

(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  
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043348 A1

(51) 国際特許分類:  
C01B 3/08 (2006.01) C22C 38/22 (2006.01)  
C01G 49/02 (2006.01) C22C 38/40 (2006.01)  
C22C 38/00 (2006.01)

学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030579

(72) 発明者: 足立 修一郎 (ADACHI Shuichiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 北川 雅規 (KITAGAWA Masaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 精一 (WATANABE Seichi); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 張 麗華 (ZHANG Lihua); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 沖中 憲之 (OKINAKA Noriyuki); 〒0600808 北海道札幌

(22) 国際出願日: 2017年8月25日(25.08.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

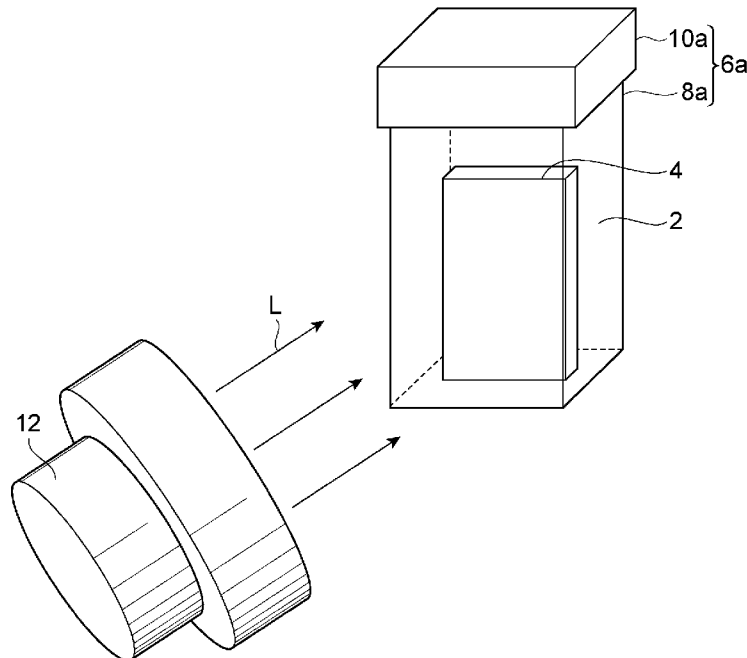
(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2016-171253 2016年9月1日(01.09.2016) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP). 国立大学法人北海道大

(54) Title: HYDROGEN GAS PRODUCTION METHOD, AND STEEL PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 水素ガスの製造方法、及び鋼の製造方法



(57) Abstract: A hydrogen gas production method comprising a light irradiation step for generating a hydrogen-containing gas by irradiating a surface of a metal material immersed in water with light, said metal material containing iron. The wavelength at maximum intensity in the spectrum of the light ranges from 360 nm to less than 620 nm. As the gas is generated, at least one species among iron oxides and iron hydroxides is formed on the abovementioned surface.



WO 2018/043348 A1

市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 高井 大(TAKAI Dai);  
〒0600808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人:長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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), 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))

(57) 要約: 水素ガスの製造方法は、水中に浸された金属材料の表面に光を照射することにより、水素を含むガスを生成させる光照射工程を備え、金属材料が、鉄を含み、光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長が 360 nm 以上 620 nm 未満であり、ガスの生成に伴い、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を上記表面上に形成する。

## 明 細 書

発明の名称：水素ガスの製造方法、及び鋼の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、水素ガスの製造方法、及び鋼の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 現在、地球温暖化防止の観点から、二酸化炭素などの温室効果ガスの排出量の削減が世界的に求められている。その具体的な取り組みとして、風力又は太陽光などのクリーンエネルギー（再生可能エネルギー）の導入が進められている。このような中、再生可能エネルギーに続くエネルギーとしては、水素が挙げられる。

[0003] 水素は、環境問題及び資源問題を解決できるエネルギーとして期待されており、水素社会実現に向けた技術の研究が盛んに行われている。当該技術としては、例えば、燃料電池、水素の貯蔵又は輸送などの要素技術、及び水素製造技術が挙げられる。

[0004] 水素は、現状、石炭、石油及び天然ガスなどを原料として製造することができる。しかし、水素の原料である化石燃料の枯渇が危惧されている。また、化石燃料を用いた水素の製造工程では、二酸化炭素が排出されてしまう。

[0005] また、近年では、化石燃料を用いずに、メタノール、エタノール、又はバイオマス燃料を改質して水素を製造する研究が進められている。実際に、国内の水素ステーション（水素供給設備）では、メタノールの改質方式が採用されている。

[0006] 一方、水素は、水の電気分解法又は熱化学分解法によって製造することもできる。しかし、これらの方法では、一定の電気エネルギー又は高温プロセスが必要であり、電気エネルギー又は熱の発生のために化石燃料を消費する。したがって、電気分解法又は熱化学分解法を採用したとしても、環境問題及び資源枯渇問題を克服することができない。これらの問題を解決するために、再生可能エネルギーである太陽光を水素の製造に利用することが検討さ

れている。

[0007] 例えば、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) などの金属酸化物半導体が光のエネルギーを吸収した際に生じる光起電力を用いて、水を電気分解することにより水素を製造することができる。具体的には、水中に白金電極と二酸化チタン電極とを配置し、該二酸化チタン電極に紫外線を照射すると、水を水素と酸素とに分解できる。

[0008] 二酸化チタンのエネルギーバンドギャップは約  $3.2 \text{ eV}$  であり、大きい。また、二酸化チタンの伝導帯のエネルギー準位は水素発生電位に対して負であり、かつ、二酸化チタンの価電子帯のエネルギー準位は酸素発生電位に対して正である。そのため、二酸化チタンは、水の分解に必要な電位（理論値  $1.23 \text{ V}$ ）以上の光起電力を有する。しかし、二酸化チタンは、 $380 \text{ nm}$  より長い波長の光に対して光触媒として機能せず、光電変換効率が極めて低い。すなわち、二酸化チタンによる光触媒作用に太陽光を利用する場合、太陽光のごく一部しか利用できず、エネルギー変換効率は極めて低い。

[0009] また、バンドギャップが狭い半導体材料である  $\text{ZnO}$  又は  $\text{CdS}$  を用いた場合、半導体材料の光溶解が生じることがある。そのため、 $\text{ZnO}$  又は  $\text{CdS}$  は、光触媒として長期間の安定性を欠く。光溶解とは、光照射下において溶解が促進する効果を意味する。

[0010] 下記特許文献 1 には、二酸化チタンの代わりに、可視光に対する応答性、及び光触媒としての安定性を有する半導体材料として、 $\text{BiVO}_4$  等を用いることが開示されている。特許文献 1 には、 $\text{BiVO}_4$  等の半導体材料の表面を、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Zr}$  等の元素を含む化合物からなる保護膜で被覆して、半導体光電極の安定性を向上させる方法が提案されている。

[0011] また、下記特許文献 2 には、バンドギャップが狭く、可視光に対する応答性を有する半導体材料を用いることが開示されている。特許文献 2 に記載の方法では、ドーピング又は原子置換により、遷移金属などを上記半導体材料に導入する。遷移金属などの導入により、価電子帯のエネルギー準位が制御され、かつ伝導帯のエネルギー準位の正へのシフトが抑制され、水素の発生

効率が向上する。

[0012] また、下記特許文献3には、半導体光触媒材料と色素増感型太陽電池とが積層され、これらが電氣的に接続された、タンデムセル構造の半導体光電極が開示されている。そして、特許文献3に記載の方法では、上記半導体光電極を電解質水溶液に浸漬して、色素増感型太陽電池の起電力をバイアスとして機能させることにより、水素を発生させる。

[0013] また、下記特許文献4には、水素生成用の半導体光触媒材料と、酸素生成用の半導体光触媒材料と、ヨウ素レドックス媒体とを備える水素の製造装置が開示されている。特許文献4に記載の方法では、上記装置を用いることにより、上述したバンド構造のエネルギー準位の制約が解消される。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0014] 特許文献1：特開2014-15642号公報

特許文献2：特開2005-44758号公報

特許文献3：特開2006-265697号公報

特許文献4：特開2006-89336号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0015] しかしながら、上述した技術ではいずれも、電極又は光触媒等の作製にエネルギーが必要である。例えば、特許文献1に記載の方法では、半導体材料の表面を保護膜で被覆するために、500℃以上の高温での加熱、化学気相成長(CVD)又はスパッタなどの付加的な工程が必要である。

[0016] また、特許文献2に記載の方法では、半導体の特性を向上するため、2種類以上の元素を含む複合酸化物から半導体材料を形成し、かつ半導体材料を多孔質化する必要がある。これらの工程は煩雑である。

[0017] また、特許文献3に記載の方法では、焼成工程が必要であり、透明導電膜の大面积化にはコストがかかる。したがって、特許文献3に記載の方法は、

水素ガスを大量に製造することには向いていない。

[0018] また、特許文献4に記載の方法では、可視光に対する応答性を有する光触媒として現行の材料を使用できるものの、白金（Pt）などの高価な触媒を半導体光触媒材料に担持する必要がある場合がある。また、特許文献4に記載の方法は、酸化還元対としてヨウ素イオンの水溶液の調整が必要になるため、必ずしも簡易的なプロセスとは言えない。

[0019] 上記のとおり、太陽光エネルギーを利用した水分解については、多くの材料及び技術が提案されている。しかしながら、工業的かつ大規模に水素を製造する技術が確立されるためには、以下の条件が満たされる必要がある。

- (1) 原材料が安価である。
- (2) 原材料の加工にコストがかからない。
- (3) プロセス及び装置が簡易であり、大型化できる。

[0020] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、純度の高い水素ガスを簡便に多く得ることができる水素ガスの製造方法、及び当該水素ガスの製造方法を利用した鋼の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0021] 本発明の一側面に係る水素ガスの製造方法は、水中に浸された金属材料の表面に光を照射することにより、水素を含むガスを生成させる光照射工程を備え、金属材料が、鉄を含み、光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長が360nm以上620nm未満であり、ガスの生成に伴い、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を上記表面上に形成する。

[0022] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、ガス中における酸素のモル数が、水素のモル数の0倍以上1/2倍未満であってよい。

[0023] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法は、光照射工程の前に、上記表面を粗化する表面粗化工程を更に備えてよい。

[0024] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、上記表面粗化工程が、機械加工、化学処理又は液中放電処理により行われてよい。

[0025] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、金属材料が、純鉄又

は鉄合金を含んでよい。

- [0026] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、金属材料における鉄の含有率が、金属材料の全質量を基準として、10.0～100質量%であってよい。
- [0027] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、光が、太陽光又は擬似太陽光であってよい。
- [0028] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、水が、純水、イオン交換水、雨水、水道水、河川水、井戸水、ろ過水、蒸留水、逆浸透水、泉水、湧水、ダム水及び海水からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。
- [0029] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、水のpHが、5.0～10.0であってよい。
- [0030] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、水の電気伝導度が、0.05～80000 $\mu$ S/cmであってよい。
- [0031] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、光照射工程において、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を含むナノ結晶が上記表面上に形成されてよい。
- [0032] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、ナノ結晶の形状が、針状、柱状、ロッド状、チューブ状、鱗片状、塊状、フラワー状、ヒトデ状、枝状及び凸形状からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。
- [0033] 本発明の一側面に係る上記水素ガスの製造方法では、金属材料が、鉄スクラップを含んでよい。
- [0034] 本発明の一側面に係る鋼の製造方法は、上記水素ガスの製造方法により、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を金属材料の表面上に形成する工程と、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を上記表面から除去して回収する工程と、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種が除去された金属材料を用いて、鋼を製造する工程と、を備える。

## 発明の効果

[0035] 本発明によれば、純度の高い水素ガスを簡便に多く得ることができる水素ガスの製造方法、及び当該水素ガスの製造方法を利用した鋼の製造方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0036] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る水素ガスの製造方法を示す模式図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る水素ガスの製造方法を示す模式図である。

[図3]図3は、走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影された、フラワー状のナノ結晶の一例を示す像である。

[図4]図4は、走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影された、ヒトデ状のナノ結晶の一例を示す像である。

[図5]図5は、実施例2において、光照射工程において生成したガスのクロマトグラムである。

## 発明を実施するための形態

[0037] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施形態に限られるものではない。本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の目的が達成されれば、本用語に含まれる。本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。図面において、同等の構成要素には同一の符号を付す。

[0038] 本実施形態に係る水素ガスの製造方法は、光照射工程（light irradiation step）を備える。図1に示すように、光照射工程では、水2中に浸された金属材料4の表面に光Lを照射することにより、水

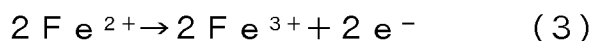
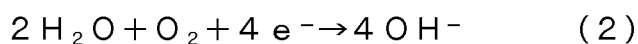
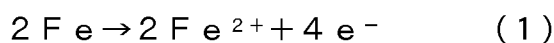
素を含むガスを生成させる。金属材料4は、鉄を含む。上記光Lのスペクトルにおいて、強度が最大である波長が360nm以上620nm未満である。上記ガスの生成に伴い、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を金属材料4の表面上に形成する。水素を含むガスが発生する箇所は必ずしも研究によって判明していない。例えば、光照射工程では、水中に浸された金属材料4の表面に光Lを照射することにより、水素を含むガスを金属材料の表面近傍から生成させる。「表面近傍」とは、金属材料の表面、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一つを含意する。例えば、鉄水酸化物が鉄酸化物に変化する過程において、水分子及び水素ガスのうち少なくともいずれか一方が鉄水酸化物から生成する可能性がある。

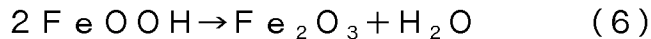
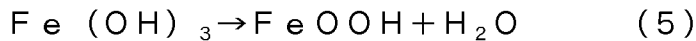
[0039] 本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、光照射工程において、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を含むナノ結晶が金属材料の表面上に形成されてよい。水中に浸された金属材料の表面に光を照射して、ナノ結晶を金属材料の表面上に形成する方法を、水中結晶光合成 (SPSC: Submerged Photosynthesis of Crystallites) 法という。すなわち、本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、鉄を含む金属材料と、水と、上記光とを用いたSPSC法により、金属材料の表面にナノ結晶が形成されてよい。以下では、鉄酸化物又は鉄水酸化物がナノ結晶である場合の本実施形態に係る水素ガスの製造方法について説明する。ただし、本実施形態に係る水素ガスの製造方法は、鉄酸化物又は鉄水酸化物がナノ結晶でない場合にも成立する。つまり以下において、ナノ結晶は、鉄酸化物又は鉄水酸化物と言い換えてよい。

[0040] 本実施形態に係る水素ガスの製造方法は、従来の水素ガスの製造方法と比較して、純度の高い水素ガスを簡便に多く得ることができる。例えば、本実施形態に係る水素ガスの製造方法は、電極又は光触媒等の煩雑な作製プロセス (例えば、高温での加熱、CVD又はスパッタリング) を必要としない。また、本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、水素ガスを常温及び大気圧下で製造できる。また、本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、形成

された鉄酸化物又は鉄水酸化物を金属材料の表面から回収すれば、金属材料の表面が再び露出する。そして、露出した金属材料の表面を水素の生成のために再利用することができる。また、本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、水熱合成反応などの高温プロセス、及び強アルカリ性の水を用いることなく、ナノ結晶を形成できる。以上のことから、本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、水素ガスの製造コストが低減され、水素ガスの製造に伴う環境負荷を低減することができる。

[0041] 鉄を含む金属材料を水中に浸した後に、金属材料に光を照射しない場合は、鉄が腐食する反応が進行する。ここで、鉄が腐食するとは、鉄が錆びることを意味する。一般的に、鉄が腐食する反応は以下のとおりである。鉄を含む金属材料は、水中では鉄がイオン化し、下記反応式（1）に示すとおり、 $Fe^{2+}$ を生じる。水中に酸素が溶け込んでいると、電子（ $e^-$ ）が水分子（ $H_2O$ ）と酸素と反応し、下記反応式（2）に示すとおり、水酸化物イオン（ $OH^-$ ）を生じる。 $Fe^{2+}$ は、更に電子を放出して、下記反応式（3）に示すとおり、 $Fe^{3+}$ を生じる。 $Fe^{3+}$ が水酸化物イオンと反応し、下記反応式（4）に示すとおり、水酸化鉄（ $Fe(OH)_3$ ）を生じる。水酸化鉄から水分子が脱離することで、下記反応式（5）に示すとおり、オキシ水酸化鉄（ $FeOOH$ ）を生じる。更に、オキシ水酸化鉄から水分子が脱離することで、下記反応式（6）に示すとおり、酸化鉄（ $Fe_2O_3$ ）、つまり錆を生じる。しかしながら、以上のような一般的な鉄の腐食反応では、水素ガス（ $H_2$ ）は生成しない。また、一般的な鉄の腐食反応で生成するオキシ水酸化鉄及び酸化鉄では、結晶性が劣化している。つまり、一般的な鉄の腐食反応で生成するオキシ水酸化鉄及び酸化鉄は、本実施形態に係るSPSC法で得られるようなナノ結晶として形成されない。





[0042] なお、水酸化物イオンは、上記反応式(2)に示す反応以外でも生じていると考えられる。例えば、水分子の解離によって水酸化物イオンが存在している場合、及び、アルカリ性の水を用いることによって水酸化物イオンが存在している場合が考えられる。しかしながら、これらの水酸化物イオンによって、水酸化鉄( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )、オキシ水酸化鉄( $\text{FeOOH}$ )及び酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が生じる反応は、上述の鉄が錆びる反応である。よって、この場合、水素ガスは生成されない。また、本実施形態に係るSPSC法で得られるようなナノ結晶は形成されない。

[0043] 一般的な鉄の腐食反応に対して、本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、金属材料の表面への光の照射によって、金属材料の表面にナノ結晶が生成されると共に、金属材料の表面近傍から水素ガスが生成する。本実施形態に係る水素ガスの製造方法により水素ガスが生成するメカニズムは以下のとおりである、と本発明者らは推測する。本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、まず、上記反応式(1)～(4)の反応が起こる。その後、本実施形態では、光照射工程を備えることにより、水酸化鉄( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )から、オキシ水酸化鉄( $\text{FeOOH}$ )及び酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )のうち少なくともいずれか一種を含むナノ結晶が金属材料の表面に成長すると共に、副生成物として、水分子のみならず水素ガスが生成する。例えば、水酸化鉄からオキシ水酸化鉄のナノ結晶が金属材料の表面に生成し、オキシ水酸化鉄のナノ結晶の少なくとも一部が、酸化鉄のナノ結晶に変化する。これらのナノ結晶の生成及び成長に伴い、水分子及び水素ガスも生成する。例えば、オキシ水酸化鉄が酸化鉄に変化する過程において、水分子及び水素ガスのうち少なくともいずれか一方がオキシ水酸化鉄から生成してよい。ここで、ナノ結晶は、例えば、光誘起先端成長により形成されてよい。光誘起先端成長とは、光照射によって柱状又は針状に、結晶の先端成長が促されることを意味する。なお、水素ガスが生成するメカニズムは、上記の反応機構に限定されない。

[0044] 上記の水素ガスが生成する反応機構では、後述する光触媒反応による水の光分解とは異なり、酸素ガス ( $O_2$ ) は生成し難い。水の光分解の場合は、生成する水素ガスのモル数と、生成する酸素ガスのモル数との比は、2 : 1である。つまり、化学量論に基づけば、生成する酸素ガスのモル数は、生成する水素ガスのモル数の  $1/2$  倍である。一方、本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、光照射工程において生成するガス中における酸素のモル数は、水素のモル数の0倍以上  $1/2$  倍未満、0倍以上  $1/5$  倍以下、又は0倍以上  $1/10$  倍以下であってよい。生成するガス中における水素の濃度は、ガスの全体積を基準として、66.7体積%より大きくてよく、80.0~100体積%、又は90.0~100体積%であってよい。生成するガス中における水素の濃度は、ガスに含まれる全成分のモル数の合計を基準として、66.7モル%より大きくてよく、80.0~100モル%、又は90.0~100モル%であってよい。本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、純度の高い水素ガスが得られる。

[0045] 本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、光照射工程で用いる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長が360nm以上620nm未満である。光のスペクトルとは、光の分光放射分布と言い換えてよく、強度とは、分光放射照度又はスペクトル放射照度と言い換えてよい。つまり本実施形態では、光照射工程で用いる光の分光放射分布（スペクトル）において、分光放射照度（強度）が最大である光の波長が360nm以上620nm未満である。光の分光放射照度（強度）の単位は、例えば、 $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$ であってよい。360nm以上620nm未満である波長領域において、金属材料に照射する光の波長を調整することにより、純度の高い水素ガスが多く得られる。また、金属材料及び水から生成する鉄酸化物及び鉄水酸化物の組成を制御し易い。そのため、結晶性の高いナノ結晶が得られ易い。ナノ結晶の結晶性（結晶度）は、例えば、X線回折（XRD）分析により確認することができる。鉄酸化物及び鉄水酸化物の組成は、例えば、エネルギー分散型X線分析（EDX）による点分析により確認することができる。上記波長が

620 nm以上である場合は、水素ガスが生成し難く、ナノ結晶も得られ難い。上記波長が360 nm未満である場合は、純度の高い水素が得られ難い。また、ナノ結晶が分解され易く、ナノ結晶の形状が崩れ易い。上記波長が360 nm未満である場合に純度の高い水素が得られ難い理由は以下のとおりである、と本発明者らは推測する。上記波長が360 nm未満である場合は、ナノ結晶が光触媒として作用する。ナノ結晶が光触媒として作用すると、後述するように、水の光分解が生じて、水素ガスのみならず酸素ガスが生じる。その結果、得られる水素ガスの純度が低くなる。また、形成された鉄酸化物が鉄水酸化物に戻ってしまい、ナノ結晶が分解される。また、上記波長が360 nm未満である場合は、エネルギーが熱に変わり易いため、エネルギー効率が低下し易く、熱により金属材料が損傷し易い。上記波長による上記効果を得られ易い観点から、光照射工程で用いる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は、380～600 nmであることが好ましく、400～580 nmであることがより好ましい。水の放射線分解の効率、設備の制約、鉄酸化物及び鉄水酸化物のバンドギャップ、及び励起された電子が緩和される際の熱エネルギーの発生（発熱）防止の観点から、上記波長は、上記範囲内で適宜調整されてよい。

[0046] 金属材料に照射する光の光源は、上記光を照射できるものであればよく、特に制限されない。光源は、例えば、太陽、LED、キセノンランプ、水銀ランプ、蛍光灯等であってよい。金属材料に照射する光は、例えば、太陽光又は擬似太陽光であってよい。太陽光は、地球上に無尽蔵に降り注ぎ、温暖化ガスなどを排出しない再生可能エネルギーとしての利用が可能である観点から、好適に用いることができる。擬似太陽光とは、太陽を光源としない光であって、光のスペクトルが太陽光のスペクトルに合致している光のことを意味する。擬似太陽光は、例えば、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ又はキセノンランプを用いたソーラーシミュレーターにより発することができ、擬似太陽光は、一般的に、紫外線に対する材料の強度の評価、太陽電池の評価又は耐候性評価を目的として用いられる。本実施形態に係る水素ガ

スの製造方法においても、擬似太陽光を好適に用いることができる。

[0047] 光照射工程では、金属材料の表面と水とが接触している界面に光を照射してよい。界面は、例えば、金属材料を水中に浸漬する方法、金属材料の一部又は全部に水を流通させる方法等によって得られる。光照射工程では、ナノ結晶の回収の観点から、金属材料を水面下に浸漬させることが好ましい。

[0048] 光照射工程において、金属材料が浸された水に光を照射した際に、水の放射線分解が生じていてもよい。その分解種として、水素ラジカル ( $\text{H}\cdot$ )、ヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ )、及び水和電子 ( $e_{aq}^-$ ) を生じる。これらのうち、ヒドロキシラジカルと水和電子とが反応することで、直ちに水酸化物イオンが生成する。上記の光照射工程では、上記のヒドロキシラジカルと水和電子との反応によって、水酸化物イオンの生成が促進され、水素ガスの生成が促進されてよく、ナノ結晶の生成も促進されてよい。つまり、光照射工程では、ラジカルの生成を伴う光化学反応が起こってもよい。

[0049] 本実施形態に係る水素ガスの製造方法では、金属材料の表面に予め酸化鉄が自然酸化膜として形成されていてもよい。自然酸化膜に含まれる酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) のバンドギャップ  $E_g$  は、 $2.2\text{ eV}$  である。したがって、酸化鉄のバンドギャップに相当するエネルギーを有する  $563\text{ nm}$  以下の波長の光を照射することで、自然酸化膜が光を吸収する。その結果、電子と正孔 ( $h^+$ ) とが励起され、電子が水の放射線分解の過程で水和電子になり、水素ガスの生成が促進されてよく、ナノ結晶の成長が促進されてもよい。ただし、上記のような自然酸化膜における光の吸収及び水和電子の生成は、水素ガスの生成、及びナノ結晶の生成にとって必須ではない。

[0050] 本実施形態に係る水素ガスの製造方法は、光照射工程の前に、金属材料の表面を粗化する表面粗化工程を更に備えてよい。つまり、光照射工程では、粗化された金属材料の表面に光を照射してよい。表面粗化工程を施すことで、金属材料の表面に凹凸が形成され、水素ガスの生成が促進され易く、ナノ結晶の成長速度が向上し易い。金属材料の表面に凹凸が形成されると、ナノ結晶の先端部での電子密度が高くなる傾向がある。これにより、ナノ結晶の

先端部に水和電子が多く生成し、上述した水酸化物イオンの生成と、それに次ぐ水素ガスの生成及びナノ結晶の形成とが促進される、と推測される。

[0051] 表面粗化工程により形成される金属材料の表面の凹凸の大きさは、特に制限されない。上記光化学反応を促進して、水素ガスの生成を促進し、ナノ結晶の成長を促進する観点から、凸部の底辺の大きさの平均値は10nm以上500nm以下であることが好ましく、かつ、隣り合う凸部同士の間隔の平均値は2nm以上200nm以下であることが好ましい。凸部の底辺の大きさの平均値は15nm以上300nm以下であることがより好ましく、かつ、隣り合う凸部同士の間隔の平均値は5nm以上150nm以下であることがより好ましい。凸部の底辺の大きさの平均値は20nm以上100nm以下であることが更に好ましく、かつ、隣り合う凸部同士の間隔の平均値は10nm以上100nm以下であることが更に好ましい。凸部の底辺の大きさは、凸部の高さ方向に垂直な方向における凸部の最大幅を意味する。

[0052] 表面粗化工程は、例えば、金属材料の表面の機械加工、化学処理又は液中放電処理 (discharge treatment in a liquid) により行われてよい。液中放電処理とは、導電性を有する液体中で放電する処理のことを意味する。機械加工としては、例えば、研磨紙、バフ、又は砥石を用いた研削加工、ブラスト加工、及び、紙やすり等を用いた加工等が挙げられる。化学処理としては、例えば、酸又はアルカリによるエッチング等が挙げられる。液中放電処理としては、例えば、国際公開第2008/099618号に記載されているように、導電性を有する液体中に配置された陽極及び陰極からなる対電極に電圧を印加して、陰極近傍にプラズマを発生させ、陰極を局所的に融解させることにより行われてよい。液中放電処理では、陰極に金属材料を用いることで、金属材料の表面に凹凸を形成することができる。

[0053] 液中放電処理は、例えば、以下の装置を用いて行われてよい。液中放電処理を行う装置は、導電性を有する液体を収容するセルと、セル内に配置された互いに非接触の電極対と、電極対に電圧を印加する直流電源とを備える。電

極対は、陰極及び陽極である。陰極には、金属材料を用いる。陽極の材料は、通電していない状態で、導電性を有する液体中で安定であればよく、特に制限されない。陽極の材料は、例えば、白金等であってよい。陽極の表面積は、陰極の表面積よりも大きくてよい。導電性を有する液体は、例えば、炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) 水溶液等であってよい。

[0054] 表面粗化工程後の金属材料の表面は、外部に露出していてもよく、自然酸化膜で覆われていてもよい。

[0055] 金属材料は、鉄を含む材料であればよく、特に制限されない。金属材料における鉄の含有率は、金属材料の全質量を基準として、10.0~100質量%、15.0~100質量%、又は20.0~100質量%であってよい。金属材料における鉄の含有率が高いほど、水素ガスが生成し易く、鉄酸化物又は鉄水酸化物が生成され易いと共に、鉄酸化物又は鉄水酸化物の組成が制御され易い。金属材料は、例えば、純鉄又は鉄合金を含んでいてよく、純鉄のみからなっているとしてもよく、鉄合金のみからなっているとしてもよい。金属材料は、硫化鉄 ( $FeS$ )、炭酸鉄 ( $FeCO_3$ )、鉄錯体等の鉄化合物を含んでいてもよい。金属材料は、鉄スクラップを含んでいてもよい。鉄スクラップは、上記鉄化合物を含んでいてよい。金属材料は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いてよい。

[0056] 鉄合金は、鉄を含む合金であればよく、特に制限されない。鉄合金における鉄の含有率は、水素ガスの生成の促進、及びナノ結晶の生産性の観点から、10.0~99.8質量%であることが好ましく、15.0~99.5質量%であることがより好ましく、20.0~99.0質量%であることが更に好ましく、25.0~99.0質量%であることが特に好ましい。

[0057] 鉄合金としては、例えば、Fe-C系合金、Fe-Au系合金、Fe-Al系合金、Fe-B系合金、Fe-Ce系合金、Fe-Cr系合金、Fe-Cr-Ni系合金、Fe-Cr-Mo系合金、Fe-Cr-Al系合金、Fe-Cr-Cu系合金、Fe-Cr-Ti系合金、Fe-Cr-Ni-Mn系合金、Fe-Cu系合金、Fe-Ga系合金、Fe-Ge系合金、Fe-

Mg系合金、Fe-Mn系合金、Fe-Mo系合金、Fe-N系合金、Fe-Nb系合金、Fe-Ni系合金、Fe-P系合金、Fe-S系合金、Fe-Si系合金、Fe-Si-Ag系合金、Fe-Si-Mg系合金、Fe-Ti系合金、Fe-U系合金、Fe-V系合金、Fe-W系合金、Fe-Zn系合金等が挙げられる。

[0058] 上記鉄合金のうち、Fe-C系合金、Fe-Cr系合金、Fe-Cr-Ni系合金、Fe-Cr-Mo系合金、Fe-Cr-Al系合金、Fe-Cr-Ti系合金、Fe-Cr-Ni-Mn系合金、Fe-Cu系合金、Fe-Mg系合金、Fe-Mn系合金、Fe-Mo系合金、Fe-Nb系合金、Fe-Ni系合金、Fe-P系合金、Fe-Si系合金、Fe-Si-Ag系合金、Fe-Si-Mg系合金、Fe-Ti系合金、及びFe-Zn系合金は、工業的にも多用され、鉄本来の特性を備えていること、及び、水中での耐腐食性の観点から、純鉄と同様、好適に用いることができる。

[0059] 金属材料は、不可避免的に混入する他の原子を更に含んでいてもよい。不可避免的に混入する他の原子としては、例えば、Ag、C、Mn、Sb、Si、K、Na、Li、Ba、Sr、Ca、Mg、Be、Zn、Pb、Cd、Tl、V、Al、Zr、W、Mo、Ti、Co、Ni、及びAu等が挙げられる。金属材料に含まれる上記原子の含有率は、例えば、金属材料の全質量を基準として、3質量%以下であってよい。金属材料に含まれる上記原子の含有率は、水素ガスの生成の促進、及びナノ結晶の生産性の観点から、1質量%以下であることが好ましい。

[0060] 金属材料の形状は、特に制限されない。金属材料の形状としては、例えば、板状、ブロック状、リボン状、丸線状、シート状、メッシュ状、又はこれらを組み合わせた形状等が挙げられる。金属材料の形状は、水素ガス及びナノ結晶の回収性、水中への浸漬の作業性の観点から、板状、ブロック状、又はシート状であることが好ましい。

[0061] 金属材料の製造方法は、特に制限されない。金属材料の製造方法としては、例えば、還元法、高炉法、電炉法、熔融還元法等の工業的に広く用いられ

ている手法が挙げられる。還元法とは、鉄鉱石に含まれる酸化鉄から酸素を除去して鉄を取り出す方法を意味する。

- [0062] 金属材料が浸される水は、純水、イオン交換水、雨水、水道水、河川水、井戸水、ろ過水、蒸留水、逆浸透水、泉水、湧水、ダム水及び海水からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。水としては、水素ガスの生成の促進、並びにナノ結晶の組成制御及び生産性の観点から、純水、イオン交換水、及び水道水が好ましい。ただし、自然由来の水として、河川水、井戸水、ダム水、海水等も好適に用いることができる。
- [0063] 水のpHは、5.00～10.0であってよい。pHを5.00以上とすることで、光照射下における水中の金属材料の腐食（従来の錆の生成反応）を抑えつつ、水素ガスの生成を促進し、ナノ結晶の形成を促進することができる。また、pHを10.0以下とすることで、水素ガスを回収する際の作業性、及びナノ結晶を金属材料の表面から回収する際の作業性が向上する。水のpHは、ナノ結晶の組成制御の観点から、5.5～9.5であることが好ましく、6.0～9.0であることがより好ましい。水のpHは、5.5～8.2、又は5.5～7.5であってよい。
- [0064] 水のpHは、例えば、（株）堀場製作所製のpHメーター（LAQUA act、ポータブル型pHメーター・水質計）によって測定してよい。
- [0065] 水の電気伝導度は、80000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であってよい。水の電気伝導度は、水中の金属材料の腐食（従来の錆の生成反応）を抑えつつ、水素ガスの生成を促進し、ナノ結晶の結晶性を高める観点から、10000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましく、5000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることがより好ましく、1.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが更に好ましい。水の電気伝導度の下限値は、例えば、0.05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ であってよい。
- [0066] 水の電気伝導度は、例えば、（株）堀場製作所製のpHメーター（LAQUA act、ポータブル型pHメーター・水質計）によって測定してよい。
- [0067] 水の純度は、特に制限されない。水の純度とは、水に含まれる水分子の質量の割合を意味する。水の純度は、例えば、水的全質量を基準として、80

、0質量%以上であってよい。水の純度を80.0質量%以上とすることで、光照射下における不純物の影響を抑えることができる。不純物の影響としては、例えば、塩の析出、及び不動体膜の形成が挙げられる。水の純度は、水素ガスの生成の促進、及びナノ結晶の組成制御の観点から、85.0質量%以上であることが好ましく、90.0質量%以上であることがより好ましい。水の純度の上限値は、例えば、100.0質量%であってよい。

[0068] 水の純度は、電気伝導度で管理できる場合がある。例えば、水に溶解している溶質（不純物）の種類が特定されており、かつ、水の純度が上記範囲にある場合は、溶質の濃度と電気伝導度とが比例関係にある場合が多い。一方、複数の溶質（不純物）が混入している水では、電気伝導度を測定しても、その値から水の純度を把握することは困難である。水の純度は、水の電気伝導度で管理することが好ましい。

[0069] 水中の溶存酸素の濃度は、特に制限されない。水中の溶存酸素の濃度は、光照射による水素ガスの生成の促進、ナノ結晶の成長反応の促進、及び水中での金属材料の腐食を防止する観点から、例えば、水の全体積を基準として、15mg/L以下が好ましく、12mg/L以下がより好ましく、10mg/L以下がさらに好ましい。水中の溶存酸素の濃度の下限値は、例えば、8.0mg/Lであってよい。

[0070] 水中の溶存酸素の濃度は、例えば、（株）堀場製作所製のpHメーター（LAQUAact、ポータブル型pHメーター・水質計）によって測定してよい。

[0071] 水の温度は、特に制限されない。水の温度は、水の凝固及び蒸発の防止、並びに金属材料の腐食を防止する観点から、例えば、0～80℃が好ましく、2～75℃がより好ましく、5～70℃が更に好ましい。

[0072] ナノ結晶は、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を含んでいてよい。ナノ結晶は、鉄酸化物及び鉄水酸化物からなってもよく、鉄酸化物のみからなってもよく、鉄水酸化物のみからなってもよい。ナノ結晶に含まれる鉄酸化物は、例えば、FeO、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 等であってよい。ナノ結晶に含まれる鉄水酸化物は、例えば、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等であってよい。

- [0073] ナノ結晶の形状は、針状、柱状、ロッド状、チューブ状、鱗片状、塊状、フラワー状、ヒトデ状、枝状及び凸形状からなる群より選択される少なくとも一種であってよい。フラワー状とは、結晶の中心から放射状に複数の柱状の結晶が伸びている形状を意味する。ヒトデ状とは、結晶の中心から同一平面内でほぼ等間隔に複数の柱状の結晶が伸びている形状を意味する。
- [0074] ナノ結晶の最大幅（例えば、長さ）は、 $2\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 、又は $2\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ であってよい。ナノ結晶の最大幅とは、複数のナノ結晶の集合体の最大幅を含意する。金属材料の表面からのナノ結晶の高さは、特に制限されない。ナノ結晶は、中実構造又は中空構造であってよい。
- [0075] 生成したガス中における水素の濃度は、ガスクロマトグラフィー質量分析法によって測定してよい。測定に用いる装置は、一般的なガスクロマトグラフであってよい。ガスクロマトグラフとしては、例えば、（株）島津製作所製のGC-14Bを用いてよい。ガスクロマトグラフを用いた測定は、キャリアーガスであるアルゴンと、サンプルとをシリンジに入れて行ってよい。
- [0076] ガスクロマトグラフィー質量分析法では、空気の混入を考慮して水素ガスの濃度を補正することが好ましい。金属材料及び水中に窒素（N）が含まれておらず、かつ、分析したガス中に窒素ガス（ $\text{N}_2$ ）が含まれていた場合には、ガスクロマトグラフィー質量分析法による測定の際に、シリンジ内に空気が混入したと考えられる。生成した水素ガスの体積は、分析したガスの全体積から、窒素ガスの体積と、混入した空気のうち窒素ガスを除く成分（例えば、酸素ガス）の体積との合計を差し引くことで求めることができる。
- [0077] 例えば、ガスクロマトグラフで測定した結果、分析したガス中に含まれるガスの種類及び体積比が、水素ガス（ $\text{H}_2$ ）：酸素ガス（ $\text{O}_2$ ）：窒素ガス（ $\text{N}_2$ ）＝A：B：Cであったとする。金属材料及び水中に窒素が含まれない場合は、生成したガスは水素ガスと酸素ガスのみであるとみなすことができる。

。このとき、ガスクロマトグラフを用いて測定した空気の分析値が、酸素ガス ( $O_2$ ) : 窒素ガス ( $N_2$ ) =  $b : c$ であったとする。空気分を差し引いたガスの比率は、水素ガス ( $H_2$ ) : 酸素ガス ( $O_2$ ) =  $A : \{B - (C \times b \div c)\}$  である。この比率を用いて、生成した水素ガスの濃度を算出することができる。

[0078] 図1に示すように、水2及び金属材料4は、容器6a内に收容されてよい。容器6aは、水2及び金属材料4を收容する容器本体8aと、蓋体10aとを備えてよい。容器6aは、蓋体10aを備えていなくてもよい。容器6aは、水素ガスを捕集する観点から、蓋体10aを備えていることが好ましい。蓋体10aは、容器本体8aを密閉してよい。ランプ(光源)12を用いて光Lを照射してよい。ランプ12を用いることで、金属材料の表面に一定の強度の光を照射することができる。ランプ12の位置は、水素ガスが効果的に生成するように適宜調整してよい。太陽光を照射する場合には、ランプ12は用いなくてもよい。太陽光を照射する場合には、金属材料4の表面に太陽光が照射されるように、容器6aの位置及び向きを適宜調整してよい。

[0079] 金属材料4は、図1に示すように、光が照射される面を垂直に立ててもよく、図2に示すように、光が照射される面を水平にしてもよい。

[0080] 水面から金属材料4の光照射面までの距離は、金属材料及び水の種類に応じて適宜設定することができ、特に制限されない。上記距離は、例えば、5mm~10mであってよい。光の散乱による効果の低下の抑制、水素ガスの生成の促進、及びナノ結晶の回収の観点から、上記距離は、5mm~8mが好ましく、5mm~5mがより好ましい。

[0081] 容器本体8aの形状は、特に制限されない。容器本体8aの形状は、図1に示す容器本体8aのように直方体状であってもよく、図2に示す容器6bが備える容器本体8bのように円柱状であってもよい。容器本体8aの形状は、光が金属材料4の表面に効果的に照射できるものを適宜選択してよい。

[0082] 蓋体10aの形状は、特に制限されない。蓋体10aの形状は、図1に示

す蓋体 10 a のように直方体状であってもよく、図 2 に示す蓋体 10 b のように円柱状であってもよい。蓋体 10 a の形状は、光が金属材料 4 の表面に効果的に照射できるものを適宜使用してよい。

[0083] 容器 6 a (容器本体 8 a 及び蓋体 10 a) の材質は、光が金属材料の表面に照射されるのを遮らないものであればよく、特に制限されない。容器本体 8 a 及び蓋体 10 a の材質は、水と反応しないもの好ましい。容器本体 8 a 及び蓋体 10 a の材質は、例えば、ガラス、プラスチック等であってよい。生成する水素ガスを捕集する観点から、容器本体 8 a 及び蓋体 10 a の材質は、ガラスであることが好ましい。

[0084] 本実施形態に係る鋼の製造方法は、本実施形態に係る水素ガスの製造方法により、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を金属材料の表面上に形成する工程と、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を金属材料の表面から除去して回収する工程と、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種が除去された金属材料を用いて、鋼を製造する工程と、を備える。鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を金属材料の表面上に形成する工程では、水素を含むガスが生成すると共に、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を含むナノ結晶が金属材料の表面上に形成されてよい。

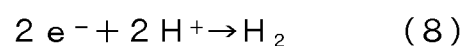
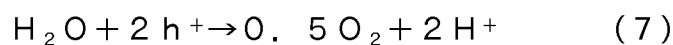
[0085] 鉄スクラップなどの廃材の一般的なリサイクル方法では、電解精錬（電炉法等）により鋼材を製造していた。一方、本実施形態では、例えば、鉄スクラップから鋼材を再生するのみならず、ナノ結晶及び水素ガスも製造することができる。そして、水素ガスの製造過程においては、太陽光（自然エネルギー）を利用することができる点において、本実施形態に係る鋼の製造方法は、環境調和型の製鋼プロセスといえる。

[0086] 本実施形態に係る鋼の製造方法は、光照射工程において生成した水素ガスの分離工程、精製工程及び回収工程のうち少なくともいずれか一種の工程を更に備えてよい。本実施形態に係る鋼の製造方法では、生成する水素ガスの純度が高いため、分離工程及び精製工程は省略してもよい。

## [0087] (水素の生成機構)

本実施形態において鉄酸化物又は鉄水酸化物（例えば、ナノ結晶）に伴い水素が生成する反応の機構は必ずしも解明されていない。本発明者らは、水素の生成反応機構の一つが、鉄酸化物又は鉄水酸化物（例えば、ナノ結晶）自身が光触媒として機能する光触媒反応である、と考える。ただし、本実施形態において、鉄酸化物又は鉄水酸化物（例えば、ナノ結晶）による光触媒反応は支配的な反応ではなく、上記のとおり、オキソ水酸化鉄（ $\text{FeOOH}$ ）及び酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の生成に伴って水及び水素が生成する反応が支配的な反応である、と本発明者らは考える。以下では、反応機構が比較的判明している光触媒反応について説明する。なお、以下では、鉄酸化物又は鉄水酸化物がナノ結晶である場合の光触媒反応について説明する。ただし、以下に説明する光触媒反応は、鉄酸化物又は鉄水酸化物がナノ結晶でない場合にも成立する。

[0088] 本実施形態においてナノ結晶と共に水素ガスが生成する反応は、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）等の光触媒を用いた水の光分解反応とは異なる。二酸化チタンによる光触媒反応において水素ガスが生成する反応は以下のとおりである。二酸化チタンのバンドギャップ  $E_g$  は、 $3.2\text{ eV}$  である。したがって、水中に浸された二酸化チタンに、二酸化チタンのバンドギャップに相当するエネルギーを有する  $380\text{ nm}$  以下の波長の光を照射することにより、二酸化チタンが光を吸収する。その結果、電子と正孔とが励起される。正孔は水を酸化して、下記反応式（7）に示すとおり、酸素ガスを生じる。電子は水素イオン（ $\text{H}^+$ ）を還元して、下記反応式（8）に示すとおり、水素ガスを生じる。光触媒反応では、水の光分解により、水素ガスのみならず酸素ガスが生成される。



[0089] 上記の二酸化チタンによる光触媒反応では、水素発生電位を基準（ゼロ）としたときに、二酸化チタンの伝導帯のエネルギー準位が負であり、 $2:1$

のモル比（化学量論比）で水素ガス及び酸素ガスが発生する。対照的に、ナノ結晶による光触媒反応では、ナノ結晶の伝導帯のエネルギー準位が正であり、発生するガスにおける水素及び酸素のモル比は、必ずしも化学量論比を満足しない。ナノ結晶による光触媒反応において水素ガスが生成する反応のメカニズムは以下のとおりである、と本発明者らは推測する。

[0090] ナノ結晶に、鉄酸化物又は鉄水酸化物のバンドギャップに相当するエネルギーを有する光を照射することにより、鉄酸化物又は鉄水酸化物が光を吸収する。例えば、鉄酸化物が酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の場合、バンドギャップ  $E_g$  は  $2.2\text{ eV}$  であり、当該バンドギャップに相当するエネルギーを有する光の波長は  $563\text{ nm}$  以下である。鉄酸化物又は鉄水酸化物が光を吸収すると、電子と正孔とが励起される。正孔は、水を酸化して、上記反応式（7）に示すとおり、酸素ガスを生じる。電子は、水素イオンを還元して、上記反応式（8）に示すとおり、水素ガスを生じる。

[0091] ここで、光触媒反応において、水素イオンが電子によって還元されて水素ガスを生じる反応が起こるためには、光触媒のバンドギャップが大きく、水素発生電位を基準（ゼロ）としたときに、光触媒の伝導帯のエネルギー準位が負であるという条件を満たす必要がある。二酸化チタンは、この条件を満たしているものの、二酸化チタンの伝導帯のエネルギー準位は、水素発生電位に近い。また、二酸化チタンは、水素発生に対する触媒活性が低い。そのため、二酸化チタンを水分解の光触媒として実際に用いるためには、二酸化チタンの対極に白金（Pt）電極を設け、かつ、二酸化チタン側に負のバイアス電圧（例えば、 $-0.5\text{ V}$  程度）を印加しなければならない場合がある。

[0092] 一方、例えば、酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）からなるナノ結晶のバンドギャップは、二酸化チタンのバンドギャップよりも狭いので、二酸化チタンの場合よりも波長が長い光を用いることによって、ナノ結晶による光触媒反応が進行する。しかし、酸化鉄の伝導帯のエネルギー準位は、水素発生電位に対して正である。一般的には、光触媒の伝導帯のエネルギー準位が正である場合は、

バイアス電圧なしでは水素が生成されないと考えられる。しかしながら、ナノ結晶による光触媒反応では、以下のように、バイアス電圧なしでも化学バイアスによって水素が生成される、と本発明者らは推測する。上述したとおり、水の放射線分解、又は水と正孔との反応によって生じた水酸化物イオンと、 $Fe^{3+}$ との反応を経て、ナノ結晶の成長が起こる。そのため、特にナノ結晶の先端部では、水のpHが局所的にアルカリ側にシフトする。その結果、これが化学バイアスとなって、電子と正孔との電荷分離が効率的に進み、水素イオンが電子によって還元されて、水素ガスを生じる反応が促進する。

[0093] 上記のナノ結晶による光触媒反応では、バイアス電圧の印加を必要とせず、可視光を用いて、ナノ結晶を形成しながら、水の光分解によって水素ガスを製造することができる。また、上記のナノ結晶による光触媒反応は、正極及び負極の2種類の電極を用いる必要がないこと、及び、可視光を利用して水素ガスを生成することが可能な点で、二酸化チタンによる光触媒反応に比べて工業的に優れる。

[0094] 一般的な水の光分解では、水素ガスの他に酸素ガスも生成するが、ナノ結晶による光触媒反応において生成するガスは、大部分が水素ガスであってよい。言い換えると、生成するガス中の水素の濃度は、水の分子式( $H_2O$ )から化学量論的に算出される水素の濃度よりも大きくてよい。つまり、生成するガス中の水素の濃度は、ガスの全体積を基準として、66.7体積%より大きくてよい。生成するガス中の水素の濃度は、ガスに含まれる全成分のモル数の合計を基準として、66.7モル%より大きくてよい。ナノ結晶による光触媒反応において純度の高い水素ガスが得られるメカニズムは以下のとおりである、と本発明者らは推測する。ナノ結晶による光触媒反応では、上記のとおり、水と正孔との反応で酸素ガスが発生するが、酸素ガスが発生したとしても、酸素ガスと、水中でイオン化した鉄イオン( $Fe^{2+}$ 又は $Fe^{3+}$ )とが直接反応する。その結果、鉄酸化物の成長が促進して、ガス中の酸素の濃度が低くなり、水素の濃度が高くなる。また、水中の溶解度は、水素ガスよりも酸素ガスの方が大きいことから、発生したガス中の水素ガスの濃度

が高くなる。

## 実施例

[0095] 以下、本発明の内容を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0096] <実施例 1 >

実施例 1 では、以下に示す方法により、金属材料を準備し、表面粗化工程及び光照射工程を行った。

[0097] (金属材料)

純度が 99.5 質量%である鉄を圧延して、板状の金属材料を形成した。金属材料の寸法は、50 mm×10 mm、厚さ 0.5 mm であった。

[0098] (表面粗化工程)

次いで、以下に示す方法により、上記金属材料の表面に液中放電処理を行った。ガラス製の容器に、炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) の濃度が 0.1 mol/L である炭酸カリウム水溶液を 300 mL 収容した。炭酸カリウム水溶液中に、陰極及び陽極を液面から 100 mm 以内の深さに配置した。陰極と陽極との間の距離は 50 mm であった。陰極としては、上記金属材料を用いた。陽極としては、網状の白金電極を用いた。白金電極の寸法は、40 mm×550 mm であった。白金電極の線幅は 0.5 mm であった。白金電極の電極面積内の白金線の長さは 600 mm であった。そして、セル電圧を 120 V、放電時間を 10 分間として、液中放電処理を行った。

[0099] 表面粗化工程後の金属材料の表面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。走査型電子顕微鏡としては、日本電子(株)製の JSM-7001F を用いた。その結果、金属材料の表面には、凹凸が多数形成されていた。凸部の底辺の大きさは、平均 5 nm であった。

[0100] (光照射工程)

次いで、以下に示す方法により、光照射工程を行った。ガラス製の容器に純水を入れ、表面粗化工程後の金属材料を純水に浸漬した。純水の pH 及び電気伝導度を pH メーターで測定した。pH メーターとしては、(株)堀場

製作所製のL A Q U A a c t（ポータブル型pHメーター・水質計）を用いた。純水のpHは、7.0であり、純水の電気伝導度は、 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。上記容器にプラスチック製の蓋をして容器を密閉した。

[0101] 図1に示すように、金属材料、容器及び光源を配置し、金属材料の表面に光を照射した。つまり、金属材料の表面に垂直な方向から、金属材料の表面に光を照射した。光源としては、キセノンランプを用いた。キセノンランプとしては、浜松ホトニクス（株）社製のスポット光源（Lightning Cure LC8）を用いた。キセノンランプに専用の光学フィルターを取り付けて光の波長範囲を400～600nmに設定した。金属材料の表面に光を48時間照射した。光の出力は、280Wであった。光の分光スペクトルを分光放射計で測定した。分光放射計としては、Gentec-EO社製のSOL02を用いた。その結果、キセノンランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は360nm以上620nm未満であった。キセノンランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は、約493nmであった。光源から5cm離れた光照射位置での光の強度は、 $3025 \text{Wm}^{-2}$ であった。なお、光照射位置とは、金属材料の表面の位置と言い換えてよい。

[0102] <実施例2>

実施例2では、実施例1と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例1と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例1と同様にして、光照射工程を行った。実施例2の光照射工程では、光照射時間を72時間とした。

[0103] <実施例3>

実施例3では、実施例2と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例2と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例2と同様にして、光照射工程を行った。

[0104] 実施例3の光照射工程では、光源としてキセノンランプを用いずに、擬似太陽光を金属材料の表面に照射した。擬似太陽光の光源としては、朝日分光

(株)製のソーラーシミュレーター(HAL-320)を用いた。ソーラーシミュレーターはキセノンランプを用いたものである。ソーラーシミュレーターが発する擬似太陽光の波長範囲は、350~1100nmである。また、図2に示すように金属材料、容器及び光源を配置した。つまり、金属材料の表面に垂直な方向から、金属材料の表面に光を照射した。光の出力は300Wであった。光の分光スペクトルを上記分光放射計で測定した。その結果、擬似太陽光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は360nm以上620nm未満であった。擬似太陽光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は、約460nmであった。光源から60cm離れた光照射位置での光の強度は、1000W/m<sup>2</sup>であった。

[0105] <実施例4>

実施例4では、実施例2と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例2と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例2と同様にして、光照射工程を行った。

[0106] 実施例4の光照射工程では、光源としてキセノンランプを用いずに、太陽光を金属材料の表面に照射した。太陽光の波長範囲は、およそ300~3000nmである。太陽光の照射は、北緯43度の地域で、6月の晴天条件で、午前9時から午後3時までの間に行い、光照射の積算時間が72時間となるまで行った。光の分光スペクトルを上記分光放射計で測定した。その結果、太陽光スペクトルにおいて、強度が最大である波長は360nm以上620nm未満であった。太陽光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は、約520nmであった。光照射位置での光の強度は、平均750W/m<sup>2</sup>であった。

[0107] <実施例5>

実施例5では、実施例3と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例3と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例3と同様にして、光照射工程を行った。

[0108] 実施例5の光照射工程では、純水の代わりに、河川水を用いた。河川水の

pH及び電気伝導度を上記pHメーターで測定した。その結果、河川水のpHは、7.5であり、河川水の電気伝導度は、 $350\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0109] <実施例6>

実施例6では、実施例3と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例3と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例3と同様にして、光照射工程を行った。

[0110] 実施例6の光照射工程では、純水の代わりに、海水を用いた。海水のpH及び電気伝導度を上記pHメーターで測定した。その結果、海水のpHは、8.2であり、海水の電気伝導度は、 $55000\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0111] <実施例7>

実施例7では、実施例3と同様にして、金属材料を準備した。次いで、下記の表面粗化工程を行った。次いで、実施例3と同様にして、光照射工程を行った。

[0112] (表面粗化工程)

以下に示す方法により、金属材料の表面を研磨紙で研磨した。まず、水に浸された金属材料の表面を#400の耐水研磨紙で研磨し、続いて、#800の耐水研磨紙で金属材料の表面を研磨した。耐水研磨紙としては、藤本科学(株)製の研磨紙を用いた。表面粗化工程後の金属材料の表面を、上記走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、表面に凹凸が多数形成されていた。隣り合う凸部同士の間隔は、平均 $13\mu\text{m}$ であった。

[0113] <実施例8>

実施例8では、下記の金属材料を準備した。次いで、実施例3と同様にして、表面粗化工程及び光照射工程を行った。

[0114] (金属材料)

Fe-Cr-Ni系合金を圧延して、板状の金属材料を形成した。金属材料の寸法は、 $50\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、厚さ $0.5\text{mm}$ であった。Fe-Cr-Ni系合金は、Feを70.3質量%と、Crを18.2質量%と、Niを11.5質量%とを含むオーステナイト系ステンレス鋼であった。

## [0115] &lt;実施例 9&gt;

実施例 9 では、下記の金属材料を準備した。次いで、実施例 3 と同様に  
して、表面粗化工程及び光照射工程を行った。

## [0116] (金属材料)

Fe-C系合金を圧延して、板状の金属材料を形成した。金属材料の寸法  
は、50mm×10mm、厚さ0.5mmであった。Fe-C系合金は、Fe  
を96.5質量%と、Cを3.5質量%とを含む鑄鉄であった。

## [0117] &lt;実施例 10&gt;

実施例 10 では、下記の金属材料を準備した。次いで、実施例 3 と同様に  
して、表面粗化工程及び光照射工程を行った。

## [0118] (金属材料)

金属材料として、切削工具を製造する際に発生した鉄スクラップを用いた  
。鉄スクラップの形状は板状であった。鉄スクラップの寸法は、50mm×  
250mm、厚さ10mmであった。鉄スクラップは、Feを77.8質量  
%と、Wを17.8質量%と、Crを4.2質量%と、Cを0.2質量%と  
を含んでいた。鉄スクラップは、日本工業規格(JIS)鉄くず分類規準G  
2401及びG4404に基づく、クロムタングステン鋼くずに分類される  
ものであった。鉄スクラップの表面には傷がなく、溶接跡及びペイントした  
跡はなかった。

## [0119] &lt;実施例 11&gt;

実施例 11 では、実施例 1 と同様にして、金属材料を準備した。次いで、  
下記の表面粗化工程を行った。次いで、実施例 1 と同様にして、光照射工程  
を行った。

## [0120] (表面粗化工程)

以下に示す方法により、金属材料の表面を鏡面となるように研磨した。ま  
ず、金属材料の表面を#2000の耐水研磨紙で研磨した。耐水研磨紙とし  
ては、藤本科学(株)製の耐水研磨紙を用いた。続いて、卓上研磨機、ポリ  
ッシング用バフ及びダイヤモンド研磨剤を用いて、金属材料の表面を研磨し

た。ダイヤモンド研磨剤の粒度は $0.25\ \mu\text{m}$ であった。卓上研磨機としては、リファインテック（株）製の「RPO-128K リファイン・ポリッシャー、200HV」を用いた。ポリッシング用バフ、及びダイヤモンド研磨剤は、いずれもリファインテック（株）製であった。表面粗化工程後の金属材料の表面を、上記走査型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、実施例11の表面粗化工程後の金属材料の表面には、明確な凹凸が形成されていなかった。

[0121] <実施例12>

実施例12では、実施例3と同様にして、金属材料を準備した。次いで、実施例3と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例3と同様にして、光照射工程を行った。

[0122] 実施例12の光照射工程では、純水の代わりに、希塩酸水溶液を加えた純水を用いた。純水のpH及び電気伝導度を上記pHメーターで測定した。その結果、純水のpHは、5.5であり、純水の電気伝導度は、 $1.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。

[0123] <実施例13>

実施例13では、実施例8と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例4と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例4と同様にして、光照射工程を行った。

[0124] 実施例4の光照射工程では、純水の代わりに、河川水を用いた。河川水のpH及び電気伝導度を上記pHメーターで測定した。その結果、河川水のpHは、7.5であった。河川水の電気伝導度は、 $350\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0125] <実施例14>

実施例14では、実施例1と同様の金属材料を準備した。次いで、表面粗化工程を行わずに、実施例1と同様にして、光照射工程を行った。

[0126] <実施例15>

実施例15では、実施例4と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例

7と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、実施例4と同様にして、光照射工程を行った。

[0127] <実施例16>

実施例16では、実施例2と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例2と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例2と同様にして、光照射工程を行った。

[0128] 実施例16の光照射工程では、実施例2で用いたキセノンランプに専用の光学フィルターを取り付けて光の波長範囲を500~800nmに設定した。金属材料の表面に光を72時間照射した。光の出力は、280Wであった。光の分光スペクトルを上記分光放射計で測定した。その結果、キセノンランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は360nm以上620nm未満であった。キセノンランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は、約600nmであった。光源から60cm離れた光照射位置での光の強度は、1000W/m<sup>2</sup>であった。

[0129] <実施例17>

実施例17では、実施例2と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例2と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例2と同様にして、光照射工程を行った。

[0130] 実施例17の光照射工程では、光源としてキセノンランプを用いずに、UVランプを用いた。UVランプとしては、UVP社製のB-100APを用いた。金属材料の表面に光を72時間照射した。光の出力は、100Wであった。光の分光スペクトルを上記分光放射計で測定した。その結果、UVランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は360nm以上620nm未満であった。UVランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は、約365nmであった。光源から20cm離れた光照射位置での光の強度は、100W/m<sup>2</sup>であった。

[0131] <比較例1>

比較例1では、実施例1と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例1

と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、ガラス製の容器に純水を入れ、表面粗化工程後の金属材料を純水に浸漬した。純水のpH及び電気伝導度を上記pHメーターで測定した。その結果、純水のpHは、7.0であり、純水の電気伝導度は、 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。上記容器にプラスチック製の蓋をして容器を密閉し、72時間保持した。比較例1では、照射工程を行わなかった。

[0132] <比較例2>

比較例2では、実施例1と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例1と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例1と同様にして、照射工程を行った。

[0133] 比較例2の照射工程では、キセノンランプの代わりに、赤外線ランプを用いた。赤外線ランプとしては、OSRAM(株)製のSICCA 250 W 240 V赤外線ランプを用いた。赤外線ランプの光の波長は、1000 nmより大きい。光の分光スペクトルを上記分光放射計で測定した。その結果、赤外線ランプの光スペクトルにおいて、強度が最大である波長は620 nm以上であった。赤外線ランプの光スペクトルにおいて、強度が最大である波長は、約1100 nmであった。照射位置での光の強度は、平均 $35 \text{ W}/\text{m}^2$ であった。

[0134] <比較例3>

比較例3では、実施例3と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例3と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施例3と同様にして、照射工程を行った。

[0135] 比較例3の照射工程では、純水の代わりに、アセトンを用いた。アセトンとしては、和光純薬工業(株)製のアセトン(純度99.5質量%)を用いた。

[0136] <比較例4>

比較例4では、実施例2と同様の金属材料を準備した。次いで、実施例2と同様にして、表面粗化工程を行った。次いで、以下の点を除いては、実施

例2と同様にして、光照射工程を行った。

[0137] 比較例4の光照射工程では、実施例2で用いたキセノンランプに専用の光学フィルターを取り付けて光の波長範囲を600~1000nmに設定した。金属材料の表面に光を72時間照射した。光の出力は、280Wであった。光の分光スペクトルを上記分光放射計で測定した。その結果、キセノンランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は620nm以上であった。キセノンランプから発せられる光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長は、約820nmであった。光源から60cm離れた光照射位置での光の強度は、1000W/m<sup>2</sup>であった。

[0138] 実施例1~17及び比較例1~4の金属材料、表面粗化工程、水、及び光照射工程の条件を表1に示す。

[0139]

[表1]

表1	金属材料		表面粗化工工程		水		光照射条件			
	組成	鉄含有率 (質量%)	手法	条件	種類	pH	電気伝導度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	光源	波長の範囲 (nm)	照射時間 (h)
実施例1	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	Xeランプ	400~600	48
実施例2	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	Xeランプ	400~600	72
実施例3	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例4	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	太陽光	300~3000	72 (積算)
実施例5	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	河川水	7.5	350	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例6	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	海水	8.2	55000	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例7	Fe	99.5	研磨紙使用	#400、#800	純水	7.0	<1.0	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例8	Fe-Cr-Ni	70.3	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例9	Fe-C	96.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例10	Feスクラップ	77.8	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例11	Fe	99.5	バフ研磨	ダイヤモンド研磨剤 (0.25 $\mu\text{m}$ )	純水	7.0	<1.0	Xeランプ	400~600	48
実施例12	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	5.5	<1.0	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
実施例13	Fe-Cr-Ni	70.3	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 20min	河川水	7.5	350	太陽光	300~3000	72 (積算)
実施例14	Fe	99.5	なし	-	純水	7.0	<1.0	Xeランプ	400~600	48
実施例15	Fe	99.5	研磨紙使用	#400、#800	純水	7.0	<1.0	太陽光	300~3000	72 (積算)
実施例16	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	Xeランプ	500~800	72
実施例17	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	UVランプ	365	72
比較例1	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	光照射なし		48
比較例2	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	赤外線ランプ	>1000	48
比較例3	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	アセトン	-	-	擬似太陽光 (Xe)	350~1100	72
比較例4	Fe	99.5	液中放電	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> aq, 120V, 10min	純水	7.0	<1.0	Xeランプ	600~1000	72

## [0140] &lt;評価&gt;

(ガスの分析)

実施例 1～17 及び比較例 1～4 それぞれの光照射工程において容器内部にガスが生成したか否かを個別に目視で確認した。つまり、実施例 1～17 及び比較例 1～4 それぞれの光照射工程後の容器の上部に気泡が溜まっているか否かを個別に目視で確認した。容器内部にガスが生成している場合は、生成ガスの体積を目視で測定した。また、ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) 法により、生成ガスに含まれる成分の種類及び濃度を測定した。ガスクロマトグラフィー質量分析では、ガスクロマトグラフを用いて、キャリアーガスとしてアルゴンと、サンプルとをシリンジに入れて測定した。ガスクロマトグラフとしては、(株)島津製作所製の GC-14B を用いた。生成ガスの体積としては、金属材料の表面の光照射面積あたりの値 (単位:  $\text{cc}/\text{cm}^2$ ) を算出した。また、使用前の金属材料及び水に窒素が含まれておらず、かつ、分析したガス中に窒素ガスが含まれている場合は、上述した方法により、空気に由来する窒素及び酸素の体積が生成ガスの総体積から除外されるように、生成した水素ガスの濃度を補正した。

[0141] 実施例 1～17 及び比較例 4 では、光照射工程後の容器にガスが溜まっていることが目視で確認された。実施例 1～17 及び比較例 4 それぞれの生成ガスの体積を表 2 及び 3 に示す。一方、比較例 1～3 では、ガスは生成していなかった。ガスクロマトグラフィー質量分析の結果、実施例 1～17 及び比較例 4 それぞれのガスから、水素ガス ( $\text{H}_2$ )、窒素ガス ( $\text{N}_2$ )、及び酸素ガス ( $\text{O}_2$ ) が検出された。また、実施例 1～17 及び比較例 4 それぞれのガスでは、水素ガス ( $\text{H}_2$ ) が支配的であることが分かった。ただし、比較例 4 の生成ガスの体積は、実施例 1～17 の生成ガスの体積に比べて小さかった。

[0142] 図 5 は、実施例 2 において光照射工程において生成したガスのクロマトグラムである。実施例 2 の生成ガスでは、水素ガス ( $\text{H}_2$ ) : 酸素ガス ( $\text{O}_2$ ) : 窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) は、体積比率で、52 : 1 : 3 であった。実施例 2 では、

使用前の金属材料及び水中には窒素は含まれていなかった。したがって、ガスクロマトグラフィー質量分析で検出された窒素ガスは、分析中の空気の混入によるものと考えられる。ガスクロマトグラフィー質量分析法により空気のみを分析したところ、空気では、酸素ガス：窒素ガスは、体積比率で、2：7であった。この結果に基づき、上述した方法により、補正後の水素ガスの濃度（単位：体積％）を算出した。実施例2の水素ガスの濃度は、99.7体積％であった。実施例1及び3～17並びに比較例4においても、実施例2と同様にして、補正後の水素ガスの濃度を算出した。実施例1～17及び比較例4それぞれの水素ガスの濃度を表2及び3に示す。

[0143] （結晶相）

実施例1～17及び比較例1～4それぞれの光照射工程後の金属材料の表面を個別にX線回折（XRD）法により分析して、金属材料の表面に生成した主な結晶相を特定した。XRD分析では、X線回折装置を用いて、Cu-K $\alpha$ 線を金属材料の表面に照射した。XRD分析の測定条件は下記のとおりであった。X線回折装置としては、（株）リガク製のATG-G（粉末X線回折）を用いた。検出された主な結晶相を表2及び3に示す。

出力：50kV－300mA

スキャン速度：4.0°／分

測定モード： $\theta$ －2 $\theta$

回折角度：10～60°

[0144] （ナノ結晶の有無、形状及び組成分析）

実施例1～17及び比較例1～4それぞれの光照射工程後の金属材料の表面を個別に上記走査型電子顕微鏡で観察して、ナノ結晶の有無を調べた。また、ナノ結晶が形成されていた場合には、ナノ結晶の形状を評価した。さらに、上記走査型電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型X線分析（EDX）による点分析により、金属部材の表面に生成したナノ結晶又は被膜等の微細組織の元素分析を行った。

[0145] 実施例1～17の金属材料の表面には、図3に示されるようなフラワー状

、及び、図4に示されるようなヒトデ状のナノ結晶が多く観察された。実施例1～17それぞれのナノ結晶の形状は、フラワー状及びヒトデ状が支配的であった。比較例1～3の金属材料の表面には、ナノ結晶は形成されていなかった。比較例1～3では、表3に示す鉄酸化物又は鉄水酸化物が金属材料の表面を一様に被覆していた。比較例4の金属材料の表面には、ナノ結晶はほとんど確認されなかった。金属材料の表面に生成した微細組織のEDX分析から、比較例4の金属材料の表面には、表3に示す鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種から構成される被膜が形成されていたことがわかった。

[0146]

[表2]

表2	ガス分析		XRD分析結果
	ガス体積 (cc/cm <sup>2</sup> )	水素濃度 (体積%)	
実施例1	2.5	99.0	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例2	3.0	99.7	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例3	2.8	98.2	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub>
実施例4	2.3	97.5	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub>
実施例5	1.8	98.5	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub>
実施例6	1.4	98.0	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe(OH) <sub>3</sub>
実施例7	1.4	99.3	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例8	2.0	96.9	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例9	1.9	97.2	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>

主な結晶相

[0147] [表3]

表3	ガス分析		XRD分析結果
	ガス体積 (cc/cm <sup>2</sup> )	水素濃度 (体積%)	主な結晶相
実施例10	1.6	96.4	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例11	1.2	99.0	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例12	2.4	98.3	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例13	1.6	98.1	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例14	1.5	98.9	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例15	1.5	98.8	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例16	1.5	98.9	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
実施例17	1.5	97.9	FeO, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
比較例1	—	—	Fe(OH) <sub>3</sub>
比較例2	—	—	Fe(OH) <sub>3</sub> , FeOOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
比較例3	—	—	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
比較例4	0.9	98.0	Fe(OH) <sub>3</sub> , FeOOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

[0148] 表2及び3に示すように、実施例1～17では、光照射面積あたりの生成ガスの体積は1cc/cm<sup>2</sup>を超えており、かつ、高濃度の水素ガスが生成していることが分かった。また、表2及び3に示すように、金属材料における鉄の含有量、水のpH又は電気伝導度によって、生成ガスの体積に差が生じる傾向が見られた。ここで、実施例3で生成したガスの体積は、実施例7で生成したガスの体積に比べて多いことが分かった。実施例3と実施例7とでは、金属材料の表面に対する表面粗化工程の方法が異なるだけである。実施例3の生成ガスの体積が実施例7の生成ガスの体積に比べて多い理由は以下のとおりである、と本発明者らは考える。実施例3の液中放電処理によって形成された金属材料の表面の凹凸は、実施例7の研磨により形成された金属材料の表面の凹凸に比べて、より微細である。そのため、実施例3のナノ結晶の先端部での電子密度が高くなり、ナノ結晶の先端部に水和電子が多く生成する。その結果、水酸化物イオンの生成と、それに次ぐナノ結晶の形成、及び水素ガスの生成がより促進される。

さらに、実施例1で生成したガスの体積は、実施例11で生成したガスの

体積に比べて多いことが分かった。実施例 1 と実施例 1 1 とでは、金属材料の表面に対する表面粗化工程の方法が異なるだけである。実施例 1 の生成ガスの体積が実施例 1 1 の生成ガスの体積に比べて多い理由は以下のとおりである、と本発明者らは考える。実施例 1 の液中放電処理によって形成された金属材料の表面の凹凸は、実施例 1 1 の研磨により形成された金属材料の表面の凹凸に比べて、より微細である。そのため、実施例 1 のナノ結晶の先端部での電子密度が高くなり、ナノ結晶の先端部に水和電子が多く生成する。その結果、水酸化物イオンの生成と、それに次ぐナノ結晶の形成、及び水素ガスの生成がより促進される。

- [0149] 表 2 及び 3 に示すように、実施例 1 ～ 1 7 では、金属材料の表面に、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を含むナノ結晶を簡便に形成できることが確認された。XRD 分析の結果、及び、金属材料の表面が茶色又は黒色を呈していたことから、実施例 1 ～ 1 7 それぞれの金属材料の表面には、 $Fe_2O_3$  又は  $Fe_3O_4$  の結晶相が支配的に形成されていたと考えられる。
- [0150] 比較例 1 では、XRD 分析により金属材料の表面に  $Fe(OH)_3$  が検出された。しかし、比較例 1 では、 $Fe(OH)_3$  が金属材料の表面に一様に分布していた。また、比較例 1 では、光照射工程においてガスが生成していなかった。以上のことから、比較例 1 の光照射工程後の金属材料の表面は、水中で錆びた鉄であったと考えられる。
- [0151] 比較例 2 では、照射した光が赤外光であったため、ナノ結晶を生じる反応が進行しなかったと考えられる。比較例 2 では、照射した光が赤外光であったため、金属材料にもともと存在していた自然酸化膜（例えば、 $Fe_2O_3$ ）が光を吸収せず、上述した光化学反応が進行しなかったと考えることもできる。
- [0152] 比較例 3 では、金属材料を水ではなくアセトンに浸漬したため、水酸化物イオンが存在せず、ナノ結晶が形成されなかったと考えられる。アセトンでは、光を照射しても水の放射線分解が生じず、解離している水酸化物イオン

も存在していない。

[0153] 比較例4では、ナノ結晶はほとんど確認されなかった。比較例4では、照射した光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長が620nm以上であったため、ナノ結晶の生成及び成長が起こり難かったと考えられる。つまり、比較例4では、上記反応式(4)に従って生成した水酸化鉄( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )から、オキシ水酸化鉄( $\text{FeOOH}$ )及び酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )のうち少なくともいずれか一種を含むナノ結晶が生じる反応が進行し難く、且つそれに次ぐナノ結晶の光誘起先端成長が起こり難かったと考えられる。また、比較例4の生成ガスの体積は、実施例1～17の生成ガスの体積に比べて小さかった。比較例4では、ナノ結晶の生成及び成長が起こり難かったため、それに伴う水分子及び水素ガスの生成も起こり難かったと考えられる。

#### 符号の説明

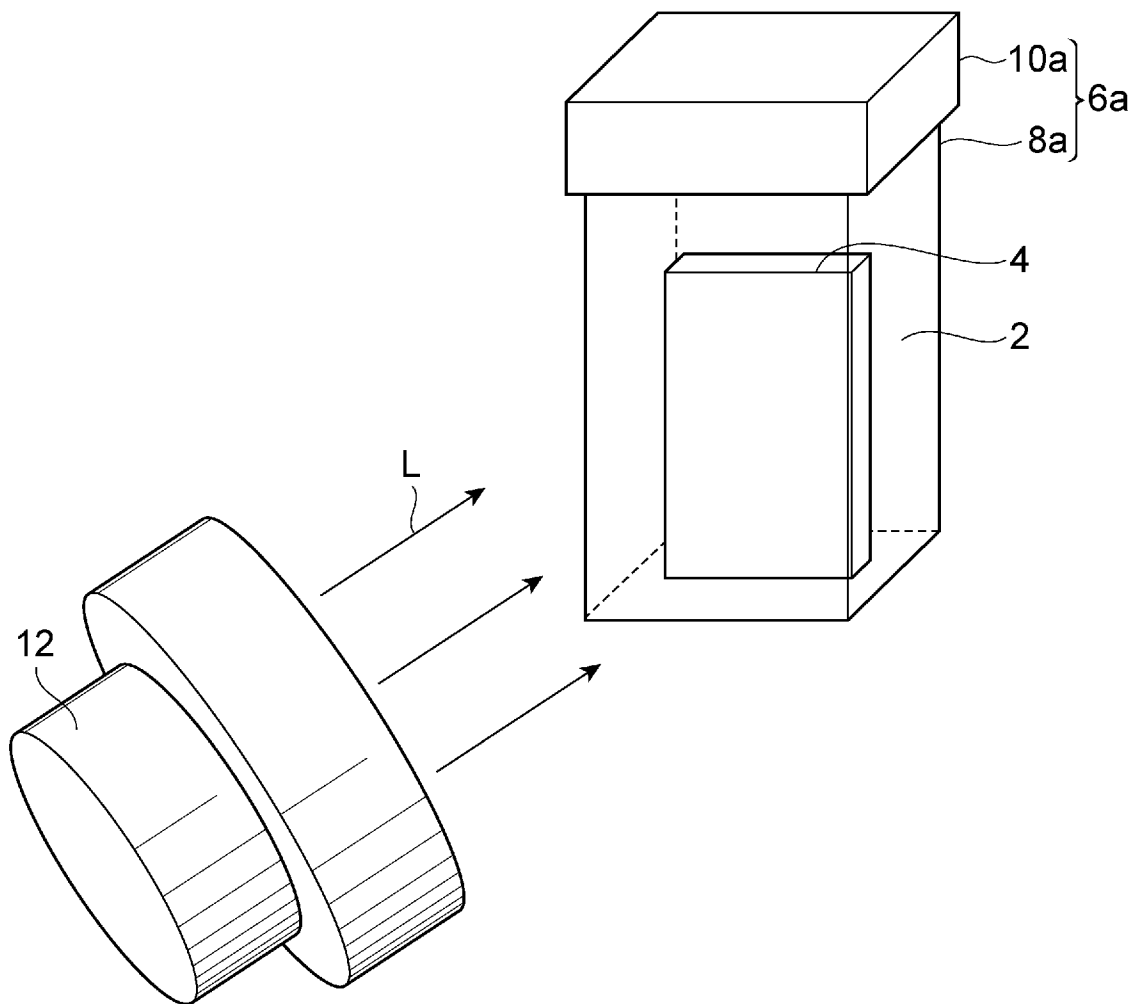
[0154] 2…水、4…金属材料、6a, 6b…容器、8a, 8b…容器本体、10a, 10b…蓋体、12…ランプ(光源)、L…光。

## 請求の範囲

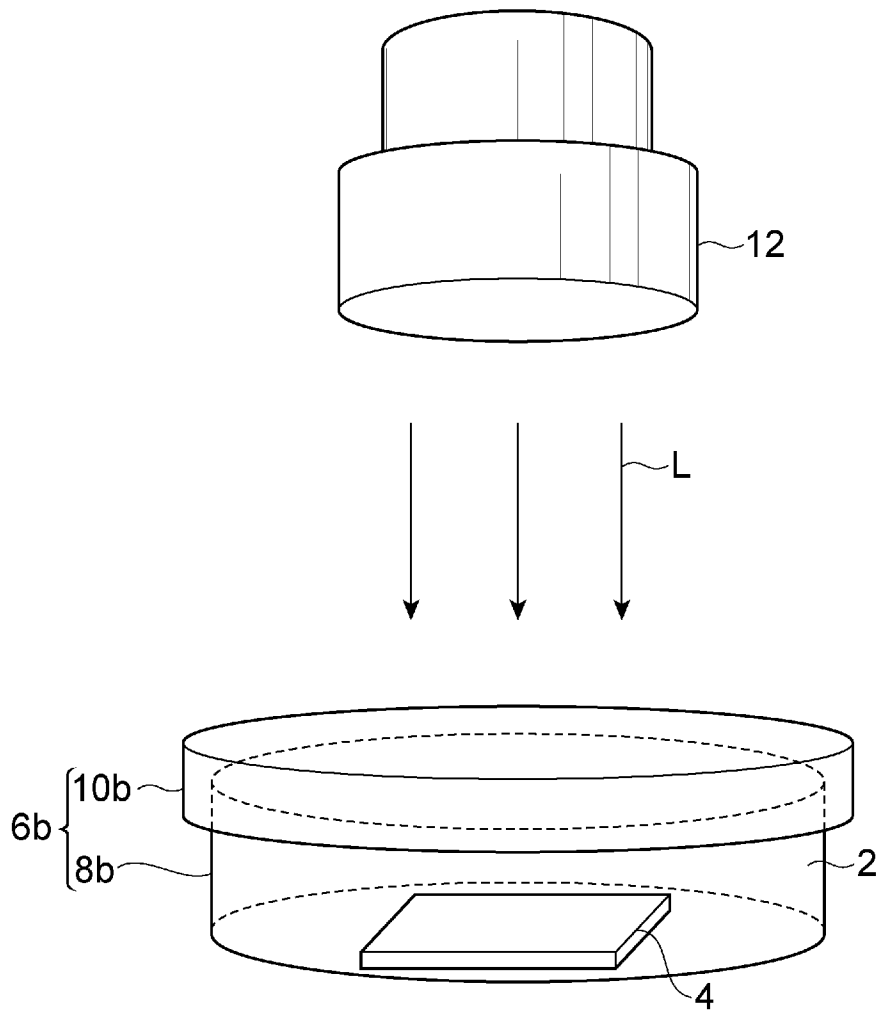
- [請求項1] 水中に浸された金属材料の表面に光を照射することにより、水素を含むガスを生成させる光照射工程を備え、  
前記金属材料が、鉄を含み、  
前記光のスペクトルにおいて、強度が最大である波長が360nm以上620nm未満であり、  
前記ガスの生成に伴い、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を前記表面上に形成する、  
水素ガスの製造方法。
- [請求項2] 前記ガス中における酸素のモル数が、前記水素のモル数の0倍以上1/2倍未満である、  
請求項1に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項3] 前記光照射工程の前に、前記表面を粗化する表面粗化工程を更に備える、  
請求項1又は2に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項4] 前記表面粗化工程が、機械加工、化学処理又は液中放電処理により行われる、  
請求項3に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項5] 前記金属材料が、純鉄又は鉄合金を含む、  
請求項1～4のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項6] 前記金属材料における鉄の含有率が、前記金属材料の全質量を基準として、10.0～100質量%である、  
請求項1～5のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項7] 前記光が、太陽光又は擬似太陽光である、  
請求項1～6のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項8] 前記水が、純水、イオン交換水、雨水、水道水、河川水、井戸水、ろ過水、蒸留水、逆浸透水、泉水、湧水、ダム水及び海水からなる群より選択される少なくとも一種である、

- 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項9] 前記水の pH が、5.00 ～ 10.0 である、  
請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項10] 前記水の電気伝導度が、0.05 ～ 80000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  である、  
請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項11] 前記光照射工程において、前記鉄酸化物及び前記鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を含むナノ結晶が前記表面上に形成される、  
請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項12] 前記ナノ結晶の形状が、針状、柱状、ロッド状、チューブ状、鱗片状、塊状、フラワー状、ヒトデ状、枝状及び凸形状からなる群より選択される少なくとも一種である、  
請求項 11 に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項13] 前記金属材料が、鉄スクラップを含む、  
請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法。
- [請求項14] 請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の水素ガスの製造方法により、鉄酸化物及び鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を前記金属材料の表面上に形成する工程と、  
前記鉄酸化物及び前記鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種を前記表面から除去して回収する工程と、  
前記鉄酸化物及び前記鉄水酸化物のうち少なくともいずれか一種が除去された前記金属材料を用いて、鋼を製造する工程と、  
を備える、  
鋼の製造方法。

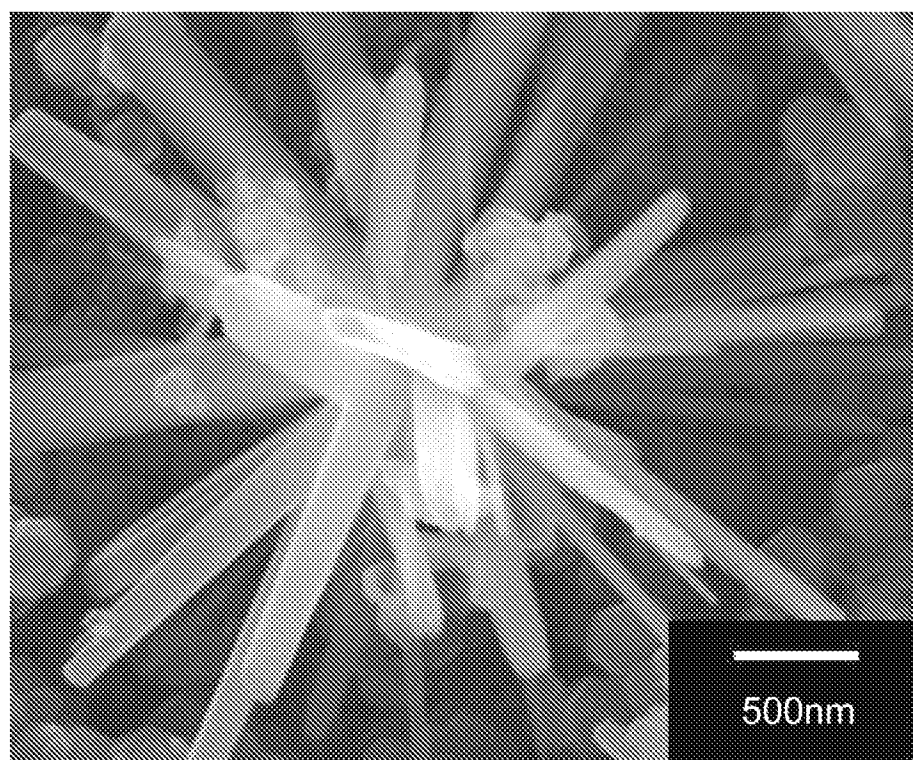
[図1]



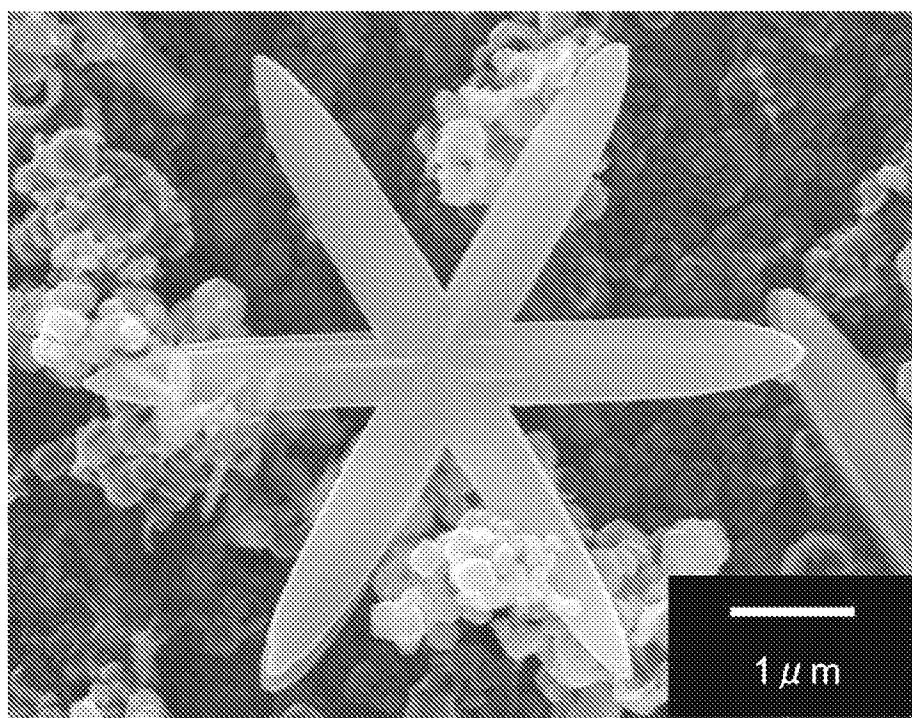
[図2]



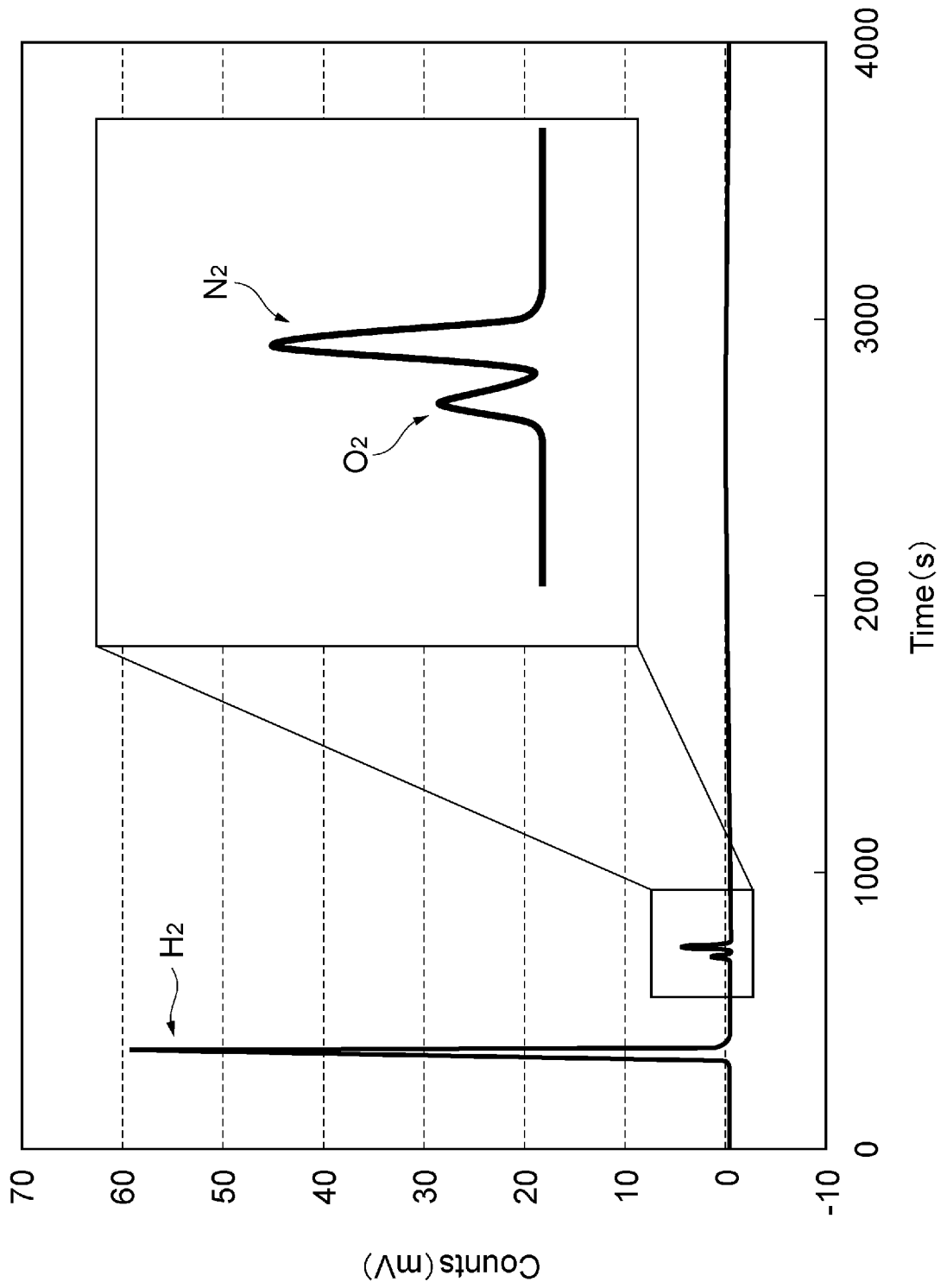
[図3]



[図4]



[圖5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/030579

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C01B3/08(2006.01)i, C01G49/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)n, C22C38/22(2006.01)n, C22C38/40(2006.01)n

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)  
C01B3/00-6/34, C01G49/00-49/08, C22C38/00, C22C38/22, C22C38/40

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 11-157801 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 15 June 1999 (15.06.1999), entire text & US 6063258 A1 entire text & EP 931855 A1	1-14
A	JP 2013-234077 A (Toyota Industries Corp.), 21 November 2013 (21.11.2013), entire text (Family: none)	1-14
A	US 2012/0267234 A1 (SUN CATALYTIX CORP.), 25 October 2012 (25.10.2012), entire text & WO 2012/145622 A1	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 21 September 2017 (21.09.17)	Date of mailing of the international search report 03 October 2017 (03.10.17)
---	--

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/JP2017/030579

## 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 2002-66333 A (Japan Science and Technology Corp.), 05 March 2002 (05.03.2002), entire text & US 2002/0151434 A1 entire text & WO 2002/018048 A1 & EP 1314477 A1	1-14
A	JP 2004-196581 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 15 July 2004 (15.07.2004), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2009-1432 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 8-301606 A (Toyota Motor Corp.), 19 November 1996 (19.11.1996), entire text & US 5709791 A1 entire text & EP 729914 A2	1-14
A	JP 51-88492 A (Shiro YOSHIZAWA), 03 August 1976 (03.08.1976), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B3/08(2006.01)i, C01G49/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)n, C22C38/22(2006.01)n, C22C38/40(2006.01)n

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 (IPC))

Int.Cl. C01B3/00-6/34, C01G49/00-49/08, C22C38/00, C22C38/22, C22C38/40

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 11-157801 A (工業技術院長) 1999. 06. 15, 全文 & US 6063258 A1, 全文 & EP 931855 A1	1-14
A	JP 2013-234077 A (株式会社豊田自動織機) 2013. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	US 2012/0267234 A1 (SUN CATALYTIX CORPORATION) 2012. 10. 25, 全文 & WO 2012/145622 A1	1-14

☑ 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

21.09.2017

国際調査報告の発送日

03.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 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)  
 廣野 知子

4G 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 2002-66333 A (科学技術振興事業団) 2002. 03. 05, 全文 & US 2002/0151434 A1, 全文 & WO 2002/018048 A1 & EP 1314477 A1	1 - 1 4
A	JP 2004-196581 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 07. 15, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2009-1432 A (日立マクセル株式会社) 2009. 01. 08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 8-301606 A (トヨタ自動車株式会社) 1996. 11. 19, 全文 & US 5709791 A1, 全文 & EP 729914 A2	1 - 1 4
A	JP 51-88492 A (吉沢 四郎) 1976. 08. 03, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 4