

明 細 書

発明の名称： 光電極材料及び光電池材料

技術分野

[0001] 本発明は、光電極材料に関するものである。

背景技術

[0002] 通常、非常に高いエネルギーを与えなければ進行しない反応を、光によって電子励起状態を生じる触媒を用いて、きわめて低いエネルギーで進行させるために光触媒が用いられる。

[0003] 光触媒としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、酸化タングステンなどのいわゆる半導体触媒あるいは、ルテニウムビピリジル錯体のような金属錯体触媒が知られている。

[0004] これらの中で酸化チタン (TiO_2) は最も安定性が高く、しかも生物毒性をほとんど示さないので、大気中の窒素酸化物及び有機物質の分解除去のための光触媒として実用されているが、利用できる光は波長が380nm以下の紫外線のみであり、この波長領域の紫外線は太陽光中の4%に過ぎないため、最も豊富な光源である太陽光の利用効率は最大でも4%、実際には1%がせいぜいである。

[0005] 酸化チタンの光触媒反応の典型的な例に O_2 の還元 (H_2O_2 の生成)、 H_2O の酸化 (O_2 の発生)、Methylbiologenの還元、 N_2 の還元、廃水処理、光触媒的Kolbe反応 ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4(\text{gas}) + \text{CO}_2$) などがある。

[0006] 酸化チタンには、光触媒能の他に本多・藤嶋効果として知られる水の分解を行う光電極能及び太陽電池に用いられる光起電能がある。

[0007] 特開2004-290748号公報 (特許4214221号) 及び特開2004-290747号公報 (特許4247780号公報) に、酸化チタンと同様な光触媒能を有する材料としてハロゲン化水素酸で処理された熔融石英が示されている。

[0008] 国際公開公報WO2005/089941号に、光触媒能を有する材料と

してフッ化水素酸で処理された人工水晶が示されている。

[0009] この光触媒は、特開 2004-290748 号公報及び特開 2004-290747 号公報に示された熔融石英を原材料とする光触媒よりもさらに広い 200～800 nm という波長領域で光触媒として機能する。

[0010] フッ化水素酸で処理された人工水晶について、国際公開公報 WO 2005/089941 号の段落 [0021] ～ [0023] に次のとおりに述べられている。

[0011] [0021] このように、フッ化水素処理により人工水晶が活性化するのは、 SiO_2 と HF が接触すると、表面の Si が F と結合し、これにより結合電子が F 側に引き寄せられ、バックボンド結合が弱まる結果、そこが分離した H^+F^- 分子で攻撃され、バックボンドが切断され、最表面 Si がフッ素化されると同時に、すぐ下の層のボンドの 1 つが水素化される。

このような状態が次々と伝播し、最後に最表面 Si は SiF_4 の形で分離し、 SiH_3 ラジカルが表面に残留する。

[0022] ところが、この SiH_3 ラジカルは、次の層の Si との間の Si-Si 結合が非常に弱く、さらに結合電子が H 側に弱く引き寄せられるため簡単に切断され、HF 分子の H により容易に置換され、 SiH の形になることにより Si (111) 表面に H が露出し、活性化状態になるものと考えられる。

[0023] このようにして、フッ化水素処理した人工水晶を液から分離し、蒸留水で 2～5 回洗浄したのち、風乾すれば、光触媒が得られる。

このように人工水晶の場合は、フッ化水素により活性化するにもかかわらず、同じ結晶性シリカからなる天然水晶の場合は、フッ化水素により活性化されない。その理由についてはまだ解明されていない。

[0012] 国際公開公報 WO 2006/095916 号に、紫外領域における 2 酸化チタン以外の光半導体電極材料として酸化亜鉛、2 酸化錫、酸化タングステン、炭化ケイ素が示されている。

さらに、可視領域における光半導体電極材料としてシリコン、ガリウムヒ

素，チタン酸ストロンチウム，セレン化カドミウム，リン化ガリウムが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2004-290748号公報

特許文献2：特開2004-290747号公報

特許文献3：国際公開公報WO2005/089941号

特許文献4：国際公開公報WO2006/095916号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 酸化チタンを用いる光電極及び太陽電池は、太陽光中に4%しか含まれない波長が380nm以下の紫外線しか利用できないため、効率が低い。

[0015] 色素を用いることにより利用可能な光の範囲を紫外線より波長が長い可視光領域まで広げるために、ルテニウム錯体色素を用いた色素増感型太陽電池がグレッツェル電池として知られている。グレッツェル電池の利用効率は理論的に30%、実際には最大で10%である。

[0016] このルテニウム錯体色素材料は高価であるだけでなく、長期間使用により色素が分解するため、寿命に限界がある。

他の色素、特に各種の有機色素も使用可能であるが、有機色素であるが故にやはり寿命に限界がある。

[0017] この出願に係る発明は、酸化チタンを用いた光電極及び太陽電池の有する問題点を回避して、高価であり寿命に問題があるルテニウム錯体色素材料を必要としない、安価な光電極材料及び太陽電池材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明者等は、人工水晶及び熔融石英が、光電極材料として機能することを発見した。

- [0019] 本発明者等は、ハロゲン化水素酸処理した人工水晶及び熔融石英が、光電極材料として機能することを発見した。
- [0020] さらに、本発明者等は、ハロゲン化水素酸処理した人工水晶及び熔融石英が、光電池材料として機能することを発見した。
- [0021] それに加えて、酸化ケイ素 (SiO_2) を含むその他のガラス、すなわちソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス及びホウケイ酸ガラスも、同様に光電極材料及び光電池材料としての機能を有することを発見した。
- [0022] 本出願に係る発明においては、酸化ケイ素組成物をハロゲン化水素酸で処理した材料を光電極材料あるいは光電池材料として使用する。
- [0023] 使用する酸化ケイ素を含む組成物が人工水晶である。
- [0024] 使用する酸化ケイ素を含む組成物が熔融石英ガラスである。
- [0025] 使用する酸化ケイ素を含む組成物がソーダ石灰ガラスである。
- [0026] 使用する酸化ケイ素を含む組成物が無アルカリガラスである。
- [0027] 使用する酸化ケイ素を含む組成物がホウケイ酸ガラスである。
- [0028] ハロゲン化水素酸処理に使用するハロゲン化水素酸がフッ化水素酸である。
- [0029] ハロゲン化水素酸処理に使用するハロゲン化水素酸が塩化水素酸である。
- [0030] 材料の用途が光電極である。
- [0031] 材料の用途が光電池である。

図面の簡単な説明

- [0032] [図1] この出願に係る光電極材料を用いる光水分解装置の原理的構成説明図。
[図2] この出願に係る光電池材料を用いる光電池装置の原理的構成説明図。
[図3] 光電池装置の具体的構成説明図。

発明を実施するための形態

- [0033] 実施例で使用了材料の組成及びその処理は以下のとおりである。
- (1) 人工水晶：結晶 SiO_2 、
 - (2) 熔融石英ガラス：非結晶 SiO_2
 - (3) ソーダ石灰ガラス： SiO_2 ：71.9%， CaO ：7.8%， Al_2O_3

: 1.7%, MgO: 4.0%, Na₂O: 13.3%

(4) 無アルカリガラス: SiO₂: 55.0%, CaO: 23.0%, Al₂O₃: 14.2%, B₂O₃: 6.2%

(5) ホウケイ酸ガラス: SiO₂: 33.0%, CaO: 6.8%, Al₂O₃: 1.3%, B₂O₃: 37.4%, MgO: 5.5%, Na₂O: 16.0%

である。

なお、含有量が1%未満の成分は記載を省略してある。

[0034] これらのガラス試料をフッ化水素酸水溶液に浸漬し、水洗後に乾燥させ、粉砕した。

フッ化水素酸以外に塩化水素酸がハロゲン化水素酸として用いられるが、フッ化水素酸が好ましい。

また、他のハロゲン化水素酸も利用可能であると考えられる。

なお、ハロゲン水素酸による処理を行わないガラス試料も光電極材料として機能することが確認された。

[0035] 室内において光源には、蛍光灯を用いたが、そのときの照度は15,000~19,000 lxである。

また、外光による場合は日陰で6,000~7,000 lx、直射日光による場合は50,000~100,000 lx程度の照度を得ることができる。

実施例 1

[0036] 初めに、光電極の実施例について述べる。

図1にハロゲン化処理したガラスの光電極能を利用する装置を説明する。

この図において、1はアノード、2はアノード1に支持された光電極材料、3はカソード、4は適宜な電解質が混入された水、5はアノード1とカソード3との間に接続された負荷である。

[0037] アノード1はNi/NiOや貴金属からなり、光電極材料2を担持する。大きさは20mm×20mmである。

[0038] これらのガラス試料を5%のフッ化水素酸水溶液に5分間浸漬し、水洗後

に乾燥させ、粒径が0.2 mm以下になるように粉碎した。

[0039] カソード3には、例えば白金あるいは炭素が用いられる。

[0040] 負荷5には抵抗器を用いた。

[0041] 光電極材料2に200～800 nmの光が照射され、吸収されると、光電極材料の内部で電荷分離が起き、その状態がある程度の寿命を持つと、電子が水と反応して水を還元して H_2 が生成され、正孔が水を酸化して O_2 が生成される。

[0042] この水素及び酸素の発生とともにカソード3から負荷5を経由してアノード1に向かって電子が流れ、すなわちアノード1からカソード3に向かって電流が流れる。

[0043] 電極1の面積を $20 \times 20 \text{ mm}^2$ とし、純水10 mLに対して0.71 gの Na_2SO_4 を溶かして得た0.5 mol/Lの電解液とし、蛍光灯により15,000～190,000 lxの光を照射したときに流れる電流を表1に示す。

[0044] また、これらの電流値から計算して求めた水が分解されて発生する水素ガスの量を併せて示す。

電流により

[0045] [表1]

光電極材料	電流 (μA)	水素ガス (μL)
人工水晶	0.2	0.84
熔融石英ガラス	0.1	0.42
ソーダ石灰ガラス	0.1	0.42
無アルカリガラス	0.1	0.42
ホウケイ酸ガラス	0.1	0.42

実施例 2

[0046] 処理に使用するハロゲン化水素酸を塩化水素酸とし、電解液として硫酸ナトリウム水溶液を用いた人工水晶電極によって $0.1\ \mu\text{A}$ の電流が流れた。

この電流による電気分解によって得られる水素は計算によれば1時間当たり $0.42\ \mu\text{L}$ である。

実施例 3

[0047] 次に、光電池の実施例について述べる。

図2にこの出願の発明に係る光電池の概念構成図を示す。

この図において、11は電極、13は対電極、12は電極11に支持された光電極、14は電解液、15は電極11と対電極13との間に接続された負荷である。

[0048] 電極11はNi/NiOや貴金属からなり、 SiO_2 を含む光電極材料12を担持する。

[0049] 光電極は SiO_2 を含むガラス等の粒を5%のフッ化水素酸水溶液に5分間浸漬し、水洗後に乾燥させ、粒径が 0.2 mm 以下になるように粉砕したものをを用いている。

[0050] 対電極13には、例えば白金あるいは炭素を用い、負荷15には抵抗器を用いた。

[0051] 光電極12に波長が $200\sim 800\text{ nm}$ である光が照射され、吸収されると、光電極12の内部で起電し、電極11から負荷15を経由して対電極13に向かって電子が流れる。いいかえれば、対電極13から電極11に向かって電流が流れる。

実施例 4

[0052] 次に、光電池の具体的構成について述べる。

図3にこの出願の発明に係る光電池の概念構成図を示す。

この図において、21及び23はFTO（フッ素ドープ酸化錫）層22及びFTO層24を有するガラスからなる $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ のガラス基板であり、FTO層22及びFTO層24は電荷取り出し電極として機能する。

光入射側のFTO層には酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化チタン（ TiO_2 ）等のn

型半導体層が形成されている。

光入射側 F T O と対向する F T O 層 2 4 には 2 0 mm × 2 0 mm の白金膜 2 6 が形成されている。

[0053] n 型半導体層 2 5 と白金膜 2 6 の間に 0. 1 5 ~ 0. 2 0 mm の厚さで S i O₂ を含むガラスと有機電解質を混合した光電池材料 2 7 が封入されている。

[0054] 使用した有機電解質は、L i I を 0. 1 m o l、I₂ を 0. 0 5 m o l、4-tert-ブチルピリジンを 0. 5 m o l、テトラブチルアンモニウムヨードを 0. 5 m o l アセトニトリル溶媒に添加したものである。

[0055] このようにして作成した光電池の取り出し電極である F T O 層 2 2 及び F T O 層 2 4 に取り出し線を取付け、取り出し電極 2 2 側から照射光源として蛍光灯により照度 1 5, 0 0 0 ~ 1 9, 0 0 0 l u x の光を照射し、取り出し電極 2 2 と 2 4 との間の解放電圧及び短絡電流を計測した。

その結果得られた解放電圧及び短絡電流を表 2 に示す。

[0056] [表2]

光起電材料	解放電圧 (m V)	短絡電流 (μ A)
人工水晶	3 5	0. 5
熔融石英ガラス	3 0	0. 5
ソーダ石灰ガラス	1 5	0. 3
無アルカリガラス	3 0	0. 4
ホウケイ酸ガラス	1 4	0. 3

実施例 5

[0057] なお、フッ化水素酸処理をしていない酸化ケイ素組成物でも表 3 に示す解放電圧及び短絡電流が得られた。

[0058]

[表3]

光起電材料	解放電圧 (mV)	短絡電流 (μ A)
人工水晶	3	0.1
熔融石英ガラス	3	0.2
ソーダ石灰ガラス	5	0.1
無アルカリガラス	5	0.1
ホウケイ酸ガラス	12	0.2

[0059] 濃度 0.1% のフッ化水素酸処理をしたガラス繊維の場合には 26 mV の電圧が検出された。

[0060] これらの結果から、 SiO_2 は光電池としての機能を有しており、フッ化水素酸で処理することにより、光起電圧が著しく高くなることが把握される。

[0061] また、ホウケイ酸ガラスの場合にはフッ化水素酸処理をしなくても、12 mV と高い電圧が検出されているが、これはホウ酸 (B_2O_3) の存在によるとも考えられる。

実施例 6

[0062] 処理に使用するハロゲン化水素酸を塩化水素酸とし、同様に LiI を 0.1 mol、 I_2 を 0.05 mol、4-tert-ブチルピリジンを 0.5 mol、テトラブチルアンモニウムヨードを 0.5 mol アセトニトリル溶媒に添加した有機電解質を使用した時に得られた解放電圧は 4 mV、短絡電流は 0.1 μ A であった。

実施例 7

[0063] 人工水晶について、紫外領域の成分を含まない光源である 300W の白熱電球により、ほぼ直射日光に等しい照度で短絡電流を測定したところ、それぞれ 400 mV の解放電圧及び 0.5 μ A の短絡電流が観測された。

[0064] このことから、少なくとも人工水晶により、紫外光よりも長い波長の光に

よって、光起電が可能であり、この起電力は酸化チタンによらないことが結論付けされる。

[0065] したがって、さらに従来太陽電池として研究されている酸化チタン膜を添加することにより、さらに高い解放電圧及び大きな短絡電流が期待される。

符号の説明

- [0066] 1, 1 1 電極
2, 1 2 光電極材料
3, 1 3 対電極
4, 1 4 電解質
5, 1 5 負荷
2 1, 2 3 ガラス基板
2 2, 2 4 取り出し電極
2 5 n型半導体層
2 6 白金膜
2 7 酸化ケイ素

請求の範囲

- [請求項1] 酸化ケイ素を含む組成物からなることを特徴とする、光電極材料。
- [請求項2] 前記酸化ケイ素を含む組成物が人工水晶であることを特徴とする、請求の範囲 1 の光電極材料。
- [請求項3] 前記酸化ケイ素を含む組成物が熔融石英ガラスであることを特徴とする、請求の範囲 1 の光電極材料。
- [請求項4] 前記酸化ケイ素を含む組成物がソーダ石灰ガラスであることを特徴とする、請求の範囲 1 の光電極材料。
- [請求項5] 前記酸化ケイ素を含む組成物が無アルカリガラスであることを特徴とする、請求の範囲 1 の光電極材料。
- [請求項6] 前記酸化ケイ素を含む組成物がホウケイ酸ガラスであることを特徴とする、請求の範囲 1 の光電極材料。
- [請求項7] 前記酸化ケイ素を含む組成物がガラス繊維であることを特徴とする、請求の範囲 1 の光電極材料。
- [請求項8] 前記酸化ケイ素を含む組成物がハロゲン化水素酸で処理されたことを特徴とする、請求の範囲 1 の光電極材料。
- [請求項9] 前記ハロゲン化水素酸がフッ化水素酸であることを特徴とする、請求の範囲 8 の光電極材料。
- [請求項10] 前記ハロゲン化水素酸が塩化水素酸であることを特徴とする、請求の範囲 8 の光電極材料。
- [請求項11] 酸化ケイ素を含む組成物からなることを特徴とする、光電池材料。
- [請求項12] 前記酸化ケイ素を含む組成物が人工水晶であることを特徴とする、請求の範囲 1 1 の光電池材料。
- [請求項13] 前記酸化ケイ素を含む組成物が熔融石英ガラスであることを特徴とする、請求の範囲 1 1 の光電池材料。
- [請求項14] 前記酸化ケイ素を含む組成物がソーダ石灰ガラスであることを特徴とする、請求の範囲 1 1 の光電池材料。
- [請求項15] 前記酸化ケイ素を含む組成物が無アルカリガラスであることを特徴

とする、請求の範囲 1 1 の光電池材料。

[請求項16] 前記酸化ケイ素を含む組成物がホウケイ酸ガラスであることを特徴とする、請求の範囲 1 1 の光電池材料。

[請求項17] 前記酸化ケイ素を含む組成物がガラス繊維であることを特徴とする、請求の範囲 1 1 の光電池材料。

[請求項18] 前記酸化ケイ素を含む組成物がハロゲン化水素酸で処理されたことを特徴とする、請求の範囲 1 1 の光電池材料。

[請求項19] 前記ハロゲン化水素酸がフッ化水素酸であることを特徴とする、請求の範囲 1 8 の光電池材料。

[請求項20] 前記ハロゲン化水素酸が塩化水素酸であることを特徴とする、請求の範囲 1 8 の光電池材料。