

行政院原子能委員會核能研究所
委託研究計畫研究報告

開發適用於裂解水產氫之 III-V 薄膜型太陽能電池
III-V Thin film solar cell for water splitting

計畫編號：107A005

受委託機關(構)：國立交通大學

計畫主持人：洪瑞華

聯絡電話：035712121 ext 54138

E-mail address：rhh@nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：黃厚穎

報告日期： 107 年 12 月 2 日

目 錄

目 錄.....	2
中文摘要.....	3
英文摘要.....	4
壹、計畫緣起與目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	7
參、結果與討論.....	16
參、主要發現與結論.....	25
肆、參考文獻.....	26

中文摘要

一直以來 III-V 太陽能電池展示相當高的太陽能轉換氫氣(STH)的效率,可是成本及穩定性大大妨礙了它們實際上在太陽能裂解水的應用。本研究提出一個 III-V 太陽能電池光電極獨特的方法,從表面保護及電催化電極來改善光吸收,並利用晶片規模磊晶層分開(wafer-scale epitaxial lift-off)及轉移方法來減少不必要的吸光,不僅減少一半製造成本,且增加穩定性而沒有犧牲效率。具體上,反向 InGaP/GaAs 吸光層從 GaAs 基板被分開,然後它被轉移到耐用的催化電極上形成一個光電化學電池(PEC cell)。這樣做出來的光陽極顯示的 STH 效率有 14.4%,並有超過 150 小時的長時間穩定性。光陽極效率及長時間穩定性的增加主要是因為以下光性、電性、表面保護及電催化特性的改善。

Abstract

Even after the demonstration of extraordinary solar-to-hydrogen (STH) conversion efficiencies based on III-V semiconductors, the high cost and stability greatly impede their practical implementation in solar-driven water splitting applications. Here, we present a unique strategy for III-V based photoelectrodes that functionally and spatially decouples the light harvesting from the surface protection and electrocatalyst sides by employing a wafer-scale epitaxial lift-off and transfer method that eliminates the parasitic light absorption, reduces the cost by half, and enhances the stability, without any compromise in the efficiency. Precisely, inversely grown InGaP/GaAs light absorbing layers are lifted-off from the lattice matched GaAs substrate and transferred onto the robust catalyst carrier film to form a monolithically integrated photoelectrochemical (PEC) cell. The resultant photoanode exhibited an STH efficiency of 14.4% with long-term stability over 150 hours, with no signs of degradation. With the liberty to access both sides of the device, a first fully-integrated III-V based truly wireless ‘artificial leaf,’ with the record STH efficiency of 6.0% is achieved. The enhanced PEC efficiency and long-term stability of photoanode are mainly attributed to the light harvesting-catalysis decoupled scheme which concurrently improved the optical, electrical, surface protection and electrocatalytic properties.

壹、計畫緣起與目的

太陽能在大自然中是間歇性能量,高效率太陽能電池的生產製造成本限制了電網依靠 III-V 太陽能電池的程度。因此,太陽能裂解水提供另一生產能源之可行替代方案-太陽能轉換到可儲存燃料如:氫氣,這樣可實現生產太陽能燃料的潛力。在各樣用來做電化學電池的太陽能生產燃料應用系統材料中, III-V 太陽能電池基於它們適當的開路電壓可 >1.23 V、電子及傳導特性,特別是 InGaP/GaAs 雙界面光電極無加偏壓太陽能裂解水即可展示 10 到 19%的太陽能產氫 (Solar-to Hydrogen; STH)效率,特別引起研究學者關注。雖然它們有極佳的光物理特性及高效率記錄,可是高製作成本及不良穩定性妨礙它們實際在太陽能產氫的應用。

特別是 III-V 太陽能電池在相關電化學環境中自然地腐蝕,導致元件快速退化與失效。最近,有人用 InGaP/InGaAs 雙界面太陽能電池來達到 16%的 STH 效率,但是它只有 1 小時的穩定性;這代表了表面保護研發的迫切性及重要性。十幾年來,相關研究投入在使用過渡金屬、氧化或矽合金金等作為 III-V 太陽能電池或其他光電極的表面保護材料應用,這樣在穩定性及壽命可達一定程度的改善,可是大多數元件在幾分鐘內失效,只有少數能達到幾個小時。

就目前的情況來看,差不多所有 PEC 系統如:Si 與 III-V 太陽能電池都是傳統的單面元件結構,即光吸收層、保護層及電催化物集合在一面而另一面可以是載子收集器。然而這種元件需要嚴格的特性,如能階串聯最佳化、薄而透明表面保護層及背面電催化劑。舉例來說,把表面保護層跟最上面的光吸收層結合要在表面保護、厚度、載子

選擇性導電度、光學透明度跟能階串聯之間作出選擇,這更加限制了表面保護特性最佳化的可行性。同樣地,大多數電催化劑是不透明,特別是地球上豐富的材料種類需要更高的能隙來減少裂解水產氫的電位,而且要料透明度需足夠高。因此單面 PEC 元件不僅無法達到低製作成本、性能及穩定性的要求能需最佳化。

以上問題可以用創新方法從光吸收及電催化介面等方面來強化整個 PEC 系統的光性、電性、表面保護及電催化劑。在這個系統中,光電極的最表面是專門設計成來達到光收集能力最大化,而底下的表面則用來進行所需要的電化學反應。最近, Vijselaar 等人探索在 Si 微結構上成分選擇性地加上電催化劑來局部解決光吸收及電催化劑的問題,但是這種設計不適用於高效率的 PV-PEC 元件。

另一個最主要限制大量使用 III-V 的 PEC 系統的是它們昂貴的製作成本,因為需要 GaAs 或 Ge 基板(成本的 76%)來達到晶格匹配的光吸收界面。用化學蝕刻磊晶層分開(Etching-Lift-Off; ELO)來從基板與已成長光吸收 III-V 磊晶層分離,然後把光吸收 III-V 層轉移到便宜的基板上將會是降低成本具吸引力的方法。大規模的 ELO 和轉移過程提供 GaAs 磊晶基板重複使用,而且配合磊晶結構保護層的特殊設計可使 III-V 的 PEC 系統比顯示效率來得更加重要。最後,無線「人工葉」可提供無接線及外部連接,這樣做可以簡化元件設計和成本。又由於氫氣和氧氣釋放在相反方向,這樣可以更容易把產出物分開。儘管如此,多種挑戰如:前背面導電與催化劑結合的最佳化及電洞從陽極到陰極的有效傳送等是需被解決的。所有的挑戰會帶來電阻性流失及降低整個 STH 效率。

本計畫我們展示一個 III-V PEC 的結構來解決成本和穩定性的問題結構而不會犧牲效率。首先,用 MOCVD 在晶片長出反向 InGaP/GaAs 雙接面結構。然後,用電鍍長出催化基板再用 ELO 將磊晶膜轉移至 Ni 基板上,因此,昂貴的單晶 GaAs 基板可以重用來實現 III-V PEC 元件的成本效益。解決光吸收和表面保護/催化活潑性的問題可同時改善串聯光電極的效率及穩定性,而且在鹼性電解液下 (0.5M 氫氧化鉀)達到 14.4%的 STH 效率。更重要地,我們用完整表面保護策略來達到在 III-V 組中最長超過 150 小時的穩定性。最後,我們做了兩邊的處理,並成功做出第一個有 6% STH 效率的 III-V 組無線「人工葉」。

貳、研究方法與過程

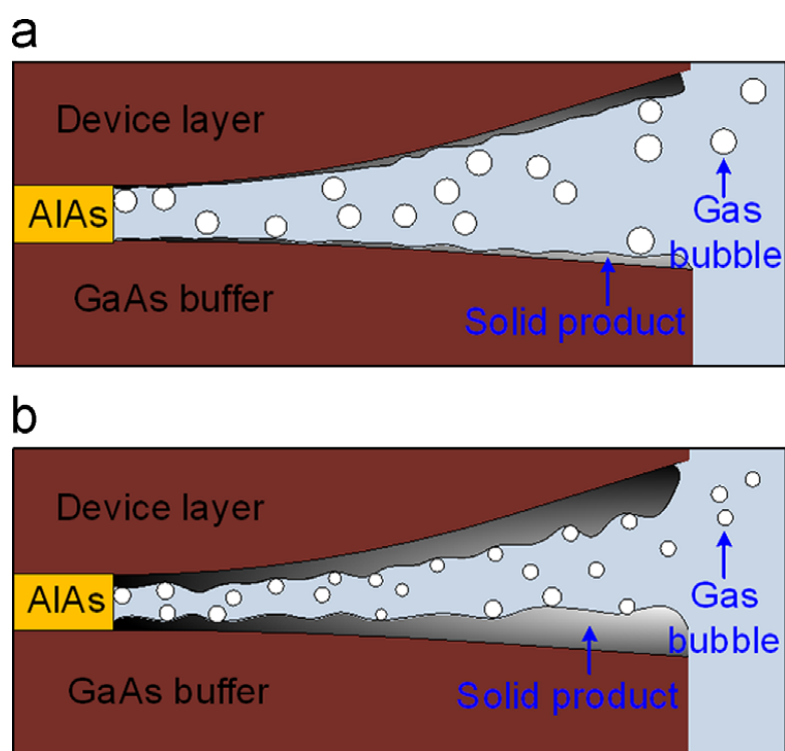
(一) 分離製程理論

因為製造薄膜 III-V 族太陽能電池中的半導體基板非常昂貴,為了減少 III-V 族的太陽能電池之製造成本,本計畫是透過磊晶膜分離技術 (ELO) 達到基板重複利用。ELO 技術主要是由一個薄的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 犧牲層浸泡於氫氟酸 (HF) 的溶液中進行選擇性濕蝕刻。以下為幾個減少分離時間並且改善橫向側蝕速率的優化方法:

(1) 加入溶劑,減少氣泡或是透過臘的收縮,都以增加蝕刻速率增強

ELO 的有效性,減少蝕刻時間是至關重要的。根據研究[26][27] 蝕刻期間形成無數小的氣泡會阻礙蝕刻槽和阻礙的 AlAs 和 HF 溶液之間的反應。當蝕刻縫隙完全由氣泡堵塞,氧含量降低,甚

至消失，會妨礙磊晶膜和基板之間的分離。因此在 ELO 製成產生的氣泡和加速去除基板是相關聯。如果氣泡化學蝕刻過程中移除，那麼無論是砷化鎵磊晶膜和基板重複使用都會保留其品質，如圖(1)所示。

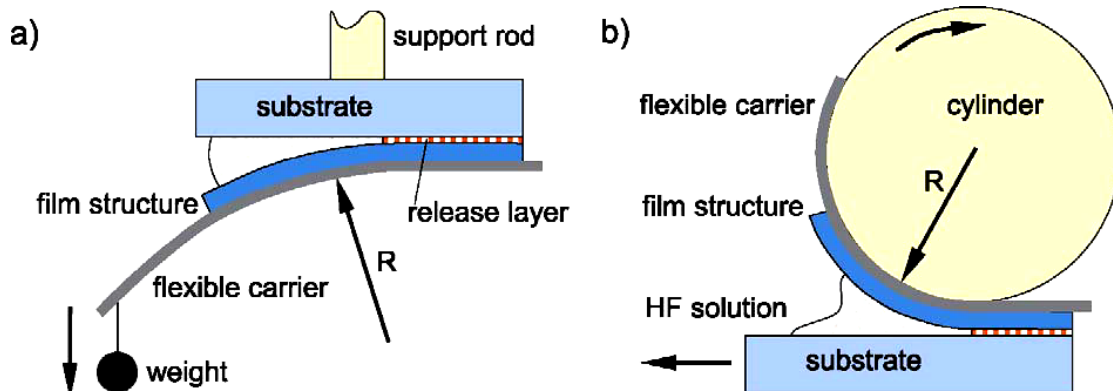


圖(1) 利用不同溶劑增加蝕刻通道之示意圖

(a)HF:ACE(b)HF:IPA[27]

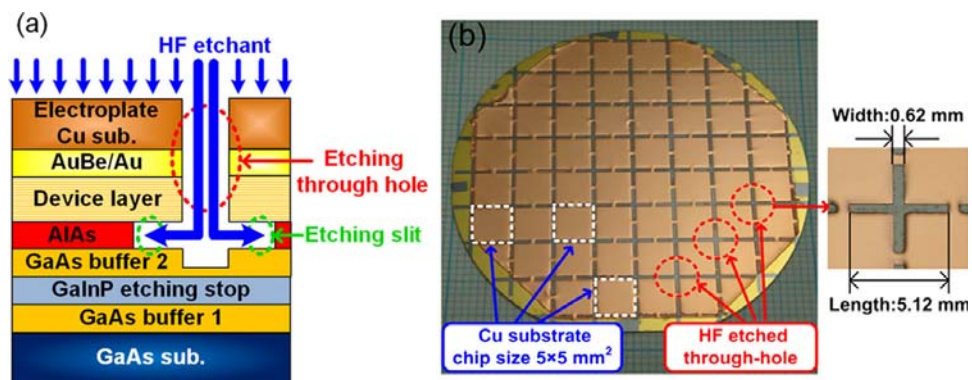
(2) 利用不同方法增加蝕刻通道，使溶液能夠滲入通道，例如加上重量、使用固定半徑的圓柱來打開通道或者透過可撓基板與蝕刻溶液的表面張力作用，將基板漂在水面上，達到打開通道的目

的，如圖(2) 所示。



圖(2) 利用不同施加外力方法增加蝕刻通道之示意圖

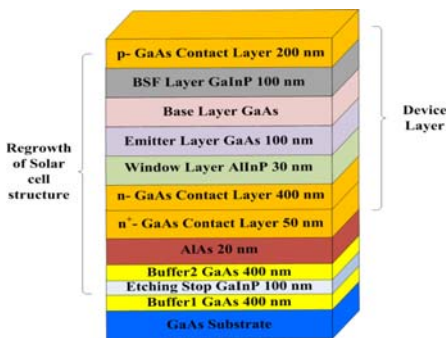
(3) 首先把蝕刻通道以及原件面積定義出來，借由這些蝕刻通道，就可以同時側向蝕刻，且分離時間不受晶片面積的影響，大幅縮短分離時間，如圖(3) 所示。



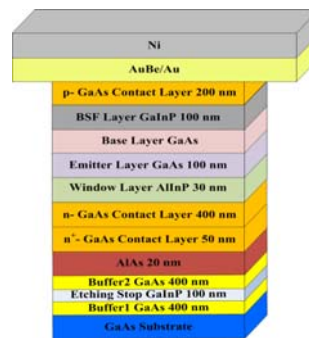
圖(3) 利用蝕刻通道側向蝕刻之示意圖

本計畫採用分離技術將太陽能電池磊晶結構轉移至導電較佳的鎳(Ni)基板上，製作出導電鎳基板結構，再側蝕濕蝕刻犧牲層(AIAs)分離基板與磊晶膜，完整的製程流程圖如圖(4)所示。太陽能電池試片黏貼至暫時玻璃基板，製作 p-contact 電極、電鍍鎳基板，接著移除臨時玻璃基板，再濕蝕刻移除犧牲層(AIAs)分離砷化鎵基板與磊晶膜，以上完成翻轉製程，再鍍上 n-contact 電極，使用感應式耦合電漿系統定義太陽能電池晶粒大小，接著蝕刻多餘之 n-contact，完成了前置製程，最後鍍上抗反射層，完成整個太陽能電池元件流程。

(a) Epitaxy by MOCVD

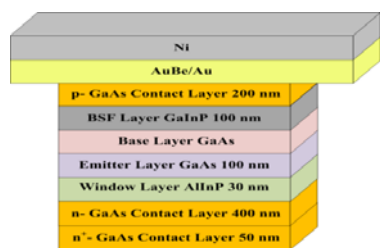


(b) Electrode & Temporary Sub.

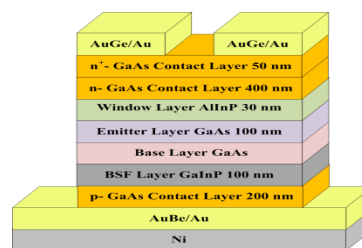


(c) Lift-off Temporary Substrate & AIAs

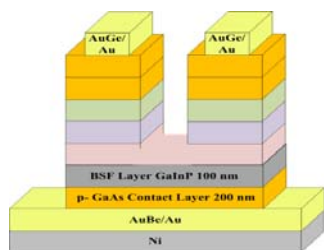
(d) Coating n-contact AuGe/Au



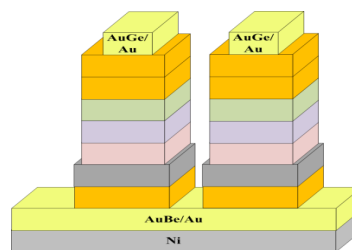
(e) Dry etching by ICP -MESA



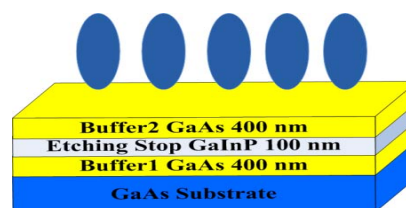
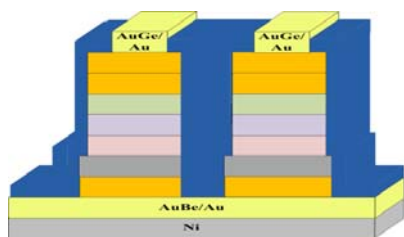
(f) Wet etching-isolation



(g) AR coating $\text{TiO}_2/\text{MgF}_2$



(h) Wet etching substrate for reuse



圖(4) 磊晶膜轉移至鎳基板之薄膜型太陽能電池製作流程圖
與基板再利用之流程圖

(二) 抗反射層之製作

為了獲得高效率的太陽能電池，在砷化鎵太陽能電池表面需設計一層抗反射層(ARC)，降低表面反射提高光利用率。首先利用黃光微影製程將電極覆蓋上光阻，避免抗反射層包覆電極無法進行電性量測。利用正光阻(AZ-4620)定義圖案，以旋轉塗佈為 500 rpm/10 sec、3000 rpm/30 sec 旋塗使光阻均勻，其厚度約為 6 μm ，軟烤 100°C 持續 90 秒使有機的溶劑揮發，接著使用接觸式的曝光機曝光 18 秒，

讓光罩上的圖案轉移至光阻上，之後用顯影液(SDW)顯影，顯影時間為 80 秒，確認圖案順利顯影出來。此實驗利用電子束蒸鍍法製作，使用材料是二氧化鈦(TiO_2)、二氟化鎂(MgF_2)，最低反射率波長中心為 550 nm，並根據 $d=(1/4)(\lambda/n)$ ，利用軟體模擬反射膜在 400~700 nm 波長範圍內之最低反射率之材料厚度。利用電子束蒸鍍抗反射膜，材料厚度為 $\text{TiO}_2/\text{MgF}_2$ 54/85nm，完成蒸鍍後再把晶片放置於丙酮中移除電極上方光阻即完成抗反膜製作。

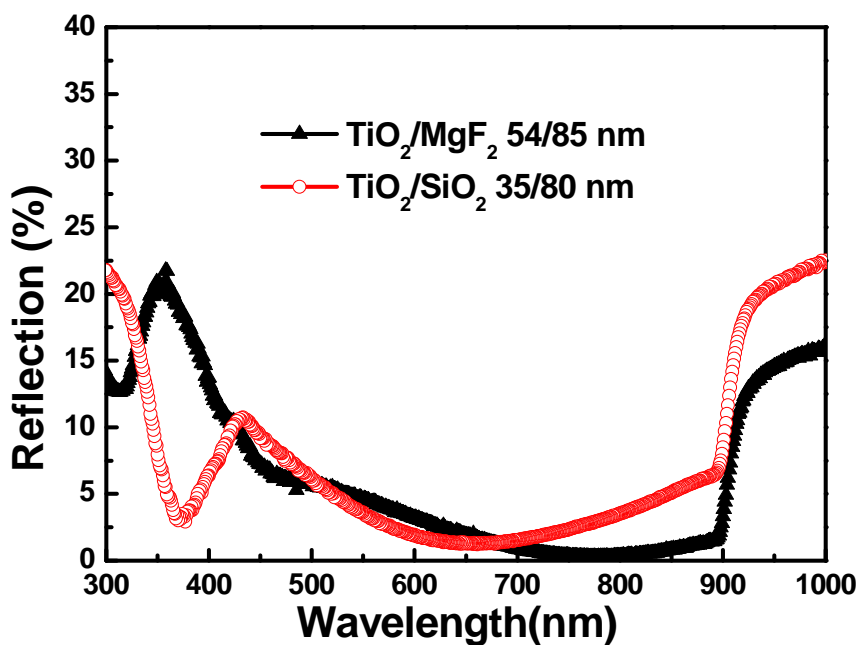
利用 Macleod 模擬軟體模擬雙層膜厚，並且利用電子束鍍膜厚機(E-gun)蒸鍍抗反射層，蒸鍍材料使用 TiO_2 、 MgF_2 和 SiO_2 ，透過電腦模擬取得最佳參數，並將抗反射層蒸鍍於 GaAs 基板，量測得到最佳參數應用在元件上。

為了提高陽光利用率，本論文採用抗反射層之中心波長 550 nm 進行模擬，並且透過元件內/外部量子效率比較，並經由 Macleod 模擬軟體輸入 $d=(1/4)(\lambda/n)$ 計算出最理想之膜厚，模擬參數包含 $\text{TiO}_2+\text{MgF}_2$ 、 $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ 雙層膜之厚度，取得參數後再利用電子束鍍膜機(E-gun)蒸鍍抗反射層。實際抗反射層反射率如圖(5)所示，在波長 500~800 nm 的範圍裡 $\text{TiO}_2+\text{MgF}_2$ 之雙層抗反射層具有最低之反射率，而 TiO_2 理想厚度為 54 nm 及 MgF_2 理想厚度則為 85 nm。圖(6) 為具有抗反射層 Sample A GaAs 太陽電池元件的 J-V 曲線圖，元件效率如表(1) 所示，可以發現鍍上抗反射層後的太陽電池元件的電流密度大幅提昇，由沒鍍抗反射層前的電流密度為 19.02 mA/cm^2 提升至具有抗反射層後的電流密度為 24.58 mA/cm^2 。

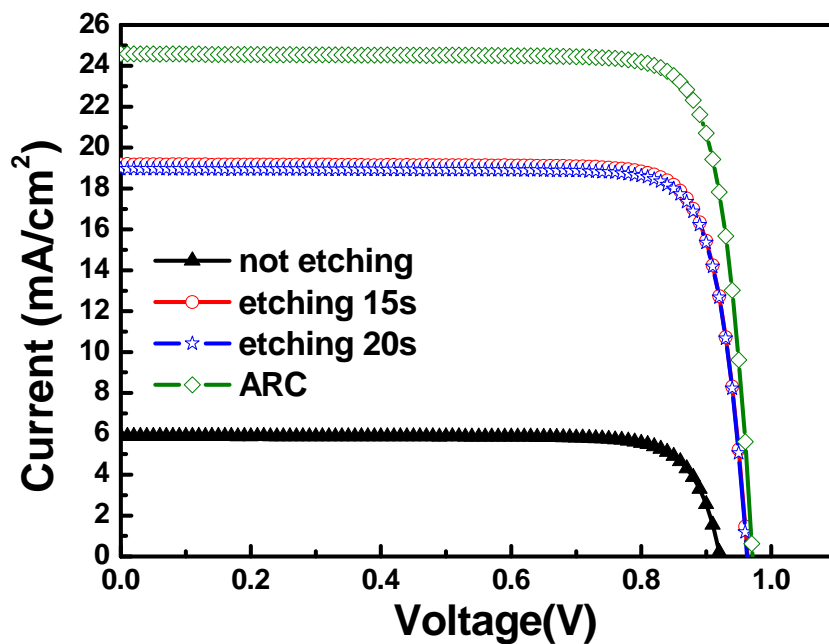
為了更進一步討論抗反射層對於波段所帶來的影響，並且量測

具有抗反射層之 GaAs 太陽電池之內/外部量子效應(Internal/External Quantum Efficiency, IQE/EQE)，由圖(7)可觀察到在波長 550 nm 時鍍上抗反射層前後外部量子效應由 63.36 % 上升至 78.05%。

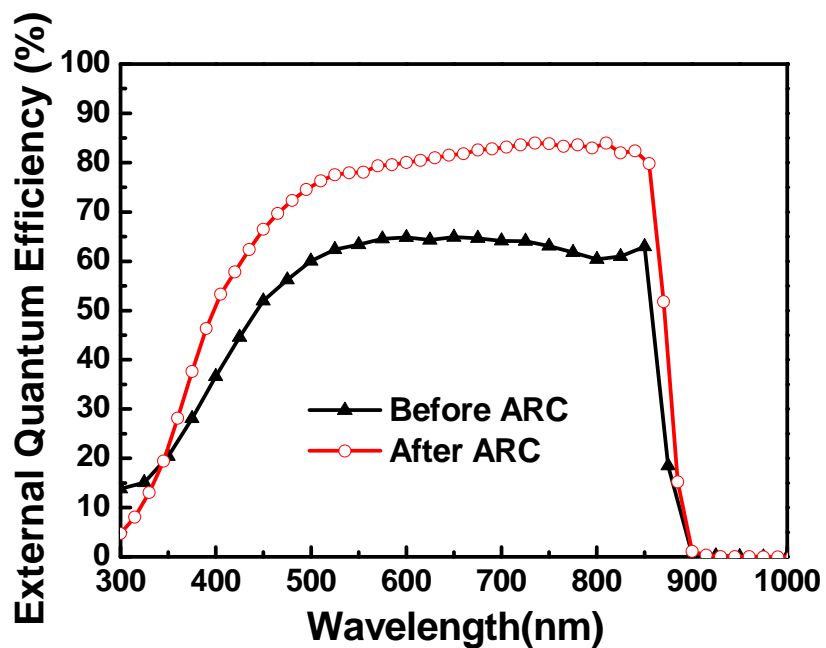
藉由 J-V 電性量測以及外部轉換效率量測得知，在波長 450~850 nm 的範圍間，抗反射層能夠提升外部量子效率，有效提高電流密度，進而提高轉換效率約 20 ~ 35%。從圖(8) 發現內部量子效率不會有大幅度提升，代表抗反射層不會對內部量子效率產生影響。



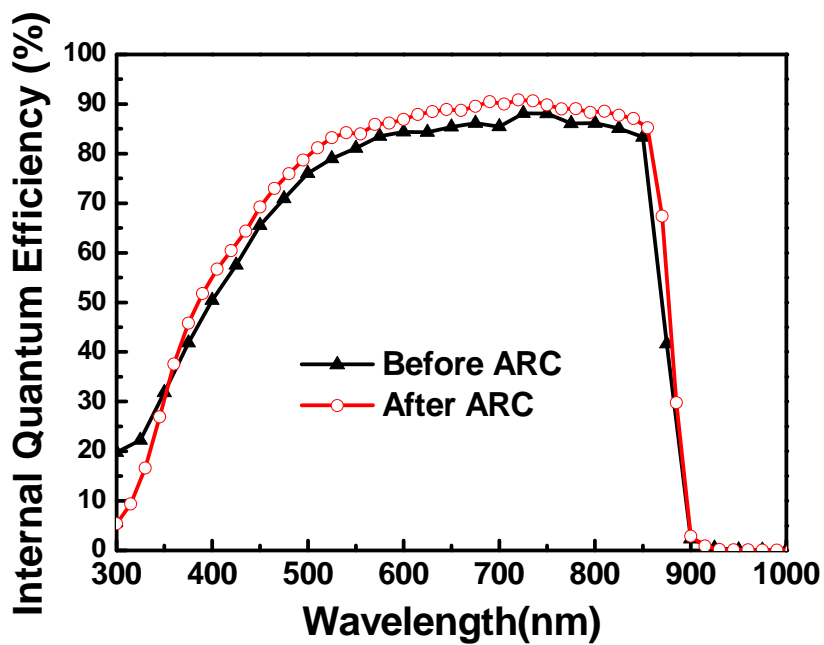
圖(5) 抗反射膜波長與反射率關係圖



圖(6) Sample A 鍍上抗反射層元件 J-V 曲線圖



圖(7) Sample A 鍍上抗反射層前後元件之外部量子效率圖



圖(8) Sample A 鍍上抗反射層前後元件之內部量子效率圖

表(1) Sample A 鍍上抗反射層元件效率

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
Before ARC	0.97	19.02	84.29	15.4
After ARC	0.97	24.58	83.85	20.0

參、結果與討論

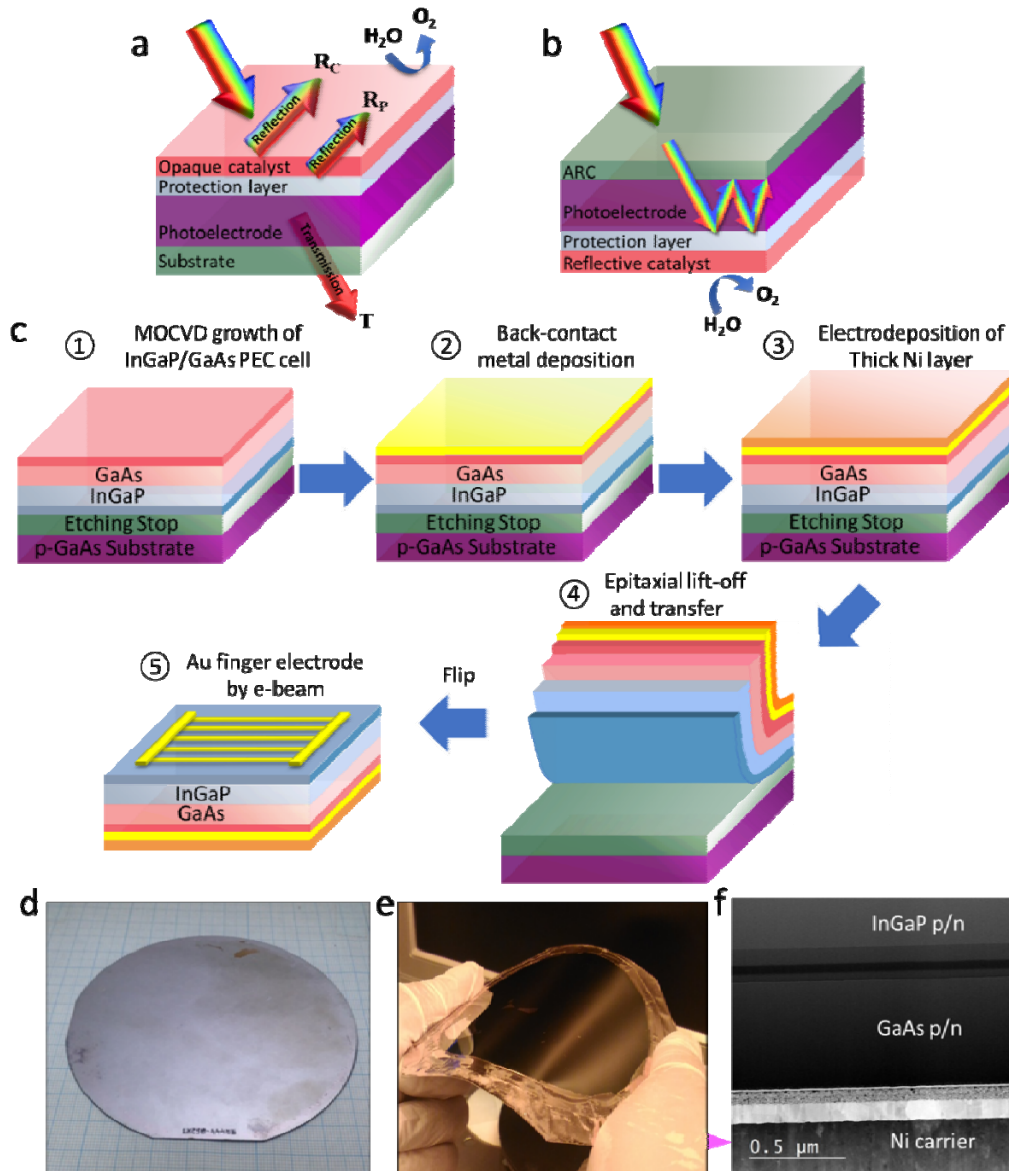
圖(9)為具分解水催化層之薄膜型太陽能電池之製作。(a)為傳統單面 PEC 元件的結構圖,圖中保護層和電催化劑都集合在光收集的一面,限制效率及穩定性。相反,本計畫所提新穎性功能分解的元件(如圖 9(b)所示),它的吸光的部分與表面保護及電催化劑的部分是分開的。這種反向結構(圖 9(b))相對正向結構(圖 9(a))有幾種好處:第一,傳統不透明保護/電催化層帶來不必要的光吸收(圖 9(a))中的催化反射 R_c 和保護層反射 R_p ,導致水分解中光電流的下降。第二,傳統串聯元件在 GaAs 基板流失部分光子(圖 9(a)中的 T),在基板形成電流限制界面。利用圖 9(b),光收集的一面可以達到最佳化而不用考慮陰影效應。另一方面,催化的一面可以在催化性能及穩定性達到最佳化。再者,背面催化層可以反射沒有被吸收的長波長光子,增加長波長光子的吸收。

這種分解方法可用來同時增加效率、穩定性及成本效益,此外之所以不直接使用磊晶元件是因為分層電池之間的光吸收及晶格不匹配。要達到這個目的,我們應用 ELO 和轉移方法來處理 PEC 元件的底部並重複使用 GaAs 基板來降低製造成本(超過 50%)。

反向結構用 MOCVD 長在晶格匹配的 GaAs 基板上,磊晶成長完後,晶片進行 ELO 和轉移過程。圖 9(c)就顯示整個過程。簡單來說,ELO 是用來把 20 μm 厚的 GaAs/InGaP p-n 界面從 GaAs 基板分離。而催化層是先鍍 AuBe/Au (90 nm)用作陽極歐姆接觸,然後用電鍍來形成 50 到 200 μm 厚的 Ni 層,再鍍 250 nm 厚的 Ti 作保護層。下一步, n^+ -GaAs 接觸層被去除,而後鍍 SiO_2 ($n = 1.42$)及 TiO_2 ($n = 2.32$)在窗口面(GaAs)來當作抗反射層。GaAs/InGaP 光陽極設計成方

格形狀,在用稀鹽酸去除歐姆接觸用之 GaAs 吸光層後,露出光陽極陣列。最後,用 ALD 在背面長 50 nm 厚的 NiO_x 用來當作穩定的產氧催化劑。

圖 9(d) 及 (e) 為磊晶膜 ELO 前與後的照片,這顯示 ELO 在大量生產的潛能。圖 9(f) 為成品的 SEM 剖面圖。這應該強調 ELO 有幾種好處包括:多樣表面保護材料的選擇(金屬、金屬氧化物和其他)、控制不透明電催化劑的成本、最大光子吸收和晶片回收來降低成本。

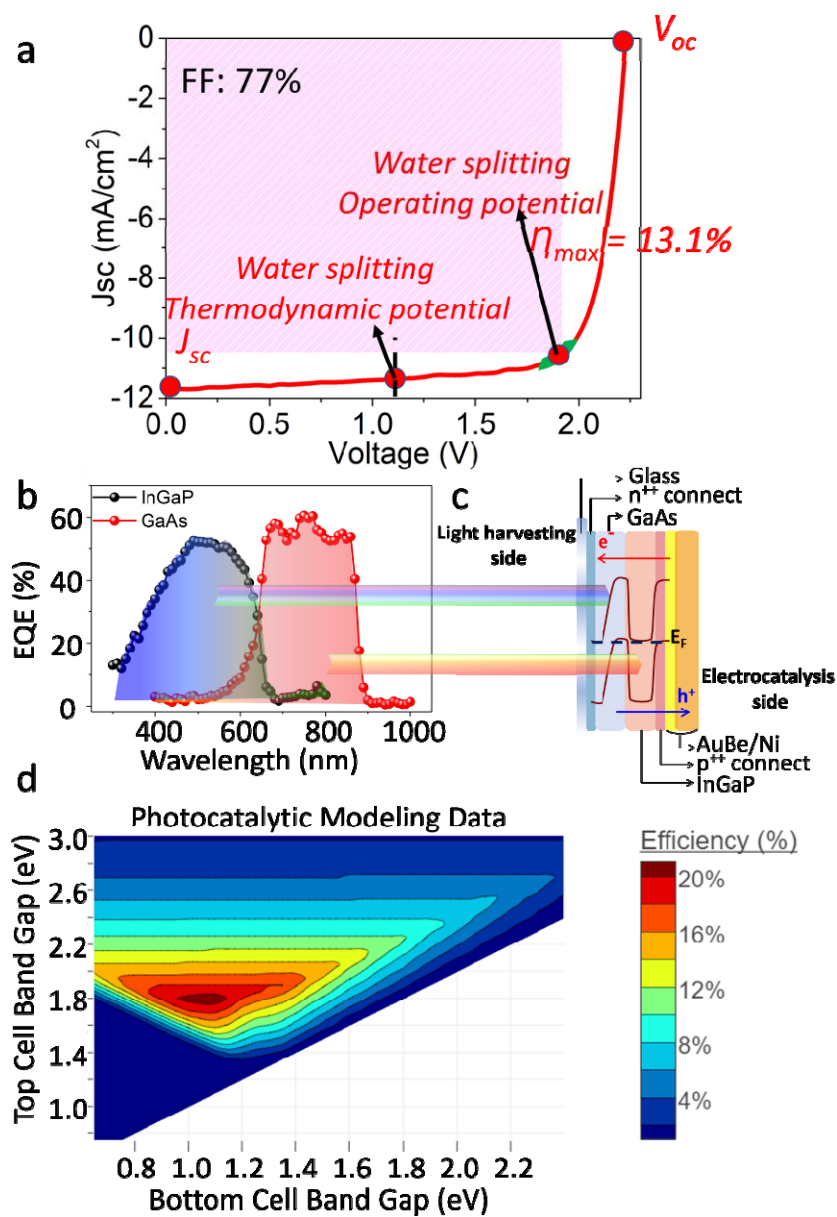


圖(9) (a)光吸收與電催化的分開傳統PEC元件:表面保護層及電催化劑都在光吸收層的上方,而最下面只用作電路連接,來自催化物的光反射(R_c)及表面保護層的光反射(R_p)明顯地阻擋光的吸收, (b) 創新元件:光吸收部分從表面保護及電催化劑分開, (c)製作流程圖包括 ELO 及轉移過程,把光陽極轉移到有彈性的基板(Ni), (d) ELO 前的基板表面, (e) ELO 後磊晶膜轉移至 Ni 基板與(f)SEM 下有 Ni 基板的磊晶膜截面圖

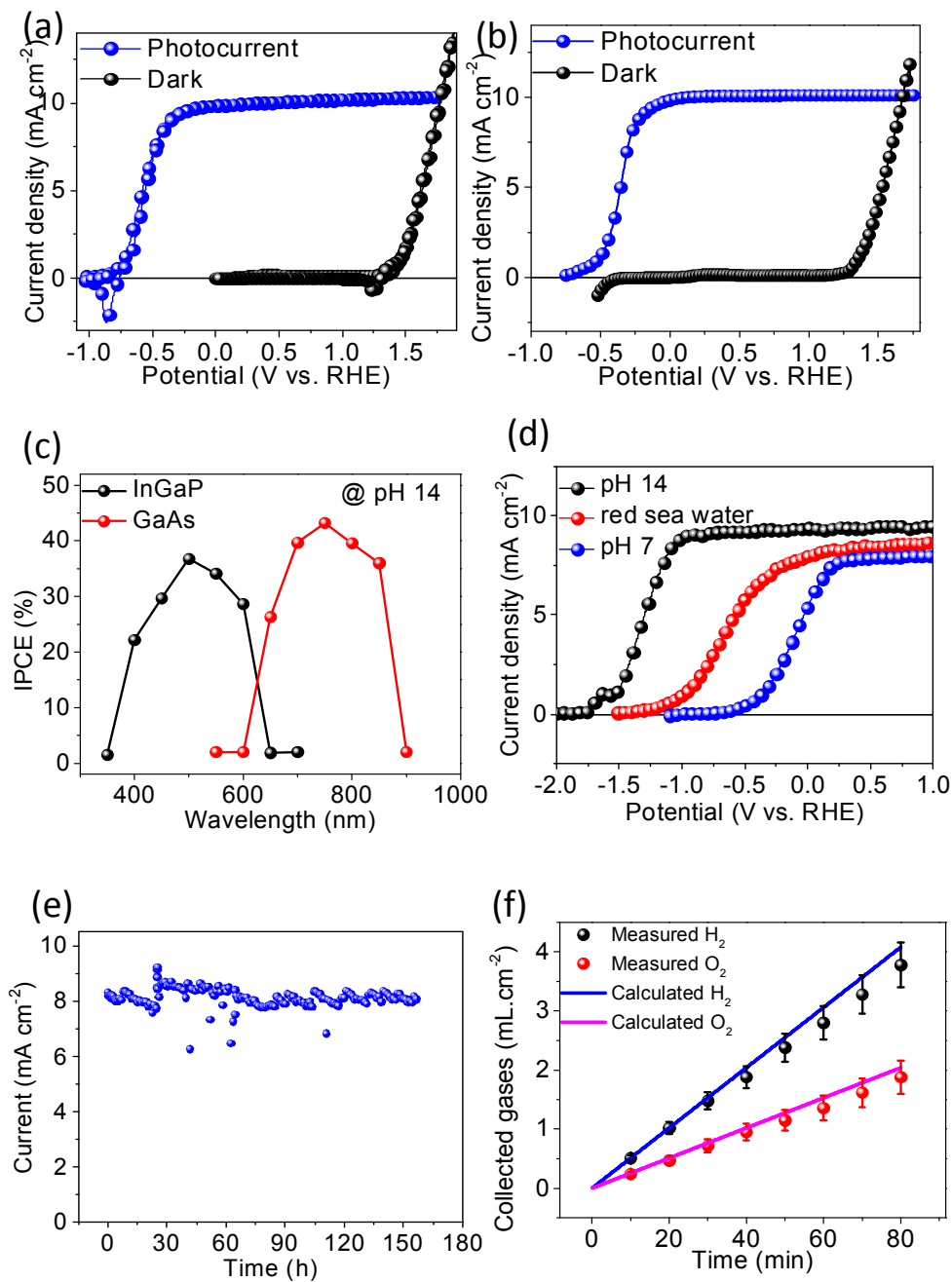
(一)、無加偏壓太陽能水分解

在測試 PEC 表現前,雙界面電池(上面是 InGaP, $E_g = 1.8 \text{ eV}$,下面是 GaAs, $E_g = 1.4 \text{ eV}$)在一個太陽模擬光下的 PV 特性結果顯示在圖 10(a)中。在這情況下,短路電流密度(J_{sc})、開路電壓(V_{oc})及填充因子(FF)分別是 11.76 mA cm^{-2} 、 2.25 V 及 0.77 。由此可知光電壓是幾個串聯電池加起來,因此產生的 V_{oc} 大於無加偏壓太陽能水分解所需要的電位(1.23 V)。圖 10(b)和 10(c)顯示 InGaP/GaAs 串聯光電極的量子效率(EQE)量測和能帶圖。一個太陽能效率模型(圖 10(d))是用來分析光電極理論上能達到的最大 PEC 效率。只要有適當的產氫跟產氧催化劑(Pt 有 100 mV 產氫過電位, NiO_x 有 300 mV 產氧過電位),最大理論 STH 效率就能達到 18% 。

圖 11(a) 為三極式循環伏安法(CV)來量測 InGaP/GaAs 串聯光陽極的 PEC 特性。三極式量測包括 Pt 作相對電極、SCE 作參考電極及 PEC 作工作電極,電解液為 0.5M KOH ($\text{pH}\sim 13.8$)與用一太陽(AM1.5G)作為光源。在量測時,光會通過薄石英窗口照到光收集面,而催化層會碰到電解液來進行產氧。產氧表現應該接近配合元件的 PV 表現,包括: J_{H_2} 、 $|V_{\text{OS}}-E^0|$ (V_{OS} 是在電流密度 1mA cm^{-2} 時的氧化電位, E^0 是平衡水氧化電位, J_{H_2} 是在 E^0 時的氧化飽和電流)及 FF 分別是 10.1 mA cm^{-2} , 2.0 V vs. RHE 及 0.77 ,並有 12.4% 的效率(圖 11(a))。此特性是因為光吸收與電催化分開。更重要的,光電極所產生的 2.0 V vs. RHE 的 $|V_{\text{OS}}-E^0|$ 足夠高與足以進行無加偏壓水分解(最佳範圍是加 Pt 和 NiO_x 的過電位還有其他電阻損失等於 $1.9\text{-}2.2\text{V}$)。 2.0 V vs. RHE 的 $|V_{\text{OS}}-E^0|$ 比 V_{oc} 少了 $\sim 0.25\text{V}$ 是因為氧化時電解液與介面的載子復合所造成流失。



圖(10) PEC 的 PV 特性及理論模型(a)在一太陽 AM1.5 照光下反向結構的 PV 特性, (b) EQE 量測, (c)光電極的能帶圖, (d)在適當過電位下的太陽能轉換燃料效率模型



圖(11) 無加偏壓太陽能水分解的特性

(a)在三電極及 0.5M KOH 下量測 CV:用光陽極來量光電流,用 Ni/p⁺Si 來量暗電流, (b)在二電極及 0.5M KOH 下量測 LSV,結果 STH 效率是 14.1%, (c)光電極在 AM1.5 照光下的光譜反應, (d)在 0.5M KOH, 1.0M Na₂SO₄ 及海水(pH: 8.2)下的 LSV, (e) 光陽極在 0.5M KOH 下穩定性超過 150 小時, (f)在二電極下量測氫氣及氧氣對應時間的產出量

用線性掃描伏安法(LSV)把光陽極跟 1.5cm^2 大的 Pt 串聯泡在 0.5M KOH 下進行二極式量測。 J_{H_2} 是 9.8 mA cm^{-2} , 同時馬上有氣體在兩個電極釋放(圖 10(b))。STH 效率計算如下:

$$\text{STH} (\%) = (J(\text{H}_2) \times 1.23\text{V}) / P_{\text{in}}$$

P_{in} 是照光強度(1000 Wm^{-2}), 假如 100% 法拉第效率, 在報告 III-V STH 效率中有最高的 14.1%, 並高於美國能源局所訂可商業化 10% 的 STH 效率。多接面電池是幾個分電池串聯的, 而每個分電池都有短路電流源。結果(圖 4(c))最大 IPCE 分別是上電池(InGaP)的 39% 及下電池(GaAs)的 43%。兩個數字應該比 EQE(圖 3(b))少是因為固體與液體之間的電損失及光損失。在全部串聯分電池短路下, 每個電池的電流是一樣。因此, 最少電流將會限制整個電池的電流。在 IPCE(圖 11(c)) 中, GaAs 分電池(6.2 mA cm^{-2}) 比 InGaP 分電池(5.8 mA cm^{-2}) 有更好的表現。通常, GaAs 分電池會造成電流限制。這顯示用反向結構把光學與催化分開是有效的。

為了評估光陽極在不同電解液的表現, 圖 11(d) 展示中性($1\text{M Na}_2\text{SO}_4$) 及海水(pH: 8.2) 的 PEC 水分解數據。電流密度在鹼性和中性分別是 10.1 mA/cm^2 and 7.2 mA/cm^2 , 即使在海水也達到 8.4 mA/cm^2 。這顯示這個 PEC 可以在廣大酸鹼值範圍內有出色的表現, 因此這提供實際太陽能水分解應用上有潛力的選擇。

光陽極在中性電解液(1.0M Na₂SO₄)及 0 V vs. RHE 下用三電極來持續照光量測,結果(圖 11(e))電流有超過 150 小時沒有裂化之現象。一般來說,III-V 光電極即使在中性液體下做水分解會嚴重地被腐蝕,因為它的穩定性很差。即便已經有多個展示高的 STH 效率,妨礙 III-V 組 PEC 系統實際應用的關鍵問題是它們不好的穩定性。穩定性問題只有少數成功解決的例子如:用 ALD 鍍 TiO₂。此外,鍍保護性金屬氧化物有嚴格的條件和代價,特別是金屬氧化物厚度的增加會導致不必要光吸收和差的導電性。在此研究中,同時改善表面保護及電催化劑是必要的而避免效率的下降。本研究設計的穩定性足以說明 III-V PEC 是最好的。

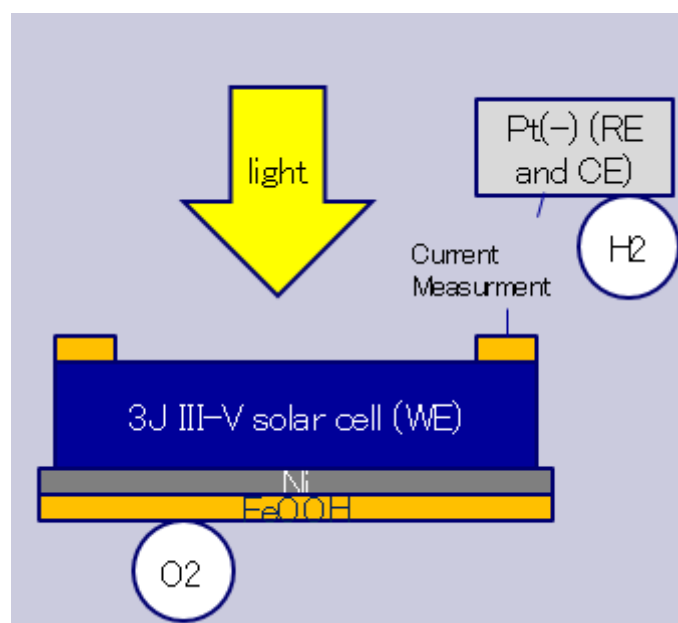
除了穩定性外,反應所產生的氣體也被收集到密封針筒中和用氣相色譜法(GC)儀器來量測。圖 11(f)顯示 H₂ 及 O₂ 的實際與理論產出量。80 分鐘後,平均 H₂ 及 O₂ 氣體體積分別為~0.8 μl/s 及~0.38 μl/s,這樣差不多跟理論上一樣,法拉第效率也展示超過 95%。氣體產生速率幾乎在這段時間中保持穩定,包括優秀的穩定性而沒有腐蝕。

(二)、氫氧化鐵(FeOOH)長在鎳基板上作產氧電催化制

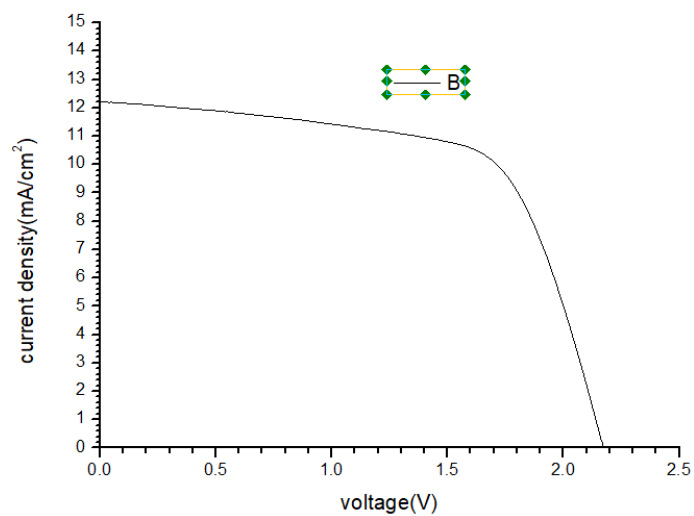
本研究另外嘗試用另一種分解水之材料進行產氫實驗,此為利用水滴法的方法長出氫氧化鐵,方法如下:

1. 滴 20uL 的氯化鐵液體到鎳基板上
2. 用加熱板的 90°C 把上面的酒精蒸發
3. 重複 1-2 直到有黃色出現(約 60 uL)
4. 把加熱板調高到所需溫度,然後退火 30 分鐘

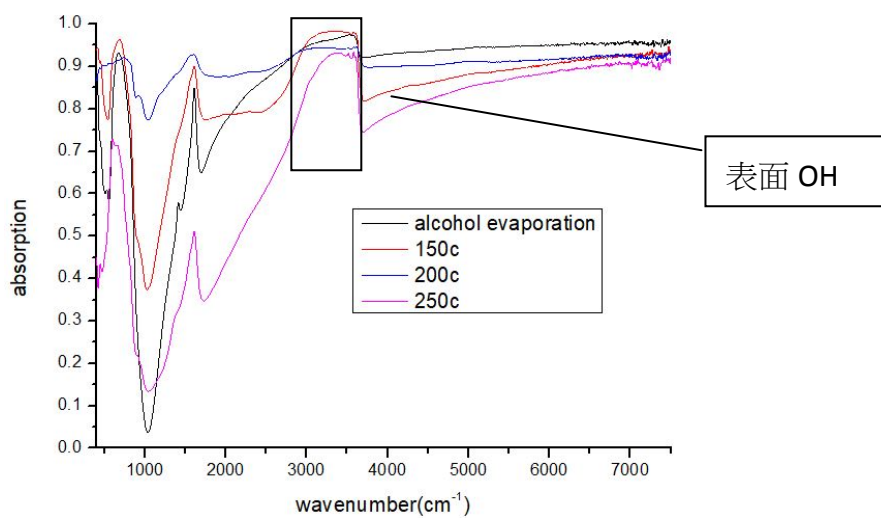
此一部分先採用 Bulk 基板之 III-V Solar cell, 並配合在 Ni 基板上成長 FeOOH 進行分解水實驗, 實驗架構如圖(12) 所示, 研究發現選用 17%效率之太陽能電池(如圖(13)所示), 產氧電催化制的活性跟表面 OH 有相關性, 在 150 °C 時, 它表面 OH 跟酒精蒸發的是差不多, 然後溫度的提升使表面 OH 減少如圖(15)所示。因此,150°C 是最佳退火溫度。分解水一開始效率約為 13%, 約十分鐘後達穩定, 效率約為 11.5%(如圖(15)所示), 此一部分若 solar cell 效率提升, 分解水效率應有機會更高。



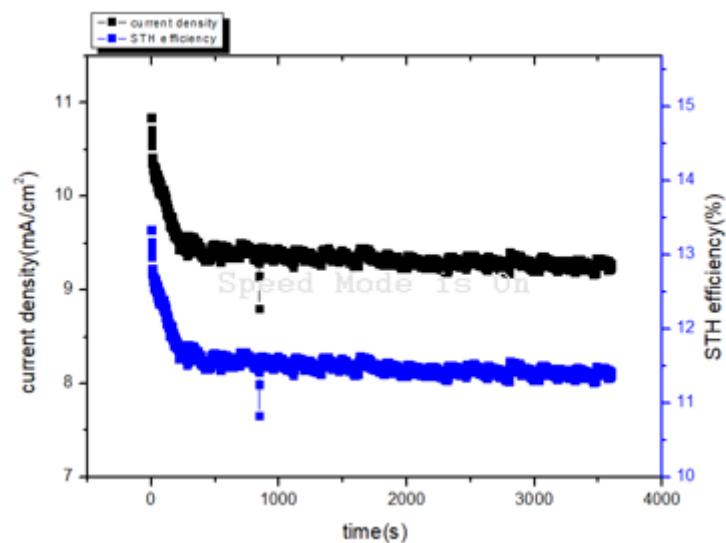
圖(12)水分解的量測示意圖



圖(13)太陽能電池在空氣中的 IV (17%)



圖(14) 不同溫度長出氫氧化鐵的 FTIR 吸收



圖(15) 150°C 長出氫氧化鐵的無加偏壓電流密度跟效率

(三)、製程具有彈性化及基板可彎曲性

本計劃另外一個好處是製程提供彈性化。因為 PEC 在金屬催化物上可選擇不同材料,未來可再加以優化金屬催化物,此外基板可彎曲性未來可與新穎性電子產品作結合。

肆、主要發現與結論

總括來說,本計畫展示分開光吸收及電催化劑的辦法來同時改善效率、穩定性及成本。要達到這目的,我們使用反向結構的 ELO 及轉移方法,並達到 14.1% 的 STH 效率及 150 小時的穩定性。本計畫成功完成一個獨立無線 III-V 分解水產氫氣之系統,且具有效率的、穩定的及有彈性的獨立無線且作為實際光電化學產氫應用。

參考文獻

- 1 Chu, S. & Majumdar, A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* **488**, 294-303 (2012).
- 2 Lewis, N. S. Research opportunities to advance solar energy utilization. *Science* **351**, 353 (2016).
- 3 Orioli, A. & Di Gangi, A. Load mismatch of grid-connected photovoltaic systems: Review of the effects and analysis in an urban context. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **21**, 13-28 (2013).
- 4 Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37 (1972).
- 5 Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 15729-15735 (2006).
- 6 Nocera, D. G. The artificial leaf. *Accounts Chem. Res.* **45**, 767-776 (2012).
- 7 Ager, J. W., Shaner, M. R., Walczak, K. A., Sharp, I. D. & Ardo, S. Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. *Energ. Environ. Sci.* **8**, 2811-2824 (2015).
- 8 May, M. M., Lewerenz, H. J., Lackner, D., Dimroth, F. & Hannappel, T. Efficient direct solar-to-hydrogen conversion by in situ interface transformation of a tandem structure. *Nat. Commun.* **6**, 8266 (2015).
- 9 Khaselev, O. & Turner, J. A. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting. *Science* **280**, 425-427 (1998).
- 10 Sun, K. *et al.* A stabilized, intrinsically safe, 10% efficient, solar-driven water-splitting cell incorporating earth-abundant electrocatalysts with

- steady-state pH gradients and product separation enabled by a bipolar membrane. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600379 (2016).
- 11 Verlage, E. *et al.* A monolithically integrated, intrinsically safe, 10% efficient, solar-driven water-splitting system based on active, stable earth-abundant electrocatalysts in conjunction with tandem III-V light absorbers protected by amorphous TiO₂ films. *Energ. Environ. Sci.* **8**, 3166-3172 (2015).
 - 12 Young, J. L. *et al.* Direct solar-to-hydrogen conversion via inverted metamorphic multi-junction semiconductor architectures. *Nat. Energy* **2**, 17028 (2017).
 - 13 Cheng, W. H. *et al.* Monolithic photoelectrochemical device for direct water splitting with 19% efficiency. *ACS Energy Lett*, **3**, 1795-1800 (2018).
 - 14 Ward, J. S. *et al.* Techno-economic analysis of three different substrate removal and reuse strategies for III-V solar cells. *Prog. Photovoltaics* **24**, 1284-1292 (2016).
 - 15 Hu, S. *et al.* Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science* **344**, 1005-1009 (2014).
 - 16 Bae, D., Seger, B., Vesborg, P. C. K., Hansen, O. & Chorkendorff, I. Strategies for stable water splitting via protected photoelectrodes. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 1933-1954 (2017).
 - 17 Gu, J. *et al.* A graded catalytic-protective layer for an efficient and stable water-splitting photocathode. *Nat Energy* **2**, 16192 (2017).
 - 18 Gu, J. *et al.* Water reduction by a p-GaInP₂ photoelectrode stabilized by an amorphous TiO₂ coating and a molecular cobalt catalyst. *Nat. Mater.* **15**, 456 (2016).
 - 19 Seger, B. *et al.* Using TiO₂ as a conductive protective layer for photocathodic H₂ evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1057-1064 (2013).

- 20 Seger, B. *et al.* Silicon protected with atomic layer deposited TiO₂: durability studies of photocathodic H₂ evolution. *RSC Adv.* **3**, 25902-25907 (2013).
- 21 Sun, K. *et al.* Sputtered NiOx films for stabilization of p⁺n-InP photoanodes for solar-driven water oxidation. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1402276 (2015).
- 22 Hu, S., Xiang, C. X., Haussener, S., Berger, A. D. & Lewis, N. S. An analysis of the optimal band gaps of light absorbers in integrated tandem photoelectrochemical water-splitting systems. *Energ. Environ. Sci.* **6**, 2984-2993 (2013).
- 23 Vijselaar, W. *et al.* Spatial decoupling of light absorption and catalytic activity of Ni–Mo-loaded high-aspect ratio silicon microwire photocathodes. *Nat. Energy* **3**, 185-192 (2018).
- 24 Caban-Acevedo, M. *et al.* Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide. *Nat. Mater.* **14**, 1245-1251 (2015).
- 25 Surendranath, Y., Bediako, D. K. & Nocera, D. G. Interplay of oxygen-evolution kinetics and photovoltaic power curves on the construction of artificial leaves. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 15617-15621 (2012).
- 26 Seitz, L. C. *et al.* Modeling practical performance limits of photoelectrochemical water splitting based on the current state of materials research. *Chemsuschem* **7**, 1372-1385 (2014).
- 27 Cheng, C. W. *et al.* Epitaxial lift-off process for gallium arsenide substrate reuse and flexible electronics. *Nat. Commun* **4**, 1577 (2013).
- 28 Wu, F. L., Ou, S. L., Horng, R. H. & Kao, Y. C. Improvement in separation rate of epitaxial lift-off by hydrophilic solvent for GaAs solar cell applications. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **122**, 233-240 (2014).

- 29 Kang, D. *et al.* Printed assemblies of GaAs photoelectrodes with decoupled optical and reactive interfaces for unassisted solar water splitting. *Nat. Energy* **2**, 17043 (2017).
- 30 Jin, J. *et al.* An experimental and modeling/simulation-based evaluation of the efficiency and operational performance characteristics of an integrated, membrane-free, neutral pH solar-driven water-splitting system. *Energ. Environ. Sci.* **7**, 3371-3380 (2014).
- 31 Walter, M. G. *et al.* Solar Water Splitting Cells. *Chem Rev* **110**, 6446-6473 (2010).
- 32 Pinaud, B. A. *et al.* Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energ Environ Sci* **6**, 1983-2002 (2013).
- 33 Kainthla, R. C., Zelenay, B. & Bockris, J. O. Significant efficiency increase in self-driven photoelectrochemical cell for water photoelectrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 841-845 (1987).
- 34 Peharz, G., Dimroth, F. & Wittstadt, U. Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18%. *Int. J. Hydrogen Energ.* **32**, 3248-3252 (2007).
- 35 Khaselev, O., Bansal, A. & Turner, J. A. High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energ.* **26**, 127-132 (2001).
- 36 Modestino, M. A. *et al.* Robust production of purified H₂ in a stable, self-regulating, and continuously operating solar fuel generator. *Energ. Environ. Sci.* **7**, 297-301 (2014).

- 37 Fujii, K. *et al.* Characteristics of hydrogen generation from water splitting by polymer electrolyte electrochemical cell directly connected with concentrated photovoltaic cell. *Int J. Hydrogen. Energ.* **38**, 14424-14432 (2013).
- 38 Joya, K. S., Joya, Y. F., Ocakoglu, K. & van de Krol, R. Water-splitting catalysis and solar fuel devices: Artificial leaves on the move. *Angew. Chem. Int. Edit.* **52**, 10426-10437 (2013).