

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5664379号
(P5664379)

(45) 発行日 平成27年2月4日(2015.2.4)

(24) 登録日 平成26年12月19日(2014.12.19)

(51) Int.Cl.	F 1	
C 2 5 B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B	11/06 B
C O 1 B 3/04 (2006.01)	C O 1 B	3/04 A
C O 1 G 23/04 (2006.01)	C O 1 G	23/04 C
C O 1 G 30/00 (2006.01)	C O 1 G	30/00
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B	9/00 A
請求項の数 3 (全 5 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-61136 (P2011-61136)
 (22) 出願日 平成23年3月18日(2011.3.18)
 (65) 公開番号 特開2012-197470 (P2012-197470A)
 (43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)
 審査請求日 平成26年2月20日(2014.2.20)

(73) 特許権者 304027279
 国立大学法人 新潟大学
 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地
 (74) 代理人 100080089
 弁理士 牛木 護
 (74) 代理人 100161665
 弁理士 高橋 知之
 (72) 発明者 八木 政行
 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地 新潟大学工学部内
 審査官 大塚 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水の可視光分解用アノード電極及び水の可視光分解装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化チタン電極に硫化アンチモンを析出させて得られたことを特徴とする水の可視光分解用アノード電極。

【請求項2】

前記酸化チタン電極は、ナノポーラス酸化チタン電極であることを特徴とする請求項1記載の水の可視光分解用アノード電極。

【請求項3】

請求項1又は2記載の水の可視光分解用アノード電極を備えたことを特徴とする水の可視光分解装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギー分野や環境分野において水を酸素と水素に分解するために用いられる水の可視光分解用アノード電極に関する。

【背景技術】

【0002】

可視光で水を酸素と水素に分解することのできる電極は、これまでほとんど知られていなかったが、最近、TaON電極が水の可視光分解の光アノードとして動作することが報告された(非特許文献1)。しかし、このTaON電極では、酸素発生に基づく光アノード

ド電流を得るために、 -0.0 V vs Ag/AgCl のバイアスが必要であり、利用できる可視光も 540 nm 以下に限定されていた。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 11828-11829

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そこで、本発明は、低いバイアスで光アノード電流を与え、長波長域の可視光を利用することのできる、新規の水の可視光分解用アノード電極を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の水の可視光分解用アノード電極は、酸化チタン電極に硫化アンチモンを析出させて得られたことを特徴とする。

【0006】

また、前記酸化チタン電極は、ナノポーラス酸化チタン電極であることを特徴とする。

【0007】

本発明の水の可視光分解装置は、本発明の水の可視光分解用アノード電極を備えたことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0008】

本発明の水の可視光分解用アノード電極及び水の可視光分解装置によれば、 -0.5 V vs Ag/AgCl のバイアスで光アノード電流を与え、 650 nm 以下の可視光を利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1における水の可視光分解用アノード電極のサイクリックボルタモグラムを示す。

【図2】実施例1における水の可視光分解用アノード電極の入射光電流変換効率(IPE)の作用スペクトルを示す。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の水の可視光分解用アノード電極は、酸化チタン電極に硫化アンチモンを析出させて得られたものである。また、本発明の水の可視光分解装置は、上記の水の可視光分解用アノード電極を備えたものである。なお、以下の説明において、本発明の水の可視光分解用アノード電極を硫化アンチモン/酸化チタン複合電極という。

【0011】

ここで、酸化チタン電極としては、例えば、ITO基板上に酸化チタン層を形成して作成した電極を用いることができる。また、酸化チタン電極としては、比表面積が大きいことから、微細な多孔質構造を有するナノポーラス酸化チタン電極が好適に用いられる。なお、ナノポーラス酸化チタン電極は、粒径が $30\sim 40\text{ nm}$ で、酸化チタン層の厚さが $7\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ のものが最も好適に用いられる。

40

【0012】

また、酸化チタン電極に硫化アンチモンを析出させる際に、酸化チタン電極を浸漬する硫化アンチモン溶液は、 $1\sim 1.3\text{ M SbCl}_3$ アセトン溶液と $0.8\sim 1.2\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を $1:8\sim 12$ の容積比で混合した後、水を加えて容積比で $3\sim 4$ 倍に薄めたものが好適に用いられる。

【0013】

また、酸化チタン電極に硫化アンチモンを析出させる条件としては、 $0\sim 10$ で 12

50

～ 36 h が好ましい。

【0014】

本発明による硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極を作用極として用い、白金線を対極として用いた電解槽を構成し、硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極に可視光照射することにより、水を酸素と水素に分解することができる。

【0015】

なお、硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極は色素増感太陽電池の負極として報告されている (Nano Lett. 2010, 10, 2609-2612)。しかし、硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極を水の可視光分解系の光アノードとして用いた例はない。

【0016】

以下、より具体的に、本発明の水の可視光分解用アノード電極について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の思想を逸脱しない範囲で種々の変形実施が可能である。

【実施例1】

【0017】

以下に示すように、硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極を作製した。1.15 M $SbCl_3$ アセトン溶液 (3.0 ml) と 1 M $Na_2S_2O_3$ 水溶液 (30 ml) を混合し、水を加えて 100 ml とした。この混合溶液にナノポーラス酸化チタン電極を 4 で 24 h 浸漬して、酸化チタン電極上に硫化アンチモンを析出させた。作製した電極を水でよく洗い、空気中で乾燥した。

【0018】

硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極のサイクリックボルタモグラムの図 1 に示す。

【0019】

光源は 150 W 八口ゲンランプに 420 nm 以下の光をカットするフィルターを装着したのを用い、光強度は $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ に設定し、 $pH = 7$ の 0.1 M のリン酸バッファー溶液中で試験を行った。 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で電位を掃引しながら測定した。

【0020】

その結果、暗時では、 $-0.3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 以上でアノード電流は見られなかったが (点線 CV)、420 nm 以上の可視光を照射したとき、 $-0.5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 付近で水の酸化に基づくアノード電流が立ち上がり、 $200 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の光電流が観察された。また、1 時間の光電解を行った後、電解セル気相中で発生した水素と酸素を検出した。このように、硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極を光アノードとして用いて水の可視光分解が達成された。

【0021】

図 2 に硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極 (Sb_2S_3 / TiO_2) を光アノードとしたときの入射光電流変換効率 (IPCE) の作用スペクトルを示す。

【0022】

このとき、500 W キセノンランプを光源とし、モノクロメーターで取り出した各波長の単色光を硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極に照射した。また、印加電圧は $-0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ とし、 $pH = 7$ の 0.1 M リン酸バッファー溶液中で試験を行った。また、比較のために、硫化アンチモンを複合させていない酸化チタン電極 (TiO_2) を用いて同様に試験を行った。

【0023】

硫化アンチモンを複合させていない酸化チタン電極 () では 400 nm 以上の可視光で光電流はほとんど見られなかったが、硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極 () を光アノードとしたときでは、はっきりと光電流の発生が観察された。このように、硫化アンチモン / 酸化チタン複合電極によれば、650 nm 以下の可視光で光電流が得られることが確認された。

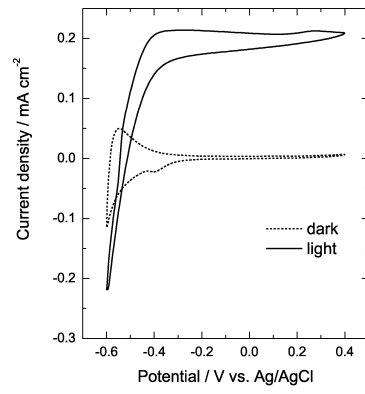
10

20

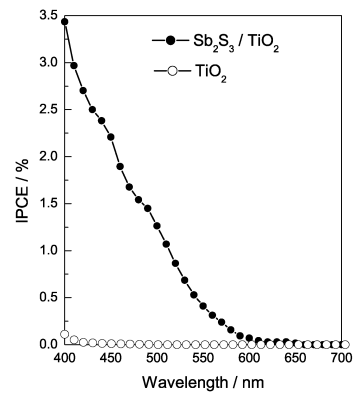
30

40

【 1 】



【 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 B 5/00 (2006.01) C 2 5 B 5/00
C 2 5 B 11/03 (2006.01) C 2 5 B 11/03

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 0 5 8 7 2 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 7 - 2 7 3 9 8 4 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 2 5 B 1 1 / 0 6
C 0 1 B 3 / 0 4
C 0 1 G 2 3 / 0 4
C 0 1 G 3 0 / 0 0
C 2 5 B 5 / 0 0
C 2 5 B 9 / 0 0
C 2 5 B 1 1 / 0 3