

ZnSe-Cu(In, Ga)Se₂ 薄膜のソーラー水素製造への応用Solar hydrogen evolution using ZnSe-Cu(In,Ga)Se₂ thin film

○兼古 寛之、嶺岸 耕、堂免 一成(東大院工)

○Hiroyuki Kaneko, Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen (Univ. Tokyo)

E-mail: h_kaneko@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

【背景】半導体光触媒あるいは半導体光電極による水の直接分解は、太陽光と水のみから水素を製造するソーラー水素製造方法として注目されている。p型半導体は光カソードとして、n型半導体は光アノードとして動作し、それらを電氣的に接続することによって反応の駆動力を足し合わせることが出来る。このような組み合わせを考えた場合、水素の生成電位は0 V_{RHE}、酸素の生成電位は1.23 V_{RHE}であることから、光カソード及び光アノードは0.6 V_{RHE}において水分解反応に起因する光電流値を十分示すことが求められる。Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) 薄膜を用いた光カソードは、0 V_{RHE}において擬似太陽光照射下において30 mA/cm²という多結晶薄膜光カソードの中で最も高い光電流値を示すことが最近報告された[1]。しかしながら、光応答開始電位が0.7 V_{RHE}と低いいため、0.6 V_{RHE}において得られる光電流値は1.2 mA/cm²程度と小さい。

【目的と手法】CIGS 光カソードの光応答開始電位を引き上げることを目的とし、CIGS に ZnSe を固溶させてその光電気化学特性を検討した。CIGS 光カソードの光応答開始電位の低さは CIGS の価電子帯上端 (VBM) が真空準位に対して比較的浅いことに起因する。よって、より深い VBM を有する ZnSe と固溶させることにより、CIGS の VBM の深化とそれに伴う光応答開始電位の向上が期待される。本研究では真空蒸着法によって ZnSe-CIGS 固溶体薄膜を作製し、その光電気化学特性を検討した。

【結果】CIGS における(112)面のX線回折から ZnSe との固溶による格子定数の変化を確認したところ、固溶による格子定数の変化はベガード則に従うことが示された (Fig. 1 赤)。また、大気中光電子分光測定の結果から、固溶に伴う VBM の深化が確認された (Fig. 1 青)。バイレイヤー法を用いて製膜したサンプルにおいて、ZnSe を 80% 固溶させた場合に光応答開始電位は0.9 V_{RHE}まで向上し、0.6 V_{RHE}における光電流値も1.2 mA/cm²から2.5 mA/cm²へとCIGS に比べ大きく増加した。一方で、三段階法を用いて製膜した場合には ZnSe-CIGS 固溶体の薄膜電極は光カソード応答をほとんど示されなかった。考えられる原因として、三段階法を用いた場合には Zn_{Cu} の生成濃度が高まり、サンプルの n 型化が起こったことが挙げられる。講演では、製膜プロセスと光電気化学特性の関係について詳しく議論する。

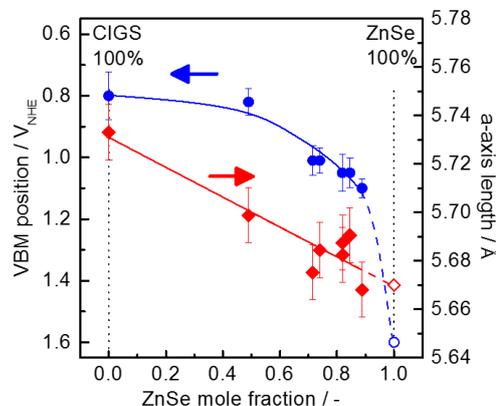
[1] H. Kumagai *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 8300-8307.[2] S. Li *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11958-11964.

Fig. 1. ZnSe-CIGS 薄膜の格子定数 (赤) と VBM (青) の固溶比依存性[2]。