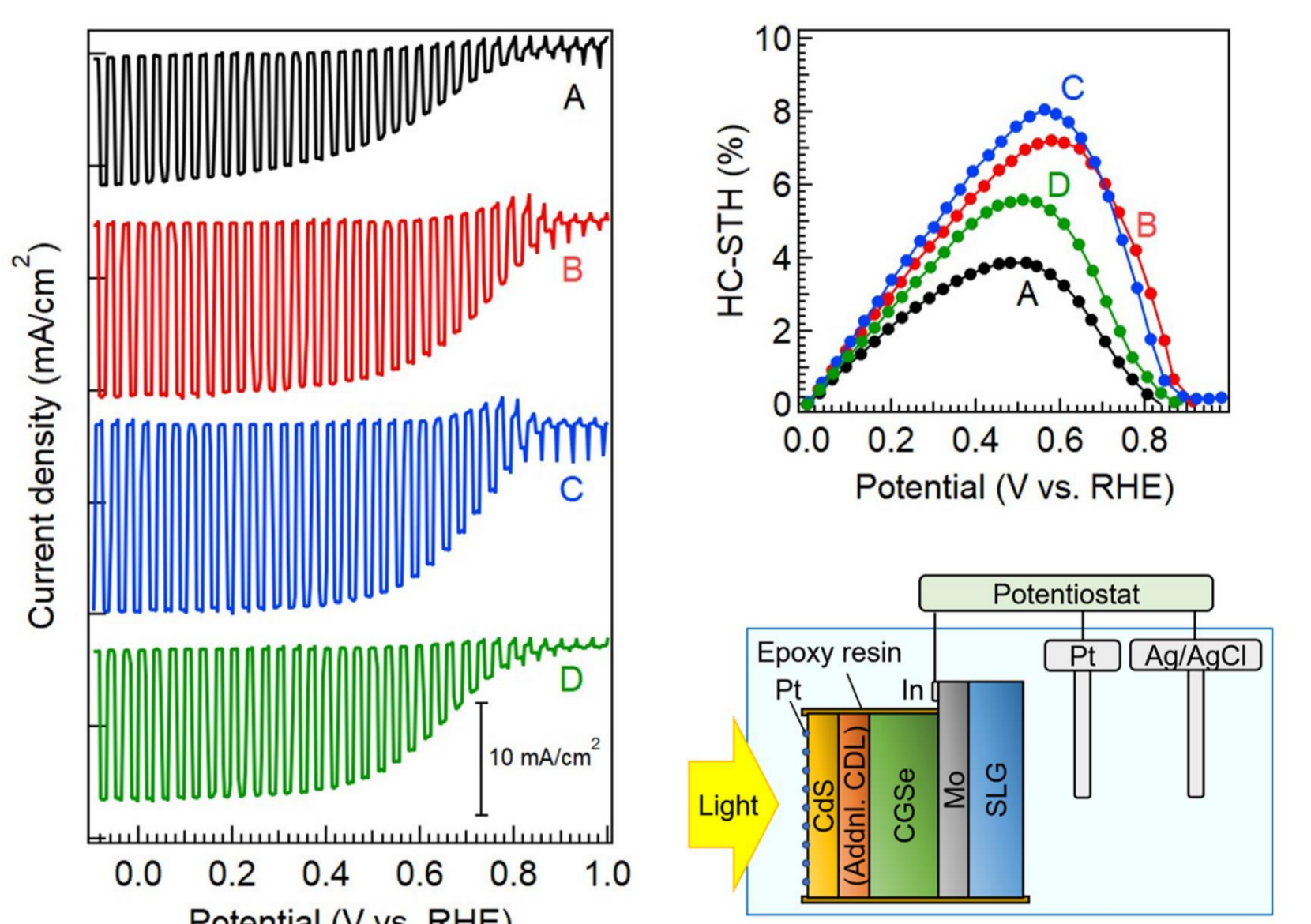


表面銅欠乏層はV_{OC}の向上に、表面アルカリ金属(Rb)添加はFFの向上にそれぞれ寄与

CuGaSe₂太陽電池のエネルギーバンド構造模式図



太陽電池と同様の表面改質により水分解水素生成能を大幅改善

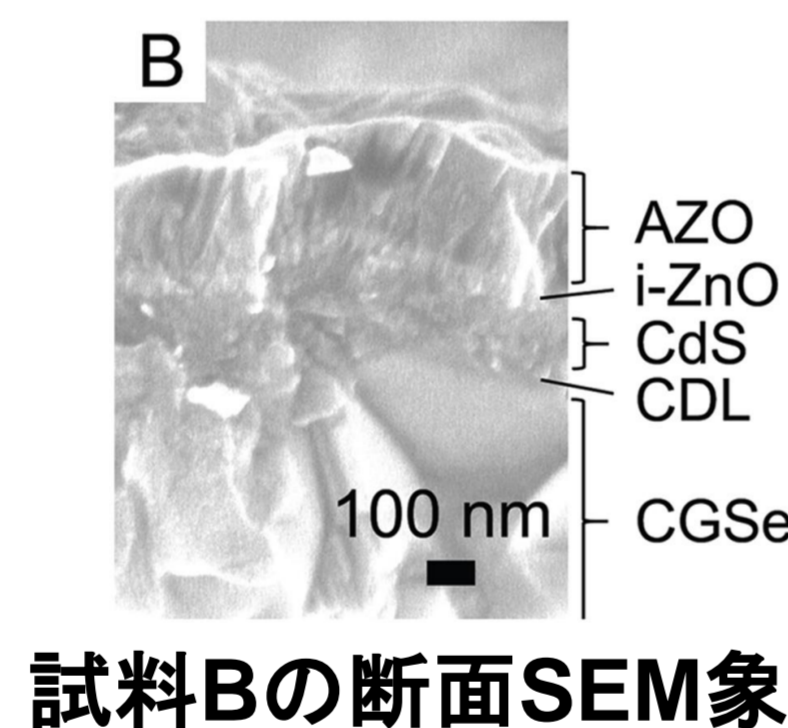


Sample	Maximum HC-STH [%]	Current density [mA cm ⁻² @ 0 V vs RHE]	Current onset [V vs RHE]	Area [cm ²]
A	3.88	11.4	0.838	0.661
B	7.22	15.4	0.913	0.667
C	8.06	16.7	0.862	0.681
D	5.60	13.4	0.883	0.734

CuGaSe₂光電極でHC-STH ~8%、オンセットポテンシャル>0.9Vを達成

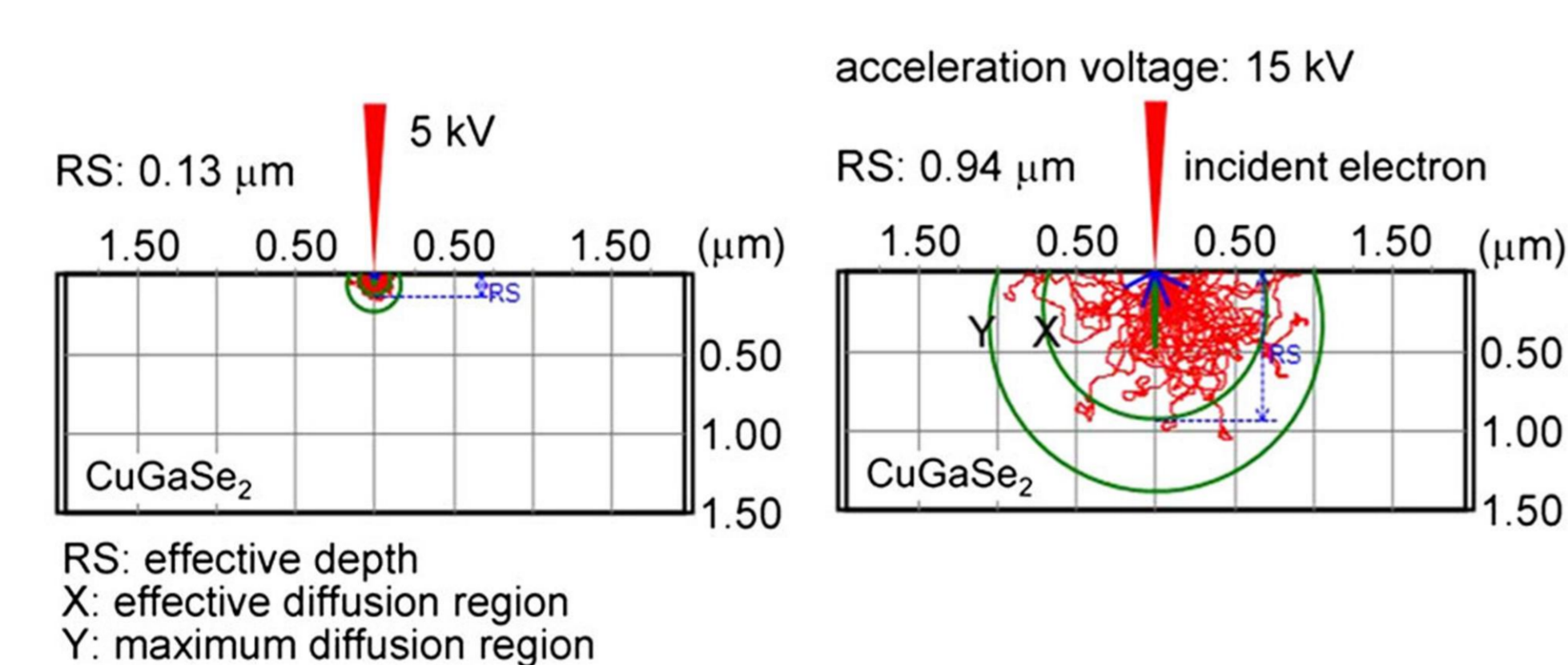
Table 1 | [Cu]/[Ga] composition ratios in CGSe A, B, C, and D films.

CGSe	[Cu]/[Ga] (V _{acc} ~ 5 kV)	[Cu]/[Ga] (V _{acc} ~ 15 kV)
A	0.64	0.87
B	0.35	0.74
C	0.65	0.87
D	0.36	0.75



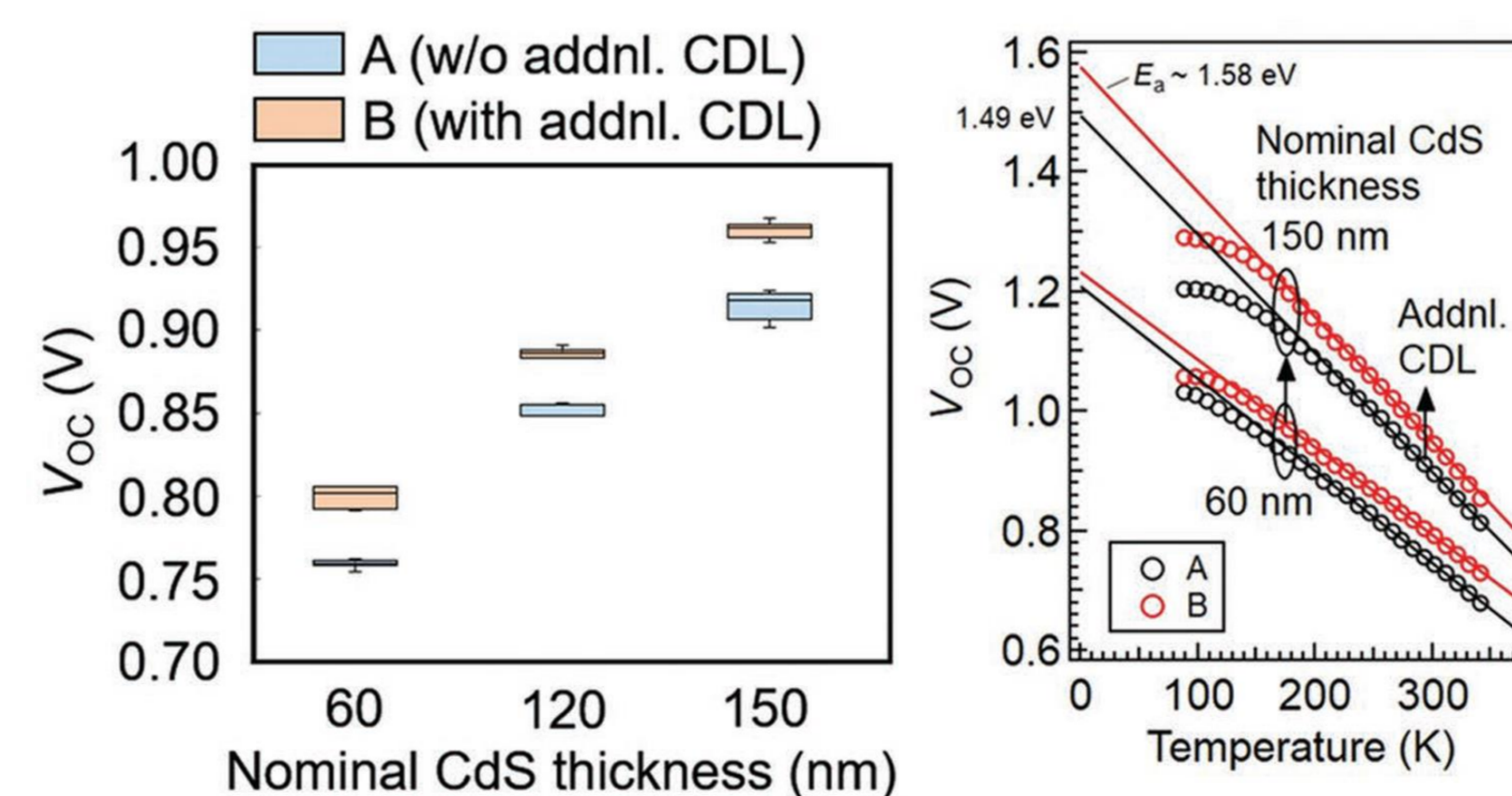
試料Bの断面SEM象

試料A,B,C,Dの表面付近組成(EPMA測定)



EPMA測定時における電子線プローブ侵入深さの目安^[2]

CDL、CdS層による表面改質とV_{OC}変化



n-CdSとCDL膜厚制御で界面再結合抑制 ⇒ V_{OC}改善を実現

まとめ

- ✓ 広禁制帯幅(1.7 eV) CuGaSe₂太陽電池における界面再結合がデバイス性能に与える影響は大きく、光吸収層の表面改質により改善の余地がある
- ✓ 光吸収層表面の銅欠乏層(CDL)やCdSバッファ層の制御により観察された開放電圧や曲線因子の改善がその根拠となる
- ✓ 界面だけでなく、CuGaSe₂薄膜バルク内の欠陥制御・再結合抑制技術の改善で、さらなるデバイス性能向上も期待できる

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費(19H02822、19K05282、20H05120)およびNEDO「クリーンエネルギー分野における革新的技術の国際共同研究開発事業」の支援を受け実施されました。

参考文献

- [1] S. Ishizuka, R. Okamoto, S. Ikeda, *Advanced Materials Interfaces* **9**, 2201266 (2022). <https://doi.org/10.1002/admi.202201266>
- [2] S. Ishizuka, A. Yamada, P. J. Fons, H. Shibata, S. Niki, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22**, 821 (2014). <https://doi.org/10.1002/pip.2464>