

(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
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/087828 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 9/00 (2006.01) *H01L 31/0749* (2012.01)
H01L 31/072 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082406
- (22) 国際出願日: 2014年12月8日(08.12.2014)
- (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 2013-258221 2013年12月13日(13.12.2013) JP (72) 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). 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). 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).
- (72) 発明者: 東 耕平(HIGASHI Kohei); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目1番5号 人工光合成化学プロセス技術研究組合内 Chiba (JP). 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). 塚原 次郎(TSUKAHARA Jiro); 〒2770882 千葉県柏市柏の葉5丁目1番5号 人工光合成化学プロセス技術研究組合内 Chiba (JP).

[続葉有]

(54) Title: WATER ELECTROLYSIS SYSTEM

(54) 発明の名称: 水の電気分解システム

[図1]

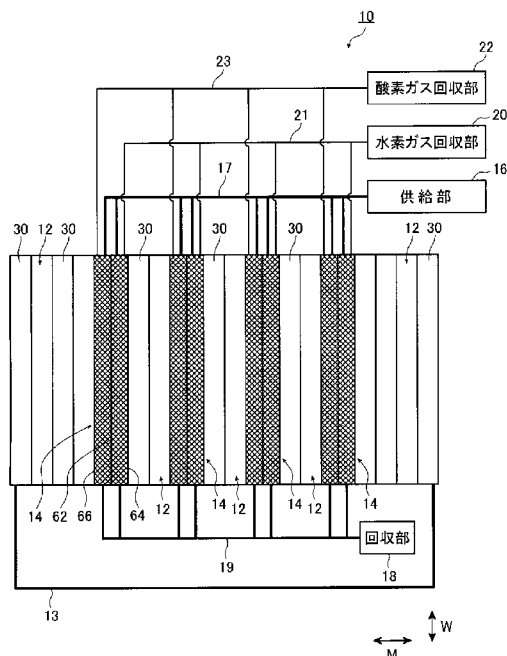


FIG. 1:
16 Supply unit
18 Collection unit
20 Hydrogen gas collection unit
22 Oxygen gas collection unit

(57) Abstract: This water electrolysis system breaks down an electrolyte aqueous solution into hydrogen and oxygen using light. The invention has a plurality of photoelectric conversion units that have at least one photoelectric conversion element and generate power by receiving light, and a plurality of electrolytic cells in which hydrogen gas and oxygen gas are generated by electrolyzing the electrolyte aqueous solution using the power obtained by the photoelectric conversion units. The photoelectric conversion units and electrolytic cells are electrically connected to each other in series. The electrolytic cells are arranged between the photoelectric conversion units, and the photoelectric conversion units or electrolytic cells located at each end in the arrangement are electrically connected.

(57) 要約: 水の電気分解システムは、光により電解質水溶液を、水素と酸素に分解するものである。少なくとも1つの光電変換素子を有し、光を受光して電力を発生する、複数の光電変換ユニットと、光電変換ユニットで得られた電力により、電解質水溶液を電気分解して水素ガスと酸素ガスが生成される、複数の電解質セルとを有する。光電変換ユニットと電解質セルとは電氣的に直列に接続されている。光電変換ユニット間に電解質セルが配置され、配置状態で各端に位置する光電変換ユニットまたは電解質セルが電氣的に接続されている。

WO 2015/087828 A1



(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, 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))

明 細 書

発明の名称：水の電気分解システム

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子を用い、光を受光して水を電気分解し、水素と酸素に分解する水の電気分解システムに関し、特に、水の電気分解に要する電圧を調整することができる水の電気分解システムに関する。

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、光電変換で得られる電子と正孔とを水の分解反応に利用して、燃料電池等に用いられる水素を製造する水素製造装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1に開示の水素製造装置は、太陽光が入射されると起電力を発生するp n接合を2つ以上直列にした光電変換部または太陽電池を設け、その上側の太陽光を受光する受光面とは逆の光電変換部または太陽電池の下側に電解液室を設け、電解室内をイオン伝導性隔壁または隔膜によって分け、太陽光の受光により光電変換部または太陽電池で発生する電力により、水を電解して水素を生成している。

特許文献1では、起電力0.9VのGaAs太陽電池と起電力1.7VのGaAs太陽電池を用いており、発生する電流値が等価であって、起電力の和が水の電解開始電圧以上、すなわち、水の電気分解に要する電圧以上とされている。

また、特許文献1では、太陽電池のp型およびn型半導体に接続された電極板をそれぞれ陽極および陰極として水を電解しているので、太陽エネルギーから水素への変換効率を高くすることができるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-197167号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1のように太陽光の受光により光電変換部または太陽電池で発生する電力により、水を電解して水素を生成することがなされている。

例えば、水の電気分解に要する電圧が1.8Vの場合、特許文献1のように、起電力0.9VのGsAs太陽電池と起電力1.7VのGaAs太陽電池を用いる場合、 $(0.9V + 1.7V) - 1.8V = 0.8V$ が余剰であり、0.8V分のエネルギーロスになる。

[0006] これ以外にも従来では、図7に示す従来の水の電気分解装置100のように、光電変換素子が直列されてなる電源部102の電圧を調整していた。この電圧の調整は、電源部102を構成する光電変換素子の直列数を変えることによりなされる。電源部102は、水素発生用のカソード電極104と酸素発生用のアノード電極106に接続されている。カソード電極104とアノード電極106は、水108が満たされた容器110に設置される。

この場合、光電変換素子の1素子当りの起電力を0.8Vとすると、2直列では1.6Vであり、水を電気分解することができない。一方、3直列では2.4Vとなり、0.6Vが余剰であり、0.6V分のエネルギーロスになる。

このように、水の実用的な電解開始電圧（水の電気分解に要する電圧）に対して最適な起電力を確保することは難しく、水の実用的な電解開始電圧以上の電圧分に相当する余剰電力は無駄になってしまうという問題点がある。

[0007] 本発明の目的は、前記従来技術に基づく問題点を解消し、水の電気分解に要する電圧を調整することができ、余剰電力を少なくできる水の電気分解システム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、本発明は、光により電解質水溶液を、水素と酸素に分解する水の電気分解システムであって、少なくとも1つの光電変換素子を有し、光を受光して電力を発生する、複数の光電変換ユニットと、光

電変換ユニットで得られた電力により、電解質水溶液を電気分解して水素ガスと酸素ガスが生成されるガス発生電極を備える、複数の電解質セルとを有し、光電変換ユニットと電解質セルとは電氣的に直列に接続されており、配置状態で各端に位置する光電変換ユニットまたは電解質セルが電氣的に接続されていることを特徴とする水の電気分解システムを提供するものである。

[0009] また、光電変換ユニットは絶縁性基板の表面上に配置されており、電解質セルは光電変換ユニットが光を受光する側とは反対側の絶縁性基板の裏面上に配置され、ガス発生電極として水素ガスを生成するための水素発生電極と酸素ガスを生成するための酸素発生電極とを備え、水素発生電極と酸素発生電極とは対向していることが好ましい。

光電変換ユニットは、複数の光電変換素子が直列に接続されたものであることが好ましい。光電変換素子は、 $p-n$ 接合を有する無機半導体膜を備えることが好ましい。

無機半導体膜は、吸収波長端が 800 nm 以上であることが好ましく、例えば、無機半導体膜は CIGS 化合物半導体または CZTS 化合物半導体を含むものである。

[0010] また、ガス発生電極に、水素ガスの生成に利用される触媒電極が設けられ、水素ガスの生成に利用される触媒電極は、 Pt 、 Pt を含むもの、または Rh で構成されることが好ましい。酸素ガス生成部に触媒電極が設けられ、ガス発生電極に、酸素ガスの生成に利用される触媒電極が設けられ、酸素ガスの生成に利用される触媒電極は、 CoO_x または IrO_2 で構成されることが好ましい。

さらには、複数の光電変換ユニットは、光を照射された際、各光電変換ユニットで生じる発生電流量が等しいことが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、電解質水溶液を電気分解して水素ガスと酸素ガスが生成される電解質セルにかかる電圧の調整が可能となり、水の電気分解に要する電圧の過電圧分の損失を少なくすることができる。

また、光電変換ユニットとガス発生電極を分けることで、電解質水溶液に光電変換部分を浸漬させる必要がなくなり、浸漬による性能低下を回避することができる。

さらには、電解質セルで、水の電気分解を行い、水素ガスと酸素ガスを得るため、電解質セルの領域を小さくすることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第1の実施形態の水の電気分解システムを示す模式的平面図である。

[図2]図1に示す本発明の第1の実施形態の水の電気分解システムの要部の模式的断面図である。

[図3]本発明の第1の実施形態の水の電気分解システムの等価回路図である。

[図4]本発明の第2の実施形態の水の電気分解システムを示す模式的平面図である。

[図5]図4に示す本発明の第2の実施形態の水の電気分解システムの要部の模式的断面図である。

[図6] (a) は、本発明の実施形態の水の電気分解システムの等価回路図であり、(b) は、本発明の実施形態の水の電気分解システムの他の例の等価回路図である。

[図7]従来の水の電気分解装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、添付の図面に示す好適実施形態に基づいて、本発明の水の電気分解システムを詳細に説明する。

図1は、本発明の第1の実施形態の水の電気分解システムを示す模式的平面図であり、図2は、図1に示す本発明の第1の実施形態の水の電気分解システムの要部の模式的断面図である。

[0014] 図1に示すように、水の電気分解システム10（以下、単にシステム10という。）は、例えば、複数の光電変換ユニット12と、複数の電解質セル14とを有する。

システム 10 においては、光電変換ユニット 12 間に電解質セル 14 が方向 M に配置されており、光電変換ユニット 12 と電解質セル 14 とは電氣的に直列に接続されている。配置状態で、方向 M の各端に位置する光電変換ユニット 12 同士が、例えば、配線 13 で接続されている。なお、各端に位置する光電変換ユニット 12 同士は配線 13 を介して接続されることに限定されるものではない。

[0015] 光電変換ユニット 12 は、光を受光して電力を発生させ、後述する水素ガス生成部 32 で水素ガスを発生させるための電力、および後述する酸素ガス生成部 34 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 12 で発生する電力には、発生電圧および発生電流が含まれる。

光電変換ユニット 12 は、少なくとも 1 つの光電変換素子 30 を有するものである。後述するように図 1、図 2 に示す例では、光電変換ユニット 12 は 2 以上の複数の光電変換素子 30 が電氣的に直列に接続されたカスケード型集積化素子である。

[0016] 電解質セル 14 には、後述するように電解質水溶液 A Q が供給される。電解質セル 14 では、光電変換ユニット 12 で発生した起電力を利用して、電解質水溶液 A Q を分解し、電解質セル 14 内で水素ガスと酸素ガスが生成される。電解質セル 14 は、水素を発生させる水素用電解質セルと、酸素を発生させる酸素用電解質セルとを備え、これらは隔壁 62 で隔離されている。電解質セル 14 はガス生成領域を構成する。

ここで、電解質水溶液 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。

[0017] システム１０は、電解質セル１４に電解質水溶液ＡＱを供給するための供給部１６と、電解質セル１４から排出される電解質水溶液ＡＱを回収する回収部１８とを有する。

供給部１６および回収部１８は、ポンプ等の公知の水の供給装置が利用可能であり、タンク等の公知の水の回収装置が利用可能である。

供給部１６は供給管１７を介して電解質セル１４に接続されており、回収部１８は回収管１９を介して電解質セル１４に接続されている。回収部１８で回収された電解質水溶液ＡＱを供給部１６に循環させて、電解質水溶液ＡＱを再利用してもよい。

さらに、システム１０は、電解質セル１４で生成された水素ガスを回収する水素ガス回収部２０と、電解質セル１４で生成された酸素ガスを回収する酸素ガス回収部２２とを有する。

[0018] 水素ガス回収部２０は水素用管２１を介して電解質セル１４に接続され、酸素ガス回収部２２は酸素用管２３を介して電解質セル１４に接続されている。

水素ガス回収部２０は、水素ガスを回収することができれば、その構成は、特に限定されるものではなく、例えば、吸着法および隔膜法等を用いた装置を利用することができる。

酸素ガス回収部２２は、酸素ガスを回収することができれば、その構成は、特に限定されるものではなく、例えば、吸着法を用いた装置を利用することができる。

なお、システム１０は、幅方向Ｗに対して、所定の角度傾けてもよい。これにより、電解質水溶液ＡＱが回収管１９側に移動しやすくなり、水素ガスおよび酸素ガスの生成の効率を高くすることができる。水素ガスおよび酸素ガスも、供給管１７側に移動しやすくなり、水素ガスおよび酸素ガスを効率良く回収することができる。

[0019] 次に、システム１０を構成する光電変換ユニット１２および電解質セル１４について詳細に説明する。

図2に示すように、システム10は、平面状の絶縁性基板40の表面40a上、すなわち、同一平面上に光電変換ユニット12と電解質セル14が設けられた集積構造体である。絶縁性基板40の表面40a側が光電変換ユニットの受光面側になる。

光電変換ユニット12と電解質セル14とは裏面電極42を介して電氣的に直列に接続されている。

[0020] 光電変換ユニット12は、上述のように、例えば、2つの光電変換素子30が直列接続されたものであり、絶縁性基板40の表面40a上に配置されている。光電変換素子30は、絶縁性基板40側から順に、裏面電極42、光電変換層44、バッファ層46、透明電極48および保護膜50が積層されて構成されている。

光電変換素子30では、光電変換層44とバッファ層46の界面でpn接合が形成されている。なお、光電変換層44とバッファ層46でpn接合を有する無機半導体膜47を構成する。

[0021] 保護膜50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50は、透光性を有し、光電変換素子30を保護するため、保護膜50は、透明電極48の全面および光電変換素子30の側面49を覆うものである。

保護膜50は、例えば、 SiO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 等により構成される。また、保護膜50の厚さは、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。

なお、保護膜50の形成方法は、特に限定されるものではなく、RFスパッタ法、DC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50は、例えば、絶縁性エポキシ樹脂、絶縁性シリコーン樹脂、絶縁性フッ素樹脂等により構成できる。この場合、保護膜50の厚さは、特に限定されるものではなく、2～1000 μm が好ましい。

[0022] 光電変換ユニット 12 は、2つの光電変換素子 30 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、3以上であってもよい。複数の光電変換素子 30 を直列に接続する方が、高い電圧を得ることができ、かつシステム 10 全体で発生する電圧を調整することができるため、複数の光電変換素子 30 を直列接続することが好ましい。

光電変換ユニット 12 を挟んで水素ガス生成部 32 と酸素ガス生成部 34 とが方向 M に配置されており、光電変換ユニット 12、水素ガス生成部 32 および酸素ガス生成部 34 は電氣的に直列に接続されている。

[0023] 電解質セル 14 は、絶縁性基板 40 上に設けられた容器 60 で形成されている。容器 60 内に設けられた隔壁 62 により、水素用電解質セル 64 と酸素用電解質セル 66 とが形成されている。容器 60 は、電解質水溶液 A Q を漏えいすることなく収容でき、かつ水素ガスおよび酸素ガスと反応しないものであれば、その構成は、特に限定されるものではない。

水素用電解質セル 64 内に配置される水素ガス生成部 32 と、酸素用電解質セル 66 内に配置される酸素ガス生成部 34 とは、それぞれ別の光電変換ユニット 12 に接続されたものである。隣接する光電変換ユニット 12 の水素ガス生成部 32 と、酸素ガス生成部 34 とが同じ電解質セル 14 内に配置される。

[0024] 隔壁 62 は、水素用電解質セル 64 で生成された水素ガスと、酸素用電解質セル 66 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 62 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 62 は、水素用電解質セル 64 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）と酸素用電解質セル 66 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 60 内を、水素用電解質セル 64 と酸素用電解質セル 66 と分離するためのものであってもよい。

この場合、隔壁62は、例えば、イオン透過性、かつガス非透過性を持つもので構成される。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62の厚さは、特に限定されるものではなく、10～1000 μ mであることが好ましい。

[0025] 水素ガス生成部32は、光電変換素子30に接続された裏面電極42が延長した領域70と、この領域70の表面70aに形成された機能層72と、水素生成を促進するための触媒電極74とを有する。機能層72の表面72aに、水素ガスの生成に利用される触媒電極74が形成されている。

機能層72は、水素ガス生成部32を構成するものであり、透明導電性保護膜が用いられる。また、機能層72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、遮水性および導電性を兼ね備えるものである。

[0026] 機能層72は、水分子からイオン化した水素イオン（プロトン） 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（ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ）ものであり、その表面72aは、水素ガス生成面として機能する。したがって、機能層72は、水素ガスの発生領域を構成する。

機能層72は、例えば、ITO、Al、B、Ga、およびIn等がドーパされたZnO、またはIMO（Moが添加された In_2O_3 ）等の透明電極48と同様な透明導電膜を用いることができる。機能層72も、透明電極48と同様に、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72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72の形成方法は、透明電極48と同様に、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。

[0027] 触媒電極74は、金属または導電性酸化物または過電圧が0.5V未満の物質が用いられる。より具体的には、触媒電極74は、例えば、Pt、Pd、Ni、Fe、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、 NiO_x および RuO_2 が挙げられる。また、触媒電極74のサイズは、特に限定されるものではなく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましい。

なお、触媒電極74の形成方法は、特に限定されるものではなく、塗布焼成法、光電着法、スパッタ法、含浸法等により形成することができる。

[0028] 機能層72は、必ずしも設ける必要がなく、触媒電極74を領域70の表面70aに直接形成してもよい。この場合、裏面電極42を延長した領域70が水素発生電極として機能し、その表面70aが水素ガス生成面として機能する。

機能層72の表面72aに触媒電極74を設けることが好ましいが、十分な水素ガスの生成が可能である場合には、設けなくてもよい。

[0029] 酸素ガス生成部34は、光電変換素子30の裏面電極42の延長部分の領域76で構成され、この領域76が、酸素ガスの発生領域を構成し、酸素発生電極として機能する。

具体的には、光電変換素子30の裏面電極42の延長部分の領域76は、水分子からイオン化した水酸イオン OH^- 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（ $2\text{ OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 / 2 + 2\text{ e}^-$ ）ものであり、その表面76aが酸素ガス生成面として機能する。

裏面電極42の領域76の表面76aには、酸素ガスの生成に利用される酸素生成用の触媒電極78が形成されている。

酸素生成用の触媒電極78は、金属または導電性酸化物または過電圧が0.5 V未満の物質が用いられる。より具体的には、触媒電極78は、例えば、 IrO_2 、 Ni 、 Co 、 Pt 、 Fe 、 CoO_x 等により構成される。また、酸素生成用の触媒電極78のサイズは、特に限定されるものではなく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましい。

なお、酸素生成用の触媒電極78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。

水素発生電極と酸素発生電極とをまとめてガス発生電極という。

[0030] 以下、光電変換ユニット12および電解質セル14を構成する各部について説明する。

絶縁性基板40は、絶縁性を有し、かつ光電変換ユニット12と電解質セル14とを支持することができる強度を有していれば、特に限定されるものではない。絶縁性基板40としては、例えば、ソーダライムガラス（SLG）基板またはセラミックス基板を用いることができる。また、絶縁性基板40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。更には、絶縁性基板40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。絶縁性基板40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、絶縁性基板40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。

[0031] 絶縁性基板40の厚さは、光電変換ユニット12と電解質セル14を支持することができれば、特に制限的ではなく、どのような厚さでもよいが、例えば、20～20000 μm 程度あればよく、100～10000 μm が好ましく、1000～5000 μm がより好ましい。

なお、光電変換素子30の光電変換層44に、CIGS系化合物半導体を含むものを用いる場合には、絶縁性基板40側に、アルカリイオン（例えば、ナトリウム（Na）イオン： Na^+ ）を供給するものがあると、光電変換素子30の光電変換効率が向上するので、絶縁性基板40の上面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のが好ましい。なお、例えば、SLG基板の場合には、アルカリ供給層は不要である。

裏面電極42は、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。この裏面電極42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、裏面電極42は、Moで構成することが好ましい。裏面電極42の膜厚は、一般的に、その厚さが800nm程度であるが、裏面電極42は厚さが400nm～1μmであることが好ましい。

[0032] 上述のように、光電変換素子30においては、光電変換層44は、バッファ層46との界面で、光電変換層44側をp型、バッファ層46側をn型とするpn接合を形成し、保護膜50、透明電極48およびバッファ層46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り、光電変換機能を有する。光電変換層44では、pn接合で生じた正孔を光電変換層44から裏面電極42側に移動させ、pn接合で生じた電子をバッファ層46から透明電極48側に移動させる。光電変換層44の膜厚は、好ましくは、1.0～3.0μmであり、1.5～2.0μmが特に好ましい。

[0033] 光電変換層44は、例えば、カルコパイライト結晶構造を有するCIGS系化合物半導体またはCZTS系化合物半導体で構成されるのが好ましい。すなわち、光電変換層44はCIGS系化合物半導体層で構成することが好ましい。CIGS系化合物半導体層は、Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)のみならず、CuInSe₂(CIS)、CuGaSe₂(CGS)等のCIGS系に利用される公知のもので構成されていてもよい。

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、Ib族元素、IIIb族元素、およびVIb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、VIb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)。

[0034] 本発明においては、上述したように、光電変換層44は、例えば、カルコパイライト結晶構造を有するCIGS系化合物半導体またはCZTS系化合物半導体で構成されるのが好ましいが、これに限定されず、無機半導体からなるpn接合を形成でき、水の光分解反応を生じさせ、水素ガスおよび酸素ガスを発生できれば、如何なる光電変換素子でもよい。例えば、太陽電池を構成する太陽電池セルに用いられる光電変換素子が好ましく用いられる。このような光電変換素子としては、CIGS系薄膜型光電変換素子、CIS系薄膜型光電変換素子、およびCZTS系薄膜型光電変換素子に加え、薄膜シリコン系薄膜型光電変換素子、CdTe系薄膜型光電変換素子、色素増感系薄膜型光電変換素子、または有機系薄膜型光電変換素子を挙げることができる。

なお、光電変換層44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、水分解のために直列接続する接続数が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。

[0035] バッファ層46は、上述のように光電変換層44とともにpn接合を有する無機半導体膜47を構成する。バッファ層46は、透明電極48の形成時の光電変換層44を保護し、透明電極48に入射した光を光電変換層44まで透過させるために形成されたものである。

バッファ層46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ことが好ましい。バッファ層46の膜厚は、10nm～2μmが好ましく、15～200nmがより好ましい。バッファ層46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。

なお、バッファ層46と透明電極48との間には、例えば、窓層を設けてもよい。この窓層は、例えば、厚さ10nm程度のZnO層で構成される。

[0036] 透明電極48は、透光性を有し、光を光電変換層44に取り込むとともに、裏面電極42と対になって、光電変換層44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ともに、2つの光電変換素子30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48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48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、透明電極の厚さは、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。

[0037] なお、隣接する光電変換素子30を直列接続するための透明導電膜としては、透明電極48に限定されるわけではないが、製造上の容易さから透明電極48と同じ透明導電膜で同時に形成することがよい。

すなわち、光電変換層44上に、バッファ層46を積層した後、裏面電極42の表面に達する開口溝P2をレーザースクライブまたはメカニカルスクライブにより形成し、バッファ層46上に、かつ開口溝P2を埋めるように透明電極48を構成する透明導電膜を形成し、その後、各開口溝P2内の透明導電膜をスクライブにより除去して裏面電極42の表面に達する、少し幅

の狭い開口溝P 2を再度形成し、隣接する光電変換素子3 0の裏面電極4 2と透明電極4 8とを直接接続する導電膜として残すことにより、隣接する光電変換素子3 0を直列接続するための導電膜を形成することができる。

[0038] 光電変換ユニット1 2では、光電変換素子3 0に保護膜5 0側から光Lが入射されると、この光Lが、保護膜5 0、各透明電極4 8および各バッファ層4 6を通過し、各光電変換層4 4で起電力が発生し、例えば、透明電極4 8から裏面電極4 2に向かう電流（正孔の移動）が発生する。このため、光電変換ユニット1 2では、水素ガス生成部3 2が負極（電気分解のカソード）となり、酸素ガス生成部3 4が正極（電気分解のアノード）になる。なお、光電変換ユニット1 2における生成ガスの種類（極性）は、光電変換素子3 0の構成および光電変換ユニット1 2構成等に応じて適宜変わるものである。

[0039] 次に、光電変換ユニット1 2の製造方法について説明する。

なお、光電変換ユニット1 2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、絶縁性基板4 0となるソーダライムガラス基板を用意する。

次に、絶縁性基板4 0の表面に裏面電極4 2となる、例えば、Mo膜等を成膜装置を用いて、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、絶縁性基板4 0の幅方向W（図1参照）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裏面電極4 2が形成される。

[0040] 次に、裏面電極4 2を覆い、かつ分離溝P 1を埋めるように、光電変換層4 4として、例えば、CIGS膜（p型半導体層）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、光電変換層4 4上にバッファ層4 6となる、例えば、CdS層（n型半導体層）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、絶縁性基板4 0の幅方向W（図1参照）に伸び、かつバッファ層4 6から光電変換層4 4を経て裏面電極4 2の表面に達する2つの開口溝P 2を、例えば、スクライブ法により形成する。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。

[0041] 次に、絶縁性基板4 0の幅方向W（図1参照）に伸び、かつバッファ層4 6上に、開口溝P 2を埋めるように、透明電極4 8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、裏面電極4 2の表面に達する2つの少し幅の狭い開口溝P 2を、例えば、スクライブ法により再び形成する。この場合も、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。

[0042] 次に、光電変換ユニット1 2を構成する光電変換素子3 0の外面と、2つの開口溝P 2の底面の裏面電極4 2の表面と、光電変換素子3 0の側面4 9に保護膜5 0となる、例えば、SiO₂膜をRFスパッタ法で形成する。これにより、2つの光電変換素子3 0を形成することができる。

次に、予め設定しておいた電解質セル1 4となる位置にある、上述の工程により形成された堆積物を、例えば、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、水素ガス生成部3 2を構成する裏面電極4 2の領域7 0、酸素ガス生成部3 4を構成する裏面電極4 2の領域7 6を露出させる。領域7 0と領域7 6とは、それぞれ異なる光電変換ユニット1 2の光電変換素子3 0の裏面電極4 2が延長されたものである。

[0043] その後、水素ガス生成部3 2となる領域7 0の表面7 0aに、機能層7 2として、例えば、Al、B、Ga、Sb等が添加されたZnO:Al層を、パターンニングマスクを用いたスパッタ法、または塗布法により形成する。

そして、機能層7 2上に、例えば、光電着法にて水素生成用の触媒電極7 4となる、例えば、Pt触媒電極を担持させる。

一方、酸素ガス生成部 34 となる領域 76 の表面 76a に、例えば、浸漬法にて酸素生成用の触媒電極 78 となる、例えば、 CoO_x 触媒電極を担持させる。

[0044] 次に、領域 70 と領域 76 との間の分離溝 P1 に隔壁 62 を設置する。そして、電解質セル 14 を構成する容器 60 を用意しておき、この容器 60 を水素ガス生成部 32 および酸素ガス生成部 34 を囲んで配置する。これにより、隔壁 62 で隔離された水素用電解質セル 64 および酸素用電解質セル 66 を有する電解質セル 14 が形成される。

次に、電解質セル 14 に供給管 17、回収管 19、水素用管 21 および酸素用管 23 を接続し、これらを、それぞれ供給部 16、回収部 18、水素ガス回収部 20、および酸素ガス回収部 22 とすることにより、システム 10 を製造することができる。

[0045] システム 10 では、光電変換ユニット 12 に光 L を照射し、供給部 16 から電解質水溶液 A Q を各電解質セル 14 に供給する。これにより、各電解質セル 14 の水素用電解質セル 64 で電解質水溶液 A Q が分解されて水素ガスが生成され、酸素用電解質セル 66 で電解質水溶液 A Q が分解されて酸素ガスが生成される。水素ガスは水素用管 21 を介して水素ガス回収部 20 に回収される。酸素ガスは酸素用管 23 を介して酸素ガス回収部 22 に回収される。

また、システム 10 では、光電変換ユニット 12 とガス発生電極を分けることで、電解質水溶液 A Q に光電変換部分を浸漬させる必要がなくなり、浸漬による性能低下を回避することができる。

さらには、電解質セル 14 内で、電解質水溶液 A Q の電気分解を行い、水素ガスと酸素ガスを得るため、電解質セル 14 の領域を小さくすることができる。

[0046] システム 10 は、電気回路的に示せば、図 3 に示すような等価回路 80 として表わすことができる。等価回路 80 において、電源部 82 が図 1 に示す光電変換ユニット 12 に相当し、電解質セル部 84 が図 1 に示す電解質セル

14に相当する。また、両端の電解質セル部84に接続された起電力部86は、図1に示す両端の光電変換ユニット12の光電変換素子30が配線13で接続されたものに相当する。電源部82および起電力部86の1つの電池は、1つの光電変換素子30に相当する。

なお、等価回路80の領域Aが、図2に示す水の電気分解システムの要部に対応する。

[0047] 図3に示す等価回路80では、10個の光電変換素子30が直列に接続されている。1つの光電変換素子30の起電力が0.8Vであれば、システム10全体で8Vである。4つある電解質セル部84に、それぞれにかかる電圧は、 $8V / 4$ 個で、 $2V / 個$ になる。ここで、水を電気分解するに要する電圧は、上述のように1.8Vであるから、1つの電解質セル14につき、0.2Vが余剰であり、その分エネルギーロスになる。

これに比して、上述の図7に示す従来の例では、エネルギーロスは0.6Vであった。本実施形態のシステム10では、従来に比してエネルギーロスを小さくすることができる。このように、効率よく水素ガスおよび酸素ガスを得ることができる。結果として、水素ガスを安価に製造することができる。

また、複数の光電変換ユニット12は、光を照射された際、各光電変換ユニット12で生じる発生電流量、発生電圧が等しいことが好ましい。しかし、システム10全体の電圧の電解質セル14の数で割った値の電圧が電解質セル14にかかるため、複数の複数の光電変換ユニット12のうち、電圧が所定の電圧以下のものがあったとしても、他の光電変換ユニット12で電圧低下分を補うことができる。

[0048] さらに、理想的な構成として、本発明の第2の実施形態について説明する。

図4は、本発明の第2の実施形態の水の電気分解システムを示す模式的平面図である。図5は、図4に示す本発明の第2の実施形態の水の電気分解システムの要部の模式的断面図である。図6(a)は、本発明の実施形態の水

の電気分解システムの等価回路図であり、（b）は、本発明の実施形態の水の電気分解システムの他の例の等価回路図である。

本実施形態においては、図1および図2に示す第1の実施形態の水の電気分解システム10と同一構成物、ならびに図3に示す等価回路80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。

[0049] 図5に示すように、本実施形態の水の電気分解システム10a（以下、単にシステム10aという。）は、第1の実施形態にシステム10に比して、平面状の絶縁性基板40の表面40a上に光電変換ユニット12と電解質セル14が設けられた集積構造体ではなく、絶縁性基板40の表面40a上に光電変換ユニット12しか配置されていない点が異なる。また、絶縁性基板40の表面40a上ではなく、光電変換ユニット12が光を受光する側とは反対側の絶縁性基板40の裏面40b上に電解質セル14aが設けられた点が異なる。また、方向Mの各端に位置する光電変換ユニット12の光電変換素子30同士ではなく、裏面電極42a、42bと電解質セル14aとが配線13により接続されている点が異なる。さらには、図4に示すように、供給管17、回収管19、水素用管21、および酸素用管23の接続位置が異なる。これら以外の点は、システム10aは、図1、2に示すシステム10と同様の構成であるため、その詳細な説明は省略する。

[0050] システム10aにおいて、図5に示すように、絶縁性基板40の裏面40bに対向して、この絶縁性基板40の裏面40bと平行に、平板状の絶縁性基材90が配置されている。絶縁性基板40の裏面40bと絶縁性基材90の表面90aとを間に複数の壁材92、図5の例では3つの壁材92が設けられている。これにより、2つの電解質セル14aが構成される。電解質セル14aはガス生成領域を構成する。

各電解質セル14a内には、絶縁性基板40と絶縁性基材90と間にガス分離膜63が、絶縁性基板40の裏面40bと絶縁性基材90の表面90aとに平行に設けられている。これにより、水素用電解質セル64と酸素用電解質セル66とが、電解質セル14a内で光電変換ユニット12の各層の積

層方向で分離される。

水素用電解質セル 64 は、水素用管 21 を介して水素ガス回収部 20 が接続されている。酸素用電解質セル 66 は、酸素用管 23 を介して酸素ガス回収部 22 が接続されている。水素用電解質セル 64 と酸素用電解質セル 66 には、供給管 17 を介して供給部 16 が接続されており、電解質水溶液 A Q が供給される。

[0051] ここで、光電変換ユニット 12 では、裏面電極 42 a が負極（電気分解のカソード）であり、裏面電極 42 b が正極（電気分解のアノード）である。このため、裏面電極 42 a 側の電解質セル 14 a は、絶縁性基板 40 側が水素用電解質セル 64 である。この水素用電解質セル 64 内には絶縁性基板 40 の裏面 40 b に水素発生電極 94 が設けられている。

水素発生電極 94 は裏面電極 42 a と配線 13 で電氣的に接続されている。水素発生電極 94 の表面 94 a に水素生成用の触媒電極 74 が形成されている。これにより、水素ガス生成部 32 が構成される。一方、裏面電極 42 a 側の電解質セル 14 a は、絶縁性基材 90 側が酸素用電解質セル 66 である。

[0052] 裏面電極 42 b 側の電解質セル 14 a は、絶縁性基板 40 側が酸素用電解質セル 66 である。この酸素用電解質セル 66 内には絶縁性基板 40 の裏面 40 b に酸素発生電極 95 が設けられている。酸素発生電極 95 は裏面電極 42 b と配線 13 で電氣的に接続されている。酸素発生電極 95 の表面 95 a に酸素生成用の触媒電極 78 が形成されている。これにより、酸素ガス生成部 34 が構成される。一方、裏面電極 42 b 側の電解質セル 14 a は、絶縁性基材 90 側が水素用電解質セル 64 である。

[0053] 絶縁性基材 90 側の水素用電解質セル 64 および酸素用電解質セル 66 には、共通導電部材 96 が設けられている。この共通導電部材 96 は、絶縁性基材 90 の表面 90 a に配置されており、例えば、共通導電部材 96 は接地されている。共通導電部材 96 には、水素用電解質セル 64 に対応する表面 96 b に水素生成用の触媒電極 74 が形成されている。酸素用電解質セル 6

6に対応する共通導電部材96の表面96aに酸素生成用の触媒電極78が形成されている。共通導電部材96は、水素ガス発生電極と酸素ガス発生電極を兼ねる。このようにして、水素用電解質セル64および酸素用電解質セル66に、それぞれ水素ガス生成部32および酸素ガス生成部34が構成される。

[0054] このように、電解質セル14aは、ガス発生電極として水素ガスを生成するための水素発生電極94と酸素ガスを生成するための酸素発生電極95とを備えている。

水素発生電極94と酸素発生電極95とは、いずれも平板状の導電体で構成されている。水素発生電極94と酸素発生電極95とは、ガス分離膜63を挟んで対向し、かつ絶縁性基板40の裏面40bと平行に設けられている。

電解質セル14aでは、水素用電解質セル64の水素発生電極94と共通導電部材96との間の電位差により、水素ガスが生成される。また、酸素用電解質セル66の酸素発生電極95と共通導電部材96との間の電位差により、酸素ガスが生成される。

[0055] 各電解質セル14aに設けられるガス分離膜63は、水素用電解質セル64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）と酸素用電解質セル66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、各電解質セル14a内を水素用電解質セル64と酸素用電解質セル66と分離するためのものである。ガス分離膜63は、隔壁62と同様に、例えば、イオン透過性、かつガス非透過性を持つもので構成される。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。ガス分離膜63の厚さは、特に限定されるものではなく、10～1000μmであることが好ましい。

[0056] 各電解質セル14aを構成する絶縁性基材90は、絶縁性基板40と同様のものでも構成することができるため、その詳細な説明は省略する。

壁材 9 2 は、電解質水溶液 A Q を漏えいすることなく収容でき、かつ水素ガスおよび酸素ガスと反応しないものであれば、その構成は、特に限定されるものではない。

水素発生電極 9 4、酸素発生電極 9 5 および共通導電部材 9 6 は、裏面電極 4 2 と同様のもの構成することができるため、その詳細な説明は省略する。

[0057] システム 1 0 a は、電気回路的に示せば、図 6 (a) に示すような等価回路 8 1 として表わすことができる。等価回路 8 1 において、電解質セル部 8 4 が図 5 に示す電解質セル 1 4 a に相当する。電解質セル部 8 4 に接続された起電力部 8 6 は、図 4 に示す光電変換ユニット 1 2 に相当する。起電力部 8 6 の 1 つの電池は、1 つの光電変換素子 3 0 に相当する。配線部 8 8 は、図 5 に示す共通導電部材 9 6 に相当する。システム 1 0 a では、各電解質セル 1 4 a は直列に接続されている。

[0058] 図 6 (a) に示す等価回路 8 1 では、5 個の光電変換素子 3 0 が直列に接続されている。1 つの光電変換素子 3 0 の起電力が 0.8 V であれば、システム 1 0 a 全体で 4 V である。2 つある電解質セル部 8 4 に、それぞれにかかる電圧は、 $4 \text{ V} / 2$ 個で、 $2 \text{ V} / \text{個}$ になる。ここで、水を電気分解するに要する電圧は、上述のように 1.8 V であるから 1 つの電解質セル 1 4 a につき、0.2 V が余剰であり、その分エネルギーロスが生じる。

システム 1 0 a においては、図 6 (b) に示すように、1 0 個の光電変換素子 3 0 を直列に接続すれば、電解質セル 1 4 a を 4 つ設けた場合でも電解質セル 1 4 にかかる電圧を $2 \text{ V} / \text{個}$ にすることができる。

[0059] システム 1 0 a において、光電変換ユニット 1 2 に光 L を照射し、供給部 1 6 から電解質水溶液 A Q を各電解質セル 1 4 に供給する。これにより、各電解質セル 1 4 の水素用電解質セル 6 4 で電解質水溶液 A Q が分解されて水素ガスが生成され、酸素用電解質セル 6 6 で電解質水溶液 A Q が分解されて酸素ガスが生成される。水素ガスは水素用管 2 1 を介して水素ガス回収部 2 0 に回収される。酸素ガスは酸素用管 2 3 を介して酸素ガス回収部 2 2 に回

収される。

[0060] システム 10a でも、光電変換ユニット 12 とガス発生電極を分けることで、電解質水溶液 A Q に光電変換部分を浸漬させる必要がなくなり、浸漬による性能低下を回避することができる。

さらには、受光面とは反対側である絶縁性基板 40 の裏面 40b 側に電解質セル 14a を設けることにより、水素用電解質セル 64 および酸素用電解質セル 66 の面積を大きくすることができ、水素発生電極 94 および酸素発生電極 95 の面積を大きくすることができる。これにより、ガス生成量を多くすることができる。

なお、本実施形態のシステム 10a においても、上記以外にシステム 10 と同様の効果を得ることができる。

[0061] 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、本発明の水の電気分解システム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。

符号の説明

- [0062] 10、10a 水の電気分解システム（電気分解システム）
- 12 光電変換ユニット
 - 14 電解質セル
 - 16 供給部
 - 18 回収部
 - 30 光電変換素子
 - 32 水素ガス生成部
 - 34 酸素ガス生成部
 - 40 絶縁性基板
 - 42 裏面電極
 - 44 光電変換層
 - 46 バッファ層

- 4 8 透明電極
- 5 0 保護膜
- 6 2 隔壁
- 6 3 ガス分離膜
- 6 4 水素用電解質セル
- 6 6 酸素用電解質セル
- 7 0、7 6 領域
- 7 2 機能層
- 8 0 等価回路
- 8 2 電源部
- 8 4 電解質セル部
- 8 6 起電力部
- 9 0 絶縁性基材
- 9 2 壁材
- 9 4 水素発生電極
- 9 5 酸素発生電極
- 9 6 共通導電部材
- 1 0 0 従来の水の電気分解装置

請求の範囲

- [請求項1] 光により電解質水溶液を、水素と酸素に分解する水の電気分解システムであって、
- 少なくとも1つの光電変換素子を有し、光を受光して電力を発生する、複数の光電変換ユニットと、
- 前記光電変換ユニットで得られた電力により、前記電解質水溶液を電気分解して水素ガスと酸素ガスが生成されるガス発生電極を備える、複数の電解質セルとを有し、
- 前記光電変換ユニットと前記電解質セルとは電氣的に直列に接続されており、
- 配置状態で各端に位置する光電変換ユニットまたは電解質セルが電氣的に接続されていることを特徴とする水の電気分解システム。
- [請求項2] 前記光電変換ユニットは絶縁性基板の表面上に配置されており、
- 前記電解質セルは前記光電変換ユニットが前記光を受光する側とは反対側の前記絶縁性基板の裏面上に配置され、
- 前記ガス発生電極として前記水素ガスを生成するための水素発生電極と前記酸素ガスを生成するための酸素発生電極とを備え、前記水素発生電極と前記酸素発生電極とは対向している請求項1に記載の水の電気分解システム。
- [請求項3] 前記光電変換ユニットは、複数の光電変換素子が直列に接続されたものである請求項1または2に記載の水の電気分解システム。
- [請求項4] 前記光電変換素子は、pn接合を有する無機半導体膜を備える請求項1～3のいずれか1項に記載の水の電気分解システム。
- [請求項5] 前記無機半導体膜は、吸収波長端が800nm以上である請求項4に記載の水の電気分解システム。
- [請求項6] 前記無機半導体膜は、CIGS化合物半導体を含む請求項4または5に記載の水の電気分解システム。
- [請求項7] 前記無機半導体膜は、CZTS化合物半導体を含む請求項4または

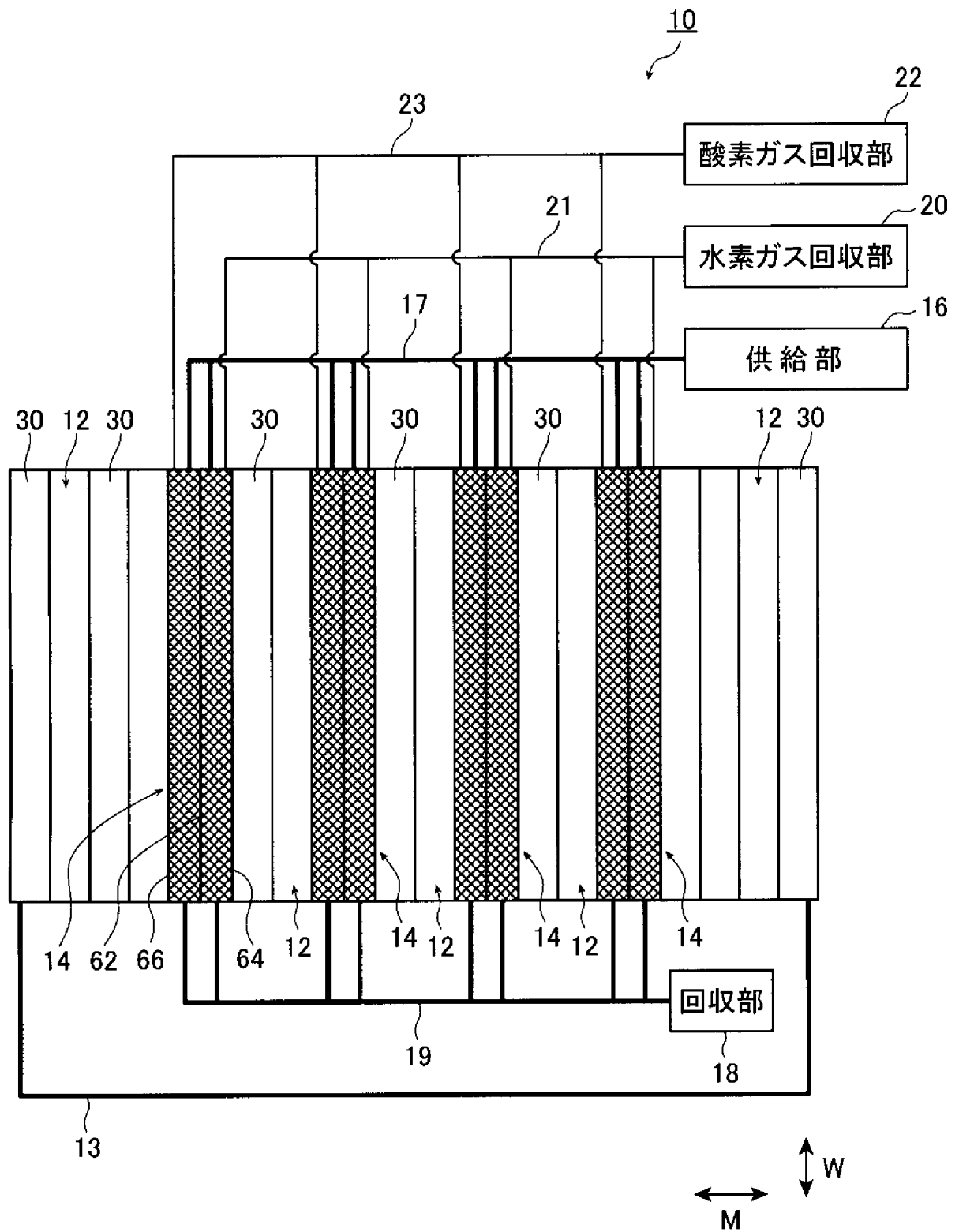
5に記載の水の電気分解システム。

[請求項8] 前記ガス発生電極に、前記水素ガスの生成に利用される触媒電極が設けられ、前記水素ガスの生成に利用される触媒電極は、Pt、Ptを含むもの、またはRhで構成される請求項1～7のいずれか1項に記載の水の電気分解システム。

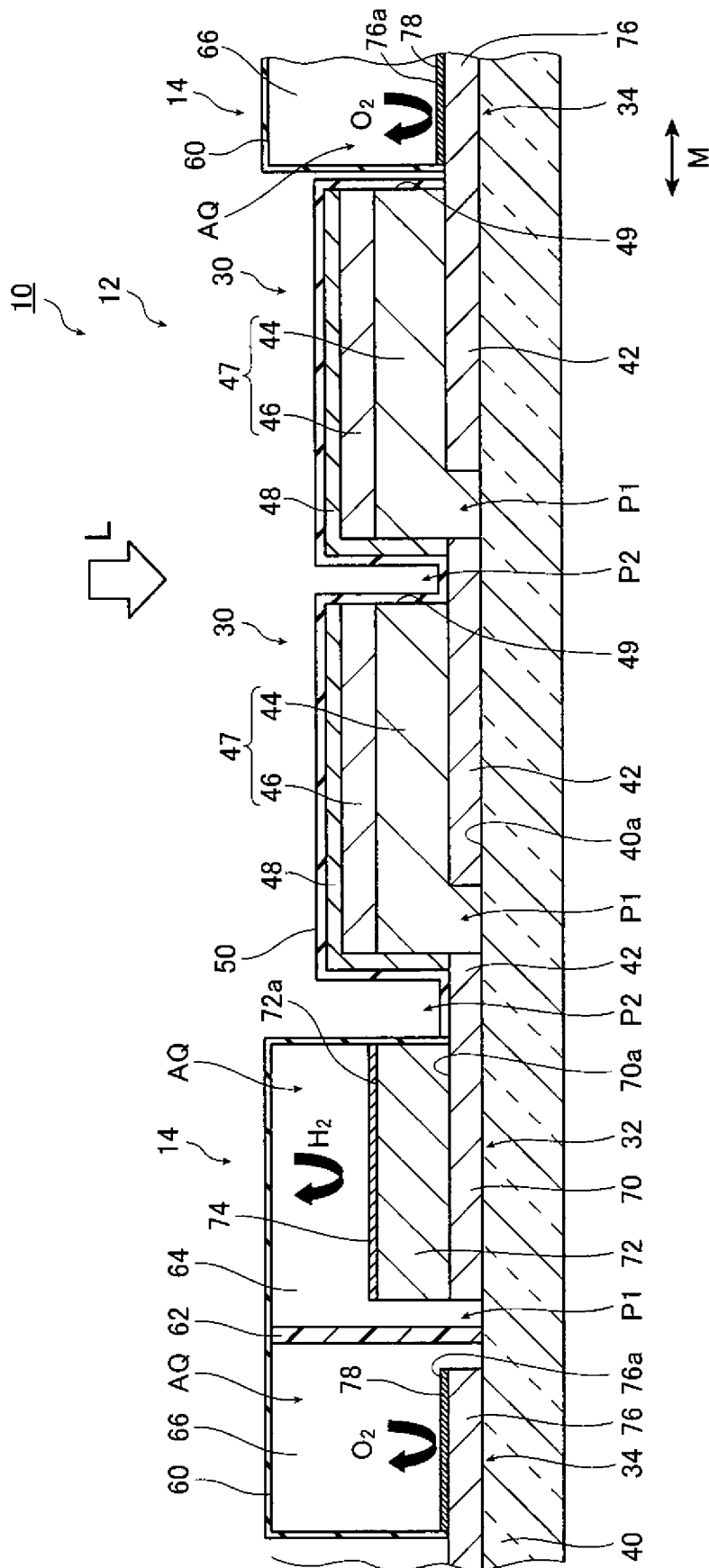
[請求項9] 前記ガス発生電極に、前記酸素ガスの生成に利用される触媒電極が設けられ、前記酸素ガスの生成に利用される触媒電極は、 CoO_x または IrO_2 で構成される請求項1～8のいずれか1項に記載の水の電気分解システム。

[請求項10] 前記複数の光電変換ユニットは、光を照射された際、前記各光電変換ユニットで生じる発生電流量が等しい請求項1～9のいずれか1項に記載の水の電気分解システム。

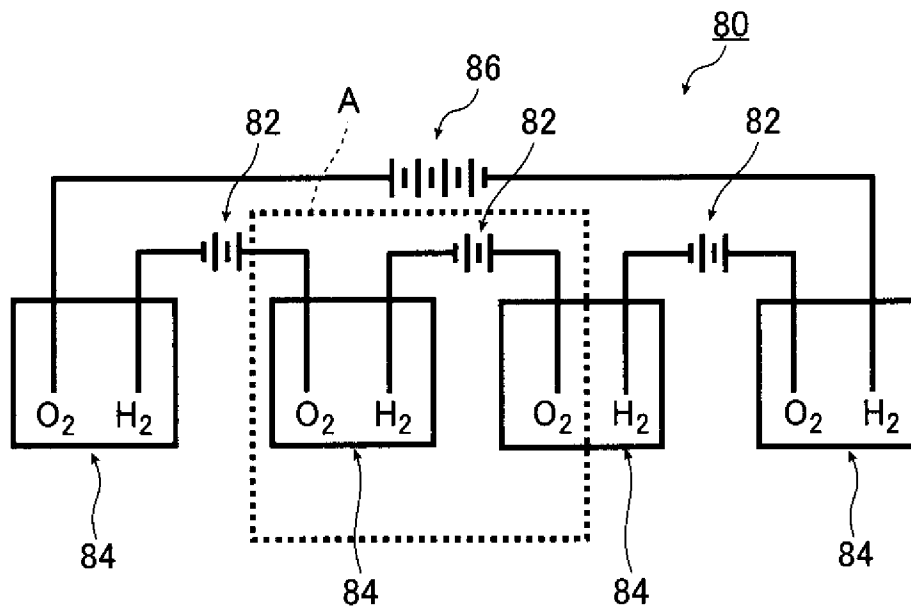
[図1]



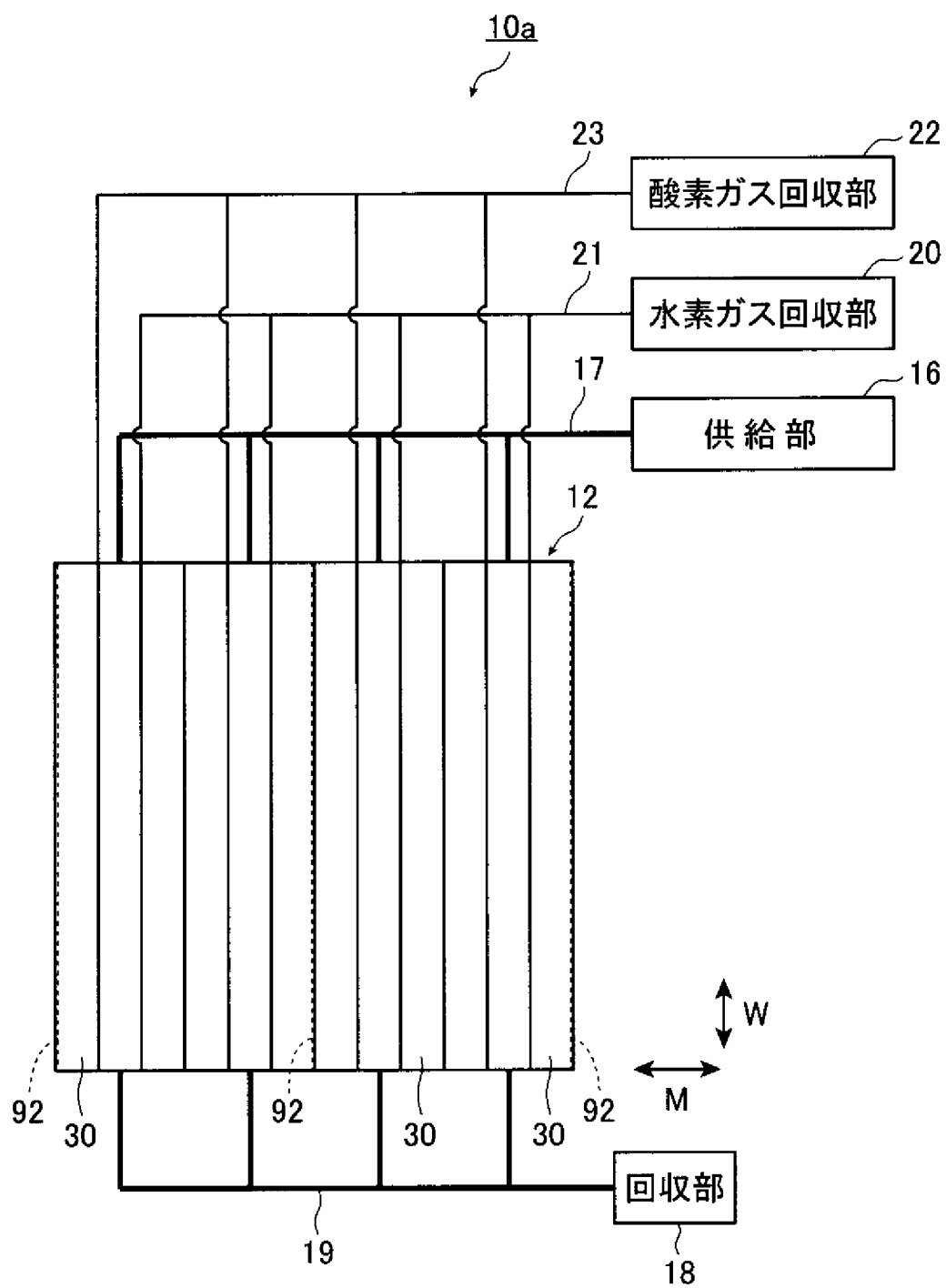
[図2]



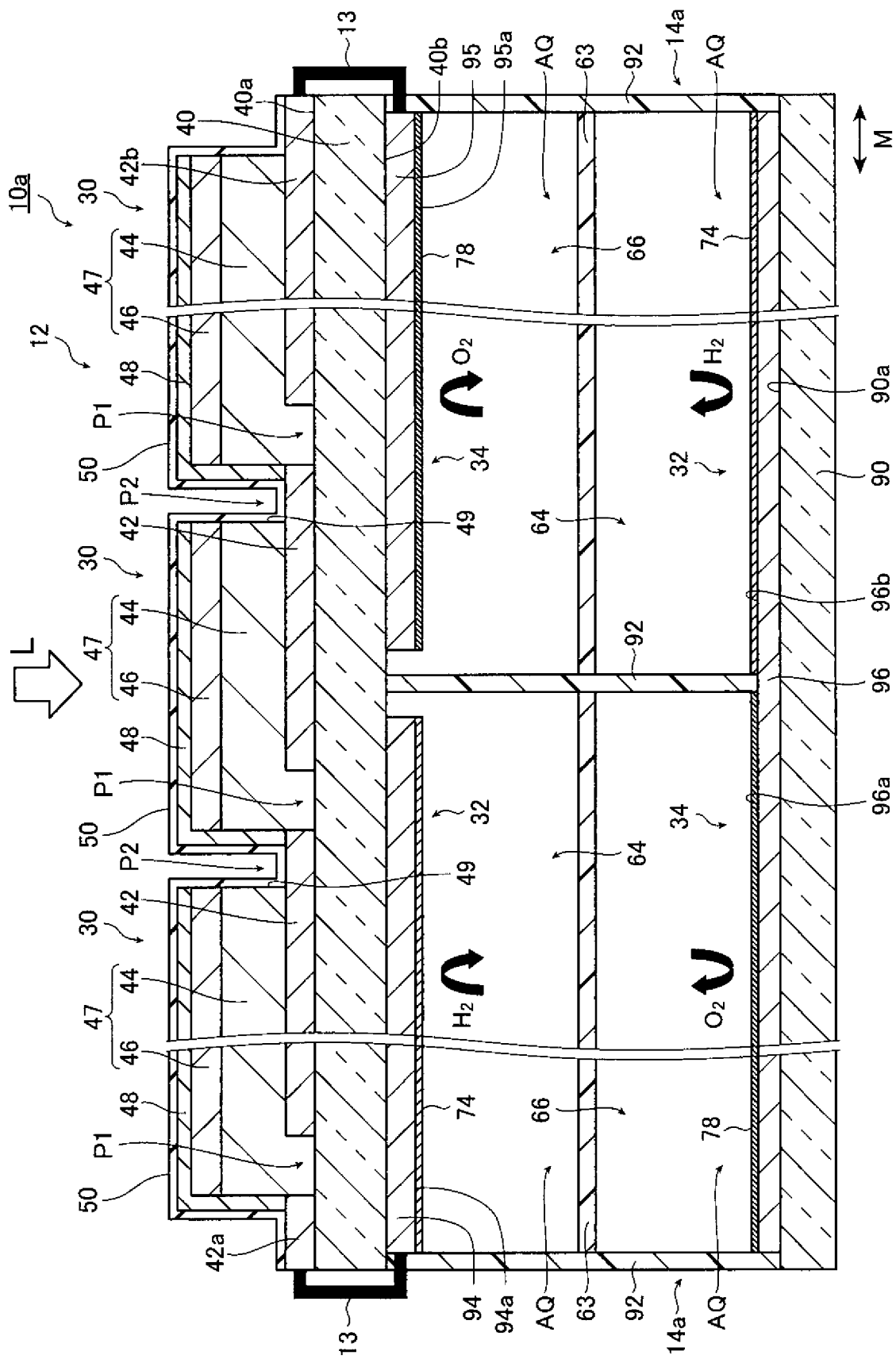
[図3]



[図4]

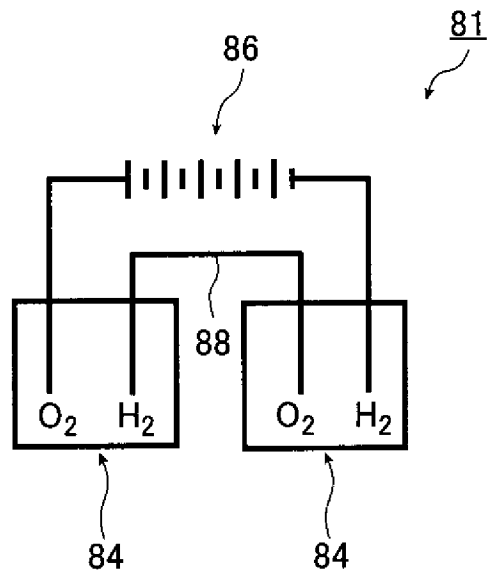


[図5]

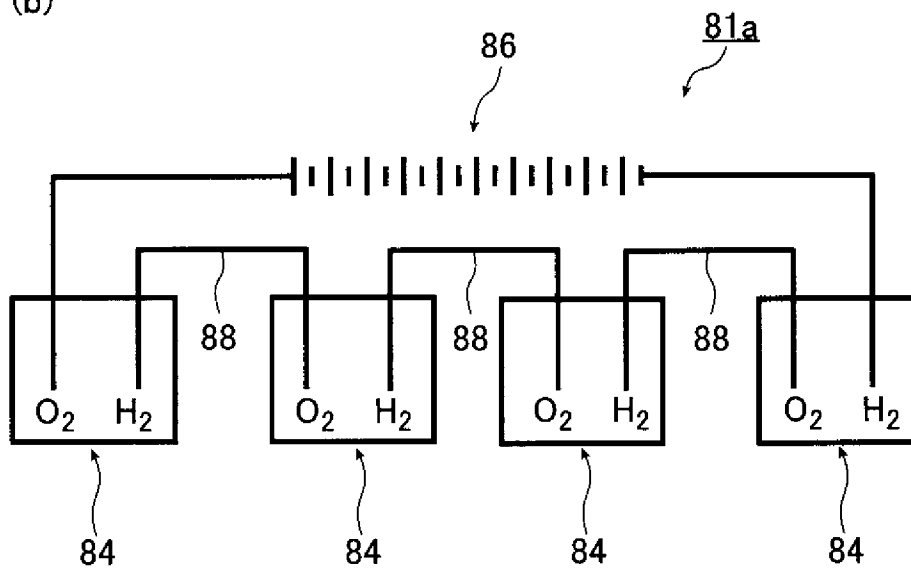


[図6]

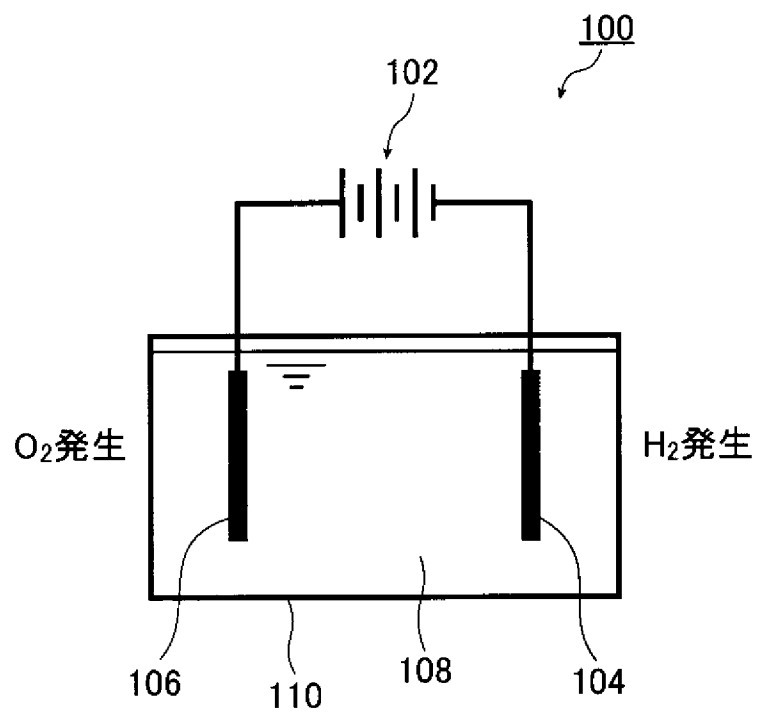
(a)



(b)



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B9/00(2006.01)i, H01L31/072(2012.01)i, H01L31/0749(2012.01)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)

C25B9/00, H01L31/072, H01L31/0749

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	WO 2013/073271 A1 (Sharp Corp.), 23 May 2013 (23.05.2013), fig. 9, 12 & JP 2013-105630 A & JP 2013-105631 A & JP 2013-105632 A	1-10
A	JP 2012-36414 A (Sony Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), example 1 (Family: none)	1-10
A	JP 2012-36413 A (Sony Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), example 1 (Family: none)	1-10

☐ 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
03 March 2015 (03.03.15)

Date of mailing of the international search report
17 March 2015 (17.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25B9/00(2006.01)i, H01L31/072(2012.01)i, H01L31/0749(2012.01)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. C25B9/00, H01L31/072, H01L31/0749

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 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	WO 2013/073271 A1（シャープ株式会社）2013.05.23, 図9, 図12 & JP 2013-105630 A & JP 2013-105631 A & JP 2013-105632 A	1-10
A	JP 2012-36414 A（ソニー株式会社）2012.02.23, 実施例1（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2012-36413 A（ソニー株式会社）2012.02.23, 実施例1（ファミリーなし）	1-10

☐ 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

0 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 5

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）

瀧口 博史

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

3 0 3 2