水分解光電極へのカルコパイライト半導体の適用

Application of Chalcopyrite Semiconductors to Photoelectrodes for Water Splitting

東大院工 [1], JST さきがけ [2] ○嶺岸 耕 [1, 2]

Univ. of Tokyo [1], JST-PRESTO [2], ○Tsutomu Minegishi[1, 2]

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

水素は次世代のエネルギーキャリアとして社会実装が進められている。一方、その水素を太陽光をはじめとした再生可能エネルギーから得る方法は未だ確立していない。光触媒、あるいはそれらを電極化した光電極による水分解反応は、地球上に豊富に存在する水から太陽光を用いて安価かつ簡便に水素が得られる、いわゆる人工光合成として期待されている。

Cu(In, Ga)Se_2(CIGS)を始めとするカルコパイライト半導体は既に太陽電池材料として知られているが、その優れた特性は光触媒・光電極材料としても魅力的である。一般に、CIGS は p 型半導体として振る舞うことから光カソードとして動作する。我々はこれまでに 1)多層構造の導入による固液界面制御[1]、2)電解液の高プロトン濃度化、低抵抗化 [2]、3)組成調整による高駆動力条件下における電荷分離促進、といった取り組みにより半セルでの太陽エネルギー変換効率(HC-STH)が12.5%まで向上することを見出した。また、半透明光アノードとタンデム型反応系を構築することにより 3%以上の太陽エネルギー変換効率が得られた。[3]

CIGS は価電子帯上端が主に Cu 3d 軌道から形成されるため、水分解反応に用いるにはやや浅く、反応の駆動力が小さい。我々は、この問題を ZnSe との混晶化によって解決可能である事も見出した。$(ZnSe)_{0.85}(CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2)_{0.15}$ という組成で吸収端は約 900 nm と長波長であるにもかかわらず、水素生成反応の駆動力は電圧換算で 1 V 近く、光電極による水分解反応のポテンシャルを確認することができた。[4]

上述の CIGS および CIGS-ZnSe 固溶体は水からの水素生成のみならず、水素キャリアであるメチルシクロヘキサンの直接生成にも有用であることを見出した。具体的には、メンブレン一体型光カソードを構築、それを電解液からなる水相とトルエンからなる油相の界面に設置して疑似太陽光を照射する事により、水相中の水を水素源として油相中のトルエンを水素化、メチルシクロヘキサンを選択的に生成することに成功した。[5]

講演では上述のカルコパイライト半導体をベースとした光電極による太陽エネルギー変換に関する研究について、詳細に説明する。

[1] Electrochem. Commun., 2010, 12, 851–853. [2] J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 8300–8307.

[3] Energy Environ. Sci., 2018, 11, 3003-3009. [4] Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 4570–4577.

[5] ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 44396−44402.

© 2019年 応用物理学会