

日本—スイス 国際共同研究「再生可能エネルギー媒体としての水素研究」 平成 30 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	光電気化学および太陽電池駆動水分解による水素燃料製造
研究課題名（英文）	Hydrogen fuel generation via photoelectrochemical and photovoltaic driven water splitting
日本側研究代表者氏名	杉山 正和
所属・役職	国立大学法人東京大学 先端科学技術研究センター 教授
研究期間	平成 30 年 5 月 1 日～令和 4 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
杉山 正和	東京大学・先端科学技術 研究センター・教授	Cu ₂ O 光カソードの高効率化、保護層開発 太陽光水電解システム開発
佐藤 正寛	東京大学・先端科学技術 研究センター・助教	Cu ₂ O 光カソードの高効率化、保護層開発 太陽光水電解システム開発
今関 裕貴	東京大学・大学院工学系 研究科・博士課程学生	Cu ₂ O 光カソードの高効率化、保護層開発 太陽光水電解システム開発
丸山 裕晃	東京大学・大学院工学系 研究科・修士課程学生	Cu ₂ O 光カソードの高効率化、保護層開発 太陽光水電解システム開発

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

Cu₂O 光電極のパッシベーション層や光誘起 OCP 法（OCP: 開放状態での電極の電位）による光電極バンドアラインメントの解析等、サンプルのシャトルや相互評価が必要なワークパッケージに関してアクションアイテムおよびスケジュールをスイス側と詳細に調整して、効果的な共同研究のベースを構築する。特に、Cu₂O 光電極表面への GaN 修飾に関しては、結晶成長条件の制約がシビアなので、実効的な修飾法を検討する。光誘起 OCP 法に関しては、日本側でこれまで構築してきた n 型 GaN 光電極に関する評価法を、スイス側で作製した Cu₂O 光電極に適用するための検討を進める。また、太陽電池駆動水電解に用いる III-V 族化合物半導体多接合太陽電池に関して、層構造の検討に着手する。

3. 日本側研究チームの実施概要

本プロジェクトで作製する半導体光電極の新たな評価手法として、光電極への入射光強度を 8 桁程度変化させた条件下で、半導体中のキャリアの擬フェルミエネルギー（光照射により誘起される光起電力、すなわち水電解を推進する駆動力に対応する）と光強度の関係を測定する光誘起 OCP 法の適用可能性を精緻に検討した。日本側グループで光アノードとして実績のある n 型 GaN 単結晶を対象に解析を進めた結果、強い照射光のもとでは、光励起キャリアが半導体中の空乏層を狭窄してバンド曲がり減少させる太陽電池と同様の光起電力生成のメカニズムが支配的であるが、弱い照射光のもとでは、電解液中あるいは半導体表面に吸着したイオン種から成る酸化還元系の電極電位が半導体電極の擬フェルミエネルギーをピンングすることが明らかになった。また、プラズマ照射により意図的に結晶欠陥を導入した GaN 電極では、結晶欠陥に由来すると思われるバンド間準位にフェルミエネルギーがピンングされており、相当な光強度下でも光起電力がほとんど生成しないことがわかった。太陽光のもとで十分な光起電力を生成する半導体光触媒を作成するためには、半導体材料が良好な結晶であり欠陥が少ないことはもちろん、半導体/電解液界面において結晶欠陥やイオン種による光励起キャリアの捕獲・再結合をいかに防ぐかが重要であり、適切な表面修飾層あるいは表面保護層を光誘起 OCP 法により評価しつつ開発を進める必要性を強く示唆する結果が得られた。今後のスイス側との光電極共同開発に重要な解析手法を構築できたといえる。また、半導体光触媒と電解液の界面におけるバンドアラインメントと、その半導体表面の幾何構造への依存性を第一原理計算により解明するための計算手法として、ESM-RISM 法（ESM-RISM: 有効遮蔽媒質（ESM）法と溶液論（RISM）を連成させる方法）の有効性を実証することに成功した。これを利用して、GaN 単結晶電極の表面準位や電気二重層の電位差に対する表面吸着酸素等の影響を定量的に解析した。

一方、太陽電池と水電解装置を接続したシステムにより高効率な太陽光水素製造を行うための、III-V 族化合物半導体による 2 接合セル（InGaP/GaAs セル）の開発を進めた。高効率な 2 接合セルに不可欠な低抵抗トンネル接合を形成するために、GaAs ベースの結晶層に高濃度で n 型・p 型ドーピングを行う手法を確立した。この技術を用いて InGaP/GaAs セルの 2 接合太陽電池としての動作検証に成功した。しかし、得られた光電変換効率約 20%は既往の研究成果と比べて低く、その原因は InGaP の結晶性にあることが示唆された。エレクトロルミネッセンスによる発光効率の評価から、InGaP 結晶において損失の原因となる非発光再結合の割合が大きいことが示されたため、結晶成長温度やドーピングプロファイルの最適化を進めて効率改善を図っている。