

戦略的国際共同研究プログラム(SICORP)

日本－スイス共同研究

終了報告書 概要

1. 研究課題名：「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」
2. 研究期間：平成 30 年 5 月～令和 4 年 3 月
3. 主な参加研究者名：
日本側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	杉山 正和	教授	東京大学先端科学技術研究センター	ワークパッケージ1, 2, 4, 5
主たる共同研究者	嶺岸 耕	特任准教授	東京大学先端科学技術研究センター	ワークパッケージ1, 2, 4, 5
主たる共同研究者	佐藤 正寛	助教	東京大学先端科学技術研究センター	ワークパッケージ1, 2, 4, 5
研究参加者	今関 裕貴	大学院生	東京大学大学院工学系研究科	ワークパッケージ1, 2, 4, 5
研究参加者	丸山 裕晃	大学院生	東京大学大学院工学系研究科	ワークパッケージ1, 2, 4, 5
研究参加者	ナガムパラワパワート スパワン	大学院生	東京大学大学院工学系研究科	ワークパッケージ1, 2, 4, 5
研究参加者	沈 昊哉	大学院生	東京大学大学院工学系研究科	ワークパッケージ1, 2, 4, 5
研究期間中の全参加研究者数			7名	

相手側チーム

	氏名	役職	所属	研究分担
研究代表者	Shaik Zakeeruddin	Senior Scientist	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Supervise
主たる共同研究者	Michael Graetzel	Professor	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Supervise
主たる共同研究者	Dan Ren	Postdoc	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Co-supervise
研究参加者	Thomas Baumeler	PhD candidate	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Fabricate efficient PSC
研究参加者	Meng Xia	PhD candidate	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Novel protection layer for Cu ₂ O
研究期間中の全参加研究者数			5名	

4. 国際共同研究の概要

太陽光を駆動力とする水分解水素製造を低コスト化、大量普及させることを目指し、元素制約を受けない材料で構成される半導体光カソードの実現と、太陽光から水素の燃焼熱へのエネルギー変換効率 (STH 効率) を最大化する太陽電池駆動の水電解水素製造を目指した。前者については、結晶欠陥の少ない Cu_2O 薄膜の作製に成功し、さらに SnO_2 表面保護層を形成して、高効率高耐久性の光カソードを実現した。一方、これらを含む半導体光電極の高効率化への指導原理を、光誘起の電極電位シフトを詳細に観察することにより、欠陥準位のフェルミレベルピニング等の観点から検討した。後者に関しては、太陽電池駆動の水電解では、ペロブスカイト/シリコン 2 接合太陽電池を用いて 18.7%、III-V 族化合物半導体多接合太陽電池を用いて 25%を超える STH 効率を達成した。スイス側が得意とする電気化学堆積法や気相原子層堆積法などの製膜技術および光駆動水電解に関する電気化学的解析技術、日本側が得意とする半導体光電極および電解液との界面における欠陥準位などの解析技術を組み合わせ、光電極の高効率化実現だけでなく、その背後にある指導原理が明確化された。また、太陽電池駆動の水電解については、スイス側が得意とするペロブスカイト・ハイブリット多接合、日本側が得意とする III-V 族化合物半導体多接合を比較検討することで、今後の社会実装を見据えた開発の方向性を議論することができた。

5. 国際共同研究の成果

5-1 国際共同研究の学術成果および実施内容

電気化学堆積法により作製した低欠陥 Cu_2O 光電極に ALD による SnO_2 表面保護層を形成して高効率の光カソードを実現し、ペロブスカイト太陽電池による昇圧を組み合わせた系で STH 効率 4.55% を達成した。同時に、光誘起の電極電位シフトを詳細に観察することで、光電極の高効率化指針を得た。太陽電池駆動の水電解では、ペロブスカイト/シリコン 2 接合太陽電池や III-V 族化合物半導体多接合太陽電池で駆動される水電解により、世界最高水準の STH 効率を得た。

5-2 国際共同研究による相乗効果

電気化学とペロブスカイト太陽電池で圧倒的な強みを持つスイス側と、半導体物理化学に長けて III-V 族化合物半導体多接合太陽電池に豊富な経験を有する日本側の間に相補的な議論が手介され、協力関係を構築することができた。

5-3 国際共同研究成果の波及効果と今後の展望

光電極に関しては、さらに高起電力化を達成して太陽電池のアシストが不要でシンプルな構成へと発展させる。太陽電池駆動水電解については、とくに III-V 族化合物半導体太陽電池の低コスト化が必要である。これらの課題を克服して、カーボンニュートラルの実現に資する大量のグリーン水素製造技術として本格的な社会実装を目指したい。

Strategic International Collaborative Research Program (SICORP)
 Japan – Switzerland Joint Research Program
 Executive Summary of Final Report

1. Project title : Hydrogen fuel generation via photoelectrochemical and photovoltaic driven water splitting
2. Research period : May 2018 ~ March 2022
3. Main participants :
 Japan-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Masakazu Sugiyama	Professor	The University of Tokyo	WP 1, 2, 4, 5
Co-PI	Tsutomu Minegishi	Project Associate professor	The University of Tokyo	WP 1, 2, 4, 5
Co-PI	Masahiro Sato	Assistant Professor	The University of Tokyo	WP 1, 2, 4, 5
Collaborator	Yuki Imazeki	Graduate Student	The University of Tokyo	WP 1, 2, 4, 5
Collaborator	Hiroaki Maruyama	Graduate Student	The University of Tokyo	WP 1, 2, 4, 5
Collaborator	Supawan NGAMPRAWAT	Graduate Student	The University of Tokyo	WP 1, 2, 4, 5
Collaborator	Soraya Shizumi	Graduate Student	The University of Tokyo	WP 1, 2, 4, 5
Total number of participants throughout the research period:				7

Partner-side

	Name	Title	Affiliation	Role in the research project
PI	Shaik Zakeeruddin	Senior Scientist	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Supervise
Co-PI	Michael Graetzel	Professor	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Supervise
Co-PI	Dan Ren	Postdoc	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Co-supervise
Collaborator	Thomas Baumeler	PhD candidate	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Fabricate efficient PSC
Collaborator	Meng Xia	PhD candidate	École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)	Novel protection layer for Cu ₂ O

Total number of participants throughout the research period: 5

4. Summary of the international joint research

We aimed to realize a semiconductor photocathode composed of materials without elemental constraints and a solar cell-driven water electrolysis hydrogen production that maximizes the energy conversion efficiency from sunlight to the heat of combustion of hydrogen (STH efficiency). For the former, we succeeded in fabricating Cu_2O film with few crystalline defects, and further formed a SnO_2 surface protective layer to realize a highly efficient and durable photocathode. At the same time, the guiding principle for improving the efficiency of semiconductor photoelectrodes including these materials was investigated from the viewpoint of Fermi-level pinning of defect levels by detailed observation of the photo-induced electrode potential shift. As for the latter, STH efficiencies of 18.7% and over 25% were achieved in solar cell-driven water electrolysis using perovskite/silicon 2-junction solar cells and III-V compound semiconductor multi-junction solar cells, respectively. Combining the Swiss side's expertise in film formation technologies such as electrochemical deposition and vapor-phase atomic layer deposition and electrochemical analysis technologies related to photo-driven water electrolysis, and the Japanese side's expertise in analyzing defect levels at the interface between the semiconductor photoelectrode and the electrolyte, not only the realization of high efficiency in the photoelectrode but also the guiding principle behind the high efficiency photoelectrode was clarified. In addition, the direction of development for future social implementation of water electrolysis driven by solar cells was discussed by comparing perovskite hybrid multi-junction, in which the Swiss side excels, and III-V compound semiconductor multi-junction, in which the Japanese side excels.

5. Outcomes of the international joint research

5-1 Scientific outputs and implemented activities of the joint research

A highly efficient photocathode was realized by forming a SnO_2 surface protection layer by ALD on a low defect Cu_2O photoelectrode fabricated by electrochemical deposition, and a STH efficiency of 4.55% was achieved in a system combining a voltage boost with a perovskite solar cell. At the same time, detailed observation of the photo-induced electrode potential shift provided a guideline for improving the efficiency of photoelectrodes. The world's highest STH efficiency was achieved by water electrolysis driven by solar cell-driven double-junction perovskite/silicon solar cells and III-V compound semiconductor multi-junction solar cells.

5-2 Synergistic effects of the joint research

Complementary discussions and collaboration between the Swiss side, which has overwhelming strengths in electrochemistry and perovskite solar cells, and the Japanese side, which is skilled in semiconductor physical chemistry and has extensive experience in III-V compound semiconductor multi-junction solar cells, were successfully established.

5-3 Scientific, industrial or societal impacts/effects of the outputs

For the photoelectrode, we will further develop a simple configuration that does not require solar cell assistance by achieving higher electromotive force. For solar cell-driven water electrolysis, it is necessary to reduce the cost of III-V compound semiconductor solar cells in particular. By overcoming these issues, we hope to achieve full-scale implementation in society as a mass production technology for green hydrogen that contributes to the realization of carbon neutrality.

国際共同研究における主要な研究成果リスト

1. 論文発表等

*原著論文 (相手側研究チームとの共著論文) 発表件数 : 計 0 件

・査読有り : 発表件数 : 計 0 件

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*原著論文 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの論文) : 発表件数 : 計 5 件

・査読有り : 発表件数 : 計 5 件

M. Sato, Y. Imazeki, K. Fujii, Y. Nakano, and M. Sugiyama: First-principles modeling of GaN(0001)/water interface: Effect of surface charging, *J. Chem. Phys.*, 150, 154703 (7pp), (2019) DOI: 10.1063/1.5086321

M. Sato, Y. Imazeki, T. Takeda, M. Kobayashi, S. Yamamoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, Y. Nakano, M. Sugiyama: Atomistic-Level Description of GaN/Water Interface by a Combined Spectroscopic and First-Principles Computational Approach, *J. Phys. Chem. C*, 124, 12466-12475 (2020) DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02192

Y. Imazeki, M. Sato, T. Takeda, M. Kobayashi, S. Yamamoto, I. Matsuda, J. Yoshinobu, M. Sugiyama, Y. Nakano: Band Bending of n-GaN under Ambient H₂O Vapor Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 125, 9011-9019 (2021) DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11174

T. Minegishi, Shizumi, O. Ciftci, T. Endo, Y. Imazeki, Y. Pihosh, M. Sugiyama: In-Situ Photoluminescence Analysis of GaN Photoanode During Water Oxidation, *J. Phys. Chem. C*, 125, 10493-10499 (2021) DOI 10.1021/acs.jpcc.1c02005

T. Minegishi, S. Yamaguchi, M. Sugiyama : Efficient hydrogen evolution from water over thin film photocathode composed of solid solutions between ZnSe and Cu(In, Ga)Se₂ with composition gradient, *Appl. Phys. Lett.*, 119, 123905 (2021) DOI 10.1063/5.0064658

・査読無し : 発表件数 : 計 0 件

*その他の著作物 (相手側研究チームとの共著総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件

*その他の著作物 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの総説、書籍など) : 発表件数 : 計 0 件

2. 学会発表

*口頭発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 0 件 (うち招待講演 : 0 件)

*口頭発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 21 件 (うち招待講演 : 6 件)

*ポスター発表 (相手側研究チームとの連名発表)

発表件数 : 計 0 件

*ポスター発表 (相手側研究チームを含まない日本側研究チームの発表)

発表件数 : 計 1 件

3. 主催したワークショップ・セミナー・シンポジウム等の開催

なし

4. 研究交流の実績 (主要な実績)

・両国のチームメンバーを交えて web ミーティングを四半期に 1 度程度の頻度で開催した。

5. 特許出願

研究期間累積出願件数 : 0 件

6. 受賞・新聞報道等

なし

7. その他

なし