

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-150031

(P2017-150031A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 B 11/06 (2006.01)	C 2 5 B 11/06 B	4 K 0 1 1
H 0 1 G 9/20 (2006.01)	H 0 1 G 9/20 I O 1	4 K 0 2 1
C 0 1 B 3/04 (2006.01)	C 0 1 B 3/04 A	
C 2 5 B 1/04 (2006.01)	C 2 5 B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2016-33015 (P2016-33015)
 (22) 出願日 平成28年2月24日 (2016.2.24)

(71) 出願人 304021277
 国立大学法人 名古屋工業大学
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
 (72) 発明者 加藤 正史
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
 (72) 発明者 市川 尚澄
 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
 Fターム(参考) 4K011 AA01 AA66 DA01
 4K021 AA01 BA02 BC08 CA05 DA13
 DC03

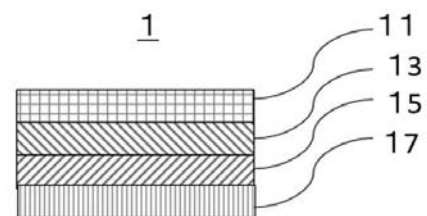
(54) 【発明の名称】 高変換効率SiC光電極およびそれを用いた水素製造装置

(57) 【要約】

【課題】炭化ケイ素(シリコンカーバイド: SiC)を用いた光電極に関する。

【解決手段】順に、金属板17と、p型SiC基板15と、p型3C-SiC13と、n型3C-SiC11と、を層状に有するSiC光電極1である。SiC光電極1を、水を主体とした電解液43に浸し、太陽光を当てることで、水を高効率で分解して水素を製造する装置を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

順に、金属板と、p型SiC基板と、p型3C-SiCと、n型3C-SiCと、を層状に有するSiC光電極。

【請求項 2】

前記p型SiC基板上に、前記p型3C-SiCと、前記n型3C-SiCと、をエピタキシャル成長させた請求項1に記載のSiC光電極。

【請求項 3】

前記p型SiC基板の不純物濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、
前記p型3C-SiCの不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、
前記n型3C-SiCの不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、
であることを特徴とする請求項1または2に記載のSiC光電極。

10

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載のSiC光電極を用いた水素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、炭化ケイ素（シリコンカーバイド：SiC）を用いた光電極に関する。

【背景技術】

【0002】

光電極は水を分解して太陽エネルギーを水素エネルギーに変換できるため、再生可能エネルギーの生成に有望であることは広く知られているところである。従来、この光電極に用いる半導体材料として酸化チタンなどが知られているが、エネルギー変換効率が低く実用化できないという課題があった。

【0003】

それに対して本発明者らはSiCをこの光照射による水分解技術に用いるという提案をしており、それは特許文献1に記載の多結晶SiCではなく、非特許文献1および非特許文献2に記載の単結晶SiCを用いるという提案である。理論的には単結晶SiCにより5%以上のエネルギー変換効率（以下、単に「変換効率」ということがある。）が期待できるものの、非特許文献1では0.17%という変換効率が報告されている。一方、本発明者らは単結晶SiCにより非特許文献3にてエネルギー変換効率は0.38%を報告しており、また非特許文献4にてニッケル対向電極の腐食を無視した場合のエネルギー変換効率1.5%を報告しているが、理論値とは未だ大きな差異があるのが現状である。その理由として、3C-SiC内部に形成される電界が小さく、光励起されたキャリアが十分に水素イオンと反応していないことが考えられる。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2012-505962

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】“Photoelectrolysis of water to hydrogen in p-SiC/Pt and p-SiC/n-TiO₂ cells” J. Akikusa and S. U. M. Khan, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 863.

【非特許文献2】“SiC photoelectrodes for a self-driven water-splitting cell” T. Yasuda, M. Kato, M. Ichimura, and T. Hatayama, Appl. Phys. Lett. 101, 53902 (20

50

12).

【非特許文献3】“Epitaxial p-type SiC as a self-driven photocathode for water splitting” Masashi Kato, Tomonari Yasuda, Keiko Miyake, Masaya Ichimura, Tomoaki Hatayama, Int. J. Hydrogen Energy 39, 4845 (2014).

【非特許文献4】“Photocathode for hydrogen generation using 3C-SiC epilayer grown on vicinal off-angle 4H-SiC substrate” N. Ichikawa, M. Kato, and M. Ichimura, Applied Physics Express 8, 091301, (2015).

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、SiCを用いて光照射による水分解のエネルギー変換効率を向上させることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明1は、順に、金属板と、p型SiC基板と、p型3C-SiCと、n型3C-SiCと、を層状に有するSiC光電極である。

発明2は、p型SiC基板上に、p型3C-SiCと、n型3C-SiCと、をエピタキシャル成長させた発明1に記載のSiC光電極である。

発明3は、p型SiC基板の不純物濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、p型3C-SiCの不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、n型3C-SiCの不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、であることを特徴とする発明1または2に記載のSiC光電極である。

発明4は、発明1～3のいずれかに記載のSiC光電極を用いた水素製造装置である。

【発明の効果】

【0008】

発明1によれば、金属板の上のp型SiC基板上にp型3C-SiC、更にn型3C-SiCを層状に構成したSiC光電極により、光電極内部の電界を大きくし、p型3C-SiCおよびn型3C-SiCで光励起された電子をより多く水素イオンと反応させ、光のエネルギー変換効率を向上させることができる。

発明2によれば、p型SiC基板上に、p型3C-SiC、更にn型3C-SiCをエピタキシャル成長させることにより、容易にp型3C-SiCの上にn型3C-SiCを膜上に成長させることができる。

発明3によれば、p型SiC基板、p型3C-SiC、およびn型3C-SiCの不純物濃度を、所定の値にすることにより、SiC光電極の光のエネルギー変換効率を向上させることができる。

発明4によれば、発明1～3のいずれかに記載のSiC光電極を使用することにより、太陽光により水を効率的に水素に分解する水素製造装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の実施形態のSiC光電極の断面の概要を示す。

【図2】実施例1の二極式電気化学セル（光電極）による水素生成原理を示す図である。

【図3】実施例2のSiC光電極による水素生成原理を示す図である。

【図4】本発明実施例1のSiC光電極において、SiC光電極を挟む2つの金属電極間の光電流の測定結果を示す図である。

【図5】水素生成量(mL / cm^2)の時間依存性を示す。

【図6】実施例2の二極式電気化学セルの一体化した電極を示す。

【図7】実施形態のSiC光電極の効果を示す。(a)従来例、(b)本発明。

【図8】従来のSiC光電極を示す。

【図9】従来のSiC光電極の光電流の測定結果を示す。

10

20

30

40

50

【図10】従来のSiC光電極の水素生成量(mL/cm^2)の時間依存性を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

【0011】

(実施形態)

本発明の実施形態のSiC光電極1の断面構造を図1に示す。SiC光電極1は、p型SiC基板15と、p型3C-SiC13と、n型3C-SiC11と、金属板17とを有する。

金属板17上のp型SiC基板15は、単結晶であることが好ましく、結晶形態としては4H-SiC、6H-SiC、3C-SiC等が好ましく、なかでも4H-SiCが特に好ましい。

p型3C-SiC13は、on-axis($\pm 1^\circ$ 以下)のp型SiC基板15上にエピタキシャル成長させる。その後、p型3C-SiC13膜上に、n型3C-SiC11膜をエピタキシャル成長させる。

p型SiC基板15の不純物濃度は、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であることが好ましい。p型3C-SiC13膜の不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であることが好ましい。n型3C-SiC11膜の不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ であることが好ましい。p型3C-SiC13膜の不純物濃度は、p型SiC基板15の不純物濃度より小さいことが好ましい。また、p型SiC基板15の結晶欠陥濃度(エッチピット密度)は $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以下、p型3C-SiC13のエピタキシャル膜内部の結晶欠陥濃度(エッチピット密度)も $1 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。

p型3C-SiC13をp型SiCとするために、不純物としてアルミニウム(Al)あるいはホウ素(B)がドーブされる。p型3C-SiC13膜はCVD法等により形成され、その厚みは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、n型3C-SiC11膜の厚みは、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。金属電極17は、p型SiC基板11との接触抵抗が小さいことが好ましく、例えば、Ti/Al/Niなる構成で形成される。

【0012】

ここで、従来のSiC光電極100の構造を図8示す(非特許文献4)。SiC光電極100は、金属板117の上にp型SiC基板115、その上にp型3C-SiC113を有する。この製作方法は、上述のSiC光電極1に準じる。

【0013】

(実施例1)

本発明の実施例1である、二極式電気化学セル(光電極)による水素生成原理を図2に示す。Ni板($7\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 厚)からなる対向電極23、SiCを含む作用電極21を導線31で接続し、双方の電極を $1\text{mol}/\text{l}$ の硫酸からなる電解液43に浸漬した。図2の水素生成原理を使用したのが水素製造装置3である。

【0014】

図3に、実施例1の二極式電気化学セルの電極の詳細を示す。

作用電極3は図3に示すように、on-axisの $365 \mu\text{m}$ 厚のp型SiC基板15上にp型3C-SiC13膜を形成した(作用電極の大きさは $7\text{mm} \times 7\text{mm}$)。p型3C-SiC13膜は、CVD法により厚み $30 \mu\text{m}$ 形成した。n型3C-SiC11膜はCVD法により、厚み $0.15 \mu\text{m}$ 形成した。そしてこのp型SiC基板15のp型3C-SiC13膜とは反対側の面に電極として、Ti(厚み 15nm)、Al(厚み 112nm)、およびNi(厚み 13nm)をこの順に蒸着で、金属板17を形成した。以上のように形成されたものを 1000°C で熱処理してSiC光電極1を作成した。

作用電極21の固定絶縁部材(ポリカーボネート)である固定部材27に、SiC光電極

10

20

30

40

50

1のn型3C-SiC11膜の表面のみが露出するように、この双方をエレクトロンワックスの接着剤29で固定した。この際、導線31は、SiC光電極1の金属板17に接合用電極(銀ペースト)を介して電氣的に接続され、固定部材27に接着剤29で固定されている。

【0015】

図4に、実施例1のSiC光電極1において、SiC光電極1を挟む2つの金属電極(作用電極21)と対向電極23間の光電流の測定結果を実線で示す。

作用電極21上のSiC光電極1のn型3C-SiC11膜の表面に光(発光源は太陽光と同じスペクトルを有するソーラシミュレータ(照射強度: 1 W/cm^2))を照射して、光エネルギーによる水素生成に伴う電流値を測定した。この結果より、対極の腐食がないと仮定すると変換効率が約1.8%と見積もられた。

また、破線は、図8に示すSiC光電極100の光電流の測定結果である。測定は、図2と同様に2電極式の電気化学セルを用い、作用電極にSiC光電極100、またはSiC光電極100を取り付け、対向電極としてNiを電解液に浸した。電解液には、界面活性剤として H_2SO_4 を 1 mol/L 、Triton X 100を 1 mmol/L 加えた水溶液を用いた。

なお、発明者が非特許文献4で報告した、SiC光電極100の光電流の測定結果を図9に示す。測定結果は、照射強度が 1.1 W/cm^2 と大きいため図4と比べ大きくなっている。また、測定結果の変動が大きいのは、電解液に界面活性剤を使用していないからである。

【0016】

図4の測定結果は光電流の時間変化を示す。実線はSiC光電極1、破線はSiC光電極100を示すが、両者共に光電流が減衰しないことを確認された。600sにおいてSiC光電極1では光電流値 14 mA/cm^2 が得られ、SiC光電極100での光電流値 12 mA/cm^2 の約1.2倍と20%程度向上なる光電流値を観測した。

【0017】

図5に水素生成量(mL/cm^2)の時間依存性を示す。理論値である実線は光電流値から求めた水素生成量の見積もり値である。光電流値が大きいSiC光電極1は、SiC光電極100より水素生成量が多くなる。

また、図5中のプロットはガスクロマトグラフィーによる水素生成量の実測値、である。共に実測値と見積もり値が近い値を示しており、黒菱形で示すSiC光電極1は、黒四角で示すSiC光電極100より水素生成量が多かった。従って、表面にn型3C-SiC11のn型層を有するSiC光電極1の性能向上が確認できた。

なお、発明者が非特許文献4で報告した、SiC光電極100の水素発生量の測定結果を図10に示す。測定結果は、照射強度が 1.1 W/cm^2 と大きいため図4と比べ大きくなっている。

【0018】

(実施例2)

図6に、実施例2の二極式電気化学セルの一体化した電極を示す。

実施例1では対向電極と作用電極を電解液中で分離させたが、実施例2では、作用電極21としてのSiC光電極1の金属板17と直接接触させた金属を対向電極23として、一体化することにより、実施例1に比べて製作工程の簡略化を図ることができた。図6に示すように、電解液43に一体化した電極を浸し、SiC光電極1に太陽光を当てることで光エネルギーにより作用電極21(SiC光電極1)側に水素が発生し、金属側に酸素が発生する。電線31等を不要とすることができる。

図6の水素生成原理を使用したのが水素製造装置3である。

【0019】

図7に、実施形態のSiC光電極1の効果を示す。図7(a)は、従来例のSiC光電極100、図7(b)は、実施形態のSiC光電極1を示す。

水の光分解において、SiC光電極1は、p型3C-SiC13上に、n型3C-SiC

10

20

30

40

50

11の表面n型層を形成していることで、p型SiC基板15と電解液との界面付近にpn接合が形成される。

図7(b)において、縦軸はエネルギー(eV)、横軸はp型3C-SiC13とn型3C-SiC11の厚さ(イメージ)を示す。バンドギャップは伝導体の下端と価電子帯の上端の差で示される。

p型3C-SiC13内部のアクセプター不純物は、n型3C-SiC11内部のドナー不純物により、イオン化される。イオン化された不純物は電荷を持つため、p型3C-SiC13およびn型3C-SiC11には電界が発生する。発生した電界によりp型3C-SiC13の図中右端とn型3C-SiC11の図中左端には、電位差が導入される。その結果SiC内部のバンドの曲りが大きくなり、光励起された電子が電解液に到達しやすくなり、エネルギー変換効率を改善できる。

一方、図7(a)の従来例のSiC光電極100においては、p型3C-SiC13のみであり、n型3C-SiC11が存在しないため、イオン化するアクセプター不純物が少なく、発生する電界および電位差が小さくなり、バンドの曲りは相対的に小さい。そのため、光励起された電子が電解液に到達しづらく、エネルギー変換効率が小さかった。

【0020】

以上より、発明1は、順に、金属板17と、p型SiC基板15と、p型3C-SiC13と、n型3C-SiC11と、を層状に有するSiC光電極1である。

発明2は、p型SiC基板15上に、p型3C-SiC13と、n型3C-SiC11と、をエピタキシャル成長させた発明1に記載のSiC光電極1である。

発明3は、p型SiC基板15の不純物濃度が $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、p型3C-SiC13の不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、n型3C-SiC11の不純物濃度が $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 、であることを特徴とする発明1または2に記載のSiC光電極1である。

発明4は、発明1～3のいずれかに記載のSiC光電極1を用いた水素製造装置3である。

発明1によれば、金属板17の上のp型SiC基板15上にp型3C-SiC13、更にn型3C-SiC11を層状に構成したSiC光電極1により、光電極内部の電界を大きくし、p型3C-SiC13およびn型3C-SiC11で光励起された電子をより多く水素イオンと反応させ、光のエネルギー変換効率を向上させることができる。

発明2によれば、p型SiC基板上15に、p型3C-SiC13、更にn型3C-SiC11をエピタキシャル成長させることにより、容易にp型3C-SiC13の上にn型3C-SiC11を膜上に成長させることができる。

発明3によれば、p型SiC基板15、p型3C-SiC13、およびn型3C-SiC11の不純物濃度を、所定の値にすることにより、SiC光電極1の光のエネルギー変換効率を向上させることができる。

発明4によれば、発明1～3のいずれかに記載のSiC光電極1を使用することにより、太陽光により水を効率的に水素に分解する水素製造装置3を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【0021】

SiC光電極1は、光触媒、特に光照射による水の分解に用いることができる。

【符号の説明】

【0022】

1	SiC光電極
3	水素製造装置
11	n型3C-SiC
13	p型3C-SiC
15	p型SiC基板
17	金属板
21	作用電極

10

20

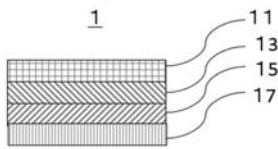
30

40

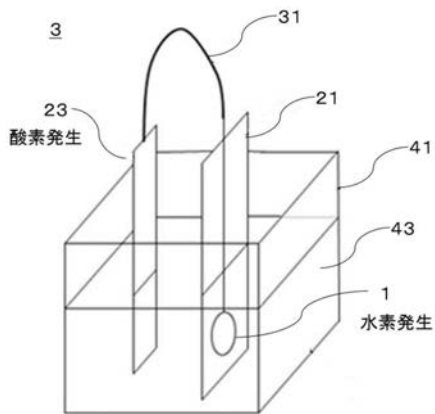
50

- 2 3 対向電極
- 2 5 接合用金属
- 2 7 固定部材
- 2 9 接着剤
- 3 1 導線
- 4 1 容器
- 4 3 電解液

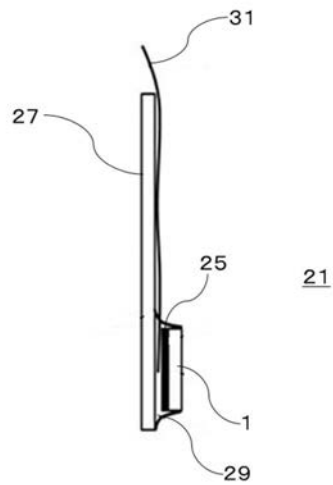
【 図 1 】



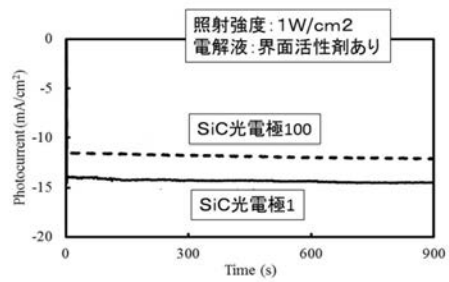
【 図 2 】



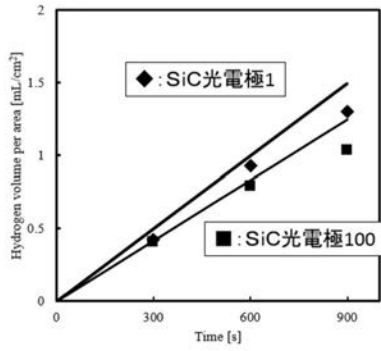
【 図 3 】



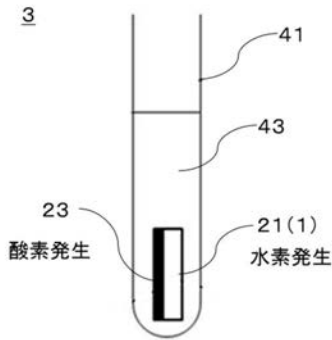
【 図 4 】



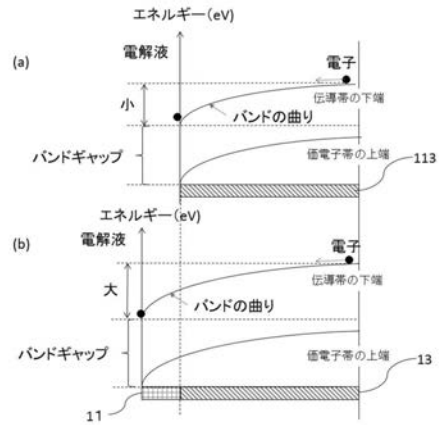
【 図 5 】



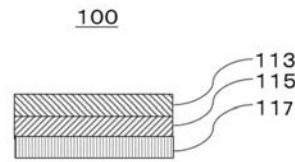
【 図 6 】



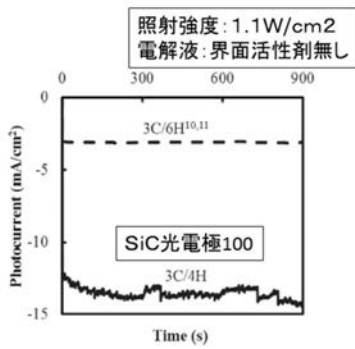
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】

