

(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2019-46999

(P2019-46999A)

(43) 公開日 平成31年3月22日(2019.3.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 9/20 (2006.01)	HO 1 G 9/20	1 1 1 C
	HO 1 G 9/20	1 1 1 A
	HO 1 G 9/20	1 1 1 D
	HO 1 G 9/20	1 1 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-169674 (P2017-169674)	(71) 出願人	504196300 国立大学法人東京海洋大学 東京都港区港南4丁目5番7号
(22) 出願日	平成29年9月4日(2017.9.4)	(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和
		(74) 代理人	100105153 弁理士 朝倉 悟
		(74) 代理人	100152205 弁理士 吉田 昌司

最終頁に続く

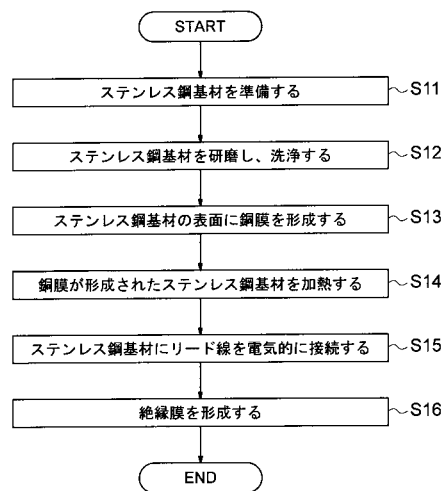
(54) 【発明の名称】 酸化銅電極の製造方法、酸化銅電極、および湿式太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 光腐食を防止するとともに、優れた特性を有する酸化銅電極を提供する。

【解決手段】 実施形態による酸化銅電極の製造方法は、ステンレス鋼基材 1 1 を準備する工程と、ステンレス鋼基材 1 1 の表面に銅膜を形成する工程と、銅膜が形成されたステンレス鋼基材 1 1 を加熱することにより、銅膜を酸化して p 型の酸化物半導体 (酸化銅膜 1 2) を形成するとともに、ステンレス鋼基材 1 1 と銅膜との界面におけるステンレス鋼基材 1 1 を酸化して n 型の酸化物半導体 (酸化物 1 1 a) を形成する工程と、を備える。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ステンレス鋼基材を準備する準備工程と、
前記ステンレス鋼基材の表面に銅膜を形成する銅膜形成工程と、
前記銅膜が形成されたステンレス鋼基材を加熱することにより、前記銅膜を酸化して p 型の酸化物半導体を形成するとともに、前記ステンレス鋼基材と前記銅膜との界面における前記ステンレス鋼基材を酸化して n 型の酸化物半導体を形成する熱処理工程と、
を備えることを特徴とする酸化銅電極の製造方法。

【請求項 2】

前記熱処理工程において、200 以上、400 以下の温度で、前記ステンレス鋼基材と前記銅膜を加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の酸化銅電極の製造方法。 10

【請求項 3】

前記準備工程において、オーステナイト系、二相系または析出硬化系のステンレス鋼からなるステンレス鋼基材を準備することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の酸化銅電極の製造方法。

【請求項 4】

前記銅膜形成工程において、前記ステンレス鋼基材の表面に銅を蒸着させることにより前記銅膜を形成することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸化銅電極の製造方法。

【請求項 5】

前記準備工程の後、前記銅膜形成工程の前において、前記ステンレス鋼基材を研磨し、洗浄を行う工程をさらに備えることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化銅電極の製造方法。 20

【請求項 6】

前記熱処理工程の後に、
前記酸化された銅膜の反応面を除き、前記酸化された銅膜の表面および前記ステンレス鋼基材を被覆するように絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程をさらに備えることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸化銅電極の製造方法。

【請求項 7】

ステンレス鋼基材と、
前記ステンレス鋼基材の表面に形成され、p 型の酸化物半導体である酸化銅膜と、を備え、
前記ステンレス鋼基材と前記酸化銅膜との界面に前記ステンレス鋼基材の酸化物が形成されており、前記酸化物は n 型の酸化物半導体であることを特徴とする酸化銅電極。 30

【請求項 8】

前記ステンレス鋼基材は、オーステナイト系、二相系または析出硬化系のステンレス鋼からなることを特徴とする請求項 7 に記載の酸化銅電極。

【請求項 9】

前記 n 型の酸化物半導体は、Fe 系酸化物であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の酸化銅電極。 40

【請求項 10】

電解質溶液と、
請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の酸化銅電極により構成され、前記電解質溶液に浸されたカソード電極と、
前記電解質溶液に浸されたアノード電極と、
を備えることを特徴とする湿式太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化銅電極の製造方法、酸化銅電極、および湿式太陽電池に関する。 50

【背景技術】

【0002】

従来、電解質溶液、二酸化チタン電極および白金電極を備える湿式太陽電池が知られている。この湿式太陽電池では、光が照射されると、光触媒効果により発電が行われる。白金は高価であるため、湿式太陽電池の低コスト化を図るべく、白金に代わる電極材料が研究されている。

【0003】

特許文献1には、銅イオンと硝酸イオンが共存する溶液に、少なくともその表面が電気伝導性である基板を浸漬し、カソード反応により酸化第一銅 (Cu_2O) を堆積する方法およびこの酸化銅を利用して太陽電池や整流器などの大面積半導体素子を作る方法が記載されている。

10

【0004】

特許文献2には、酸化銅電極の製造方法が記載されている。この製造方法では、銅の二価化合物とアルミニウム塩とを混合し、その混合物を熱分解してアルミニウムイオンを固溶した酸化第二銅 (CuO) を得る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平10-183392号公報

【特許文献2】特開昭53-76321号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

白金電極に代わり得る安価な電極として、酸化銅電極が検討されている。酸化銅電極は、金属基材の上に酸化銅膜が形成された電極である。

【0007】

しかしながら、従来の酸化銅電極光を照射すると、酸化銅膜が腐食する（すなわち、光腐食が生じる）という課題があった。

【0008】

そこで、本発明は、光腐食を防止するとともに、優れた特性を有する酸化銅電極を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る酸化銅電極の製造方法は、
 ステンレス鋼基材を準備する準備工程と、
 前記ステンレス鋼基材の表面に銅膜を形成する銅膜形成工程と、
 前記銅膜が形成されたステンレス鋼基材を加熱することにより、前記銅膜を酸化してp型の酸化物半導体を形成するとともに、前記ステンレス鋼基材と前記銅膜との界面における前記ステンレス鋼基材を酸化してn型の酸化物半導体を形成する熱処理工程と、
 を備えることを特徴とする。

40

【0010】

また、前記酸化銅電極の製造方法において、
 前記熱処理工程において、200 以上、400 以下の温度で、前記ステンレス鋼基材と前記銅膜を加熱するようにしてもよい。

【0011】

また、前記酸化銅電極の製造方法において、
 前記準備工程において、オーステナイト系、二相系または析出硬化系のステンレス鋼からなるステンレス鋼基材を準備してもよい。

【0012】

また、前記酸化銅電極の製造方法において、

50

前記銅膜形成工程において、前記ステンレス鋼基材の表面に銅を蒸着させることにより前記銅膜を形成してもよい。

【0013】

また、前記酸化銅電極の製造方法において、前記準備工程の後、前記銅膜形成工程の前において、前記ステンレス鋼基材を研磨し、洗浄を行う工程をさらに備えてもよい。

【0014】

また、前記酸化銅電極の製造方法において、前記熱処理工程の後に、前記酸化された銅膜の反応面を除き、前記酸化された銅膜の表面および前記ステンレス鋼基材を被覆するように絶縁膜を形成する絶縁膜形成工程をさらに備えてもよい。

10

【0015】

本発明に係る酸化銅電極は、ステンレス鋼基材と、前記ステンレス鋼基材の表面に形成され、p型の酸化物半導体である酸化銅膜と、を備え、

前記ステンレス鋼基材と前記酸化銅膜との界面に前記ステンレス鋼基材の酸化物が形成されており、前記酸化物はn型の酸化物半導体であることを特徴とする。

【0016】

また、前記酸化銅電極において、前記ステンレス鋼基材は、オーステナイト系、二相系または析出硬化系のステンレス鋼からなるようにしてもよい。

20

【0017】

また、前記酸化銅電極において、前記n型の酸化物半導体は、Fe系酸化物であるようにしてもよい。

【0018】

本発明に係る湿式太陽電池は、電解質溶液と、前記酸化銅電極により構成され、前記電解質溶液に浸されたカソード電極と、前記電解質溶液に浸されたアノード電極と、を備えることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、光腐食を防止するとともに、優れた特性を有する酸化銅電極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施形態に係る湿式太陽電池の概略的な構成を示す図である。

【図2】実施形態に係る酸化銅電極の概略的な構成を示す断面図である。

【図3】実施形態に係る酸化銅電極の製造方法を説明するためのフローチャートである。

40

【図4】酸化銅電極の特性を評価するための実験系の概略的な構成を示す図である。

【図5】光照射前後における酸化銅電極の表面状態を示す図である。

【図6】熱処理温度が異なる複数の酸化銅電極の電極電位の時間変化を示すグラフである。

。

【図7】熱処理時間が異なる複数の酸化銅電極の電極電位の時間変化を示すグラフである。

。

【図8A】光照射前後における、ステンレス鋼基材（熱処理温度250）の電極電位の時間変化を示すグラフである。

【図8B】光照射前後における、ステンレス鋼基材（熱処理温度550）の電極電位の時間変化を示すグラフである。

50

【図 8 C】光照射前後における、ステンレス鋼基材（熱処理なし）の電極電位の時間変化を示すグラフである。

【図 9】熱処理温度が異なる複数のステンレス鋼基材の電極電位の時間変化を示すグラフである。

【図 10】ステンレス鋼基材（熱処理温度 250）の XPS 解析結果を示すグラフである。

【図 11】ステンレス鋼基材（熱処理温度 550）の XPS 解析結果を示すグラフである。

【図 12】ステンレス鋼基材の表面に形成される酸化物の半導体特性（n 型、p 型）を熱処理温度およびステンレス鋼の種類ごとにまとめた図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明に係る実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0022】

<湿式太陽電池>

まず、図 1 を参照して、本実施形態に係る湿式太陽電池 100 について説明する。

【0023】

湿式太陽電池 100 は、図 1 に示すように、酸化銅電極 10 と、酸化チタン電極 20 と、容器 30 と、容器に入れられた電解質溶液 40 と、を有している。酸化銅電極 10 と酸化チタン電極 20 は、電解質溶液 40 に浸されている。電解質溶液 40 は、例えばフェロセン溶液である。

20

【0024】

酸化銅電極 10 は、湿式太陽電池 100 のカソード電極（陽極）である。酸化チタン電極 20 は、湿式太陽電池 100 のアノード電極（陰極）である。この酸化チタン電極 20 は、二酸化チタン（ TiO_2 ）から構成される。なお、酸化チタン電極 20 は、二酸化チタン以外の材料から構成されてもよい。

【0025】

酸化銅電極 10 は、後述する方法によって製造された電極である。この酸化銅電極 10 は、光照射時の電極電位（光電位）が高いという特性を有するとともに、光腐食性が抑制され且つ酸化銅膜が剥がれにくいという高耐久性を備えている。

30

【0026】

酸化銅電極 10 は、図 2 に示すように、ステンレス鋼基材 11 と、酸化銅膜 12 と、リード線 13 と、絶縁膜 14 と、を有している。

【0027】

ステンレス鋼基材 11 は、ステンレス鋼からなる。ステンレス鋼は、オーステナイト系（Cr-Ni 系）、二相系または析出硬化系のステンレス鋼である。

【0028】

ステンレス鋼基材 11 は、例えば板状のステンレス板である。なお、ステンレス鋼基材 11 は板状に限られず、他の形状（例えば棒状）であってもよい。

【0029】

40

酸化銅膜 12 は、ステンレス鋼基材 11 の表面に形成されている。この酸化銅膜 12 は、p 型の酸化物半導体である。酸化銅膜 12 は、主として酸化第二銅（ CuO ）から構成されている。酸化銅膜 12 は、酸化第二銅を含んでいてもよい。

【0030】

図 2 に示すように、ステンレス鋼基材 11 と酸化銅膜 12 との界面には酸化膜 11a が形成されている。この酸化物 11a は、ステンレス鋼基材 11 の酸化物であり、詳しくは後述するが、n 型半導体の特性を示す酸化物（すなわち、n 型の酸化物半導体）である。

【0031】

リード線 13 は、ステンレス鋼基材 11 と半田により電氣的に接続されている。このリード線 13 を介して酸化銅電極 10 の外部に電気が取り出される。

50

【 0 0 3 2 】

絶縁膜 1 4 は、エポキシ樹脂等の絶縁性材料からなる。この絶縁膜 1 4 により、酸化銅膜 1 2 の反応面 1 2 s 以外からの電位が絶縁される。

【 0 0 3 3 】

絶縁膜 1 4 は、図 2 に示すように、酸化銅膜 1 2 の反応面 1 2 s を除き、ステンレス鋼基材 1 1 と酸化銅膜 1 2 の表面を被覆するように設けられている。ここで、酸化銅膜 1 2 の反応面とは、電解質溶液 4 0 と接することになる面をいい、図 2 の例では酸化銅膜 1 2 の上面である。

【 0 0 3 4 】

図 1 に示すように、湿式太陽電池 1 0 0 に紫外線を含む光を照射すると、光触媒効果により、酸化チタン電極 2 0 で酸素が発生し、酸化銅電極 1 0 で水素が発生する。このように酸化銅電極 1 0 における還元反応と、酸化チタン電極 2 0 における酸化反応により、酸化銅電極 1 0 と酸化チタン電極 2 0 との間に電流が流れる。

10

【 0 0 3 5 】

本実施形態に係る湿式太陽電池 1 0 0 は、カソード電極として白金電極ではなく酸化銅電極を利用するため、大幅なコストの低減を図ることができる。さらに、酸化銅電極 1 0 の光電位が高いので、高い電圧を出力することができる。

【 0 0 3 6 】

< 酸化銅電極の製造方法 >

次に、酸化銅電極 1 0 の製造方法について、図 3 のフローチャートを参照しつつ説明する。

20

【 0 0 3 7 】

まず、ステンレス鋼基材 1 1 を準備する（ステップ S 1 1、準備工程）。本準備工程では、オーステナイト系（Cr - Ni 系）、二相系または析出硬化系のステンレス鋼からなるステンレス鋼基材 1 1 を準備する。ここでは、ステンレス鋼基材 1 1 として、二相系ステンレス鋼（SUS329J4L）で、大きさが 40 mm x 40 mm x 1 mm の正方形の板状ステンレス板を準備した。

【 0 0 3 8 】

次に、ステンレス鋼基材 1 1 を研磨し、洗浄する（ステップ S 1 2、研磨洗浄工程）。ここでは、# 60 の研磨紙でステンレス鋼基材 1 1 を格子状に研磨した後、ステンレス鋼基材 1 1 をアセトン溶液に浸け、超音波洗浄を行った。

30

【 0 0 3 9 】

次に、ステンレス鋼基材 1 1 の表面に銅膜を形成する（ステップ S 1 3、銅膜形成工程）。例えば、ステンレス鋼基材 1 1 の表面に銅を蒸着させることにより銅膜を形成する。ここでは、真空蒸着装置（日本電子（株）製 J E E - S S）を用いて、電流値 40 A、電圧値 1.3 V、真空度 3×10^{-5} mmHg の条件で 30 秒間、銅の蒸着を行った。これにより、厚さ約 0.3 μ m の銅膜がステンレス鋼基材 1 1 の表面に形成された。

【 0 0 4 0 】

なお、銅膜は、蒸着で形成する場合に限られず、他の手法（例えば、無電界めっきなどのめっき手法）を用いて形成してもよい。

40

【 0 0 4 1 】

次に、銅膜が形成されたステンレス鋼基材 1 1 を加熱する（ステップ S 1 4、熱処理工程）。ここでは、熱処理工程は、マッフル炉（ヤマト科学（株）製 F O 6 1 0）を用いて行った。熱処理温度は、150、200、250、350、400、450、550 の 7 種類とし、熱処理時間はいずれの熱処理温度についても 30 分間とした。

【 0 0 4 2 】

後述のように、銅膜およびステンレス鋼基材 1 1 を加熱する温度（熱処理温度）は、200 以上、400 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

本熱処理工程により、銅膜を酸化して p 型の酸化物半導体（すなわち、酸化銅膜 1 2）

50

を形成するとともに、ステンレス鋼基材 1 1 と銅膜との界面におけるステンレス鋼基材 1 1 を酸化して n 型の酸化物半導体（すなわち、酸化物 1 1 a）を形成する。このように、本熱処理工程において、酸化銅膜 1 2 からなる p 型酸化物半導体と、ステンレス鋼基材 1 1 の酸化物 1 1 a からなる n 型酸化物半導体の両方が形成される。

【0044】

次に、ステンレス鋼基材 1 1 に電荷取り出し用のリード線 1 3 を電氣的に接続する（ステップ S 1 5、リード線接続工程）。具体的には、リード線 1 3 をステンレス鋼基材 1 1 に半田付けする。その後、酸化銅膜 1 2 の反応面 1 2 s を除き、ステンレス鋼基材 1 1 および酸化銅膜 1 2 の表面を被覆するように絶縁膜 1 4 を形成する（ステップ S 1 6、絶縁膜形成工程）。

【0045】

上記の工程を経て酸化銅電極 1 0 が得られる。この製造方法では、熱処理工程において、ステンレス鋼基材 1 1 上の銅膜を酸化させて酸化銅膜 1 2 を形成するとともに、ステンレス鋼基材 1 1 の表面を酸化させて n 型半導体特性を示す酸化物 1 1 a をステンレス鋼基材 1 1 と銅膜との界面に形成する。これにより、詳しくは実験結果を参照して後ほど説明するが、光腐食を抑制することができ、かつ光電位が高い電極が得られる。

【0046】

また、上記の説明から明らかなように、本実施形態に係る酸化銅電極の製造方法は、特別な装置や工程を必要としない。よって、本実施形態によれば、耐久性および特性に優れた酸化銅電極を安価かつ簡易に製造することができる。

【0047】

<酸化銅電極の特性評価>

上記の製造方法により作製された酸化銅電極 1 0 に対して行った特性評価について説明する。具体的には、光照射前後における酸化銅電極 1 0 の表面状態の観察と、酸化銅電極 1 0 の電極電位の測定を行った。

【0048】

まず、実験系について図 4 を参照して説明する。この実験系は、図 4 に示すように、光源 2 1 0、容器 2 2 0、参照電極 2 3 0、ポテンシオスタット 2 4 0 およびパソコン（PC）2 5 0 により構成されている。

【0049】

光源 2 1 0 は、キセノンランプであり、紫外線を含む光を容器 2 2 0 に向けて放射する。光源 2 1 0 の定格は 1 5 0 W であり、光の波長範囲は 2 5 0 ~ 8 0 0 nm である。また、光源 2 1 0 の光量は 1 0 . 5 mW / cm² である。

【0050】

容器 2 2 0 には、電解質溶液が入れている。ここでは、電解質溶液として、海上のブイ等の電源を想定して人工海水を用いた。容器 2 2 0 の側面には石英窓 2 2 1 が設けられている。酸化銅電極 1 0 は、酸化銅膜 1 2 が石英窓 2 2 1 に対向するように、容器 2 2 0 の側面に取り付けられている。酸化銅電極 1 0 のリード線 1 3 は、ポテンシオスタット 2 4 0 の + 端子に電氣的に接続されている。

【0051】

参照電極 2 3 0 は、容器 2 2 0 内の人工海水に浸されるとともに、ポテンシオスタット 2 4 0 の - 端子に電氣的に接続されている。ポテンシオスタット 2 4 0 はパソコン 2 5 0 に接続されている。パソコン 2 5 0 は、ポテンシオスタット 2 4 0 により測定されたデータ（電極電位等）を記録する。

【0052】

図 4 の実験系を用いて、酸化銅電極 1 0 の電極電位の測定を行った。熱処理温度が 1 5 0、2 0 0、2 5 0、3 5 0、4 0 0、4 5 0、5 5 0 の各サンプルについて評価した。

【0053】

電極電位の測定結果を説明する前に、光照射前後における酸化銅電極の表面状態につい

10

20

30

40

50

て説明する。図5は、光照射前後における酸化銅電極の表面状態をまとめた図である。図5の上段は光源210による光照射前の酸化銅電極10表面の観察画像を熱処理温度ごとに示している。また、図5の下段は光源210による光照射後(24時間後)の酸化銅電極10表面の観察画像を熱処理温度ごとに示している。

【0054】

図5によれば、光照射後において、熱処理温度150の酸化銅電極10では酸化銅膜12が剥がれ、ステンレス鋼基材11が露出している。この原因として、熱処理温度が低く、銅膜が十分に酸化していないためと考えられる。また、熱処理温度450および550の酸化銅電極10では酸化銅膜12に光腐食が生じている。この原因として、後述のように酸化銅11aが、酸化銅膜12と同じp型になっているためと考えられる。

10

【0055】

したがって、剥離に対する耐性の観点から熱処理温度は高いことが好ましく、光腐食に対する耐性の観点からは熱処理温度が高すぎないことが好ましい。本実験結果から、熱処理温度が250と350の酸化銅電極10について、酸化銅膜12の剥離および光腐食の両方に対する耐久性が確保されていると言える。

【0056】

次に、酸化銅電極の電極電位の測定結果について説明する。

【0057】

図6のグラフは、酸化銅電極10の電極電位の時間変化を示している。横軸が0の時点で光源210による光照射を開始した。図6の符号Aで示す部分から分かるように、熱処理温度が200、250、350および400の酸化銅電極は、他の熱処理温度の酸化銅電極に比べて光電位が高い。なお、熱処理温度が200および250の酸化銅電極については、時間が経過するにつれて光電位が徐々に上昇している。これは、酸化銅膜12に酸化第一銅(Cu_2O)が比較的多く含まれており、この酸化第一銅が酸化第二銅に変化することにより光電位が上昇するものと考えられる。

20

【0058】

上記のように、熱処理温度が200以上400以下の場合に、酸化銅膜12の光腐食を抑制し得るとともに、光電位が高い酸化銅電極を得ることができる。なお、熱処理温度が250以上の場合は光腐食に加えて酸化銅膜12の剥離も抑制することができる。

【0059】

なお、実験で評価した酸化銅電極は、熱処理時間が30分間のものであるが、30分以上熱処理したものについてほとんど特性は変わらない。図7は、熱処理温度が250の酸化銅電極であって、熱処理時間が異なる6つのサンプルについて、光照射時の電極電位を測定した結果である。ここでは、熱処理時間が15分間(0.25h)、30分間(0.5h)、1時間、3時間、6時間、24時間の6つのサンプルについて評価した。図7に示すように、いずれのサンプルについても10時間以上光照射を行うと、ほぼ同じレンジの光電位を示すようになる。すなわち、酸化銅電極10の長期的な性能に対して熱処理時間はあまり影響を与えない。ただし、熱処理時間が15分間のサンプルについては光照射開始から3~5時間程度経過するまで光電位が著しく低いことから、熱処理時間は30分間以上であることが好ましい。

30

40

【0060】

<ステンレス鋼基材単体の特性評価>

上記のように、酸化銅電極10は、熱処理温度が200以上400以下の場合に、酸化銅膜12の光腐食を抑制し得るとともに、高い光電位を示す。この理由を探るべく、ステンレス鋼基材11単体について電極電位の測定を行った。実験系は図4と同様であり、酸化銅電極10に代えてステンレス鋼基材11を容器220の石英窓221に取り付けた。

【0061】

図8A、図8Bおよび図8Cは、光照射前後における、ステンレス鋼基材11の電極電位の時間変化を示している。図8Aは、250で熱処理したステンレス鋼基材11を用

50

いた場合であり、図 8 B は 550 で熱処理したステンレス鋼基材 11 を用いた場合であり、図 8 C は熱処理を行わないステンレス鋼基材 11 を用いた場合である。いずれの場合も、ステンレス鋼基材 11 として二相系ステンレス鋼 (SUS329J4L) を用いた。

【0062】

図 8 A に示すように、熱処理温度が 250 の場合、ステンレス鋼基材 11 の電位は光照射により低下した。一方、熱処理温度が 550 の場合、図 8 B に示すように、ステンレス鋼基材 11 の電位は光照射により増加した。熱処理を行わないステンレス鋼基材 11 の場合は、図 8 C に示すように、光照射により電位は変化しなかった。これらの結果から、250 の熱処理温度により、ステンレス鋼基材 11 の表面に n 型半導体の特性を示す酸化物が形成され、550 の熱処理温度により、ステンレス鋼基材 11 の表面に p 型半導体の特性を示す酸化物が形成されていると考えられる。

10

【0063】

図 9 は、熱処理温度が 150、200、250、350、400、450、550 の各サンプルについて、光照射前後の電極電位の時間変化を測定した結果である。これによれば、熱処理温度が 150、200、250、350、400 の場合は光照射により電極電位が低下しているのに対し、熱処理温度が 450、550 の場合は光照射により電極電位が増加している。この実験結果から、熱処理温度が 150、200、250、350、400 の場合、ステンレス鋼基材 11 の表面に形成される酸化物半導体は n 型であり、熱処理温度が 450、550 の場合、ステンレス鋼基材 11 の表面に形成される酸化物半導体は p 型であると言える。

20

【0064】

次に、熱処理によりステンレス鋼基材 11 の表面に形成される半導体酸化物の組成を分析するために、XPS 解析 (X 線電子分光分析法) を行った。図 10 は熱処理温度が 250 のステンレス鋼基材の XPS 解析結果を示し、図 11 は熱処理温度が 550 のステンレス鋼基材の XPS 解析結果を示している。なお、図 10 および図 11 のグラフ中の実線で示される各曲線は、実験から得られたスペクトルデータを計算により複数の曲線 (構成スペクトル) に分解したものである。ステンレス鋼としては、二相系のステンレス鋼を用いた。

【0065】

図 10 の実験結果から、熱処理温度が 250 のステンレス鋼基材 11 の表面には、n 型特性を示す Fe 系酸化物 (Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等) が Cr 系酸化物 (Cr_2O_3 、 $Cr(OH)_2$ 等) に比べて多く形成されていることが分かる。一方、図 11 の実験結果から、熱処理温度が 550 のステンレス鋼基材 11 の表面には、p 型特性を示す Cr 系酸化物 (Cr_2O_3 、 CrO_2 、 $Cr(OH)_2$ 等) が Fe 系酸化物 (Fe_2O_3 、 $FeOOH$ 等) に比べて多く形成されていることが分かる。

30

【0066】

上記の実験結果から、ステンレス鋼基材の表面には半導体特性を示す酸化物が実際に形成されており、酸化物の種類が熱処理温度によって異なることが分かった。

【0067】

図 12 は、ステンレス鋼基材の種類を変えた場合の実験結果を示している。図 12 において、+ は二相系のステンレス鋼を示し、はフェライト系のステンレス鋼を示し、はオーステナイト系のステンレス鋼を示している。この実験結果によれば、二相系のステンレス鋼とオーステナイト系のステンレス鋼は熱処理に対してほぼ同じ半導体特性を示すことが分かった。一方、フェライト系のステンレス鋼については、熱処理の温度にかかわらず、半導体特性を示さなかった。これは、フェライト系の場合、ステンレス鋼の表面が酸化しにくく、酸化物半導体があまり形成されないためと考えられる。

40

【0068】

上記のように、ステンレス鋼基材およびその上に形成された銅膜に対する熱処理温度が 200 以上 400 以下の場合、銅膜が酸化して p 型の酸化物半導体 (酸化銅膜) が形成されるとともに、ステンレス鋼基材 11 との界面に n 型の酸化物半導体 (ステンレス鋼

50

の酸化物)が形成される。このように、ステンレス鋼基材 1 1 との界面に、酸化銅膜 1 2 の異なる型の半導体酸化物が形成されることにより、光腐食を抑制し、かつ高い光電位を示す酸化銅電極を得ることができる。

【0069】

さらに、本実施形態に係る酸化銅電極の製造方法では、単一の熱処理工程により、ステンレス鋼基材 1 1 上に形成された銅膜の酸化(酸化銅膜 1 2 の形成)と、ステンレス鋼基材 1 1 表面の酸化(酸化物 1 1 a の形成)を同時に行うことができる。その結果、耐久性および特性に優れた酸化銅電極を簡易に効率良く製造することができる。

【0070】

上記の記載に基づいて、当業者であれば、本発明の追加の効果や種々の変形を想到できるかもしれないが、本発明の態様は、上述した実施形態に限定されるものではない。特許請求の範囲に規定された内容及びその均等物から導き出される本発明の概念的な思想と趣旨を逸脱しない範囲で種々の追加、変更及び部分的削除が可能である。

10

【符号の説明】

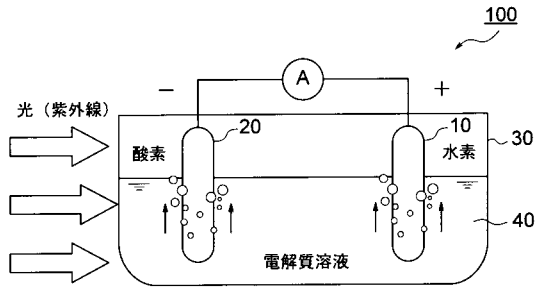
【0071】

- 1 0 酸化銅電極
- 1 1 ステンレス鋼基材
- 1 1 a 酸化物
- 1 2 酸化銅膜
- 1 2 s 反応面
- 1 3 リード線
- 1 4 絶縁膜
- 2 0 酸化チタン電極
- 3 0 容器
- 4 0 電解質溶液
- 1 0 0 湿式太陽電池
- 2 1 0 光源
- 2 2 0 容器
- 2 2 1 石英窓
- 2 3 0 参照電極
- 2 4 0 ポテンショスタット
- 2 5 0 パソコン

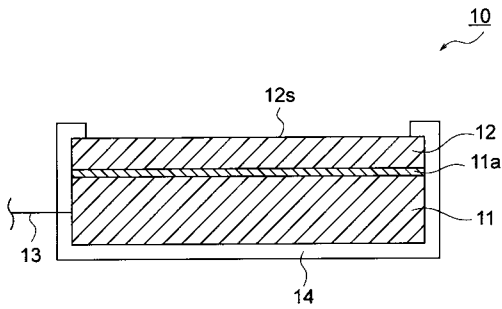
20

30

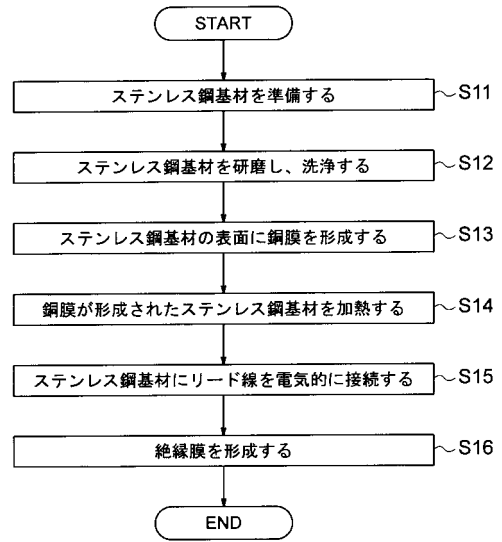
【 図 1 】



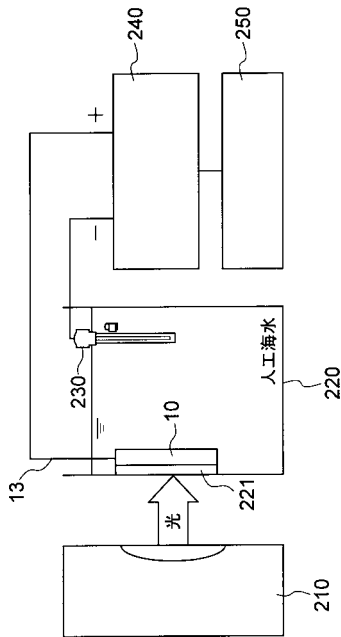
【 図 2 】



【 図 3 】



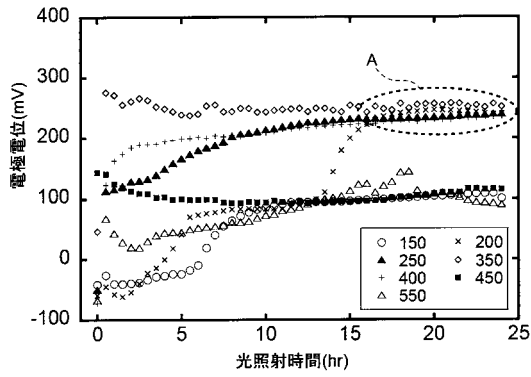
【 図 4 】



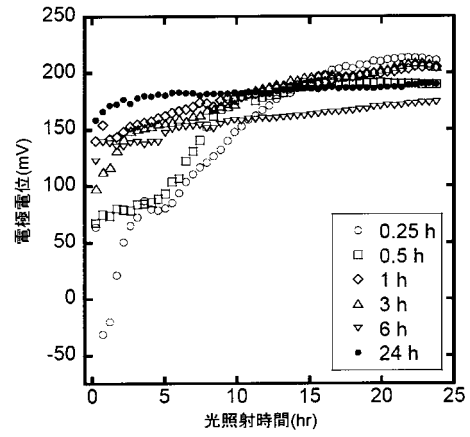
【 図 5 】

熱処理温度	照射前	照射後 (24時間後)
150 °C		
250 °C		
350 °C		
450 °C		
550 °C		

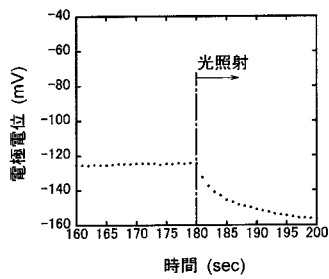
【 図 6 】



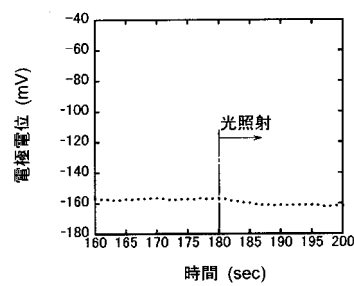
【 図 7 】



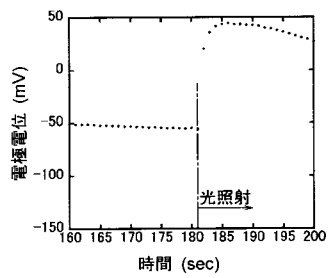
【 図 8 A 】



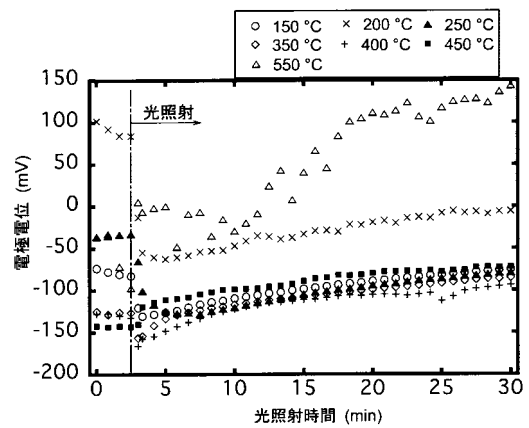
【 図 8 C 】



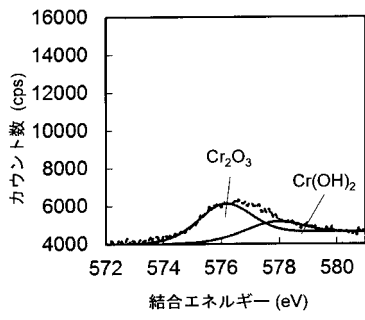
【 図 8 B 】



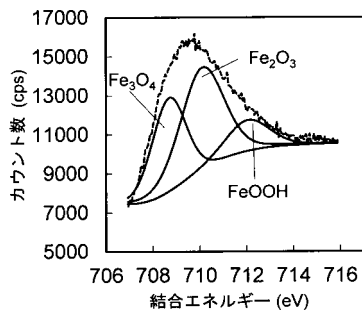
【 図 9 】



【 図 1 0 】

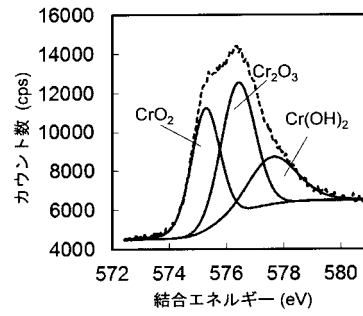


(a)

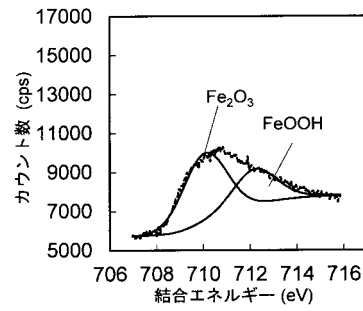


(b)

【 図 1 1 】



(a)



(b)

【 図 1 2 】

	$\alpha + \gamma$	α	γ
熱処理無し	-	-	-
150°C	n	-	-
250°C	n	-	n
350°C	n	-	n
450°C	p	-	p
550°C	p	-	p

フロントページの続き

- (72)発明者 盛 田 元 彰
東京都江東区越中島 2 - 1 - 6 国立大学法人東京海洋大学内
- (72)発明者 元 田 慎 一
東京都江東区越中島 2 - 1 - 6 国立大学法人東京海洋大学内