

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年2月27日(27.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/030653 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/04 (2006.01) C12M 1/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) C12N 1/20 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01) H01M 8/06 (2006.01)
C09K 11/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072210
- (22) 国際出願日: 2013年8月20日(20.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-183357 2012年8月22日(22.08.2012) JP
- (71) 出願人: スタンレー電気株式会社 (STANLEY ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1538636 東京都目黒区中目黒2-9-13 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 風間 拓也(KAZAMA, Takuya); 〒1538636 東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレー電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 山王坂特許事務所(SAN-NOZAKA PATENT LAW FIRM); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町2丁目26番地2 第4安田ビル9階 Kanagawa (JP).

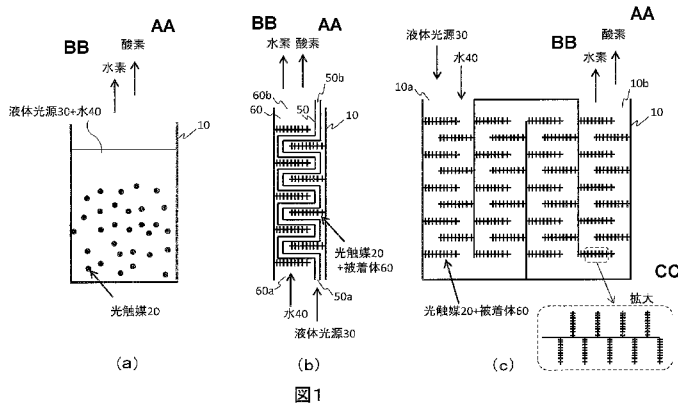
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDROGEN GENERATOR, METHOD FOR GENERATING HYDROGEN, AND POWER GENERATION SYSTEM

(54) 発明の名称: 水素製造装置、水素製造方法および発電システム



20 Photocatalyst
30 Liquid light source
40 Water

60 Object to be bonded
AA Oxygen
BB Hydrogen
CC Magnification

(57) Abstract: Provided is a hydrogen generator wherein the entire surface of a photocatalyst, which has a complicated structure, can be irradiated with light. This hydrogen generator comprises water (40), a photocatalyst (20) and a light source (30) that emits light for causing a photocatalytic action of the photocatalyst; and this hydrogen generator generates hydrogen by decomposing water by means of the photocatalyst (20) that is irradiated with light. A liquid light source is used as the light source (30). Consequently, the photocatalyst (20) can be irradiated with light from the liquid light source (30), while bringing the liquid light source (30) closer to or into contact with the photocatalyst (20). As a result, the entire surface of the photocatalyst, which has a complicated shape, can be irradiated with light.

(57) 要約: 複雑な構造を有する光触媒の表面全体に光を照射することができる水素製造装置を提供する。水40と光触媒20と、光触媒に光触媒作用を生じさせる光を照射する光源30とを有し、光を照射された光触媒20により水を分解して水素を発生する。光源30として液体状の光源を用いる。これにより、液体状の光源30を光触媒20に近接または接触させ、液体状の光源30からの光を光触媒20に照射することができるため、複

雑な形状の光触媒の表面全体に光を照射できる。

WO 2014/030653 A1

明 細 書

発明の名称：水素製造装置、水素製造方法および発電システム 技術分野

[0001] 本発明は、水と光触媒と光を用いて水素を発生する装置に関する。

背景技術

[0002] 現在、水素は石油精製、化学製品、工業製品、燃料電池など多岐にわたり利用されている。特に、水素を利用した燃料電池は、反応過程で水しか生成されないクリーンなエネルギー源として期待されている。しかし、水素は天然にはほとんど存在しないため、化石燃料を用いた水蒸気改質、部分改質ならびに接触改質や、コークス炉ガスから水素を分離する方法や、水の電気分解などの方法により人工的に製造されている。これらの水素製造方法は、化石燃料の燃焼や CO_2 の大量排出を伴うため、環境負荷が大きいという課題がある。

[0003] 一方、化石燃料の燃焼や CO_2 排出が小さい水素生成方法として、特許文献1のように、水を光触媒の表面に接触させ、光触媒の表面に光触媒作用に必要な波長と強度をもつ光を照射することにより、水を分解し、水素と酸素を発生させる方法も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-262071号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 光触媒を利用した水素生成装置の水素の発生量は、光の波長や強度、ならびに光触媒の効率に加え、光触媒の表面積に依存する。水と接触し、光が照射されている光触媒の面積が広いほど水素の発生量が増加する。

[0006] 光触媒自体の表面積は、光触媒を支持する基材の表面に凹凸を形成したり、光触媒自体を粉末状にすることにより大きくできる。しかし、光触媒を支

持する基材が複雑な凹凸形状である場合、太陽光、ランプおよびLEDなどの固定光源に対して影になる部分が生じるため、影になる部分の光触媒には光を照射することができない。そのため、基材を複雑な凹凸形状にして光触媒の表面積を拡大したとしても、その全面に光を照射することが困難であるため、水素の発生に有効な表面積を大きくできない。

[0007] 本発明の目的は、複雑な構造を有する光触媒の表面全体に光を照射することができる水素製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本発明の水素製造装置は、水と、光触媒と、光触媒に光触媒作用を生じさせる光を照射する光源とを有し、光を照射された光触媒により水を分解して水素を発生する装置であって、光源として液体状の光源を用いる。これにより、液体状の光源を光触媒に近接または接触させ、液体状の光源からの光を光触媒に照射することができるため、複雑な形状の光触媒の表面全体に光を照射できる。

発明の効果

[0009] 本発明では、液体状の光源を用いることにより、光触媒の構造が複雑であっても、光源を近接または接触させることができるため、光源に対して影になる部分が生じるのを防ぐことができ、水素の発生効率を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] (a) ~ (c) 第1の実施形態の水素製造装置の例を示すブロック図。

[図2] (a) 本発明の水素製造装置において、液体光源から複雑な形状の光触媒に光を照射可能な範囲を示す説明図、(b) 固定光源から光触媒に光を照射可能な範囲を示す説明図。

[図3] (a) および (b) 第1の実施形態の水素発生槽10と被着体60の別の構造例を示す斜視図。

[図4] 第2の実施形態の発電システムの構造を示すブロック図。

[図5] 図4の発電システムの水素発生槽10、制御槽101および培養槽10

2の構成例を示す切り欠き斜視図。

[図6]図4の発電システムを用いた家庭用発電システムの説明図。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の一実施の形態の水素製造装置について具体的に説明する。

[0012] 本発明の水素製造装置は、水と、光触媒と、光触媒に光触媒作用を生じさせる光を照射する光源とを有し、光を照射された光触媒により水を分解して水素を発生する装置であって、光源として液体状の光源を用いる。

[0013] これにより、光触媒の表面積を広げるために、複雑な凹凸構造の表面に光触媒を配置した場合や、光触媒を粒子状とした場合であっても、液体状の光源はその流動性により形状を自由に変えて光触媒に近接または接触できる。したがって光触媒が、光源に対して凹凸構造等の影に位置することがなく、光触媒の表面全体に光を照射することができる。よって、光触媒の有効表面積を拡大することができるため、光触媒によって水を効率よく分解でき、実用化可能なレベルで水素が製造できる。なお、水の分解により酸素も生成されるため、本発明の装置を酸素生成装置として用いることも可能である。

[0014] 液体状の光源は、液体に分散された発光生物、液体に分散された蓄光材、および、化学発光溶液のうちいずれかを含むものを用いることができる。これらが水を含有している場合には、液体状の光源を直接光触媒に接触させることで、光触媒への水の接触と光の照射とを同時に実現することができる。また、液体状の光源と分解すべき水とを、光源の光に対して透明な部材により分離し、光触媒に、分解すべき水のみを接触させる構成とすることも可能である。この透明な部材により、液体状の光源が流れる液体光源用流路と、光触媒に接触するように水が流れる水用流路を構成することも可能である。

[0015] 光触媒は、水素発生槽の内壁に配置することが可能である。水素発生槽は、液体状の光源が流れる流路を構成していてもよい。光触媒は、水素発生槽の内壁または流路の内壁に形成した凹凸に配置することにより光触媒の表面積を大きくすることができる。凹凸は、ひだ状の凹凸、例えば動物の腸の凹凸を模したひだ状の凹凸にすることにより、表面積を特に大きくすることが

できる。また、光触媒を凹凸構造の被着体に担持させ、被着体を水素発生槽の内壁または流路の内壁に固定することも可能である。

[0016] 光触媒は、内壁や被着体の全面に光触媒層として備えられていてもよいし、島状に配置されていてもよい。光触媒層は、光触媒材料単体で形成されていてもよいし、光触媒材料の粒子を、液状光源の発する光に対して透明な材料（例えば、樹脂や無機物）に分散させた材料で形成されていてもよい。

[0017] 光触媒として、粒子状のものをを用い、水とともに、液体状の光源に混合することも可能である。粒子状にすることにより、光触媒の表面積を増大させることができる。

[0018] 液体状の光源の中には、刺激を受けて発光するものもあるため、水素発生槽内に、液体状の光源に化学的、物理的または電氣的な刺激を与えて発光させる刺激発生部を配置してもよい。具体的には、液体状の光源を攪拌する攪拌装置、液体状の光源を加熱する加熱装置、または、電気刺激を与える電圧印加装置等を刺激発生部として配置することができる。

[0019] 水素発生槽は、外部から液体状の光源を内部に取り込む流入口と、内部の液体状の光源を流出する流出口と、内部で発生した水素を外部に取り出す水素取り出し口とを有する構成としてもよい。これにより、発光しなくなった液体状の光源を流出口から外部に取り出し、発光可能な状態の液体状の光源を流入口から供給できる。

[0020] （第１の実施形態）

以下、第１の実施形態の水素製造装置を図面を用いて具体的に説明する。

[0021] 図１（ａ）、（ｂ）、（ｃ）は、それぞれ水素製造装置の全体構成を示すブロック図である。

[0022] 図１（ａ）の水素製造装置は、水素発生槽１０の内部に、液体状の光源（以下、液体光源３０と呼ぶ）と水４０とを混合した液体を蓄えた構造である。光触媒２０は、粒子状であり、液体光源３０と水４０との混合液体に分散されている。この構成では、粒子状の光触媒２０は、水４０に接触するとともに、液体状の光源３０が発する光を照射され、水４０を水素と酸素に分解す

る。水素と酸素は、水素発生槽 10 の上部開口から収集され、水素を酸素から分離する。光触媒 20 を粒子状にすることにより、その表面積を、バルク状のものと比較して 1000～10000 倍にまで拡大することが可能となる。

[0023] なお、図 1 (a) の構造において、水素発生槽 10 の内壁の全面または一部に光触媒 20 を層状または島状に配置することも可能である。また、水素発生槽に、液体光源 30 と水 40 の混合液体を供給する流入口と流出口を設けて、発光可能な状態の液体光源 30 を断続的または連続的に供給してもよい。この場合、光触媒は、流出口付近でろ過等の手法により回収し、流入口から供給する液体光源 30 に再び供給することにより、光触媒を効率よく利用することができる。

[0024] 図 1 (b) の水素製造装置は、水素発生槽 10 の内部に、液体光源 30 を流す流路 50 を設け、流路 50 の外側と水素発生槽 10 の間の流路 60 に、分解すべき水 40 を流すように構成されている。流路 50 は、液体光源 30 が発する光に対して透明な材料で構成されている。水素発生槽 10 の内壁には、凹凸構造の被着体（基材）60 が配置され、被着体 60 の表面に光触媒 20 の層が形成されている。被着体 60 は、人体の小腸の内壁を模したひだ状の凹凸構造になっており、ひだ状の凹凸構造でないものに比べ 100～1000 倍に表面積が大きい。流路 50 は、被着体 60 の間を縫うように蛇行している。

[0025] 流路 50 の流入口 50 a から液体光源 30 を供給し、流出口 50 b から排出しながら、分解すべき水を流路 60 の流入口 60 a から供給し、流出光 60 b から排出する。液体光源 30 は、複雑な形状をした被着体 60 の表面の光触媒 20 に、透明な流路 50 を通して、光を照射する。液体光源 30 により光が照射された光触媒 20 表面では、光触媒の作用により水が分解され水素と酸素が生成される。生成される水素の量は、有効な光触媒 20 の表面積に比例するため、本発明では凹凸がない場合と比較して 100～1000 倍の水素を生成することが可能となる。発生した水素と酸素は、主に流出口 6

１０ｂから収集され、水素と酸素とを分離して、水素を取得する。

[0026] 図１（ｃ）の水素製造装置は、水素発生槽１０の内部に流路を形成し、その内壁に被着体６０を配置し、被着体６０の表面に光触媒２０の層を形成している。被着体６０は、人体の小腸の内壁を模したひだ状の凹凸構造である。流路の流入口１０ａには、液体光源３０と水４０の混合物を供給する。液体光源３０は、複雑な形状をした被着体６０の表面の光触媒２０に光を照射し、光触媒２０表面では、水４０が分解されて水素と酸素が生成される。生成された水素と酸素は、主に流出口１０ｂから収集され、水素と酸素とを分離して、水素を取得する。

[0027] 本実施形態では、液体光源を用いるため光源が自由に形状を変えることができ、複雑な構造の被着体６０に支持された光触媒２０であっても近接または接触して、その全体に光を照射することができる。よって、図２（ａ）に光触媒に光を照射可能な範囲を示すように、複雑な形状の光触媒２０であっても光源の影になる部分がなく、全体に光を照射できる。これに対し、図２（ｂ）のように固定された光源を用いた場合には、光源の配置された方向からしか光を照射できないため、光源に対して被着体の影になる部分の光触媒には光を照射できない。本発明では、液体光源３０を用いることにより、光触媒作用を発揮できる光触媒の面積を大幅に増大させることができ、高効率に水素を発生することができる。

[0028] 水素発生槽１０内には、液体状の光源に化学的、物理的または電氣的な刺激を与えて発光させる刺激発生部を配置してもよい。具体的には、液体状の光源を攪拌する攪拌装置、液体状の光源を加熱する加熱装置、または、電気刺激を与える電圧印加装置等を刺激発生部として配置することができる。

[0029] また、水素発生槽１０内の被着材６０の形状は、図１（ｂ）、（ｃ）の形状に限定されるものではなく、図３（ａ）のように網目状の被着材６０や、筒状の被着材６０を用いることも可能である。これらの被着材６０の外周や内壁に光触媒を付着させ、液体光源３０と水４０を通過させることにより、水を光触媒により分解して水素を発生させることができる。

[0030] <<液体光源 30>>

液状光源としては、光出力のために電力を必要としないものを用い、例えば、発光生物を液体に混合（分散）したもの、粉末状の蓄光材料を液体に混合（分散）したもの、および、化学発光溶液のうちいずれかを用いることができる。液体光源 30 は、光触媒 20 に光触媒作用を生じさせる波長の光を出射するものを用いる。光触媒 20 の作用に必要な波長は、光触媒の材料に依存するが、一般的に、波長が短いほど効率が高くなるため、液体光源の発光波長は、可視光以下、より好ましくは 500 nm 以下に発光ピークをもつことが望ましい。

[0031] また、光触媒 20 は、その種類により光触媒作用を発揮するのに必要な光の強度がきまっているので、液体光源は、光触媒により水を分解するのに必要な強度の光を出射できるように、蓄光材料、発光生物や化学発光溶液の種類、濃度および量等を調整する。

[0032] なお、一般に、光の強度と光触媒の反応により生成される水素の量の関係は、光の強度が弱い範囲では比例関係にあるが、光の強度が高くなると、光触媒の反応により生成される水素の量は、光の強度の（1 / 2）乗に比例する。そのため、ある程度以上光の強度が強くなると、光の強度を上げるよりも、光触媒の表面積を上げることが有効となる。水素生成量は、光触媒の表面積に比例する。本発明は、液体光源を利用することにより、光源の強度を高める（制御できる）とともに、光触媒の表面積を拡大できる点で固定された光源を用いるものより優れている。

[0033] <発光生物>

液体光源 30 として、発光生物を液体に混合したものを用いる場合、発光生物としては、発光バクテリアや発光プランクトンを用いることができる。発光バクテリアの径は 1 ~ 2 μm 、発光プランクトンの径は 40 μm から 1 mm と小さいため、いずれも液体に混合して液体光源 30 とした場合に、流動性に優れた液体になる。また、室温で適度な栄養があれば簡単に培養できるため、取り扱いが容易である。人体への毒性も低いため利用しやすいとい

うメリットもある。

[0034] 被着体60の凹凸は、凹凸の隙間を液体光源30の発光生物が通過できるように、隙間の幅が使用する発光生物の径の10倍以上になるよう設計することが望ましい。

[0035] 具体的には、発光バクテリアは、発光波長475nmの青色に発光するPhotobacterium属のPhotobacterium phosphoreumや、発光波長535nmの黄色に発光するVibrio属のVibrio fischeri Y-1など強い発光や波長を示す公知の発光バクテリア（約19種類）等のうちの1種以上を用いることができる。また、これらの公知の発光バクテリアに加え、新規の発光バクテリアや遺伝子組み換えを行った発光バクテリアを用いることも可能である。例えば、バクテリアの中に存在するタンパク質(photobacterium phosphoreumではルマジンタンパク質(Lump)、Vibrio fischeri Y-1ではYFPタンパク質)を遺伝子組み換え等で組み換えたものを用いることができる。

[0036] 具体的な発光プランクトンの例としては、動物性ではヤコウチュウ、植物性ではウズオビムシを用いることができる。ヤコウチュウは、直径1mmほどの桃の形をした透明な単細胞生物である。

[0037] 発光プランクトンを用いる場合、液体光源30における発光プランクトンの濃度(密度)を大きくすることで発光強度を高めることができるため、生成される水素量が増加する。一方、発光バクテリアは、バクテリアの密度がある程度以上でなければ発光しないという特性があるため、濃度(密度)を5重量%以上に設定することが望ましい。ただし、濃度が高くなりすぎると、液体光源30の粘度が増し、流動性が低下するため、濃度は90重量%以下であることが望ましい。

[0038] また、発光強度は、濃度(密度)以外にも、液体光源30の塩分濃度、酸素濃度、温度、攪拌など化学、物理的・電氣的刺激などに依存し、これらの刺激により発光強度を高めることができるため、発光生物に刺激を与えることも可能である。

[0039] 発光バクテリアやプランクトンを混合(分散)する溶媒(液体)は、発光

バクテリアやプランクトンに応じて選択する。例えば、発光バクテリアやプランクトンが海洋性の場合は溶媒として食塩水を、淡水性の場合は水を用いる。食塩水を用いて発光バクテリアを培養する場合には、塩分濃度を一般的な海水の濃度である3～5%に設定することが好ましいが、液体光源30として利用する場合には、塩分濃度により発光強度が変化するため、必要な発光強度が得られる塩分濃度に設定する。

[0040] <蓄光材>

蓄光材としては、一例としては、硫化亜鉛（ZnS系）やアルミン酸ストロンチウム（SrAl₂O₄系）を用いることができる。これらの平均粒子径としては、0.1～30μmのものを用いることができる。この場合、残光時間は、約30分から2時間程度である。

[0041] また、蓄光材として、硫化物蛍光体を用いることが可能である。具体的には、CaS:Bi（紫青色発光）、CaSrS:Bi（青色発光）、ZnS:Cu（緑色発光）、ZnCdS:Cu（黄色～橙色発光）等のうちの1種類以上を用いることができる。

[0042] 蓄光材として、MAI₂O₄もしくはMAI_xO_yで表される化合物（ただし、Mは、Ca、Sr、Baからなる群から選択されたもの）を用いることもできる。必要に応じて、この化合物に元素をドーピングすることも可能である。具体的には、SrAl₂O₄:Eu, Dy（発光波長520nm）、Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dy（発光波長490nm）、CaAl₂O₄:Eu, Nd（発光波長440nm）のうちの1種類以上を用いることができる。

[0043] これらの蓄光材を粒径0.1μm～数mmの粒子状にし、溶媒に混合することにより、液体光源30が得られる。蓄光材にはあらかじめ十分に光照射を行って、蓄光させてから用いる。

[0044] 液体光源とするために、蓄光材を分散させる溶媒は、水やオイルなど流動性があるものであればよく、特に限定されるものではない。また、光触媒と粉末状の蓄光材料の付着を防止するために、表面活性剤などの添加剤を加えてもよい。

[0045] <化学発光溶液>

化学発光溶液を用いる場合は、それ自体が液体である場合には、別途溶媒に混合しなくてもよい。また、以下の物質を溶媒に混合（分散）したもの、または、溶媒に溶解したものを化学発光溶液として用いることも可能である。例えば、緑色発光蛍光物質9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン ($(C_6H_5 : C)_2C_{14}H_8$)、橙色発光蛍光物質ルブレン(5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン) ($C_{42}H_{28}$)、青色発光蛍光物質ペリレン ($C_{20}H_{22}$)、ルミノール、ロフィン、ルシゲニン、および、シュウ酸エステルの中の1以上を用いることができる。上記物質を混合（分散）させる溶媒としては、水やオイルなど流動性があるものであればよい。また、溶解する溶媒として、上記物質が溶解する溶媒を選択して用いる。例えば、塩基性の水溶液を用いることができる。

[0046] (光触媒)

光触媒の種類は、水を水素と酸素に分解できるものであればいずれでもよい。ただし、液体光源に発光生物を用いる場合、波長が紫外域まで短くなると発光生物の生存が困難になる場合が多いこと、発光生物の発光波長が400～700nm程度のものが多いことを考慮し、可視光によって光触媒作用を生じるものが望ましい。その場合、2段階励起機構をもつ可視光応答の人工光合成型の光触媒が望ましい。2段階光励起(Z-スキーム)型水分解システムは、水の分解が水素生成系と酸素生成系に2分され、その間が電子伝達体であるヨウ素酸・ヨウ化物(IO_3^- / I^-)やFeイオンのような可逆的なイオン対によって連結された形となっている。これより、各系に必要な光のエネルギーが小さくなるため、エネルギーの小さな長波長の可視光も利用することが可能となる。

[0047] 2段階励起機構の光触媒の材料はいずれでもよいが、代表的な水素生成用光触媒－酸素生成用光触媒の組み合わせの例を以下に示す。

[0048] $Pt / SrTiO_3 : Cr - Ta / WO_3$ 、 $Pt / TaON - WO_3$ 、 $Pt / StTiO_3 : Rh - BiVO_4$ 、 $Pt / StTiO_3 : Rh - WO_3$ 、 $Ru /$

$\text{StTiO}_3 : \text{Rh}-\text{BiVO}_4$ 、 $\text{Ru}/\text{StTiO}_3 : \text{Rh}-\text{WO}_3$ 、 $\text{Cr}-\text{Rh}/\text{GaN} : \text{ZnO}$ 、および、 $\text{BaTaO}_2\text{N}-\text{WO}_3$ のうちのいずれか、もしくは、2以上を用いることができる。

[0049] 光触媒20を被着体60上に配置する方法としては、粒子状にした光触媒20を樹脂や無機物等のバインダーに混ぜ、被着体60の表面に塗布や滴下した後、固化させる方法や、EB蒸着やスパッタ等の気相成長法により被着体の表面に成膜する方法を用いることができる。

[0050] 本実施形態による水素製造装置の水素発生量を計算により求めたところ以下ようになる。液体光源30として発光バクテリアを利用する。発光バクテリアは、Photobacterium属のPhotobacterium phosphoreumを用いる。このバクテリアの発光波長は475nmであり、可視光応答の人工光成型光触媒を用いれば水から水素と酸素が生成可能である。この発光バクテリアを塩分濃度4%の食塩水で培養すると、発光強度約0.1～5W/m²の液体光源を作製することができる。

[0051] 光触媒20は、発光波長475nmで反応可能である2段階励起機構型の人工光合成光触媒を用い、具体的には、白金(Pt)ナノ粒子をそれぞれ担持したZrO₂/TaON(水素生成用触媒)とWO₃(酸素生成用触媒)とを用いる。また、酸化還元試薬としてヨウ化ナトリウムを用いる。

[0052] 光触媒20は、チューブの内側に無数のひだを形成した被着体表面に層状に配置する。

[0053] 水素発生槽10は、液体光源30の流路と、分解すべき水の流路とが分離される、図1(b)のような構造のものを用いる。液体光源30の容積は、約10Lとし、光触媒20の表面積は20000m²(テニスコート約10面分)とする。

[0054] 本構成における水素生成量を計算により求めたところ、最大で水素生成レート100～500L/hであり、実用可能な水素量を生成できることが確認された。なお、この計算例は、本発明の一例であり、液体光源30、光触媒20および被着体60等の構造を限定するものではない。

[0055] (第2の実施形態)

第1の実施形態の水素製造装置は、水素発生槽10のみを備えている構成であったが、液体状の光源を発光可能な状態に調整して流入口に流入させる調整槽をさらに有する構成にすることが可能である。例えば、調整槽は、制御槽を含み、制御槽は、液体状の光源が発光生物を利用した光源である場合、液体状の光源の温度または塩分濃度を調整する調整部、液体状の光源に酸素を供給する酸素供給部、および、液体状の光源に化学的、物理的または電気的な刺激を与えて発光させる刺激発生部の少なくとも一つを備えることが可能である。また、液体状の光源が蓄光材を用いた液体である場合には、制御槽は、水素発生槽に供給する前に、液体光源に光を照射し、蓄光させる光照射部を備える構成とする。また、化学発光溶液の場合には、液体状の光源に化学的、物理的または電気的な刺激を与えて、化学発光を開始させる刺激発生部を制御装置に配置することができる。

[0056] 液体状の光源が、液体に分散された発光生物である場合には、調整槽は、発光生物を培養する培養槽を含む構成であることが望ましい。これにより、発光生物を培養できるため、外部から発光生物を供給する量を低減またはゼロにできる。

[0057] また、水素発生槽の流出口から流出した液体状の光源を、調整槽に戻す循環機構をさらに有することも好ましい。水素発生槽で発光しなくなった液体状の光源を調整槽に戻して再び発光するように調整することにより、光源を再利用することができる。循環機構は、水素発生槽の流路内の液体状の光源が発光しない状態になったことを検出した場合、または、流路に流入してから所定の時間が経過した場合には発光がほぼ終了したと判断し、調整槽に戻すように構成することができる。

[0058] 上述の培養槽には、排水を微生物分解する微生物分解槽を連結することができる。微生物分解槽は、微生物分解により生成された有機物およびガスの少なくとも一方を培養槽に供給する。これにより、培養槽に培養に必要な養分を供給できる。

[0059] 図4に、水素製造装置を用いた発電システムの全体構成の例を、図5に水素発生槽10の周囲の一部構成例を示す。この発電システムは、第1の実施形態で説明した水素製造装置を用い、液体光源30として発光生物を溶媒に混合したものを用いる。水素発生槽10の前段には、調整槽111として、制御槽101と培養槽102とが順に配置されている。

[0060] 水素発生槽10と培養槽102には、水素発生槽10の液体光源30を培養槽102に循環させる循環機構103を接続している。制御槽101内には、液体光源30の温度または塩分濃度を調整する調整部、液体光源30に酸素を供給する酸素供給部、および、液体光源30に化学的、物理的または電氣的な刺激を与えて発光させる刺激発生部のうち少なくとも一つが配置されている。発光バクテリアは、(1)発光基質を蓄える段階と(2)発光の2段階を踏んで発光するが、通常、そのタイミングは個々のバクテリアでバラバラである。本発明では、制御槽101の処理により、発光バクテリア全体の発光タイミングを合わせることができる。なお、制御槽101には、制御槽101内の調整部、酸素供給部または刺激発生部の動作を制御する制御ユニット112が接続されている。

[0061] 例えば、制御槽101は、温度を培養槽102の培養温度（10～25℃）よりも上昇させる（20～30℃）、攪拌により物理的刺激を加えると共に液中酸素濃度を上昇させる（空気中においた水には平衡状態20℃で1リットル当たりおよそ9.3ミリグラムの酸素が溶解しているのに対し、1.5～50倍まで酸素濃度を上げる）、または、光刺激を与える（例えば、410～460nmの光を照射）等の構成とすることができる。

[0062] 培養槽102には、外部から液体培地（水や塩分）や養分（有機物やメタンガス等）が供給される。

[0063] 水素発生槽10には、水素ガスおよび酸素ガスを取り出すガス取出口10cが備えられ、ガス取出口10cには、水素／酸素分離フィルタ105が取り付けられている。水素／酸素分離フィルタ105には、純化器106、圧縮器107、水素貯蔵ボンベ108、燃料電池109、変換器110が順に

接続されている。

[0064] この発電システムは、第1の実施形態で説明したように、水素発生槽10において水素と酸素が発生する。水素／酸素分離フィルタ105は、水素を酸素から分離し、純化器106は、水素を高純度化する。高純度化された水素は、圧縮器107で圧縮され、水素貯蔵ボンベ108に貯蔵される。図示していない燃料電池制御装置の制御下で、燃料電池109は、水素貯蔵ボンベ108から水素の供給を受けるとともに、空気（酸素）を外気から取り込み、発電を行う。発電した電気は、変換器110により直流から交流に変換されるとともに、必要に応じて変圧され、家庭用の電気機器等の負荷に供給される。

[0065] また、水素発生槽10で発光を終えた液体光源30は、循環機構103が発光終了を検出するか、もしくは、一定時間が経過したならば、培養槽102に戻す。これにより、培養槽102で発光生物である発光バクテリアや発光プランクトンを再び発光可能な状態まで培養することができる。培養された液体光源30は、制御槽101に供給され、制御ユニット112の制御下で制御槽101において、必要に応じて、温度調整や酸素供給液、化学的、物理的または電氣的な刺激が与えられ、水素発生槽10内で発光できる状態に調整されて流入口10aから水素発生槽10に供給される。これにより、液体光源30は、水素発生槽10内で光を光触媒20に照射し、光触媒20は水を分解して水素と酸素が発生する。

[0066] このように、第2の実施形態の発電システムは、発光生物である発光バクテリアや発光プランクトンを定常的に外部から追加するのではなく、装置内で培養することができるため、メンテナンスが容易な発電システムを提供できる。また、光触媒により水を分解するため、CO₂を発生せず、環境負荷の少ない発電を行うことができる。

[0067] また、図6に示すように、住宅から排出される排水管と、第2の実施形態の培養槽102との間に、排水に含まれる有機廃棄物を微生物分解する微生物分解槽201を配置することにより、エネルギー源として家庭等の排水を

利用する循環型の発電システムを構成することができる。

[0068] 図6の発電システムでは、家庭から排出される生ゴミはディスポーザー（粉砕機）で粉砕され、微生物分解槽201に供給され、微生物により分解される。微生物分解槽201で分解された有機物、および、微生物による分解により発生したメタンガスのうち少なくとも一方は、発光バクテリアや発光プランクトンの養分として培養槽102に供給され、培養に利用される。

[0069] 水素発生槽10で生成された水素は、水素貯蔵ボンベ108に貯蔵することができ、電気が必要なタイミングで燃料電池109により電気に変換できる。この電気は、変換器110により、家庭用電源の交流電圧に変換され家庭内の負荷（照明、電荷製品）に供給される。また、水素貯蔵ボンベ108の水素は、家庭の燃料電池109だけでなく、自動車用の燃料電池等の自動車用燃料としても利用可能である。

[0070] 図6の発電システムは、再生可能エネルギーである生活廃棄物を利用しており、CO₂排出の小さいクリーンエネルギーとして持続可能性の高い社会を実現できるものである。

符号の説明

[0071] 10：水素発生槽、20：光触媒、30：液体光源、40：水、50：液体光源の流路、60：分解すべき水の流路、101：制御槽、102培養槽、103：循環機構、105：水素／酸素分離フィルタ、106：純化器、107：圧縮器、108：水素貯蔵ボンベ、109：家庭用燃料電池、110：変換器、201：微生物分解槽

請求の範囲

- [請求項1] 水と、光触媒と、前記光触媒に光触媒作用を生じさせる光を照射する光源とを有し、前記光を照射された光触媒により前記水を分解して水素を発生する水素製造装置であって、
前記光源は、液体状の光源であることを特徴とする水素製造装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源は、液体に分散された発光生物、液体に分散された蓄光材、および、化学発光溶液のうちのいずれか一つを含むことを特徴とする水素製造装置。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源が蓄えられた水素発生槽をさらに有し、前記光触媒は、前記水素発生槽の前記内壁に配置されていることを特徴とする水素製造装置。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源を流す流路を備えた水素発生槽をさらに有し、前記光触媒は、前記流路の内壁に配置されていることを特徴とする水素製造装置。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源は、前記水と混合されていることを特徴とする水素製造装置。
- [請求項6] 請求項1に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源が蓄えられた水素発生槽をさらに有し、前記光触媒は、前記水素発生槽の前記内壁に配置され、前記水素発生槽内には、前記光触媒に近接して前記液体状の光源を流す液体光源用流路と、前記光触媒に接触するように前記水を流す水用流路とが形成されていることを特徴とする水素製造装置。
- [請求項7] 請求項6に記載の水素製造装置において、前記水素発生槽の前記液体光源用流路と前記水用流路とを隔てる部材を有し、前記部材は、前記液体状の光源の発する光に対して透明であることを特徴とする水素製造装置。
- [請求項8] 請求項1ないし7のいずれか1項に記載の水素製造装置において、

前記光触媒は、凹凸が形成された被着体に担持されていることを特徴とする水素製造装置。

[請求項9] 請求項1または2に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源を蓄える水素発生槽をさらに有し、前記光触媒は、粒子であり、前記水とともに、前記液体状の光源に混合されていることを特徴とする水素製造装置。

[請求項10] 請求項3ないし9のいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記水素発生槽内には、前記液体状の光源に化学的、物理的または電気的な刺激を与えて発光させる刺激発生部が配置されていることを特徴とする水素製造装置。

[請求項11] 請求項10に記載の水素製造装置において、前記刺激発生部は、前記液体状の光源を攪拌する攪拌装置、前記液体状の光源を加熱する加熱装置、および、電圧印加装置のうちのいずれかを含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項12] 請求項3、4、6および7のいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記水素発生槽は、外部から前記液体状の光源を内部に取り込む流入口と、内部の前記液体状の光源を流出する流出口と、内部で発生した水素を外部に取り出す水素取り出し口とを有することを特徴とする水素製造装置。

[請求項13] 請求項12に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源を発光可能な状態に調整して前記流入口に流入させる調整槽をさらに有することを特徴とする水素製造装置。

[請求項14] 請求項13に記載の水素製造装置において、前記調整槽は、制御槽を含み、

前記制御槽は、前記液体状の光源の温度または塩分濃度を調整する調整部、前記液体状の光源に酸素を供給する酸素供給部、前記液体状の光源に光を照射する光照射部、および、前記液体状の光源に化学的、物理的または電気的な刺激を与えて発光させる刺激発生部の少なく

とも一つを備えることを特徴とする水素製造装置。

[請求項15] 請求項13または14に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源は、液体に分散された発光生物であり、前記調整槽は、前記発光生物を培養する培養槽を含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項16] 請求項13に記載の水素製造装置において、前記流出口から流出した前記液体状の光源を、前記調整槽に戻す循環機構をさらに有することを特徴とする水素製造装置。

[請求項17] 請求項16に記載の水素製造装置において、前記循環機構は、前記水素発生槽の前記流路内の前記液体状の光源が発光しない状態になった場合、または、前記流路に流入してから所定の時間が経過した場合に、前記液体状の光源を前記調整槽に戻すことを特徴とする水素製造装置。

[請求項18] 請求項15に記載の水素製造装置において、排水を微生物分解する微生物分解槽をさらに有し、前記微生物分解槽は、前記培養槽に連結され、前記微生物分解により生成された有機物およびガスの少なくとも一方を前記培養槽に供給することを特徴とする水素製造装置。

[請求項19] 請求項2に記載の水素製造装置において、前記発光生物は、発光バクテリアおよび発光プランクトンのうち少なくとも一方を含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項20] 請求項19に記載の水素製造装置において、前記発光バクテリアは、*Photobacterium phosphoreum*および*Vibrio fischeri* Y-1の少なくとも一方を含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項21] 請求項19に記載の水素製造装置において、前記発光プランクトンは、ヤコウチュウまたはウズオビムシの少なくとも一方を含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項22] 請求項2に記載の水素製造装置において、前記蓄光材は、硫化亜鉛、アルミン酸ストロンチウム、硫化物蛍光体、および、 MAI_2O_4 （ただし、Mは、Ca、SrおよびBaのうちのいずれか）のうちの

少なくとも一つを含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項23] 請求項2に記載の水素製造装置において、前記化学発光溶液は、蛍光体を含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項24] 請求項1ないし23のいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記液体状の光源の発光波長は、500nm以下であることを特徴とする水素製造装置。

[請求項25] 請求項1ないし24のいずれか1項に記載の水素製造装置において、前記光触媒は、水素生成用光触媒と酸素生成用光触媒の2種類を含むことを特徴とする水素製造装置。

[請求項26] 液体状の光源を流すための流路を備えた水素発生槽と、前記流路の内壁に備えられた光触媒とを有し、前記液体状の光源から発生した光を前記流路の内壁に照射し、前記光触媒の光触媒作用により水を分解して水素を発生することを特徴とする水素製造装置。

[請求項27] 請求項26に記載の水素製造装置において、前記水素発生槽は、前記液体状の光源を前記流路に取り込む流入口を有し、前記流入口には、制御槽が接続され、

前記制御槽は、前記液体状の光源の温度または塩分濃度を調整する調整部、前記液体状の光源に酸素を供給する酸素供給部、および、前記液体状の光源に化学的、物理的または電氣的な刺激を与えて発光させる刺激発生部のうち少なくとも一つを備えることを特徴とする水素製造装置。

[請求項28] 水素製造装置と、前記水素製造装置の発生した水素を貯蔵する水素貯蔵部と、前記水素貯蔵部の水素を用いて発電する燃料電池とを有する発電システムであって、前記水素製造装置は、請求項1ないし25のいずれか1項記載の水素製造装置であることを特徴とする発電システム。

[請求項29] 水素製造装置と、前記水素製造装置の発生した水素を貯蔵する水素貯蔵部と、前記水素貯蔵部の水素を用いて発電する燃料電池と、前記

燃料電池の発生した電気を変換して家庭用電源に接続可能にするインバータとを有する発電システムであって、前記水素製造装置は、請求項 18 に記載の水素製造装置であり、前記微生物分解槽には、家庭からの排水管が接続されていることを特徴とする発電システム。

[請求項30] 液体状の光源を光触媒に近接または接触させて前記液体状の光源からの光を前記光触媒に照射し、前記光触媒によって水を分解して水素を発生することを特徴とする水素製造方法。

[請求項31] 請求項 30 に記載の水素製造方法において、前記液体状の光源は、液体に分散された発光生物、液体に分散された蓄光材、および、化学発光溶液のうちのいずれかを含むことを特徴とする水素製造方法。

[図1]

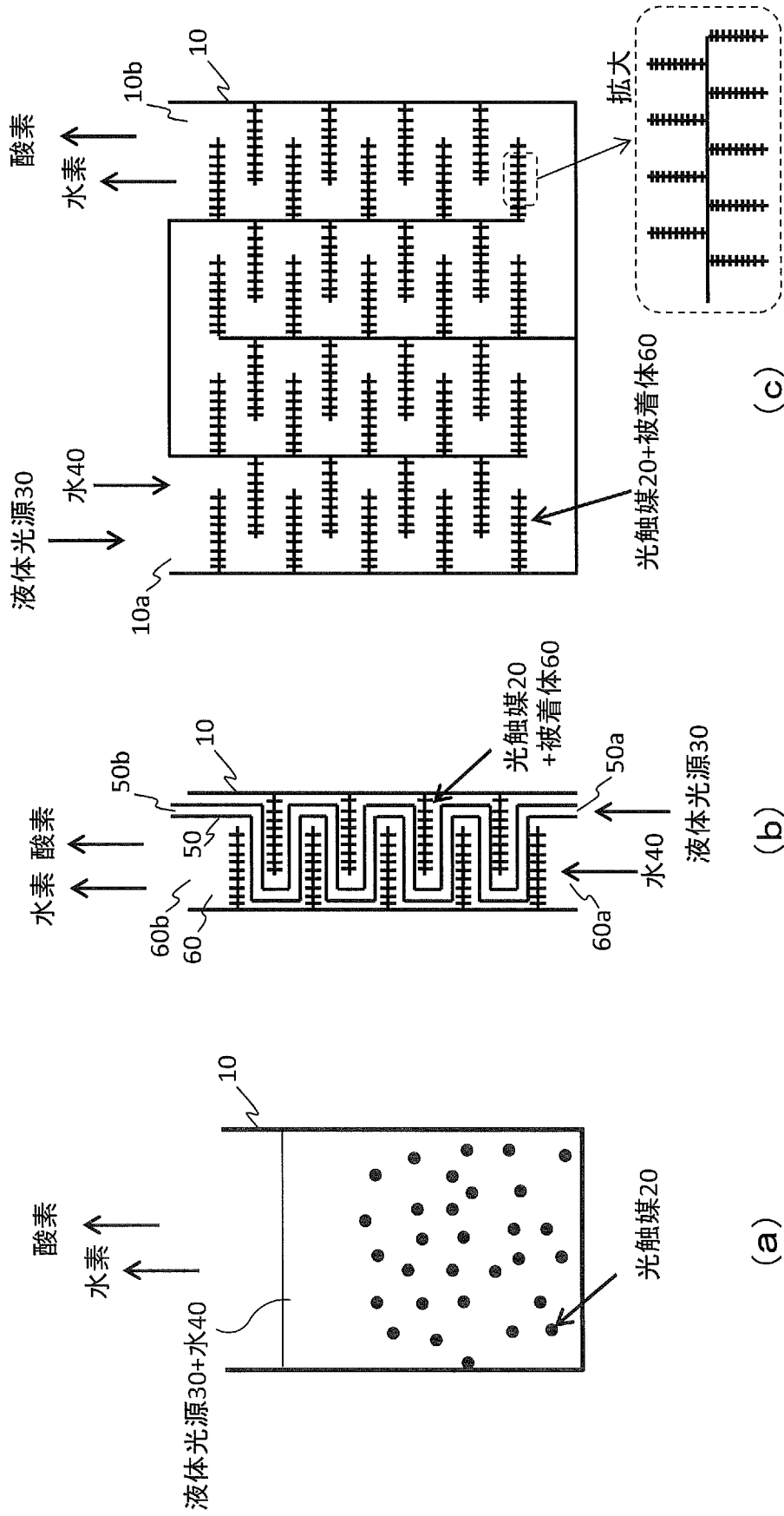


図1

[図2]

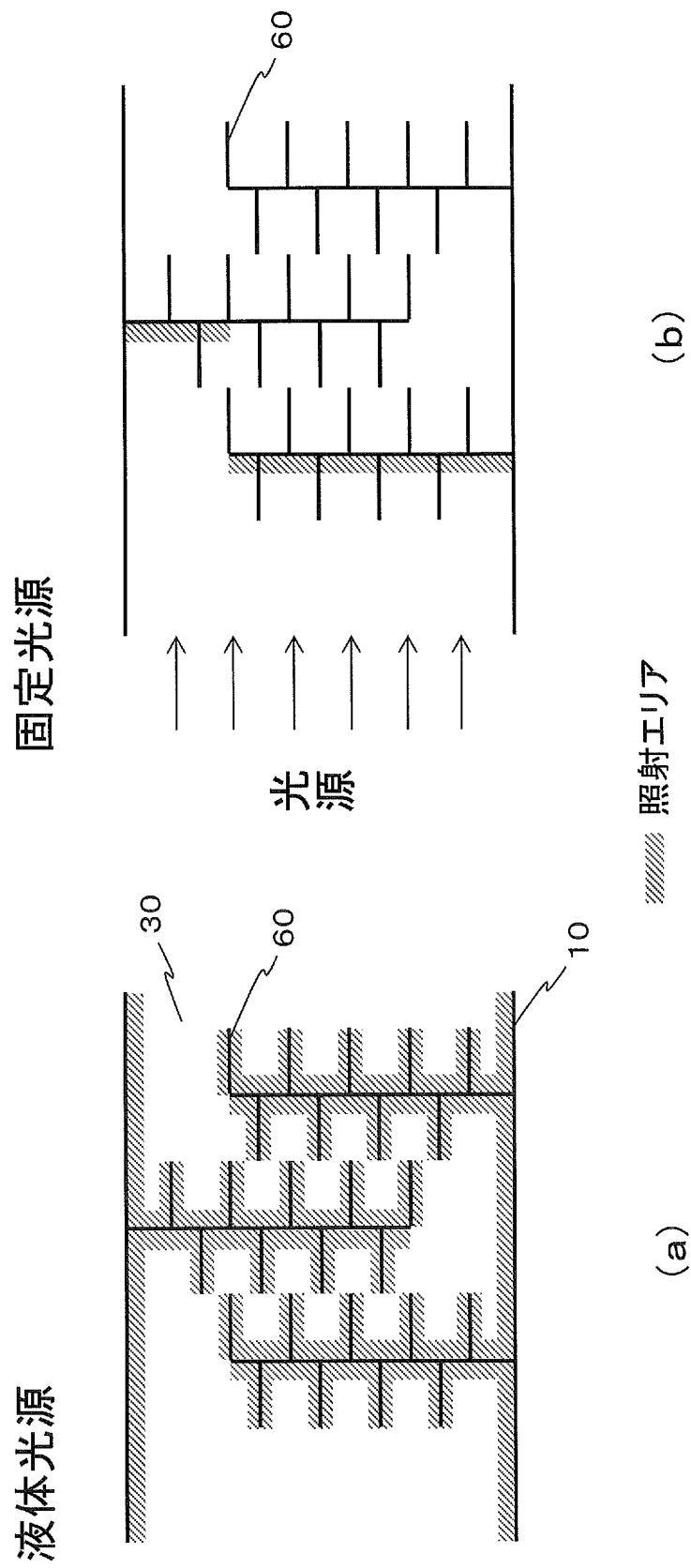


図2

[図3]

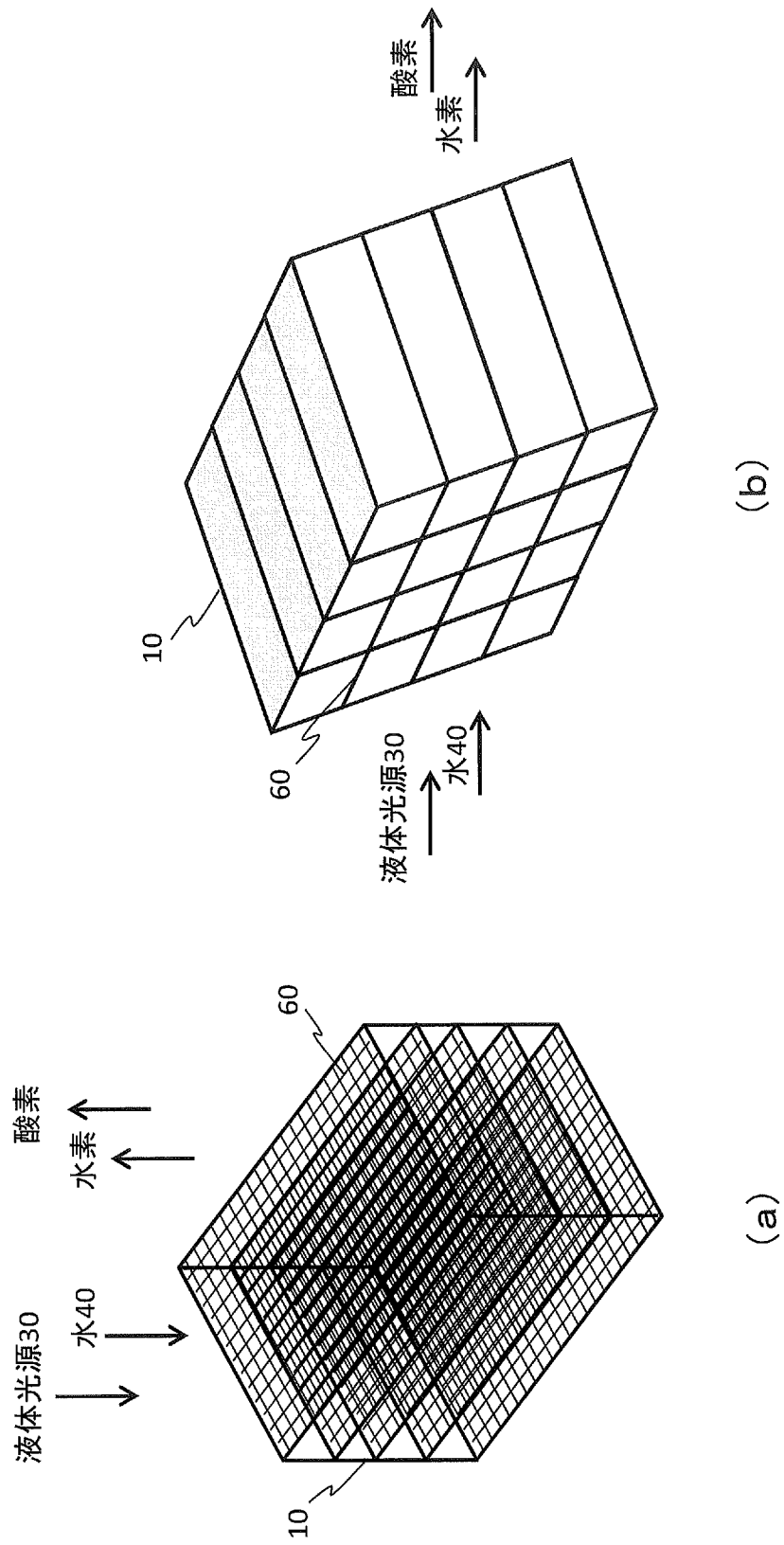


図3

[図4]

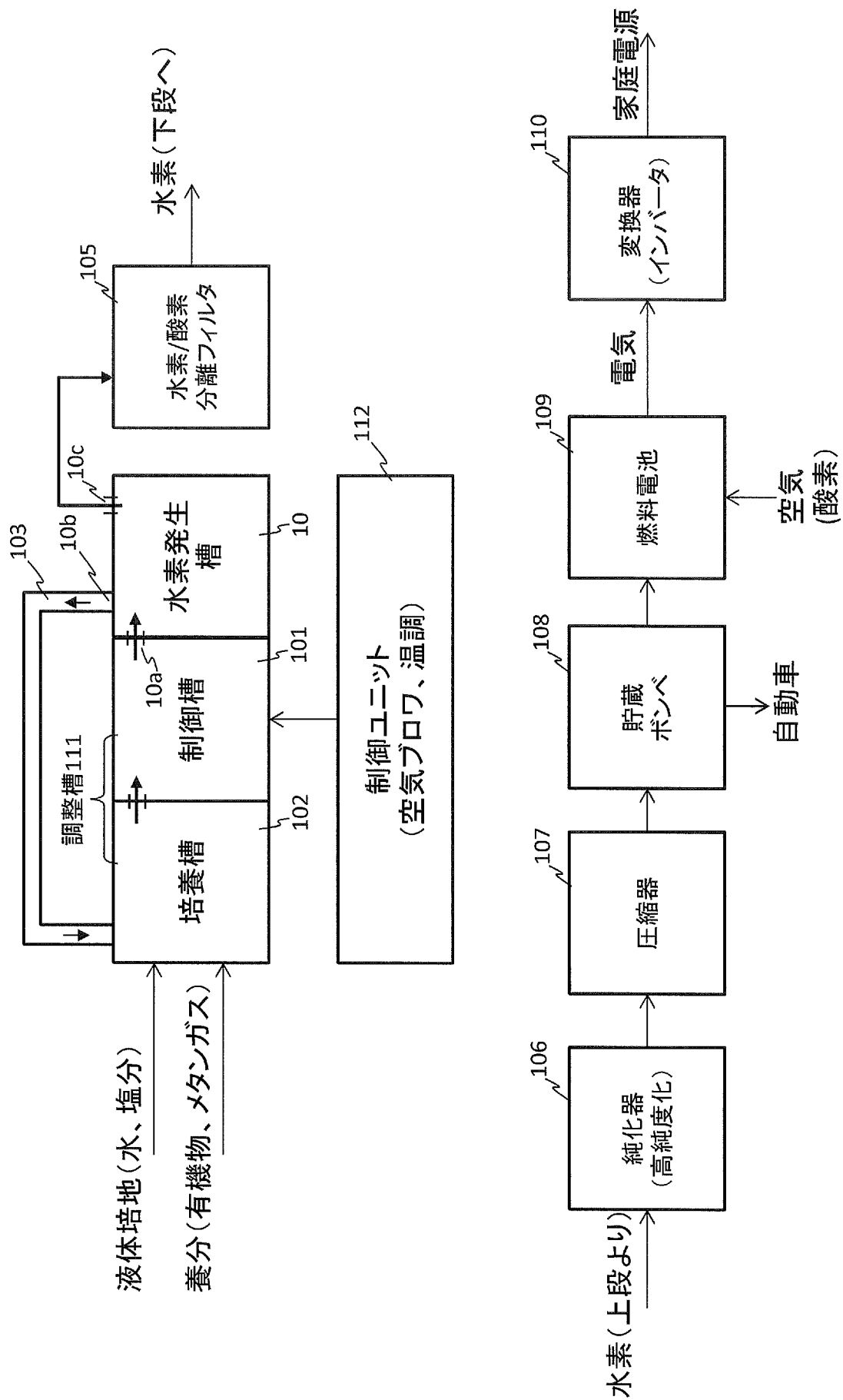


図4

[図5]

養分 循環

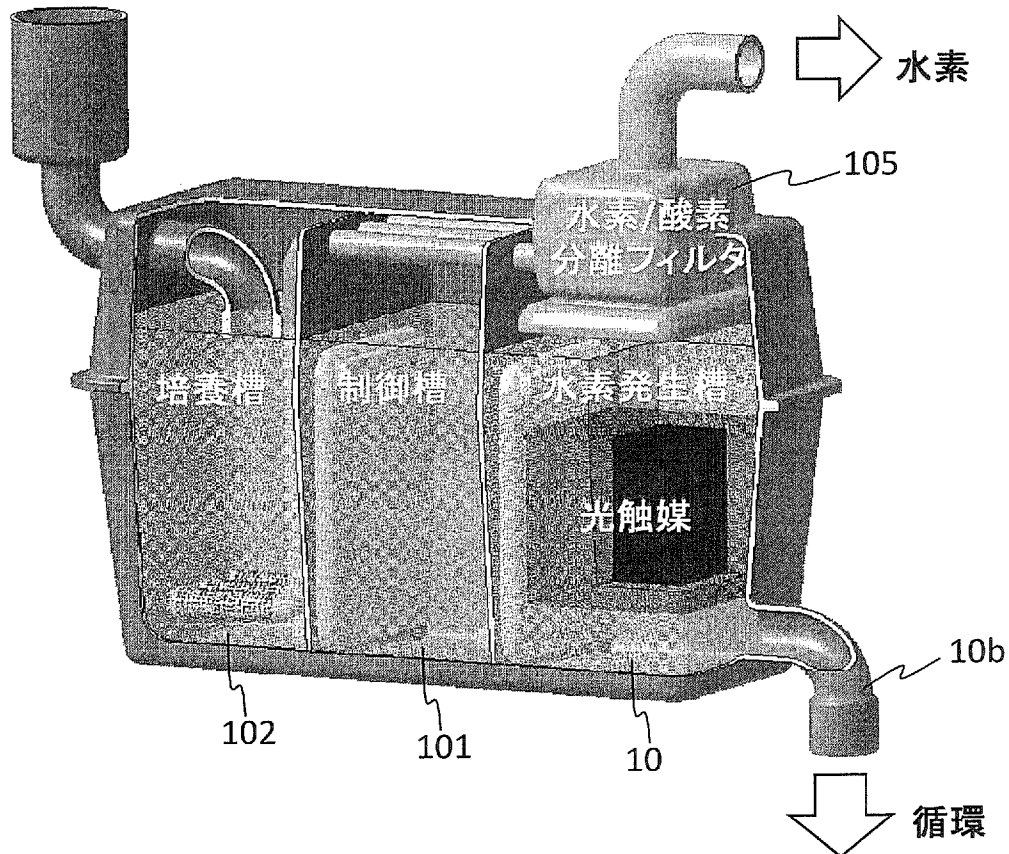
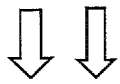


図5

[図6]

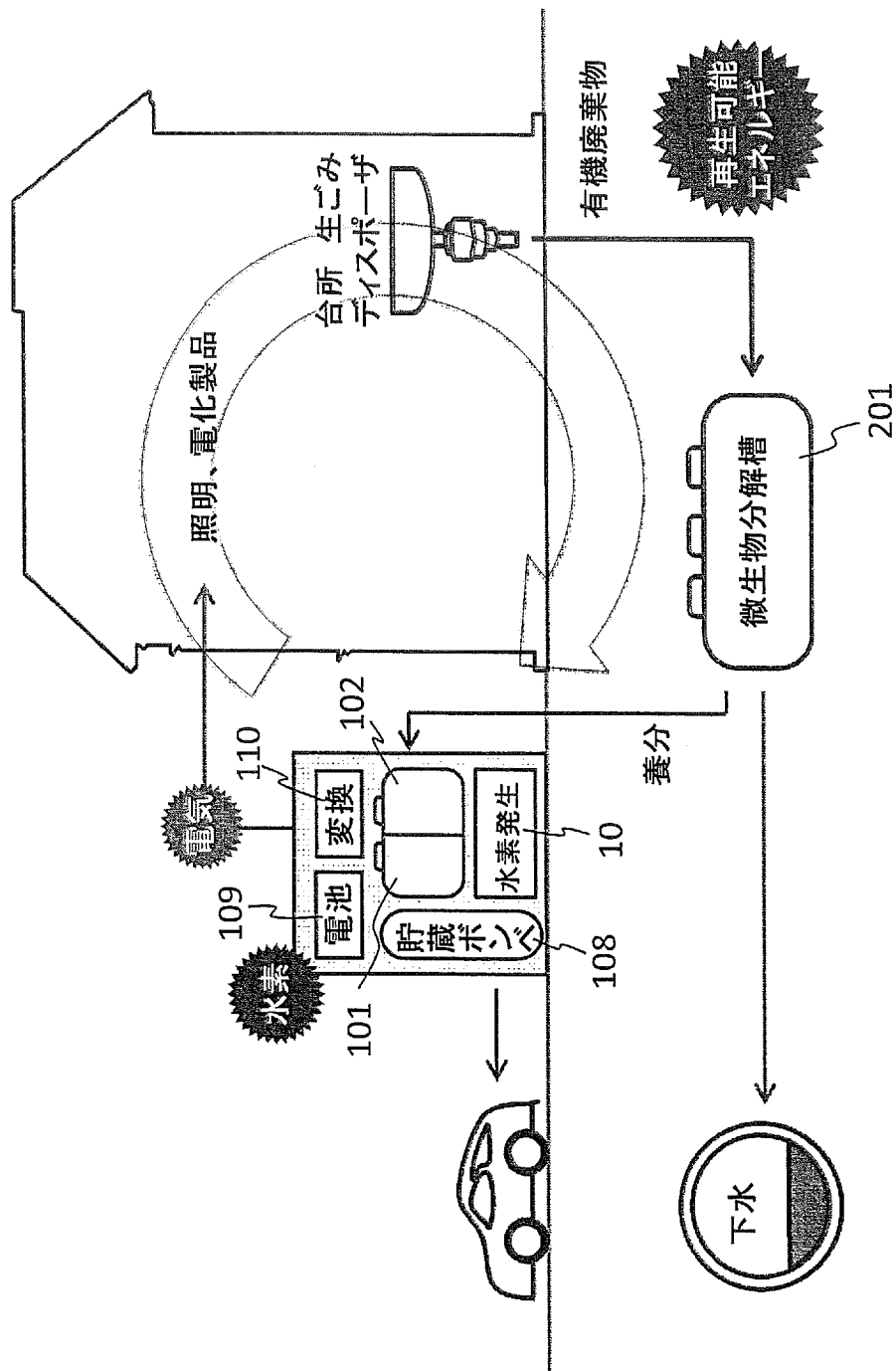


図6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B3/04(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C09K11/54(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, C12M1/00(2006.01)i, C12N1/20(2006.01)i, H01M8/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B3/04, B01J35/02, C09K11/54, C09K11/64, C12M1/00, C12N1/20, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-256901 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraphs [0002], [0003], [0026]; examples (Family: none)	1, 2, 8, 10, 11, 19-25, 28, 30, 31 3-7, 9, 12-18, 26, 27, 29



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 October, 2013 (01.10.13)

Date of mailing of the international search report

15 October, 2013 (15.10.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-158781 A (American Cyanamid Co.), 14 July 1987 (14.07.1987), claims 1, 14; page 3, lower right column, lines 13 to 18; examples & US 4717511 A & EP 227086 A2 & DE 3675513 D & NZ 218780 A & AU 6695686 A & BR 8606426 A & CA 1277132 A & TR 22995 A & HK 81891 A & IL 81089 A & ZA 8609677 A & AT 58157 T & MX 163529 B & SG 45092 G & AR 246300 A & GR 3001062 T & KR 10-1995-0003705 B	1, 2, 8, 23-25, 28, 30, 31
Y	JP 2012-130335 A (Kitakyushu Foundation for the Advancement of Industry, Science and Technology), 12 July 2012 (12.07.2012), paragraphs [0002], [0015]; examples (Family: none)	1, 2, 8, 19, 20, 24, 25, 28, 30, 31
Y	JP 2001-086909 A (Ken'ichi TASHIRO), 03 April 2001 (03.04.2001), paragraph [0014] (Family: none)	1, 2, 8, 10, 11, 19, 21, 24, 25, 28, 30, 31
Y	JP 2008-050548 A (EZ Bright Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; examples (Family: none)	1, 2, 8, 22, 24, 25, 28, 30, 31
Y	JP 4-15049 A (Akihiro FUJIMURA), 20 January 1992 (20.01.1992), page 7, upper left column, lines 11, 12 (Family: none)	10, 11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B3/04(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C09K11/54(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, C12M1/00(2006.01)i, C12N1/20(2006.01)i, H01M8/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B3/04, B01J35/02, C09K11/54, C09K11/64, C12M1/00, C12N1/20, H01M8/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-256901 A（日産自動車株式会社）2006.09.28, 特許請求の範囲、[0002]、[0003]、[0026]、実施例（ファミリーなし）	1, 2, 8, 10, 11, 19-25, 28, 30, 31
A		3-7, 9, 12-18, 26, 27, 29
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 0 1 . 1 0 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 1 5 . 1 0 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 山口 俊樹 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 5 0 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 62-158781 A (アメリカン・サイアナミド・カンパニー) 1987. 07. 14, 請求項 1、1 4、3 ページ右下欄 1 3 ~ 1 8 行、実施例 & US 4717511 A & EP 227086 A2 & DE 3675513 D & NZ 218780 A & AU 6695686 A & BR 8606426 A & CA 1277132 A & TR 22995 A & HK 81891 A & IL 81089 A & ZA 8609677 A & AT 58157 T & MX 163529 B & SG 45092 G & AR 246300 A & GR 3001062 T & KR 10-1995-0003705 B	1, 2, 8, 23-25, 28, 30, 31
Y	JP 2012-130335 A (公益財団法人北九州産業学術推進機構) 2012. 07. 12, [0 0 0 2], [0 0 1 5], 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 19, 20, 24, 25, 28, 30, 31
Y	JP 2001-086909 A (田代 堅一) 2001. 04. 03, [0 0 1 4] (ファミリーなし)	1, 2, 8, 10, 11, 19, 21, 24, 25, 28, 30, 31
Y	JP 2008-050548 A (イージーブライト株式会社) 2008. 03. 06, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 22, 24, 25, 28, 30, 31
Y	JP 4-15049 A (藤村 明宏) 1992. 01. 20, 7 ページ左上欄 1 1、1 2 行 (ファミリーなし)	10, 11