

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4354665号
(P4354665)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 14/00	(2006.01)	HO 1 M 14/00		P
HO 1 L 31/04	(2006.01)	HO 1 L 31/04		Z

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2001-508393 (P2001-508393)	(73) 特許権者	502008719
(86) (22) 出願日	平成12年7月4日(2000.7.4)		エコル ポリテクニク フェデラル ドゥ ローザンヌ (エペエフエル)
(65) 公表番号	特表2003-504799 (P2003-504799A)		スイス国、シーエイチ - 1015 ロ ーザンヌ、エスアールアイ
(43) 公表日	平成15年2月4日(2003.2.4)	(74) 代理人	100066692
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/006350		弁理士 浅村 皓
(87) 国際公開番号	W02001/002624	(74) 代理人	100072040
(87) 国際公開日	平成13年1月11日(2001.1.11)		弁理士 浅村 肇
審査請求日	平成17年3月24日(2005.3.24)	(74) 代理人	100107504
(31) 優先権主張番号	99810592.8		弁理士 安藤 克則
(32) 優先日	平成11年7月5日(1999.7.5)	(74) 代理人	100102897
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光による水開裂用のタンデム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

上部光電池と底部光電池の二つの光電池を重ね合わせている光電池を含んで成る、水を可視光により水素と酸素に開裂させるための光電気化学システムであって、該上部光電池が該上部光電池の後ろに取り付けられている該底部光電池と電氣的に接続されており、該上部光電池中の光活性物質が半導体酸化物であって、該光活性物質は電解質と水を含む溶液に接触配置されている半導体膜に含まれており、該半導体酸化物は太陽放射スペクトルの青色および緑色部分の光を吸収して水から酸素とプロトンを生じさせ、かつ染料により増感される中間細孔膜からなる増感剤を含む該底部光電池へ太陽放射スペクトルの黄色および赤色部分の光を透過させるものであり、そして該底部電池は、太陽放射スペクトルの黄色、赤色および近赤外部分の光を、水の光触媒酸化反応過程中に該上部電池中で生成されるプロトンの還元を駆動するように変換することを特徴とする、上記の光電気化学システム。

【請求項 2】

上部電池中に存在する光活性物質が導電性基材または導電性ガラス上に付着され、かつ電解質水溶液と接触配置されているWO₃またはFe₂O₃の薄膜であり、該酸化タングステン・WO₃または鉄酸化物・Fe₂O₃は太陽放射スペクトルの青色および緑色部分の光を吸収して水から酸素とプロトンを生じさせ、かつ該上部光電池の後ろに取り付けられている底部光電池であって、染料増感化された光起電性膜から構成される該底部光電池に黄色および赤色部分の光を透過させ、該底部光電池は、太陽放射スペクトルの黄色、赤色お

よび近赤外部分の光を、水の酸化反応過程中に該上部電池中で生成したプロトンの還元反応を駆動するように変換し、プロトンの水素ガスへの該還元反応は、該底部光電池の後ろに取り付けられ、酸素が生成する上記上部光電池区画室からガラスフリットまたはイオン伝導性膜により分離されている電解質区画室中で起こる、2つの重ね合わされた光電池より成り、その両電池が電気的に接続されている、水を可視光により水素と酸素に直接開裂させるための、請求項1記載の光電気化学システム。

【請求項3】

増感剤が、 $RuL_2(SCN)_2$ および $RuL'(SCN)_3$ (式中、 $L = 4, 4'$ -ジカルボキシ-2, 2'-ピピリジンであり、そして $L = 4, 4', 4''$ -トリカルボキシ-2, 2', 6', 2''-ターピリジンである)から選ばれるルテニウム錯体であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の光電気化学システム。

10

【請求項4】

酸素とプロトンの発生反応が共に上部電池中および/または分離されている区画室中で起こり、該区画室はイオン伝導性膜またはガラスフリットで接続されていることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の光電気化学システム。

【請求項5】

水源として海水を使用することを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の光電気化学システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、独立請求項1の前文に従って水を水素と酸素に開裂させるための光電気化学システムに関する。

20

【0002】

可視光による水の直接解離(splitting)を比較できるほど高い効率で成し遂げる従来のシステムでは、非常に高価な単結晶の半導体が用いられている。詳細についてはO.カーセレフ(O. Khaselev)およびJ.ターナー(J. Turner)のScience、280、1998、455を参照されたい。従って、これらの従来システムは、日光により水素と酸素を生成させる実際的な応用には適していない。

【0003】

本発明によれば、光電気化学システムは、独立請求項1の特徴部分の特長によって特徴付けられる。実施態様項は、本発明の特に有利な態様に関係のあるものである。この改良された光電気化学システムは、相当に高い効率を示す光電気化学タンデム電池を備えている。さらに、この光電気化学システムは、比較的低いコストで製造することができる。本発明のさらなる利点は、本発明のプロセスに海水を純水に代えて使用できるということである。

30

【0004】

(発明の説明、装置の構造)

以下において、今度は本発明を実施例により、また添付図面を参照して説明することとする。

【0005】

図1には、本発明の対象である水光分解装置の模式図が説明および図解されている。この装置は直列に接続されている2つの光化学系より成る。左側の電池は、水の光分解に付される水性電解質液を含んでいる。この電解質液は、電解質がイオン伝導のために加えられている、溶媒としての水から構成されている。塩分を含んだ海水も水源として用いることができ、この場合電解質の添加は不要になる。光は電池の左側からガラスシート(1)を通過して入る。光は電解質(2)を通過させた後に、 WO_3 または Fe_2O_3 のような酸化物から構成される中間細孔の半導体膜(mesoporous semiconductor film)によって構成される電池の後壁に衝突する。その酸化物は透明な導電性酸化物膜(4)の上に付着されている。導電性酸化物膜(4)はフッ素ドーパされた二酸化スズのような材料から造られ、ガラスシート(1)の上に付着されている集電装置としての役割を果たす。この酸化物

40

50

は太陽スペクトルの青色および緑色の部分を吸収し、同時に黄色および赤色の光がその酸化物を通して透過する。太陽スペクトルの黄色および赤色部分は、第一電池の後壁の後ろに取り付けられている第二電池によって捕捉される。第二電池は染料増感化された中間細孔 TiO_2 膜を含んでいる。それは光駆動電気バイアスとして機能し、照射下で WO_3 膜から出て水の水素への還元反応を可能にする電子の電気化学ポテンシャルを増加させる。それは、第一電池の後壁を構成しているガラスシート (1) の後ろ側に付着されている透明な導電性酸化物膜 (4) より成る。この導電性酸化物膜は染料誘導体化ナノ結晶チタニア膜 (6) で覆われている。後者は有機酸化還元電解質 (7) と対極 (8) とに接触しており、この対極は透明な導電性酸化物層の付着によって上記有機電解質の側で導電性にされているガラスより成る。対極の後ろには、前部区画室 (2) におけるものと同じ組成の水溶性電解質液を含んでいる第二区画室 (9) がある。水素はこの第二電解質区画室中に浸漬されているカソード (10) において発生する。この2つの電解質区画室 (2) および (10) は同じ組成を有し、イオン伝導性膜またはガラスフリット (11) で分離されている。

10

【0006】

今度は、可視光による水の水素と酸素への直接開裂を達成するようなタンデム装置の特定の態様について考察することにする。ナノ結晶三酸化タングステンの薄膜は太陽スペクトルの青色部分を吸収する：



【0007】

20

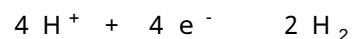
上記酸化物のバンドギャップ励起によって生成せしめられた価電子帯正孔 (h^+) は水を酸化して酸素とプロトンを生成させ：



【0008】

同時に伝導帯電子を第一光電池の後壁を形成している導電性ガラス支持体上に集める働きをする。その上からそれらは染料増感化ナノ結晶 TiO_2 膜より成る第二光電池に供給される。この TiO_2 膜は、上部電極を通して透過する太陽スペクトルの緑色および赤色部分を捕捉する WO_3 膜の直ぐ後ろに取り付けられている。第二光電池の役割は単に光駆動バイアスのそれに過ぎない。上記電子の電気化学ポテンシャルは、それら電子が水の水素への酸化中に生成せしめられるプロトン還元することができるその第二光電池を通過することによって有意に増加せしめられる：

30



【0009】

総反応は水の可視光による解離反応に相当する：



【0010】

WO_3 および Fe_2O_3 のような半導体酸化物は、作動下で安定であって、暗腐食および光腐食の両腐食に抵抗性があるので、光アノード (photo-anode) 用の選択材料である。可視光を用いて酸素を生成させることができる、これまでに知られ、容易に入手できる酸化物半導体には、三酸化タングステンおよび酸化第二鉄しかない。この酸化物中に生成する電子は導電性ガラスによって集められ、続いてその酸化物膜の直ぐ後ろに配置されている第二光電池に供給される。この第二電池の光活性要素は染料増感化中間細孔 TiO_2 であって、それは、上記酸化物電極を通して透過する黄色および赤色光を捕捉する。それは光駆動バイアスとしての役を果たすものであって、水の水素への還元を実行可能にするために上記酸化物をバンドギャップ励起することにより生成せしめられる光電子の電気化学ポテンシャルを増加させる。

40

【0011】

図2は、数種のルテニウム錯体について増感化 TiO_2 膜により達成される光子対電流変換率のスペクトル依存性を表す。75%を越える非常に高い電流生成効率を得られる。 TiO_2 膜を支持する働きをする導電性ガラスにおける必然的な反射および吸収の損失につ

50

いて補正すると、その収率は事実上100%である。染料・ $RuL_2(SCN)_2$ および $RuL'(SCN)_3$ の場合、膜の光応答性はスペクトルの赤色および近赤外部分に十分に及び、それは、これら錯体を、このタンデムシステム中の第二光電池による日光の赤色および黄色部分の収集に適した選択とする。

【0012】

本発明のタンデム電池の機能は、図3に示されるエネルギー水準の線図によりさらに例証される。そこには、一方は水の酸素への酸化反応をもたらし、他方は CO_2 の固定において利用されるNADPHを生成させる2つの光化学系が直列に結ばれている緑色植物の光反応におけるZスキーム操作(Z-scheme operative)と密接な類似性が存在する。この発生段階においては、達成されるAM1.5の太陽光対化学変換び総合効率は5%に留まっている。

10

【0013】

(実施例)

厚さ数ミクロンの透明な中間細孔 WO_3 膜の製造をゾル-ゲル法にて達成した。まず、 WO_3 前駆体のコロイド溶液を調製し、それをポリビニルアルコールと混合した後、導電性ガラス(ニッポン・シート・ガラス社(Nippon Sheet Glass)、10オーム(ohm/o)、フッ素ドーブ SnO_2 ガラス(TCO))表面上に付着させた。プラトー光電流値に達するのに必要なバイアスを与えるために、2つの直列に接続された増感化中間細孔 TiO_2 注入型電池を、上記の透明な WO_3 膜の下に配置した。この構成は、AM1.5の模擬日光での水素生成について $3.5 mA/cm^2$ の光電流に達した。これは、AM1.5の標準日光による光誘発水開裂について5%の総合太陽光対化学変換効率に相当する。

20

【0014】

この実施例は、本発明の対象であるタンデム装置の結果のよい作動を例証するものである。この装置は、本特許明細書に記載される態様による、可視および近赤外の範囲内に相補的吸収を有する2つの重ね合わされた光電池に基づくものである。このようなタンデム電池は可視光による水の酸素と酸素への解離を成し遂げ、別個の電解槽の使用を全く不要にする。かくして、それは、シリコン太陽電池のような従来の光起電力セルが水電気分解槽と共に用いられる代替システム(alternative system)よりも好ましい。本発明は水電気分解槽を不要にして、水解離装置のコストを実質的に引き下げる。コスト以外に、本発明は運転上の観点からも有利である。シリコン太陽電池と水電気分解槽との組み合わせに基づく従来の光電気分解システムにおいては、水電気分解槽の作動に必要な約1.7ボルトの電圧を得るためには、幾つかの光起電力セルを直列に接続しなければならない。さらに、それら光起電力セルは、各々が、損失を低く、かつ効率を高く保ち続けるその最適電力点(power point)で動作すべきである。しかし、この電力点は入射太陽輻射線の強度とスペクトル分布に従って変動するので、直列に接続される電池の数を気象条件に応じて変える非常に複雑なシステムを設置することが必要である。これはそのシステムを高価にし、またその作動を複雑にする。これに対して、本発明により説明されるタンデム電池は、入射太陽光の強度およびスペクトル分布に関係なく事実上同じ効率で作動する。

30

【0015】

本発明の追加の利点は、低コストの材料を用いるということであって、使用される半導体層は中間細孔組織を有する、安価かつ容易に入手できる酸化膜から作られる。このタンデム電池は、水の酸素と酸素への光開裂について5%という総合変換効率を示す。

40

【0016】

本発明のさらなる利点は、純水に代えて海水が使用できるということである。海水中に含まれる塩は、本発明の水開裂装置を運転するのに必要とされるイオン伝導性をもたらす。このことで、水の脱塩コスト、および純水が電気分解槽で用いられるならば必要とされる補充電解質を与えるコストが節約される。

【0017】

本発明は、可視および近赤外範囲中に相補的吸収を持つ、2つの重ね合わされた光電池

50

に基づくタンデム装置に関する。このようなタンデム電池は可視光による水の水素と酸素への解離を成し遂げ、別個の電解槽の使用を全く不要にする。本発明の追加の利点は、低コストの材料を用いるということであって、使用される半導体層は中間細孔組織を有する、安価かつ容易に入手できる酸化膜から作られる。このタンデム電池は、水の水素と酸素への光開裂について5%という総合変換効率を示す。

【0018】

2つの重ね合わされた光電池より成り、その両電池が電氣的に接続されている、水を可視光により水素と酸素に開裂させるためのタンデム電池または光電気化学システム。上部電池中の光活性物質は水溶液と接触配置されている半導体酸化膜である。この半導体酸化膜は、1つの光源または複数の光源の太陽放射スペクトルの青色および緑色部分を吸収して、集められたエネルギーにより水から酸素とプロトンを生じさせる。吸収されなかった黄色および赤色光は上部光電池を透過し、そして上部電池の後ろ、好ましくは直ぐ後ろに、光の方向に取り付けられている第二光電池である底部電池に入る。底部電池は染料増感化光起電性中間細孔膜を含む。底部電池は、日光の黄色、赤色および近赤外部分を、水の光触媒酸化反応過程に上部電池中で生成したプロトンの水素への還元反応を駆動するように変換する。

10

【0019】

本発明によるタンデム電池を具える光電気化学システムの使用は、日光と共に最も有利に使用することができるけれども、それは必要とされる周波数を持つ光を放射する任意の光源または複数の光源の光で駆動することもできる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の対象である水の光分解装置の模式図を示す。

【図2】 数種のルテニウム錯体について増感化TiO₂膜により達成される光子対電流変換率のスペクトル依存性を示す；それは各種増感剤により得られた入射光子対電流変換効率を示している。

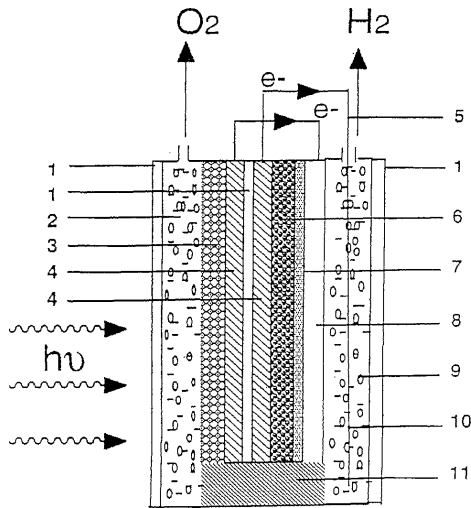
【図3】 タンデム電池の機能を図解しているエネルギー水準の線図を示す；それは2光子系水光分解のZスキームを示している。

【符号の説明】

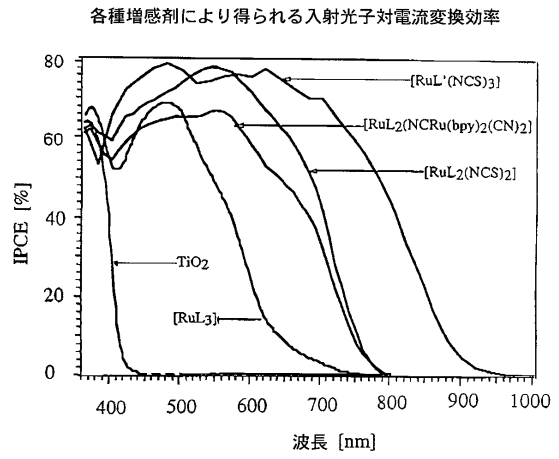
- 1 ガラスシート
- 2 水性電解質液
- 3 中間細孔の酸化膜、例えばWO₃、Fe₂O₃
- 4 透明な導電性酸化膜(TCO)膜
- 5 電氣的接続
- 6 染料増感化中間細孔TiO₂膜
- 7 タンデムで使用される染料増感化太陽電池(DYSC)用の有機酸化還元電解質
- 8 DYSC用の対極
- 9 水性電解質液(2と同じ組成)
- 10 H₂発生用の触媒カソード
- 11 ガラスフリット

30

【図1】



【図2】



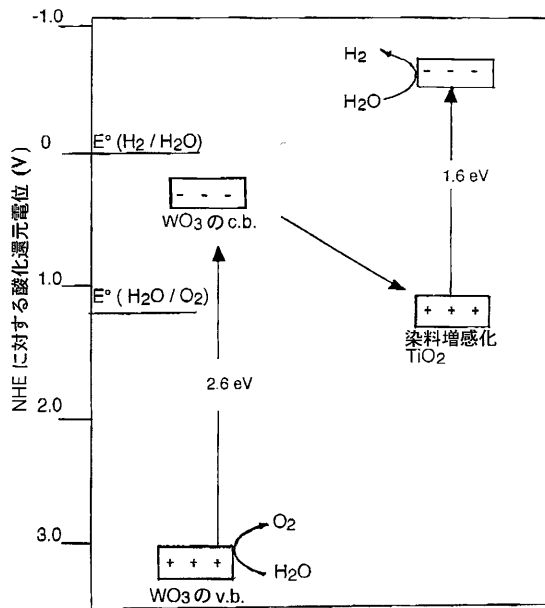
L' = 4,4',4''-トリカルボキシ-2,2',6',2''-ターピジン

L = 4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ピピジン

bpy = 2,2'-ピピジン

【図3】

2光子系水光分解のZスキーム



NHE = 標準水素電極
 E° = 標準酸化還元電極電位
 c.b. = 伝導帯
 v.b. = 価電子帯

フロントページの続き

- (72)発明者 グレーツェル、ミッシェル
スイス国 サン シュルピス、シエマン ドゥ マルキザ 7アー
(72)発明者 オーギュスティンスキ、ジャン
スイス国 ジュネーヴ、リュ ルイ - キュルヴァル 1

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開昭62-048928(JP,A)
特開昭53-067690(JP,A)
特開昭52-062181(JP,A)
米国特許第4793910(US,A)
米国特許第4466869(US,A)
米国特許第4381987(US,A)
米国特許第3925212(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04