

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 24764

(P 2 0 0 3 - 2 4 7 6 4 A)

(43)公開日 平成15年 1月28日 (2003.1.28)

(51)Int.Cl.⁷
B01J 7/00

識別記号

F I
B01J 7/00

テ-マコード (参考)
Z 4G068

審査請求 有 請求項の数18 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願2001 - 215952(P 2001 - 215952)

(22)出願日 平成13年 7月16日(2001.7.16)

(71)出願人 396020800
 科学技術振興事業団
 埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72)発明者 大川 和宏
 埼玉県さいたま市芝原 3 - 29 - 5

(74)代理人 100102668
 弁理士 佐伯 憲生

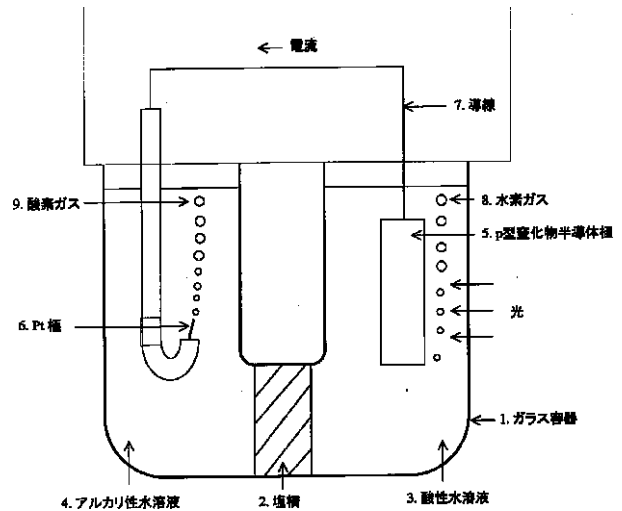
F ターム(参考) 4G068 DA02 DB08 DB26 DD15

(54) 【発明の名称】 ガス発生装置

(57) 【要約】

【目的】本発明は、太陽あるいは人工光源からの光エネルギーを用い、溶液から水素ガスあるいは酸素ガス等のガスを公害等の虞の少ない手法で効率良く発生させることを目的としている。

【構成】本発明は、互いに接続された金属極及び窒化物半導体極を有し、両電極が溶媒中に設置されて成るガス発生装置、及び、光エネルギーを窒化物半導体に吸収させ、その表面又は該窒化物半導体接続された金属表面において溶媒を分解させることから成る、ガス発生方法に係る。



【図1】 p型窒化物半導体を用いたガス発生装置の概略断面図。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】互いに接続された金属極及び窒化物半導体極を有し、両電極が溶媒中に設置されて成るガス発生装置。

【請求項 2】窒化物半導体極として、インジウム (In)、ガリウム (Ga) 及びアルミニウム (Al) から成る群から選択される一つ以上の III 族元素と窒素 (N) から構成される化合物を用いた請求項 1 記載のガス発生装置。

【請求項 3】窒化物半導体極として、p 型又は n 型の導電性を有する化合物を用いた請求項 1 記載のガス発生装置。

【請求項 4】窒化物半導体極として、表面より順に p 型窒化物半導体、n 型窒化物半導体、p 型窒化物半導体、及び基板を積層してなる構造を有する請求項 1 記載のガス発生装置。

【請求項 5】表面側にある p 型窒化物半導体のバンドギャップを n 型窒化物半導体のバンドギャップよりも小さく設定した請求項 4 記載のガス発生装置。

【請求項 6】バンドギャップの差が $0.05 \text{ eV} \sim 1 \text{ eV}$ であることを特徴とする、請求項 5 記載のガス発生装置。

【請求項 7】窒化物半導体極として、表面より順に n 型窒化物半導体、p 型窒化物半導体、n 型窒化物半導体、及び基板を積層してなる構造を有する請求項 1 記載のガス発生装置。

【請求項 8】表面側にある n 型窒化物半導体のバンドギャップを p 型窒化物半導体のバンドギャップよりも小さく設定した請求項 7 記載のガス発生装置。

【請求項 9】バンドギャップの差が $0.05 \text{ eV} \sim 1 \text{ eV}$ であることを特徴とする、請求項 8 記載のガス発生装置。

【請求項 10】金属極が白金 (Pt)、金 (Au)、及びパラジウム (Pd) から成る群から選択される請求項 1 ないし 9 のいずれか一項に記載のガス発生装置。

【請求項 11】金属極及び窒化物半導体極を同一の溶媒中に設置されて成る請求項 1 ないし 10 のいずれか一項に記載のガス発生装置。

【請求項 12】金属極及び窒化物半導体極がそれぞれ別の溶媒中に設置されて成る請求項 1 ないし 10 のいずれか一項に記載のガス発生装置。

【請求項 13】金属極がアルカリ性水溶液中に設置され、窒化物半導体極が酸性水溶液中に設置されて成る、請求項 1、2、3、4、5、6、10 又は 12 のいずれか一項に記載のガス発生装置。

【請求項 14】金属極が酸性水溶液中に設置され、窒化物半導体極がアルカリ性水溶液中に設置されて成る、請求項 1、2、3、7、8、9、10 又は 12 のいずれか一項に記載のガス発生装置。

【請求項 15】光エネルギーを窒化物半導体に吸収さ

せ、その表面又は該窒化物半導体接続された金属表面において溶媒を分解させることから成る、ガス発生方法。

【請求項 16】ガスが酸素、水素及び / 又は窒素である、請求項 15 に記載のガス発生方法。

【請求項 17】紫外光から波長 650 nm の範囲の光を使用する、請求項 15 又は 16 に記載のガス発生方法。

【請求項 18】請求項 1 ないし 14 のいずれか一項に記載のガス発生装置を使用する、請求項 15、16 又は 17 に記載のガス発生方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽光などの光のエネルギーを窒化物半導体に吸収させ、その表面あるいは接続された金属表面において溶媒を分解し、水素ガスや酸素ガス等の有用なガスを得る装置に関する。本発明は更に、光のエネルギーを窒化物半導体に吸収させ、その表面又は該窒化物半導体接続された金属表面において溶媒を分解させることを特徴とするガス発生方法に関する。

20 【0002】

【従来の技術】従来から、光エネルギーを利用して水素ガス等を発生し得る半導体として、例えば砒化ガリウム (GaAs) や燐化ガリウム (GaP) や硫化カドミウム (CdS) が試みられている。しかしながら、このような従来の半導体では、半導体が溶媒と反応して不安定であると共に、溶媒中に砒素 (As) やカドミウム (Cd) 等の毒物が溶け出す危険性が示されている (例えば、H. Gerischer, Journal of Vacuum Science and Technology Vol. 15, pp. 1422-1428 (1978))。

30 【0003】

【発明が解決しようとする課題】このように、半導体自体の不安定性と半導体構成元素の毒性が、従来のガス発生装置の抱える技術的課題である。そこで、溶媒、特にアルカリ性水溶液中や酸性水溶液中において、それ自体が全く変化を起こさないか、又はその変化が小さな半導体が必要とされている。更に半導体の構成元素が毒性を有さないことが望まれている。

【0004】

40 【課題を解決するための手段】本発明者は、このような技術的課題を解決すべく研究の結果、安定性及び無毒性を同じに満たすことが可能なガス発生装置を発明し、これを用いた実験を行い、ガス発生を確認し、その有効性を確認した。

【0005】即ち、本発明は、互いに接続された金属極及び窒化物半導体極を有し、両電極が溶媒中に設置されて成るガス発生装置に係る。更に、本発明は、光エネルギーを窒化物半導体に吸収させ、その表面又は該窒化物半導体接続された金属表面において溶媒を分解させることから成る、ガス発生方法に係る。

50 【0006】

【発明の実施の形態】本発明のガス発生装置における窒化物半導体極としては、インジウム (I n)、ガリウム (G a) 及びアルミニウム (A l) から成る群から選択される一つ以上のIII族元素と窒素 (N) から構成される化合物が好適である。従って、本発明のガス発生装置で使用する窒化物半導体は化学式： $A l_x I n_y G a_{1-x-y} N$ (但し、 $0 < x < 1$ かつ $0 < y < 1$ かつ $x + y < 1$) で示される化合物である。該窒化物半導体のバンドギャップは1.9 eVから6.2 eVまで変化し、そのバンドギャップに依存するが、紫外光から数ミクロン、好ましくは紫外光から波長650 nmまでの波長の光を吸収することが可能である。またこの窒化物半導体は耐蝕性に優れ、酸性やアルカリ性の有機溶剤や水溶液にほとんど溶解しない安定な化合物である。しかも毒性のほとんどない元素で構成された安全な化合物である。

【0007】該化合物としてはp型又はn型の導電性を有する化合物を使用することができる。該化合物にp型又はn型の導電性を付与する方法は当業者が適宜選択することができるが、例えば、p型の導電性は、窒化物半導体にマグネシウム (M g)、亜鉛 (Z n) 等を適量、例えば、 $10^{-6} \sim 10$ 原子数%ドープ (添加) させることで得られる。一方、n型の導電性は、窒化物半導体にシリコン (S i)、ゲルマニウム (G e) 等を適量、例えば、 $10^{-6} \sim 10$ 原子数%ドープ (添加) させることで得られる。

【0008】本発明における窒化物半導体極は、好ましくは、表面より順にp型窒化物半導体、n型窒化物半導体、p型窒化物半導体、及び基板を積層してなる構造、又は、表面より順にn型窒化物半導体、p型窒化物半導体、n型窒化物半導体、及び基板を積層してなる構造とすることによって、ガスの発生効率がより高くなることから、好ましい。ここで、基板としては、サファイア及びS i C等の当業者に公知の材質を使用することが出来る。

【0009】更に、かかる積層構造を有する窒化物半導体において、表面側にあるp型窒化物半導体のバンドギャップをn型窒化物半導体のバンドギャップよりも小さく設定したり、又は、表面側にあるn型窒化物半導体のバンドギャップをp型窒化物半導体のバンドギャップよりも小さく設定したりすることが好ましい。このバンドギャップの差としては、例えば、 $0.05 \text{ eV} \sim 1 \text{ eV}$ が好適である。

【0010】本発明で使用する窒化物半導体は、当業者に公知の任意の方法、例えば、赤崎 勇編著、III族窒化物半導体、培風館 (1999年) に記載の方法に順じて製造することが出来る。又、積層構造を有する窒化物半導体も当業者に公知の任意の方法、例えば、赤崎 勇編著、III族窒化物半導体、培風館 (1999年) に記載の方法に順じて製造することが出来る。

【0011】本発明のガス発生装置における金属極としては当業者に公知の任意のものを使用することが出来、例えば、白金 (P t)、金 (A u)、及びパラジウム (P d) から選択される。

【0012】本発明のガス発生装置において、金属極及び窒化物半導体極は当業者に公知の任意の手段によって互いに接続することが出来る。例えば、導線によって互いに接続される。更に、例えば薄膜状の窒化物半導体の上に金属を蒸着させることによって、これらを接続することも可能である。

【0013】本発明のガス発生装置において、金属極及び窒化物半導体極はそれぞれ別の溶媒中に設置されていても良く、当業者に公知の任意のもの、例えば、アルカリ性水溶液及び酸性水溶液を使用することが出来る。このような場合には、各溶媒は、塩橋で隔てられている。アルカリ性水溶液及び酸性水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、希硫酸等を使用することが出来る。

【0014】具体的一例として、実施例1に示されるように、金属極をアルカリ性水溶液中に設置し、p型窒化物半導体極、又は、p型窒化物半導体、n型窒化物半導体、p型窒化物半導体、及び基板を積層してなる構造を有する窒化物半導体極が酸性水溶液中に設置することが出来る。別の例として、実施例2に示されるように、金属極を酸性水溶液中に設置し、n型窒化物半導体極、又は、n型窒化物半導体、p型窒化物半導体、n型窒化物半導体、及び基板を積層してなる構造を有する窒化物半導体極をアルカリ性水溶液中に設置することが出来る。

【0015】或いは、以下の実施例3に示されるように、金属極及び窒化物半導体極は、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、又はアルコール類等から選択される、同一の溶媒中に設置されていても良い。

【0016】本発明のガス発生方法によって、酸素、水素及び/又は窒素を発生させることが出来る。光としては、紫外光から数ミクロン、好ましくは紫外光から波長650 nmまでの波長の光を使用することが可能である。従って、光源として、太陽光又はXeランプ等を使用することが出来る。又、本発明方法を実施するに際して、上記のガス発生装置を使用することが好ましい。

【0017】

【作 用】本発明のガス発生装置において、マグネシウム (M g) を添加したp型窒化物半導体を用いた場合には、その窒化物半導体が腐蝕するなどの変化は見られない。一方、シリコン (S i) を添加したn型窒化物半導体の場合には、光が照射された部分がエッチングされるが、しかしながら、そのエッチング量は微量であり、また光照射の無かった部分に変化は起こらない。

【0018】以下、実施例に即して本発明を詳述するが、本発明の技術的範囲はこれら実施例によって何ら限定されない。

【 0019 】

【実施例】実施例 1

以下、図1を用いて本発明による p 型窒化物半導体を用いたガス発生装置の具体例を述べる。導線 7 で導通された p 型窒化物半導体極 5 とプラチナ (Pt) 極 6 は、酸性水溶液 (1 mol / l の希硫酸水溶液) 3 とアルカリ性水溶液 (1 mol / l の水酸化ナトリウム水溶液) 4 が塩橋 2 で隔離されたガラス容器 1 の中に図 1 のように浸けてある。p 型窒化物半導体極 5 としてサファイア基板上に形成した Mg ドープ InGa_{1-x}N (組成 : In_xGa_{1-x}N ; X = 0 . 1、膜厚 5 μm) 薄膜を用いた。p 型窒化物半導体極 5 とプラチナ (Pt) 極 6 はそれぞれ酸性水溶液 3 とアルカリ性水溶液 4 の中に入っている。キセノン (Xe) ランプからの光 (波長 250 - 1300 nm) のうち p 型窒化物半導体極 5 のバンドギャップよりも大きなエネルギーを有する光子を効率良く吸収し、電子正孔対を生成する。p 型半導体のバンド構造の特性により、電子は p 型半導体表面に移動する。一方、正孔は p 型半導体内部に移動し、導線 7 を通じて Pt 極 6 に移動する。p 型窒化物半導体 5 の表面に移動した電子は、酸性水溶液 3 中にある水素イオンを中性化し、水素ガス 8 を発生させる。また Pt 極 6 に移動した正孔は、アルカリ性水溶液 4 中にある水酸化物イオンを中性化し、酸素ガス 9 を発生させる。このようにして、p 型窒化物半導体極 5 より水素ガスを得、Pt 極 6 より酸素ガスを得た。ここで、p 型窒化物半導体極 5 の材料である Mg ドープ InGa_{1-x}N 薄膜の In 組成を X = 0 から 1 まで変化させると、吸収する光子のエネルギーは変化する。すなわち In 組成が大きい程吸収する光子のエネルギー範囲は広くなるが同様のガス発生効果が期待できる。また Al InGa_{1-x}N 混晶でも同様の効果を得ることが出来る。この実施例において、ガス発生後の p 型窒化物半導体極 5 表面は白濁する場合もあったが、布で拭くと取れ、表面変化は小さいことが分かった。

【 0020 】更に、p 型窒化物半導体極 5 を図 2 のような窒化物半導体による p n p 型の層状構造にすると、水素ガスおよび酸素ガスの発生が著しく早くなった。例えばサファイア基板上に順次形成した p 型 GaN (膜厚 3 μm)、n 型 GaN (膜厚 1 μm)、p 型 InGa_{1-x}N (組成 : In_xGa_{1-x}N ; X = 0 . 2、膜厚 1 μm) では、ガスの発生効率が前記 p 型窒化物半導体単体のみの場合に比べ約 2 倍向上した。原因の一つとして、表面の p 型 InGa_{1-x}N 層における光吸収による電子・正孔対発生以外に奥側にある p n 接合 GaN 層で生成した電子も p 型 InGa_{1-x}N 表面層に移動したためであると推測される。尚、表面側の p 型窒化物半導体のバンドギャップは n 型窒化物半導体のバンドギャップに比べて約 0 . 3 eV 小さかった。

【 0021 】実施例 2

以下、図 3 を用いて本発明による n 型窒化物半導体を用

いたガス発生装置の具体例を述べる。導線 7 で導通された n 型窒化物半導体極 10 と Pt 極 6 は、酸性水溶液 (1 mol / l の希硫酸水溶液) 3 とアルカリ性水溶液 (1 mol / l の水酸化ナトリウム水溶液) 4 が塩橋 2 で隔離されたガラス容器 1 の中に図 3 のように浸けてある。n 型窒化物半導体極 10 としてサファイア基板上に形成した Si ドープ GaN 薄膜 (膜厚 5 μm) を用いた。n 型窒化物半導体極 10 と Pt 極 6 はそれぞれアルカリ性水溶液 4 と酸性水溶液 3 の中に入っている。キセノン (Xe) ランプからの光を n 型窒化物半導体極 10 に照射すると、窒化物半導体はバンドギャップよりも大きなエネルギーを有する光子を吸収し、電子正孔対を生成する。n 型半導体のバンド構造の特性により、正孔は n 型半導体表面に移動する。一方、電子は n 型半導体内部に移動し、導線 7 を通じて Pt 極 6 に移動する。n 型窒化物半導体 10 の表面に移動した正孔は、アルカリ性水溶液 4 中にある水酸化物イオンを中性化し、酸素ガス 9 を発生させる。また Pt 極 6 に移動した電子は、酸性水溶液 3 中にある水素イオンを中性化し、水素ガス 8 を発生させる。このようにして、n 型窒化物半導体極 10 より酸素ガスを得、Pt 極 6 より水素ガスを得た。

【 0022 】発生したガス量の時間変化を図 4 に示す。Pt 極 6 側から発生しているのは水素ガスであり、照射時間 200 分で 3 . 0 ml 発生している。ガスクロマトグラフで分析すると n 型 GaN 薄膜側から発生しているガスは、酸素と窒素の混合ガスであった。n 型 GaN 半導体極 10 の表面を分析すると、照射部の一部がエッチングされていることから、GaN を構成する窒素原子が反応しガス化したのではないかと推測される。しかしながら窒化物半導体は耐蝕性に優れていることから、そのエッチング速度は遅い。

【 0023 】n 型窒化物半導体極 10 の材料として In 組成を X = 0 から 1 まで変化させた Si ドープ In_xGa_{1-x}N 薄膜や Al InGa_{1-x}N 薄膜においても、同様の効果が期待できる。また n 型窒化物半導体極 10 を図 5 のような窒化物半導体による n p n 型の層状構造にすると、水素ガスおよび酸素ガスの発生が著しく早くなった。例えばサファイア基板上に順次形成した n 型 GaN (膜厚 3 μm)、p 型 GaN (膜厚 1 μm)、n 型 InGa_{1-x}N (組成 : In_xGa_{1-x}N ; X = 0 . 2、膜厚 1 μm) では、ガスの発生効率が前記 n 型窒化物半導体単体のみの場合に比べ約 1 . 5 倍向上した。尚、表面側の n 型窒化物半導体のバンドギャップは p 型窒化物半導体のバンドギャップに比べて 約 0 . 3 eV 小さかった。

【 0024 】(実施例 3) 以下、図 6 を用いて本発明による窒化物半導体粉体を用いたガス発生装置の具体例を述べる。サファイア基板上に作製した p 型 GaN 薄膜 (膜厚 5 μm) の上に Pt を蒸着した。得られた構造をサファイア基板から削り取ることによって、不定形な p

型 GaN が Pt 極を伴って、例えば図 6 のような形態をした粉体で得られた。粉体の大きさは最長部で 2 mm 以下である。この粉体を酸性水溶液 (1 mol / l の希硫酸水溶液) やメチルアルコール中に入れ、Xe ランプからの光を照射すると、水素と酸素が混合したガスが発生した。窒化物半導体は n 型伝導でも同様な効果が得られる。また窒化物半導体として、図 2 および図 5 で示した積層構造に Pt 電極を形成しても同様な効果が得られる。

【 0 0 2 5 】

【発明の効果】以上のように、本発明のガス発生装置によれば、安定で低毒性な化合物である窒化物半導体を電極として用いたことによって、水素ガス及び酸素ガスな

どの有用なガスを効率良く発生させ、公害等の虞の少ない手法で供給することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 p 型窒化物半導体を用いたガス発生装置の概略断面図。

【図 2】 p 型窒化物半導体極の構造断面図。

【図 3】 n 型窒化物半導体を用いたガス発生装置の概略断面図。

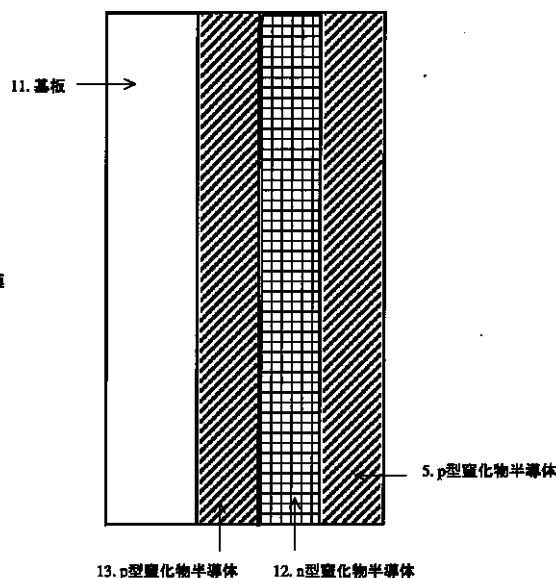
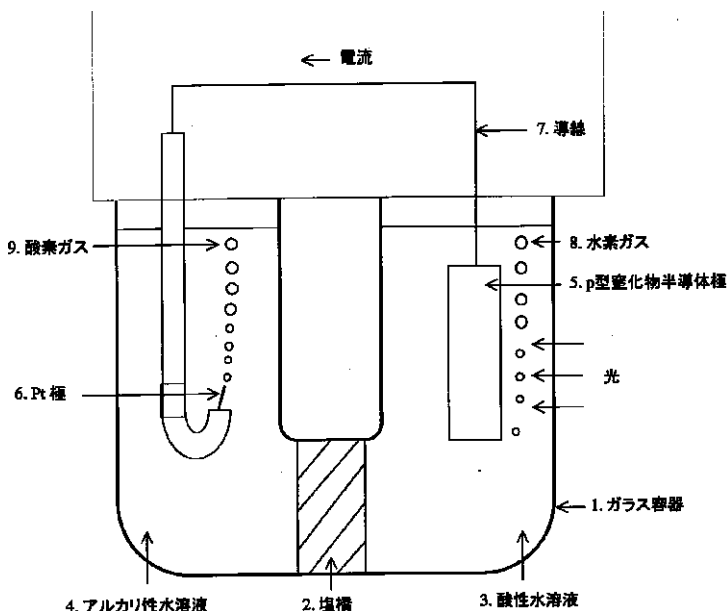
【図 4】 n 型窒化物半導体を用いたガス発生装置から発生したガスの量。

【図 5】 n 型窒化物半導体極の構造断面図。

【図 6】 窒化物半導体粉体を用いたガス発生装置の概略断面図。

【 図 1 】

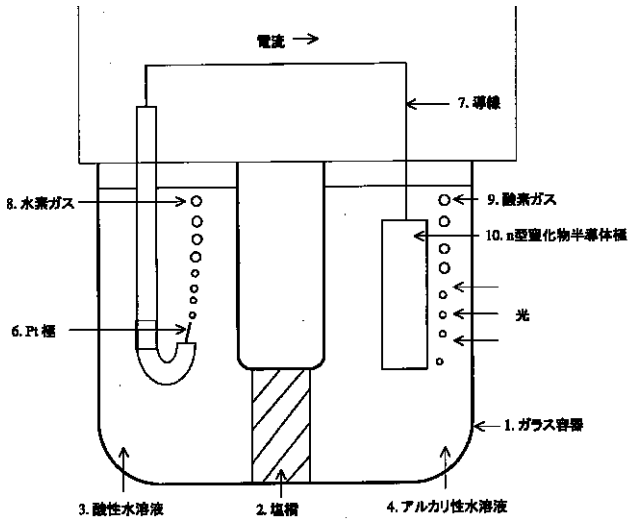
【 図 2 】



【 図 1 】 p 型窒化物半導体を用いたガス発生装置の概略断面図。

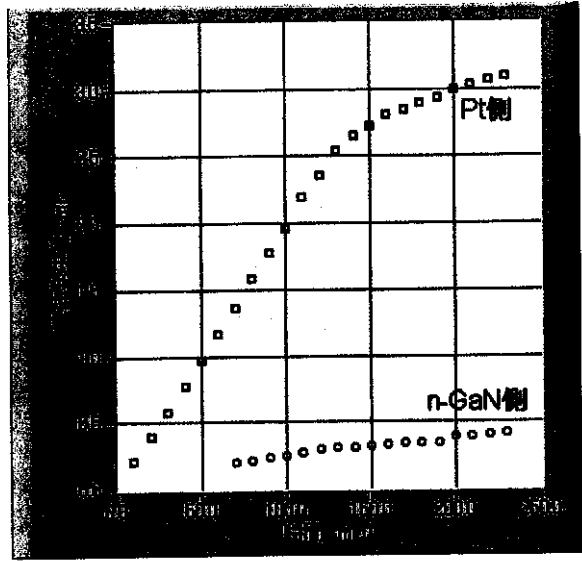
【 図 2 】 p 型窒化物半導体極の構造断面図。

【 図 3 】



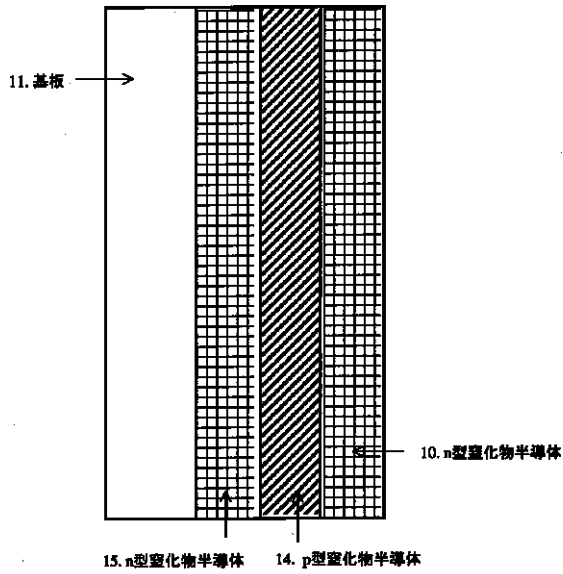
【 図 3 】 n型窒化物半導体を用いたガス発生装置の概略概略図

【 図 4 】



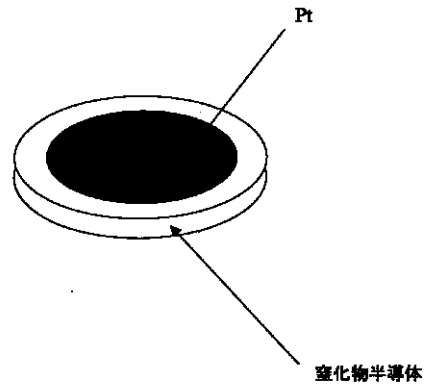
【 図 4 】 ガス発生装置から発生したガスの量

【 図 5 】



【 図 5 】 n型窒化物半導体層の構造断面図

【 図 6 】



【 図 6 】 窒化物半導体粉体の概略図