

(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  
2016年7月21日(21.07.2016)



(10) 国際公開番号

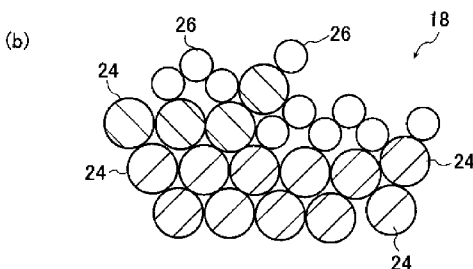
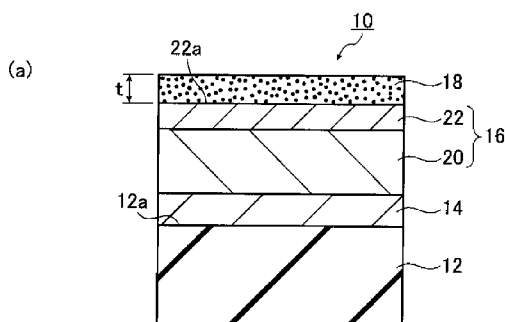
WO 2016/114063 A1

- (51) 国際特許分類:  
C25B 11/08 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)  
C25B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085238
- (22) 国際出願日: 2015年12月16日(16.12.2015)
- (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 2015-004110 2015年1月13日(13.01.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 人工光合成化学プロセス技術研究組合(JAPAN TECHNOLOGICAL RESEARCH ASSOCIATION OF ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC CHEMICAL PROCESS) [JP/JP]; 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目11番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堂免 一成(DOMEN Kazunari); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 東 耕平(HIGASHI Kohei); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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),

[続葉有]

(54) Title: HYDROGEN GENERATING ELECTRODE

(54) 発明の名称: 水素発生電極



(57) Abstract: The hydrogen generating electrode according to the present invention receives light and generates hydrogen from an electrolytic aqueous solution. The hydrogen generating electrode has an inorganic semiconductor layer having a pn junction, and a mixed layer formed on the inorganic semiconductor layer. The mixed layer has a hydrogen generating catalyst and fine particles having electron transport capability.

(57) 要約: 水素発生電極は光を受けて電解質水溶液から水素を発生する。水素発生電極は、pn接合を有する無機半導体層と無機半導体層上に形成された混合層とを有する。混合層は、電子輸送能を有する微粒子と水素生成触媒とを有する。

WO 2016/114063 A1

**WO 2016/114063 A1**



---

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))

## 明 細 書

発明の名称：水素発生電極

### 技術分野

[0001] 本発明は、光を受けて電解質水溶液から水素を発生する水素発生電極に関し、特に、単位面積あたりの水素の発生量に相当する光電流密度が大きい水素発生電極に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、再生可能なエネルギーである太陽光エネルギーを利用する形態の1つとして、太陽電池に使用される光電変換材料を用いて、この光電変換材料で得られる起電力を利用して、電解水溶液を分解して水素を得る製造する装置が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。

[0003] 非特許文献1には、太陽光の下、水から水素を発生させる、改良された $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ の半導体光電極が示されている。非特許文献1の半導体光電極は、 $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{CZTS}(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)/\text{Mo}/\text{SLG}$ 構成である。 $\text{TiO}_2$ 層が電子輸送層であり、スパッタ法により、 $\text{CdS}$ 層を部分的に覆うように形成されている。 $\text{CdS}$ 層を部分的に覆う $\text{TiO}_2$ 層上に $\text{Pt}$ が担持されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0004] 非特許文献1：Applied Physics Express 3 (2010) 101202

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 非特許文献1に示されている半導体光電極は、 $\text{CdS}$ 層を部分的に覆う $\text{TiO}_2$ 層をスパッタ法により形成しているが、光照射により得られるI-E特性（電流-電圧特性）が悪く、高電位側において、単位面積あたりの水素の発生量に相当する光電流密度が低いという問題がある。

[0006] 本発明の目的は、前述の従来技術に基づく問題点を解消し、単位面積あた

りの水素の発生量に相当する光電流密度が大きい水素発生電極を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明は、光を受けて電解質水溶液から水素を発生する水素発生電極であって、 $p-n$ 接合を有する無機半導体層と、無機半導体層上に形成された混合層とを有し、混合層は、電子輸送能を有する微粒子と、水素生成触媒とを有することを特徴とする水素発生電極を提供するものである。

[0008] 微粒子の表面に水素生成触媒が担持されていることが好ましい。無機半導体層は、 $CIGS$ 化合物半導体、 $CZTS$ 化合物半導体、および $CSSe$ 化合物半導体のうち、いずれかを含むことが好ましい。

例えば、電子輸送能を有する微粒子は、 $TiO_2$ で構成される。混合層は、厚みが $300\text{ nm}$ 未満であることが好ましい。例えば、水素生成触媒は、粒子状である。また、水素生成触媒は、白金で構成されることが好ましい。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、高電位側において、単位面積あたりの水素の発生量に相当する光電流密度を大きくすることができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1] (a) は本発明の実施形態の水素発生電極の構成を示す模式的断面図であり、(b) は本発明の実施形態の水素発生電極の混合層を拡大して示す模式図である。

[図2] 本発明の実施形態の水素発生電極を用いた人工光合成モジュールの構成を示す模式的断面図である。

[図3] (a) は比較例1および比較例4の水素発生電極の構成を示す模式的断面図であり、(b) は比較例2、比較例3および比較例5の水素発生電極の構成を示す模式的断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明の水素発生電極を詳細に説明する。本発明は、以下に説明する水素発生電極の実施形態に限定されるものではない。

なお、以下において数値範囲を示す「～」とは両側に記載された数値を含む。例えば、 $\varepsilon$  が数値  $\alpha$  ～数値  $\beta$  とは、 $\varepsilon$  の範囲は数値  $\alpha$  と数値  $\beta$  を含む範囲であり、数学記号で示せば  $\alpha \leq \varepsilon \leq \beta$  である。

[0012] 図 1 (a) は、本発明の実施形態の水素発生電極の構成を示す模式的断面図であり、(b) は、本発明の実施形態の水素発生電極の混合層を拡大して示す模式図である。

水素発生電極 10 は、光を受けて電解質水溶液から水素を発生させるものである。水素発生電極 10 は、絶縁基板 12 上に形成されるものであり、導電層 14 と、無機半導体層 16 と、混合層 18 とを有する。

[0013] 絶縁基板 12 は、水素発生電極 10 を支持するものであり、電気絶縁性を有するもので構成される。絶縁基板 12 は、特に限定されるものではないが、例えば、ソーダライムガラス基板（以下、SLG 基板という）またはセラミックス基板を用いることができる。また、絶縁基板 12 には、金属基板上に絶縁層が形成されたものを用いることができる。ここで、金属基板としては、Al 基板または SUS 基板等の金属基板、または Al と、例えば、SUS 等の他の金属との複合材料からなる複合 Al 基板等の複合金属基板が利用可能である。なお、複合金属基板も金属基板の一種であり、金属基板および複合金属基板をまとめて、単に金属基板ともいう。さらには、絶縁基板 12 としては、Al 基板等の表面を陽極酸化して形成された絶縁層を有する絶縁膜付金属基板を用いることもできる。絶縁基板 12 は、フレキシブルなものであっても、そうでなくてもよい。なお、上述のもの以外に、絶縁基板 12 として、例えば、高歪点ガラスおよび無アルカリガラス等のガラス板、またはポリイミド材を用いることもできる。

[0014] 絶縁基板 12 の厚みは、特に限定されるものではなく、例えば、20～20000  $\mu\text{m}$  程度あればよく、100～10000  $\mu\text{m}$  が好ましく、100

0～5000  $\mu\text{m}$ がより好ましい。なお、p型半導体層20に、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 化合物半導体を含むものを用いる場合には、絶縁基板12側に、アルカリイオン（例えば、ナトリウム（Na）イオン： $\text{Na}^+$ ）を供給するものがあると、光電変換効率が向上するので、絶縁基板12の表面12aにアルカリイオンを供給するアルカリ供給層を設けておくことが好ましい。なお、SLG基板の場合には、アルカリ供給層は不要である。

[0015] 導電層14は、絶縁基板12の表面12aに形成され、無機半導体層16に電圧を印加するものである。導電層14は、導電を有していれば、特に限定されるものではないが、例えば、Mo、CrおよびW等の金属、またはこれらを組み合わせたものにより構成される。この導電層14は、単層構造でもよいし、2層構造等の積層構造でもよい。この中で、導電層14は、Moで構成することが好ましい。導電層14の膜厚は、一般的に、その厚みが800nm程度であるが、導電層14は厚みが400nm～1  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0016] 無機半導体層16は、起電力を発生するものである。無機半導体層16は、p型半導体層20とn型半導体層22とを有し、p型半導体層20は、n型半導体層22との界面でpn接合を形成する。p型半導体層20が導電層14上に形成されている。

無機半導体層16では、n型半導体層22を透過して到達した光を吸収して、p側に正孔を、n側に電子を生じさせる層である。p型半導体層20は、光電変換機能を有する。p型半導体層20では、pn接合で生じた正孔をp型半導体層20から導電層14側に移動させ、pn接合で生じた電子をn型半導体層22から透明電極層50側に移動させる。p型半導体層20の膜厚は、好ましくは0.5～3.0  $\mu\text{m}$ であり、1.0～2.0  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0017] p型半導体層20は、例えば、カルコパイライト結晶構造を有するCIGS化合物半導体または $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 等のCZTS化合物半導体で構成されるのが好ましい。CIGS化合物半導体層は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ （

CIGS)のみならず、 $\text{CuInSe}_2$  (CIS)、 $\text{CuGaSe}_2$  (CGSe)等で構成してもよい。p型半導体層20は、CGSe化合物半導体で構成してもよい。

なお、CIGS層の形成方法としては、1)多源蒸着法、2)セレン化法、3)スパッタ法、4)ハイブリッドスパッタ法、および5)メカノケミカルプロセス法等が知られている。

その他のCIGS層の形成方法としては、スクリーン印刷法、近接昇華法、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法、およびスプレー法 (ウェット成膜法) 等が挙げられる。例えば、スクリーン印刷法 (ウェット成膜法) またはスプレー法 (ウェット成膜法) 等で、11族元素、13族元素、および16族元素を含む微粒子膜を基板上に形成し、熱分解処理 (この際、16族元素雰囲気での熱分解処理でもよい) を実施する等により、所望の組成の結晶を得ることができる (特開平9-74065号公報、特開平9-74213号公報等)。

[0018] n型半導体層22は、上述のようにp型半導体層20との界面でpn接合を形成するものである。また、n型半導体層22は、入射した光をp型半導体層20に到達させるため、光が透過するものである。

n型半導体層22は、例えば、CdS、ZnS、Zn(S, O)、および/またはZn(S, O, OH)、SnS、Sn(S, O)、および/またはSn(S, O, OH)、InS、In(S, O)、および/またはIn(S, O, OH)等の、Cd、Zn、Sn、Inからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む金属硫化物を含むもので形成される。n型半導体層22の膜厚は、10nm~2μmが好ましく、15~200nmがより好ましい。n型半導体層22の形成には、例えば、化学浴析出法 (以下、CBD法という) により形成される。

[0019] 図1(a)に示す水素発生電極10では、無機半導体層16上、すなわち、後述するn型半導体層22の表面22aに混合層18が形成されている。

混合層18は、図1(b)に示すように、電子輸送能を有する微粒子24

と、水素生成触媒粒子 26 とを有するものである。混合層 18 では、微粒子 24 と水素生成触媒粒子 26 とが混在しているが、微粒子 24 が結合して積層されて構成され、この微粒子 24 の表面に水素生成触媒粒子 26 が担持されている。なお、水素生成触媒粒子 26 は、n 型半導体層 22 と混合層 18 との界面にも、混合層 18 内部にも、微粒子 24 の表面にも担持されていることが好ましい。これにより、水素生成触媒粒子 26 が水との接触する面積を増やすことができ、水素の発生量を増やすことができる。

[0020] また、コアが微粒子 24 でシェルが水素生成触媒粒子 26 のコアシェル粒子を用いて混合層 18 は形成してもよい。さらに、微粒子 24 の積層体表面に水素生成触媒が膜状に担持されてもよい。また、図 1 (a) に示す水素発生電極 10 では、微粒子 24 の表面に水素生成触媒粒子 26 が担持されているが、水素生成触媒は粒子状のものに限定されるものではなく、片状または膜状の水素生成触媒が微粒子 24 の表面に担持されてもよい。

混合層 18 の厚み  $t$  は、300 nm 以下であることが好ましい。300 nm 以下であれば、単位面積あたりの水素の発生量に相当する光電流密度を確実に高くすることができる。

[0021] 混合層 18 の微粒子 24 は、電子輸送能を有するものであり、電解質水溶液に浸漬された場合に変質しないものである。なお、微粒子 24 は、後述するように、微粒子 24 間でのキャリアの移動が可能、本件では電子の移動が可能であること、表面積が増加し、水素生成触媒粒子 26 を担持した場合に水を還元するための反応サイト数が増えること、電子輸送能を持っていることの条件を満たすものであれば、特に限定されるものではない。例えば、微粒子 24 は、例えば、 $\text{TiO}_2$  で構成される。微粒子 24 の大きさは、例えば、5 ~ 10 nm 程度である。

[0022] 混合層 18 の水素生成触媒粒子 26 は、例えば、Pt、Pd、Ni、Au、Ag、Ru、Cu、Co、Rh、Ir、Mn 等により構成される単体、およびそれらを組み合わせた合金、ならびにその酸化物、例えば、 $\text{NiO}_x$  および  $\text{RuO}_2$  で形成することができる。また、水素生成触媒粒子 26 のサイズ

は、特に限定されるものではないが、水素生成触媒粒子 26 は微粒子 24 の表面に付くため、例えば、0.5 nm～5 nm 程度である。

なお、水素生成触媒粒子 26 の担持方法は、特に限定されるものではなく、例えば、光電着法、スパッタ法を用いることができる。

[0023] 図 1 (b) に示す混合層 18 は、例えば、微粒子 24 が分散された分散液を、n 型半導体層 22 の表面 22a に塗布する。その後、乾燥させる。これにより、微粒子 24 で構成された層が形成される。そして、例えば、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬し、光電着法により、水素生成触媒粒子 26 として、Pt 粒子（白金粒子）を微粒子 24 の表面に担持させる。このようにして、混合層 18 を形成することができる。

また、混合層 18 は、例えば、微粒子 24 の表面に予め水素生成触媒粒子 26 が担持された粒子を用いて形成することができる。また、ゾルゲル法を用いて混合層 18 を形成することもできる。

[0024] 水素発生電極 10 では、pn 接合を有する無機半導体層 16 上に上述の混合層 18 を設けることにより、高電位側において光電流密度を大きくすることができ、これにより、水素生成量を多くすることができる。

本発明では、pn 接合を有する無機半導体層 16 上に設けた混合層 18 を、例えば、スパッタ法等で形成された緻密な膜構成ではなく、電子輸送能を有する微粒子 24 同士が結合した積層構造とし、微粒子 24 の表面に水素生成触媒粒子 26 を担持することで、表面積が増加する。その結果、微粒子 24 上に担持した水素生成触媒粒子 26 と水を含む電解水溶液と接する面積が、上述の緻密な膜構成の場合および電子輸送層がない構造のものと比較して増加したことにより、高電位側において、単位面積あたりの水素の発生量に相当する光電流密度を大きくできたと推測される。

なお、電解水溶液の水分解開始電圧  $+0.6\text{ V} >$  水素生成領域と酸素生成領域間における光起電力  $>$  電解水溶液の水分解開始電圧の条件を満たす場合、上述の高電位側において、単位面積あたりの水素の発生量に相当する光電流密度を大きくできる効果がより大きくなる。

[0025] 上述の水素発生電極 10 は、光により電解水溶液を水素と酸素に分解する人工光合成モジュールに用いることができる。

以下、図 1 (a)、(b) に示す水素発生電極 10 を用いた人工光合成モジュールについて説明する。

図 2 は、本発明の実施形態の水素発生電極を用いた人工光合成モジュールの構成を示す模式的断面図である。

なお、図 2 に示す人工光合成モジュール 30 において、図 1 (a)、(b) に示す水素発生電極 10 と同一構成物には同一符号を付して、その詳細な説明は省略する。

[0026] 人工光合成モジュール 30 は、容器 32 内に隔壁 34 により水素用電解室 36 と酸素用電解室 38 とが並んで配置されている。容器 32 内に電解水溶液 A Q 供給される。電解水溶液 A Q を容器 32 内に供給するために配管、ポンプ等が必要であるが、これらの図示は省略している。

容器 32 は、人工光合成モジュール 30 の外殻を構成するものであり、電解水溶液 A Q が漏れることなく内部に保持することができ、かつ外部からの光 L を内部に透過させることができれば、その構成は特に限定されるものではない。

[0027] ここで、電解水溶液 A Q とは、例えば、 $H_2O$  を主成分とする液体であり、蒸留水であってもよく、水を溶媒とし溶質を含む水溶液であってもよい。水の場合、例えば、電解質を含む水溶液である電解液であってもよく、冷却塔等で用いられる冷却水であってもよい。電解液の場合、例えば、電解質を含む水溶液であり、例えば、強アルカリ (KOH)、ポリマー電解質 (ナフィオン (登録商標))、0.1 M の  $H_2SO_4$  を含む電解液、0.1 M 硫酸ナトリウム電解液、0.1 M リン酸カリウム緩衝液等である。

[0028] 隔壁 34 は、水素用電解室 36 で生成された水素ガスと、酸素用電解室 38 で生成された酸素ガスとが混合されないように隔離するためのものである。このため、隔壁 34 は、上述の隔離機能を有するものであれば、その構成は、特に限定されるものではない。

なお、隔壁34は、水素用電解室36内での水素の生成によって増加した水酸イオン（pHも増加）と酸素用電解室38内での酸素の生成によって増加した水素イオン（pHは減少）とが中和するように、水酸イオンおよび水素イオンを通過させるために、容器32内を、水素用電解室36と酸素用電解室38と分離するためのものであってもよい。この場合、隔壁34は、例えば、イオン透過性、かつガス非透過性を有するもので構成される。具体的には、例えば、イオン交換膜、セラミックフィルタ、多孔質ガラス等により構成される。隔壁34の厚みは、特に限定されるものではなく、10～1000 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0029] 人工光合成モジュール30では、平面状の絶縁基板12上に、例えば、2つの光電変換ユニット40と水素ガス生成部42と酸素ガス生成部44とが形成されており、これらは方向Mに電氣的に直列に接続されている。

水素用電解室36に光電変換ユニット40と水素ガス生成部42が配置され、酸素用電解室38に光電変換ユニット40と酸素ガス生成部44が配置されている。

[0030] 光電変換ユニット40は、光を受光して電力を発生させ水素ガス生成部42で水素ガスを発生させるための電力および酸素ガス生成部44で酸素ガスを発生させるための電力を供給するためのものである。

光電変換ユニット40は、絶縁基板12側から順に、導電層14、p型半導体層20、n型半導体層22、透明電極層50および保護膜52が積層されて構成されており、太陽電池に用いられる光電変換素子と同様の構成を有する。

光電変換ユニット40では、上述のようにp型半導体層20とn型半導体層22で無機半導体層16が構成され、p型半導体層20とn型半導体層22の界面においてpn接合が形成されている。

[0031] 無機半導体層16は、入射された光Lを吸収して、p側に正孔を、n側に電子を生じさせる層である。p型半導体層20は、光電変換機能を有する。p型半導体層20では、pn接合で生じた正孔をp型半導体層20から導電

層 1 4 側に移動させ、p n 接合で生じた電子を n 型半導体層 2 2 から透明電極層 5 0 側に移動させる。p 型半導体層 2 0 の膜厚は、好ましくは 0.5 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  であり、1.0 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  が特に好ましい。

[0032] 2つの光電変換ユニット 4 0 が方向 M に直列に接続されているが、水素ガスおよび酸素ガスを発生させることができる起電力を得ることができれば、その数は限定されるものではなく、1つでも、2つ以上であってもよい。複数の光電変換ユニットを直列に接続する方が高い電圧を得ることができるため、複数の光電変換ユニットを直列接続することが好ましい。

光電変換ユニット 4 0 間に、n 型半導体層 2 2 および p 型半導体層 2 0 を貫き導電層 1 4 の表面に達する開口溝 P 2 が方向 M において分離溝 P 1 の形成位置とは異なる位置に形成されている。開口溝 P 2 に隔壁 3 4 が設けられている。

[0033] 人工光合成モジュール 3 0 では、光電変換ユニット 4 0 に、保護膜 5 2 側から光 L が入射されると、この光 L が、保護膜 5 2、各透明電極層 5 0 および各 n 型半導体層 2 2 を通過し、各 p 型半導体層 2 0 で起電力が発生し、例えば、透明電極層 5 0 から導電層 1 4 に向かう電流（正孔の移動）が発生する。このため、人工光合成モジュール 3 0 では、水素ガス生成部 4 2 が負極（電気分解のカソード）となり、酸素ガス生成部 4 4 が正極（電気分解のアノード）になる。

なお、人工光合成モジュール 3 0 における生成ガスの種類（極性）は、光電変換ユニットの構成および人工光合成モジュール 3 0 構成等に応じて適宜変わるものである。

[0034] 保護膜 5 2 は、弱酸性溶液および弱アルカリ性溶液に不溶であり、かつ光透過性、遮水性および絶縁性を兼ね備えるものである。

保護膜 5 2 は、透光性を有し、光電変換ユニット 4 0 を保護するため、具体的には、水素用電解室 3 6 内の水素ガス生成領域以外の部分、酸素用電解室 3 8 内の酸素ガス発生領域以外の部分を覆うように設けられるものである。具体的には、保護膜 5 2 は、透明電極層 5 0 の全面および水素発生電極 1

Oの側面を覆うものである。

保護膜52は、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 等により構成される。また、保護膜52の厚みは、特に限定されるものではなく、100～1000nmであることが好ましい。

[0035] なお、保護膜52の形成方法は、特に限定されるものではなく、RF（高周波）スパッタ法、DC（直流）リアクティブスパッタ法およびMOCVD法等により形成することができる。

また、保護膜52は、例えば、絶縁性エポキシ樹脂、絶縁性シリコン樹脂、絶縁性フッ素樹脂等により構成できる。この場合、保護膜52の厚みは、特に限定されるものではなく、2～1000 $\mu\text{m}$ が好ましい。

[0036] 水素ガス生成部42は、基本的に上述の水素発生電極10で構成されており、側面が保護膜52で覆われている。水素ガス生成部42では、n型半導体層22の表面22aに機能層19が形成されており、この機能層19の表面19aに混合層18が形成されている。このようなことから、水素ガス生成部42においては、水素発生電極10の構成について、その詳細な説明は省略する。水素発生電極10は、電解水溶液AQ中に浸漬され、電解水溶液AQと接する。なお、水素発生電極10の側面の保護膜52により、電解水溶液AQとの接触による短絡が防止される。

混合層18で、水分子からイオン化した水素イオン（プロトン） $\text{H}^+$ に電子を供給して水素分子、すなわち、水素ガスを発生させる（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ）。水素ガス生成部42では、混合層18が水素ガスの発生領域を構成する。

[0037] 機能層19は、無機半導体層16内部への水分侵入を防ぎ、無機半導体層16内部での気泡形成を抑制するものである。機能層19には、透明性、耐水性、遮水性および導電性が要求される。機能層19により、水素発生電極10の耐久性が向上する。

[0038] 機能層19は、例えば、金属または導電性酸化物（過電圧が0.5V以下）もしくはその複合物であることが好ましい。より具体的には、機能層19

は、ITO (Indium Tin Oxide)、Al、B、Ga、およびIn等がドーピングされたZnO、またはIMO (Moが添加されたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等の透明導電膜を用いることができる。機能層19は単層構造でもよいし、2層構造等の積層構造でもよい。また、機能層19の厚さは、特に限定されるものではなく、好ましくは、10～1000nmであり、50～500nmがより好ましい。

なお、機能層19の形成方法は、特に限定されるものではなく、電子ビーム蒸着法、スパッタ法およびCVD法等の気相成膜法または塗布法により形成することができる。水素ガス生成部42においても機能層19は必ずしも設ける必要はない。

[0039] 酸素ガス生成部44は、右側の光電変換ユニット40の導電層14の延長部分の領域60で構成され、この領域60が酸素ガスの発生領域となる。

具体的には、光電変換ユニット40の導電層14の延長部分の領域60は、水分子からイオン化した水酸イオンOH<sup>-</sup>から電子を取り出して酸素分子、すなわち、酸素ガスを発生させる ( $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 / 2 + 2\text{e}^-$ ) 酸素ガス生成部44であり、表面60aがガス生成領域として機能する。

導電層14の領域60の表面60aには、酸素生成用の助触媒 (図示せず) を形成してもよく、この場合、助触媒は、例えば、点在するように島状に形成してもよい。

酸素生成用の助触媒は、例えば、IrO<sub>2</sub>、CoO<sub>x</sub>等により構成される。また、酸素生成用の助触媒のサイズは、特に限定されるものではなく、0.5nm～1μmであることが好ましい。なお、酸素生成用の助触媒の形成方法は、特に限定されるものではなく、塗布焼成法、浸漬法、含浸法、スパッタ法および蒸着法等により形成することができる。

[0040] 上述のように、光電変換ユニット40は光電変換素子として機能するものであり、p型半導体層20とn型半導体層22を有する。p型半導体層20およびn型半導体層22は、上述の通りであるため、その詳細な説明は省略する。

なお、p型半導体層20を形成する無機半導体の吸収波長は、光電変換可能な波長域であれば、特に限定されるものではない。吸収波長としては、太陽光等の波長域、特に、可視波長域から赤外波長域を含んでいけばよいが、その吸収波長端は800nm以上、すなわち、赤外波長域までを含んでいることが好ましい。その理由は、できるだけ多くの太陽光エネルギーを利用できるからである。一方、吸収波長端が長波長化することは、すなわち、バンドギャップが小さくなることに相当し、これは水分解をアシストするための起電力が低下することが予想でき、その結果、水分解のために、光電変換ユニット40を直列接続する接続数を増すことが予想できるので、吸収端が長ければ長い方がよいというわけでもない。

[0041] 透明電極層50は、透光性を有し、光をp型半導体層20に取り込み、かつ導電層14と対になって、p型半導体層20で生成された正孔および電子を移動させる（電流が流れる）電極として機能すると共に、2つの光電変換ユニット40を直列接続するための透明導電膜として機能するものである。

透明電極層50は、例えばAl、B、Ga、In等がドーピングされたZnO、またはITOにより構成される。透明電極層50は、単層構造でもよいし、2層構造等の積層構造でもよい。また、透明電極の厚みは、特に限定されるものではなく、0.3~1μmが好ましい。

なお、透明電極の形成方法は、特に限定されるものではなく、電子ビーム蒸着法、スパッタ法およびCVD法等の気相成膜法または塗布法により形成することができる。

[0042] 次に、人工光合成モジュール30の製造方法について説明する。

なお、人工光合成モジュール30の製造方法は、以下に示す製造方法に限定されるものではない。

まず、例えば、絶縁基板12となるソーダライムガラス基板を用意する。

次に、絶縁基板12の表面に導電層14となる、例えば、Mo膜等をスパッタ法により形成する。

次に、例えば、レーザースクライブ法を用いて、Mo膜の所定位置をスク

ライブして、絶縁基板 12 の幅方向に伸びた分離溝 P 1 を形成する。これにより、分離溝 P 1 により互いに分離された導電層 14 が形成される。

[0043] 次に、導電層 14 を覆い、かつ分離溝 P 1 を埋めるように、p 型半導体層 20 として、例えば、CIGS 膜を形成する。この CIGS 膜は、前述のいずれか成膜方法により、形成される。

次に、p 型半導体層 20 上に n 型半導体層 22 となる、例えば、CdS 層を CBD 法により形成する。

次に、方向 M において、分離溝 P 1 の形成位置とは異なる位置に、絶縁基板 12 の幅方向に伸び、かつ n 型半導体層 22 から p 型半導体層 20 を経て導電層 14 の表面 14a に達する 2 つの開口溝 P 2 を形成する。この場合、スクライブ方法としては、レーザースクライブ法またはメカスクライブ法を用いることができる。

[0044] 次に、絶縁基板 12 の幅方向に伸び、かつ n 型半導体層 22 上に、開口溝 P 2 を埋めるように、透明電極層 50 となる、例えば、Al、B、Ga、Sb 等が添加された ZnO : Al 層を、スパッタ法または塗布法により形成する。

次に、開口溝 P 2 内の ZnO : Al 層の一部を残すようにして除去し、導電層 14 の表面に達する 2 つの少し幅の狭い開口溝 P 2 を再び形成する。これにより、3 つの積層体（図示せず）が形成される。1 つは水素発生電極 10 になり、残りの 2 つは光電変換ユニット 40 になる。スクライブ方法としては、レーザースクライブ法またはメカスクライブ法を用いることができる。

[0045] 次に、積層体の外面および側面と、2 つの開口溝 P 2 の底面の導電層 14 の表面に保護膜 52 となる、例えば、SiO<sub>2</sub> 膜を RF スパッタ法で形成する。

次に、2 つの積層体の間で、開口溝 P 2 に相当する位置に再度、溝を形成し、この溝に隔壁 34 を設ける。

次に、光電変換ユニット 40 の ZnO : Al 層を、レーザースクライブ法

またはメカスクライブ法を用いて剥離し、露出した n 型半導体層 22 の表面 22 a に機能層 19 として、例えば、アモルファス ITO 層を、パターンニングマスクを用いたスパッタ法により形成する。

次に、n 型半導体層 22 の表面 22 a に、例えば、微粒子 24 が分散された分散液を、n 型半導体層 22 の表面 22 a に塗布する。その後、乾燥させる。これにより、微粒子 24 で構成された層が形成される。そして、微粒子 24 の形成層以外にマスクをして、例えば、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬し、光電着法により、水素生成触媒粒子 26 を微粒子 24 の表面に担持させる。これにより、水素発生電極 10 が形成されて、水素ガス生成部 42 が形成される。

[0046] 次に、光電変換ユニット 40 の導電層 14 の延長部分の領域 60 上の堆積物を、レーザースクライブ法またはメカスクライブ法を用いて取り除き、領域 60 を露出させる。これにより、酸素ガス生成部 44 が形成される。

絶縁基板 12 と略同じ大きさの容器 32 を用意し、この容器 32 内に、光電変換ユニット 40、水素ガス生成部 42 および酸素ガス生成部 44 が形成された絶縁基板 12 を収納する。これにより、隔壁 34 で水素用電解室 36 および酸素用電解室 38 が形成される。このようにして、人工光合成モジュール 30 を製造することができる。

[0047] 人工光合成モジュール 30 においても、上述の水素発生電極 10 と同じく、水素ガス生成部 42 は、高電位側において単位面積あたりの水素の発生量に相当する光電流密度が大きい。これにより、優れた性能の人工光合成モジュール 30 を得ることができる。

[0048] 本発明は、基本的に以上のように構成されるものである。以上、本発明の水素発生電極について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良または変更をしてもよいのはもちろんである。

## 実施例

[0049] 以下、本発明の水素発生電極の効果について詳細に説明する。

本実施例においては、本発明の効果を確認するために、以下に示す実施例 1～4 および比較例 1～5 の水素発生電極を作製した。実施例 1～4 および比較例 1～5 の水素発生電極の構成のうち、無機半導体層の組成、混合層の厚み、 $\text{TiO}_2$  層の厚みを下記表 1 に示す。なお、下記表 1 において混合層の厚みの欄、 $\text{TiO}_2$  層の厚みの欄に示す「－」は層がないことを示す。

実施例 1～4 および比較例 1～5 の水素発生電極について、 $I-E$ （電流－電圧）測定を行い、還元電流密度（相対値）を求めた。その結果を下記表 1 に示す。還元電流密度（相対値）は、水素生成量に比例するパラメータであることが知られている。

なお、 $I-E$  測定は、水素発生電極を作用極とし、参照電極として  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 、対向電極として  $\text{Pt}$  ワイヤを用いて、これらを  $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中に浸し、 $1.5\text{G}$  相当の擬似太陽光を照射して行った。

以下、実施例 1～4 および比較例 1～5 の水素発生電極について説明する。

#### [0050]（実施例 1）

実施例 1 の水素発生電極は、図 1（a）に示す水素発生電極 10 と同じ構成である。

実施例 1 の水素発生電極においては、まず、ソーダライムガラス基板上にスパッタ法にて  $\text{Mo}$  を厚さ約  $500\text{nm}$  成膜し、導電層 14 として  $\text{Mo}$  電極を形成した。次に、 $\text{Mo}$  電極上に、 $p$  型半導体層 20 として、 $\text{CuGaSe}_2$ （ $\text{CGSe}$ ）薄膜を形成した。この  $\text{CuGaSe}_2$ （ $\text{CGSe}$ ）薄膜は、蒸着源として高純度銅（純度  $99.9999\%$ ）、高純度  $\text{Ga}$ （純度  $99.999\%$ ）、高純度  $\text{Se}$ （純度  $99.999\%$ ）の粒状原材料を用いた。基板温度モニターとして、クロメル－アルメル熱電対を用いた。主真空チャンバーを  $10^{-8}\text{Torr}$ （ $1.3 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ）まで真空排気した後、各蒸発源からの蒸着レートを制御して、最高基板温度  $530^\circ\text{C}$  の製膜条件で、膜厚約  $1.2\mu\text{m}$  の  $\text{CGSe}$  薄膜を製膜した。

続いて、溶液成長法により、厚み  $90\text{nm}$  程度の  $\text{CdS}$  薄膜を形成した。

このCdS薄膜は、バッファ層として機能するn型半導体層22である。

次に、n型半導体層22の表面22aに、solaronix社製TiO<sub>2</sub>ナノ粒子分散液（HT-L/SC）をスピコートで塗布し、温度120℃で30分乾燥させて、粒径5～10nmのTiO<sub>2</sub>ナノ粒子を厚み150nm積層した。これに対して、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬させて、光電着法にて、水素生成触媒粒子26としてPt助触媒を微粒子24の表面に担持させた。このようにして、厚み150nmの混合層18を形成した。

[0051]（実施例2）

実施例2の水素発生電極は、実施例1の水素発生電極と同じ構成であり、すなわち、図1（a）に示す水素発生電極10と同じ構成である。実施例2は、実施例1に比して、p型半導体層20として、CuGaSe<sub>2</sub>（CGSe）薄膜に代えて、後述のようにしてCIGS薄膜を形成した点以外は、実施例1の水素発生電極と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

なお、実施例2では、蒸着源として高純度銅（Cu）とインジウム（In）（純度99.9999%）、高純度ガリウム（Ga）（純度99.999%）、高純度セレン（Se）（純度99.999%）の粒状原材料を用いた。基板温度モニターとして、クロメルアルメル熱電対を用いた。主真空チャンバーを10<sup>-6</sup>Torr（1.3×10<sup>-3</sup>Pa）まで真空排気した後、各蒸発源からの蒸着レートを制御して、最高基板温度530℃の製膜条件で、膜厚約1.2μmのCIGS薄膜を製膜した。

[0052]（実施例3）

実施例3の水素発生電極は、実施例1の水素発生電極と同じ構成であり、すなわち、図1（a）に示す水素発生電極10と同じ構成である。実施例3は、実施例1に比して、厚み300nmの混合層18を形成した点以外は、実施例1の水素発生電極と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

（実施例4）

実施例4の水素発生電極は、実施例1の水素発生電極と同じ構成であり、すなわち、図1（a）に示す水素発生電極10と同じ構成である。実施例3

は、実施例 1 に比して、厚み 50 nm の混合層 18 を形成した点以外は、実施例 1 の水素発生電極と同じであるため、その詳細な説明は省略する。

[0053] (比較例 1)

比較例 1 の水素発生電極の構成は、図 3 (a) に示す水素発生電極 100 と同じ構成である。水素発生電極 100 において、図 1 (a) に示す水素発生電極 10 と同一構成物には同一符号を付して、その詳細な説明は省略する。比較例 1 は、混合層 18 がなく、n 型半導体層 22 の表面 22 a に水素生成触媒粒子 102 が形成されている点が異なり、それ以外の構成は図 1 (a) に示す水素発生電極 10 と同じである。

水素生成触媒粒子 102 は、実施例 1 と同じく、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬させて、光電着法にて形成されたものである。

[0054] (比較例 2)

比較例 2 の水素発生電極の構成は、図 3 (b) に示す水素発生電極 100 a と同じ構成である。水素発生電極 100 a において、図 1 (a) に示す水素発生電極 10 と同一構成物には同一符号を付して、その詳細な説明は省略する。比較例 2 は、n 型半導体層 22 の表面 22 a に  $\text{TiO}_2$  層 104 が形成されており、この  $\text{TiO}_2$  層の表面に水素生成触媒粒子 102 が形成されている点が異なり、それ以外の構成は図 1 (a) に示す水素発生電極 10 と同じである。

$\text{TiO}_2$  層 104 は、スパッタ法により厚さ 5 nm に形成されたものである。水素生成触媒粒子 102 は、実施例 1 と同じく、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬させて、光電着法にて形成されたものである。

[0055] (比較例 3)

比較例 3 の水素発生電極の構成は、図 3 (b) に示す水素発生電極 100 a と同じ構成である。水素発生電極 100 a において、図 1 (a) に示す水素発生電極 10 と同一構成物には同一符号を付して、その詳細な説明は省略する。比較例 2 は、n 型半導体層 22 の表面 22 a に  $\text{TiO}_2$  層 104 が形成されており、この  $\text{TiO}_2$  層の表面に水素生成触媒粒子 102 が形成されてい

る点が異なり、それ以外の構成は図1(a)に示す水素発生電極10と同じである。

TiO<sub>2</sub>層104は、スパッタ法により厚さ10nmに形成されたものである。水素生成触媒粒子102は、実施例1と同じく、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬させて、光電着法にて形成されたものである。

[0056] (比較例4)

比較例4の水素発生電極の構成は、図3(a)に示す水素発生電極100と同じ構成である。水素発生電極100において、図1(a)に示す水素発生電極10と同一構成物には同一符号を付して、その詳細な説明は省略する。比較例4は、混合層18がなく、n型半導体層22の表面22aに水素生成触媒粒子102が形成されている点、p型半導体層20として、CuGaSe<sub>2</sub>(CGSe)薄膜に代えてCIGS薄膜が形成されている点が異なり、それ以外の構成は図1(a)に示す水素発生電極10と同じである。

CIGS薄膜は、上述の実施例2のCIGS薄膜と同様に作製した。水素生成触媒粒子102は、実施例1と同じく、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬させて、光電着法にて形成されたものである。

[0057] (比較例5)

比較例5の水素発生電極の構成は、図3(b)に示す水素発生電極100aと同じ構成である。水素発生電極100aにおいて、図1(a)に示す水素発生電極10と同一構成物には同一符号を付して、その詳細な説明は省略する。比較例5は、p型半導体層20として、CuGaSe<sub>2</sub>(CGSe)薄膜に代えてCIGS薄膜が形成されている点、n型半導体層22の表面22aにTiO<sub>2</sub>層104が形成されており、このTiO<sub>2</sub>層の表面に水素生成触媒粒子102が形成されている点が異なり、それ以外の構成は図1(a)に示す水素発生電極10と同じである。

CIGS薄膜は、上述の実施例2のCIGS薄膜と同様に作製した。TiO<sub>2</sub>層104は、スパッタ法により厚さ5nmに形成されたものである。水素生成触媒粒子102は、実施例1と同じく、塩化白金酸を含む水溶液に浸漬

させて、光電着法にて形成されたものである。

[0058] [表1]

|      | 無機半導体層 | 混合層の厚み | TiO <sub>2</sub> 層の厚み | 還元電流密度(相対値) |
|------|--------|--------|-----------------------|-------------|
| 実施例1 | CGSe   | 150nm  | —                     | 2.0         |
| 実施例2 | CIGS   | 150nm  | —                     | 1.8         |
| 実施例3 | CGSe   | 300nm  | —                     | 1.5         |
| 実施例4 | CGSe   | 50nm   | —                     | 1.8         |
| 比較例1 | CGSe   | —      | —                     | 1.0         |
| 比較例2 | CGSe   | —      | 5nm                   | 1.2         |
| 比較例3 | CGSe   | —      | 10nm                  | 0.8         |
| 比較例4 | CIGS   | —      | —                     | 1.0         |
| 比較例5 | CIGS   | —      | 5nm                   | 1.1         |

[0059] 上記表1に示すように、実施例1～4は、いずれもp型半導体層の組成によらず、水素発生量に比例する還元電流密度（相対値）が高い。

一方、比較例1～4は、いずれも還元電流密度（相対値）が低い。なお、比較例2、3、5はTiO<sub>2</sub>層を形成しているが、形成方法がスパッタ法であるため、TiO<sub>2</sub>層がない比較例1、比較例4に比して還元電流密度（相対値）が高いが、実施例1～4よりも低い。

## 符号の説明

[0060] 10、100、100a 水素発生電極

12 絶縁基板

14 導電層

16 無機半導体層

18 助触媒

20 p型半導体層

22 n型半導体層

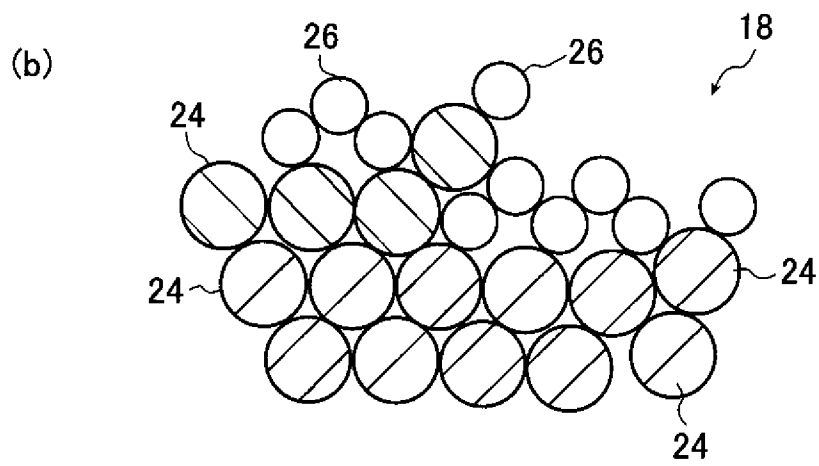
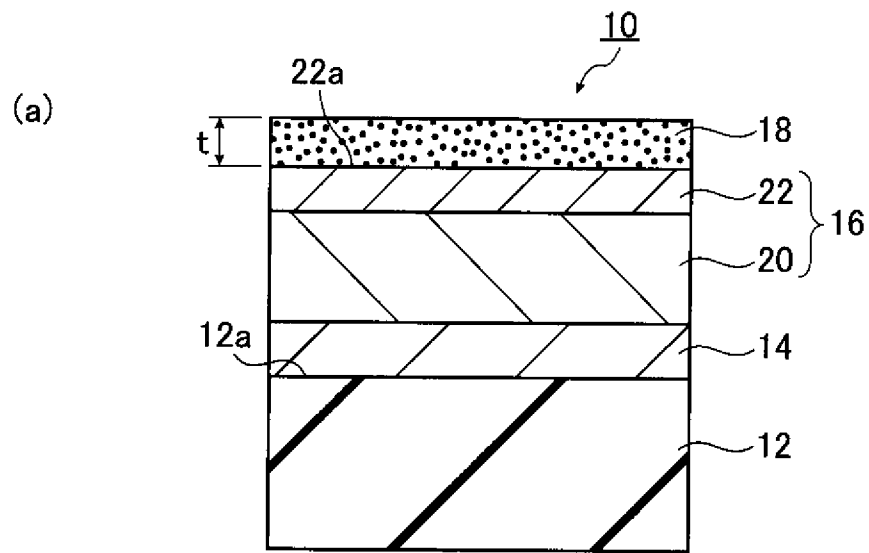
30 人工光合成モジュール

- 3 2 容器
- 3 4 隔壁
- 3 6 水素用電解室
- 3 8 酸素用電解室
- 4 0 光電変換ユニット
- 4 2 水素ガス生成部
- 4 4 酸素ガス生成部

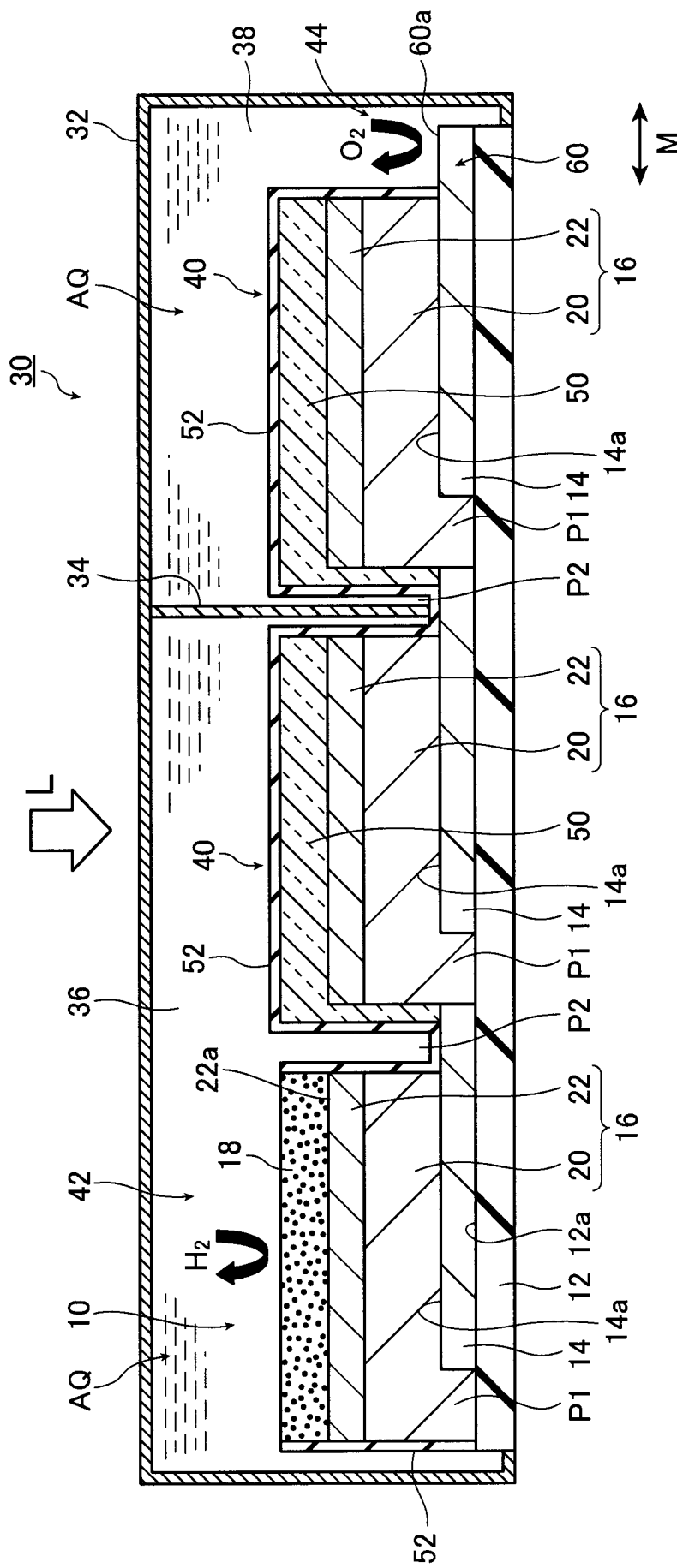
## 請求の範囲

- [請求項1] 光を受けて電解質水溶液から水素を発生する水素発生電極であって、  
、  
p n接合を有する無機半導体層と、  
前記無機半導体層上に形成された混合層とを有し、  
前記混合層は、電子輸送能を有する微粒子と、水素生成触媒とを有することを特徴とする水素発生電極。
- [請求項2] 前記微粒子の表面に前記水素生成触媒が担持されている請求項1に記載の水素発生電極。
- [請求項3] 前記無機半導体層は、C I G S化合物半導体、C Z T S化合物半導体、およびC G S e化合物半導体のうち、いずれかを含む請求項1または2に記載の水素発生電極。
- [請求項4] 前記電子輸送能を有する微粒子は、T i O<sub>2</sub>で構成される請求項1～3のいずれか1項に記載の水素発生電極。
- [請求項5] 前記混合層は、厚みが300nm未満である請求項1～4のいずれか1項に記載の水素発生電極。
- [請求項6] 前記水素生成触媒は、粒子状である請求項1～5のいずれか1項に記載の水素発生電極。
- [請求項7] 前記水素生成触媒は、白金で構成される請求項1～6のいずれか1項に記載の水素発生電極。

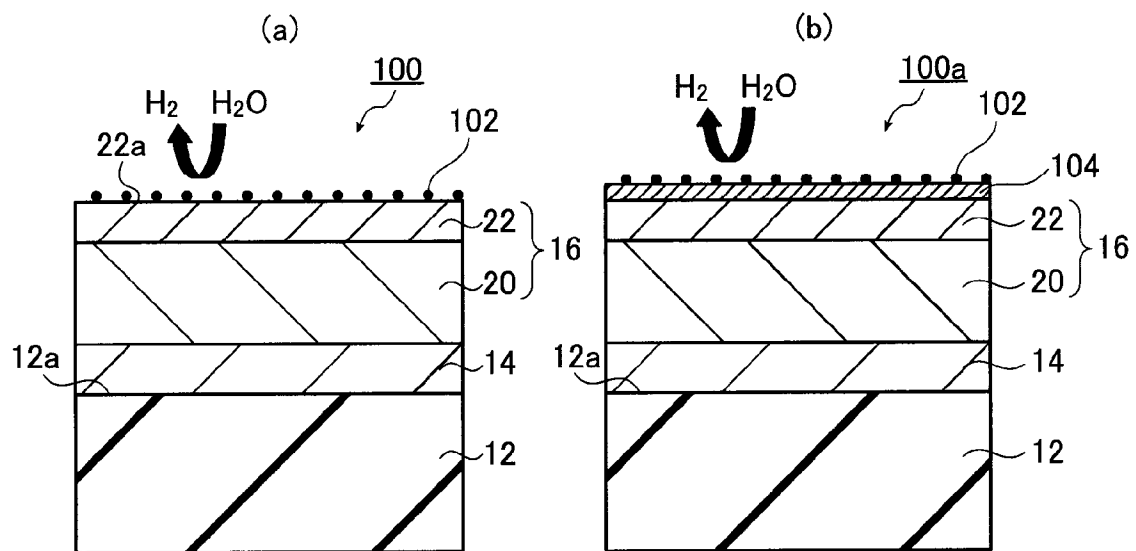
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085238

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B11/08(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B11/04(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)

C25B11/08, C25B9/00, C25B11/04

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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2014-189883 A (Fujifilm Corp.),<br>06 October 2014 (06.10.2014),<br>paragraphs [0012] to [0046]; fig. 1<br>& US 2016/0017506 A1<br>paragraphs [0007] to [0138]; fig. 1<br>& WO 2014/156899 A1 & AU 2014246142 A<br>& CN 105102683 A | 1-7                   |
| Y         | JP 2003-64495 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>05 March 2003 (05.03.2003),<br>paragraphs [0019] to [0039]; fig. 2<br>(Family: none)                                                                                                    | 1-7                   |
| A         | JP 2015-2144 A (Toshiba Corp.),<br>05 January 2015 (05.01.2015),<br>paragraphs [0026] to [0092]; fig. 1<br>(Family: none)                                                                                                              | 1-7                   |



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

11 March 2016 (11.03.16)

Date of mailing of the international search report

22 March 2016 (22.03.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/085238

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 10-290017 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>27 October 1998 (27.10.1998),<br>paragraphs [0008] to [0018]; fig. 1<br>(Family: none) | 1-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25B11/08(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i, C25B11/04(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. C25B11/08, C25B9/00, C25B11/04

## 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 6 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 6 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)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2014-189883 A (富士フイルム株式会社) 2014.10.06, 段落<br>[0012]-[0046], 図 1 & US 2016/0017506 A1 段落[0007]-[0138],<br>Fig.1 & WO 2014/156899 A1 & AU 2014246142 A & CN 105102683 A | 1-7            |
| Y               | JP 2003-64495 A (三洋電機株式会社) 2003.03.05, 段落<br>[0019]-[0039], 図 2 (ファミリーなし)                                                                                                | 1-7            |

☒ 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

の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

1 1 . 0 3 . 2 0 1 6

## 国際調査報告の発送日

2 2 . 0 3 . 2 0 1 6

## 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)

川崎 良平

4 E

4 6 6 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                          |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2015-2144 A (株式会社東芝) 2015.01.05, 段落[0026]-[0092],<br>図1 (ファミリーなし)     | 1-7            |
| A                     | JP 10-290017 A (三菱重工業株式会社) 1998.10.27, 段落<br>[0008]-[0018], 図1 (ファミリーなし) | 1-7            |