

(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
2011年12月1日(01.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/148683 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) C01B 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053946
- (22) 国際出願日: 2011年2月23日(23.02.2011)
- (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 2010-121956 2010年5月27日(27.05.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人山梨大学 (UNIVERSITY OF YAMANASHI) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 Yamanashi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 入江 寛 (IRIE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 佐藤 哲也 (SATO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP). 橋田 太樹 (KITTA, Taiki) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番37号 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 松浦 憲三 (MATSUURA, Kenzo); 〒1630223 東京都新宿区西新宿二丁目6番1号 新宿住友ビル23階 私書箱第176号 新都心国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

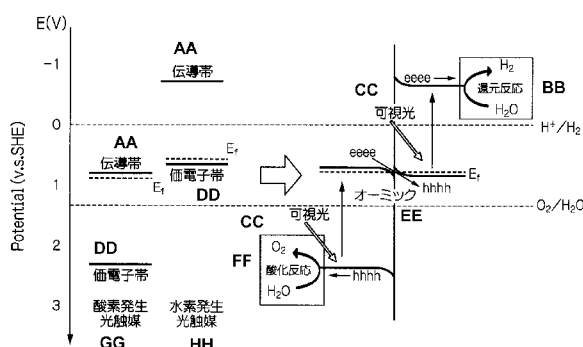
規則 4.17 に規定する申立て:

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYST COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING A PHOTOCATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法

[図3]



- AA CONDUCTION BAND
- BB REDUCTION REACTION
- CC VISIBLE LIGHT
- DD VALENCE BAND
- EE OHMIC
- FF OXIDATION REACTION
- GG OXYGEN-EVOLVING PHOTOCATALYST
- HH HYDROGEN-EVOLVING PHOTOCATALYST

(57) Abstract: Provided are a photocatalyst composition that can split water into oxygen and hydrogen by absorbing visible light without using redox reagents or sacrificial agents and a method for producing the photocatalyst composition. The photocatalyst composition is configured by bringing a hydrogen-evolving photocatalyst which splits water to evolve hydrogen when irradiated with light in contact with an oxygen-evolving photocatalyst which splits water to evolve oxygen when irradiated with light. The hydrogen-evolving photocatalyst comprises a substance wherein the lower edge of the conduction band is a more negative potential than 0 V, and the substance has a band gap energy of less than 3.0 eV. The oxygen-evolving photocatalyst comprises a substance wherein the potential of the upper edge of the valence band with respect to the standard hydrogen electrode is more positive than 1.23 V, and the substance has a band gap energy less than 3.0 eV. When potentials with respect to the standard hydrogen electrode potential are compared, the Fermi level of said hydrogen-evolving photocatalyst is more negative than or equal to the Fermi level of said oxygen-evolving photocatalyst.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/148683 A1



- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

酸化還元剤も、犠牲剤も使用することなく可視光線を吸収して水を酸素と水素に分解である光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法を提供する。伝導帯の下端が 0 V よりも負の電位をもつ物質であり、かつ、3.0 eV 以下のバンドギャップエネルギーを持つ物質で構成された、光が照射されることにより水を分解して水素を発生させる水素発生光触媒と、対標準水素電極電位において価電子帯の上端が 1.23 V よりも正の電位をもつ物質であり、かつ、3.0 eV 以下のバンドギャップエネルギーを持つ物質で構成された、光が照射されることにより水を分解して酸素を発生させる酸素発生光触媒と、を接合して構成され、対標準水素電極電位と比較すると、前記酸素発生光触媒のフェルミ準位よりも前記水素発生光触媒のフェルミ準位のほうが負側もしくは同等である光触媒組成物。

明 細 書

発明の名称：光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光エネルギーにより水を分解して酸素と水素を発生させる光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法に関し、特に可視光線または可視光線よりも波長の長い光のエネルギーにより水を分解して酸素と水素とを発生させる光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 人口増加による世界のエネルギー消費量は年々増加しており、人類の生活はエネルギー資源なしでは成り立たない。現在主力のエネルギー源として石油、天然ガス、石炭などの化石燃料が使用されており、これらを利用した内燃機関は工業的利用や広く一般へ普及されている。しかしながら、その依存度の高さ故に、人類は大気汚染や地球温暖化などの環境問題、化石燃料の枯渇によるエネルギー問題など様々な問題に直面している。

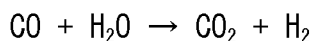
[0003] 有限の資源であり近い将来枯渇することが懸念されている石油に関しては、我が国では国内消費量全体の99.7%を輸入に頼っており、さらにそのうち90%以上を中東地域からの輸入に依存している。中東地域が政治的に不安定であることも考慮するとエネルギーの安定供給や持続的な経済発展という観点から石油依存への認識を改める必要がある。

[0004] 一方、太陽光エネルギーは無限に降り注ぐエネルギーであるため、化石燃料の代替エネルギーとして注目されている。太陽光エネルギーの大気上層部での強度は太陽定数と呼ばれ、年間を通してほぼ一定の 1.40 kW/m^2 である。地球全体に毎時入射する太陽光エネルギーはこれと地球の断面積との積である $1.73 \times 10^{17} \text{ W}$ 、年間では $5.5 \times 10^{24} \text{ J}$ となる。大気層において吸収反射により約半分のエネルギーが失われることを加味しても、1時間あたりに地表に到達する太陽エネルギーは人類が1年間に消費するエネルギー総量を十分に上回る。

[0005] また、クリーンなエネルギー源として水素が注目されている。例えば、燃料電池においては燃料として水素と酸素を使用し、生成物は水のみである。化石燃料の燃焼時に見られるCO₂などの環境負荷物質を生成しないという点で水素エネルギーの利用は環境問題に対応するエネルギーシステムである。

[0006] 現在の主な水素製造方法は、化石燃料使用によるものと非化石資源使用によるものに大別できる。非化石燃料を使用するものに関しては、実証レベルでバイオマス転換法や熱化学分解の技術開発が進んでいる。化石燃料を使用するものに関しては、水蒸気改質法、部分酸化法、自己熱改質法などがある。この中でも天然ガスの水蒸気改質は世界的に広く実用化されており、全水素生産の約50%を占めている。しかし、化石燃焼利用の水素製造法は、副生成物のCO₂を排出するという問題がある。

[0007] $C_nH_m + n H_2O \rightarrow n CO + (m/2 + n) H_2$



光触媒は太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する触媒である。1972年Natureにて陽極に酸化チタンを、陰極に白金を用いた電気化学セルにおいて、酸化チタン電極へ紫外線を照射することにより水分解反応が起こり、酸化チタン電極から酸素が白金電極から水素が発生する現象が報告された。この現象は発見者の名前をとって本多-藤嶋効果と呼ばれている。この反応系では白金極へ0.5 Vほどのバイアス電圧を印加しているが、水の電気分解に必要な電位差1.23 Vより十分に低いことから水分解反応には光子エネルギーが使われていることがわかる。

[0008] このように、光触媒を用いて太陽光と水から直接水素を製造できれば、上述の環境問題やエネルギー問題を解決するための究極のクリーンエネルギーシステムとなる。

[0009] しかしながら、太陽光スペクトル中で、波長380nm以下の紫外光は、太陽光線中にわずか3%しか含まれておらず、紫外光領域しか使用しない光触媒では、太陽光の使用効率が極めて悪いものであった。

[0010] そこで、近年、太陽光スペクトル全体の40%以上を占める波長400nm~76

0nmの可視光領域を使用して水を分解できる光触媒の研究開発が行われている。例えば、特許文献1に記載された光触媒は、助触媒なしにおいてもより活性な水素生成反応を示し、長波長の可視光で水分解活性を有するZnSを用いた光触媒を提供することを目的として、 $(ZnS)_{1-Y}(CuX)_Y$ （ここでYは0.01 \leq Y \leq 0.2であり、Xはハロゲン元素である）の組成の太陽光照射下で還元剤を含む水溶液の光分解により水素を生成する活性を有する固溶体からなることを特徴にしている。これにより、硫黄化合物を犠牲薬とする水素生成光触媒活性の高い光触媒が得られるとしている。

[0011] また、Zスキームと呼ばれる2段階励起を利用した光触媒が知られている。これは、可視光線により水を分解して酸素を発生させる酸素発生触媒と、可視光線により水を分解して水素を発生させる水素発生触媒と、酸化還元媒体と、を組み合わせた触媒である。これにより、酸素発生触媒で水の還元に参加しない電子が、酸化還元媒体を還元し、この還元された酸化還元媒体は、水素発生触媒で水の酸化に参加しない正孔により酸化されて還元される前の酸化還元媒体に戻る、というサイクルを繰り返すことにより、水の完全分解（水素：酸素＝2：1（量論比））が出来るとしている。このようなZスキームについては、例えば、非特許文献1に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2007-144304号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：K. Sayama et al., J. Photo. Photo. A: Chem., 148, 71 (2002)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、特許文献1及び非特許文献1に記載された光触媒は、酸化還元剤や犠牲剤が必要であった。また、電子や正孔の受け渡し効率が、酸化

還元剤の場合良好ではないので、水の分解に寄与しない電子や正孔により、水の分解に寄与する正孔や電子の活動が阻害され、それにより水の分解効率も良好なものにならなかった。

[0015] 本発明は、かかる実情に鑑み、酸化還元剤や犠牲剤を必要とすることなく、かつ、水の分解に寄与しない電子、正孔を効率的に処理して、水の分解効率を良好なものにすることの出来る光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明の光触媒組成物は、対標準水素電極電位において伝導帯の下端が0 Vよりも負である物質であり、かつ、3. 0 e V以下のバンドギャップエネルギーを持つ物質で構成された、光が照射されることにより水を分解して水素を発生させる水素発生光触媒と、対標準水素電極電位において価電子帯の上端が1. 2 3 Vよりも低エネルギー正である物質であり、かつ、3. 0 e V以下のバンドギャップエネルギーを持つ物質で構成された、光が照射されることにより水を分解して酸素を発生させる酸素発生光触媒と、を接合して構成され、対標準水素電極電位で比較すると、前記酸素発生光触媒のフェルミ準位よりも前記水素発生光触媒のフェルミ準位のほうが負側もしくは同等であることを主要な特徴としている。

[0017] これにより、前記酸素発生光触媒のフェルミ準位よりも前記水素発生光触媒のフェルミ準位のほうが負側もしくは同等であるので、酸素発生光触媒と水素発生光触媒とは、その接合面がオーミック接合になり、水素発生光触媒で水の酸化に寄与しない正孔と、酸素発生光触媒で水の還元に寄与しない電子がこのオーミック接合部分で再結合して消滅する。このため、水の分解反応を効率的に進めることが出来る。

[0018] また、犠牲剤も、酸化還元剤（レドックス）も不要で、更に、水のpH調節も不要でありながら、可視光線またはそれよりも長波長の光を吸収して、水を酸素と水素に分解することが出来る。

[0019] また、本発明の光触媒組成物は、前記水素発生光触媒が、S i（i型または

n型)であり、前記酸素発生光触媒が WO_3 であることを主要な特徴としている。これにより、本発明の光触媒組成物の中でも、効率的に、性能良く水を分解することが出来る。

[0020] 更に、本発明の光触媒組成物の製造方法は、前記水素発生光触媒と、前記酸素発生光触媒とをボールミルで混合する工程を備えたことを主要な特徴としている。これにより、水素発生光触媒と、酸素発生光触媒とを接合することができる。

発明の効果

[0021] 本発明の光触媒組成物及び光触媒組成物の製造方法によれば、酸化還元剤、犠牲剤不要で、可視光線またはそれよりも長波長の光を吸収して、水を酸素と水素に分解することが出来る光触媒組成物を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]種々の半導体のバンド構造と水の酸化還元電位を表す図である。
[図2]半導体接合及び光照射によるバンドの変化を表した図である。
[図3]光触媒組成物の水分解反応機構を説明する説明図である。
[図4]本発明の光触媒組成物を構成する物質の例を表す図である。
[図5]林時計工業製のキセノンランプ(LA-410UV)の照射光のスペクトルを表す図である。
[図6]試料粉碎前後の各試料の粒径を示す表である。
[図7]Siの粉碎前後のSEM画像と、 WO_3 の粉碎後のSEM画像である。
[図8] In_2O_3 と Fe_2O_3 の粉碎前後のSEM画像である。
[図9]Si-2と WO_3 をwt%で、Si-2 : WO_3 = 1 : 6になるように混合し接合した試料のSEM画像である。
[図10]Siと WO_3 の拡散反射スペクトルを示す図である。
[図11]水素発生光触媒に光を照射したときの水素発生量を示す図である。
[図12]酸素発生光触媒に光を照射したときの酸素発生量を示す図である。
[図13]光触媒組成物に光を照射したときの水素発生量と酸素発生量を示す図である。

[図14]オーミック特性評価用サンプルの概略側面図である。

[図15]WO₃を成膜したi型Siウエハの電流電圧特性を示した図である。

[図16]WO₃を成膜したp型Siウエハの電流電圧特性を示した図である

発明を実施するための形態

[0023] 以下、添付図面を参照しながら、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。本明細書中で、数値範囲を“ ~ ”を用いて表す場合は、“ ~ ”で示される上限、下限の数値も数値範囲に含むものとする。

[0024] <光触媒組成物の構成>

本発明の光触媒組成物は、可視光線を吸収し水を分解して酸素を発生させる酸素発生光触媒と、可視光線を吸収し水を分解して水素を発生させる水素発生光触媒と、を接合して構成され、対標準水素電極電位で比較すると、前記酸素発生光触媒のフェルミ準位よりも前記水素発生光触媒のフェルミ準位のほうが負側もしくは同等であることを特徴としている。

[0025] 本発明の光触媒組成物に含まれる酸素発生光触媒（以下、単に酸素発生光触媒と称する。）と、本発明の光触媒組成物に含まれる水素発生光触媒（以下、単に水素発生光触媒と称する。）とは、それぞれ3.0 eV以下のバンドギャップエネルギーを持つ物質で構成されている。ここで、可視光線またはそれよりも長波長の光線を吸収するために必要なバンドギャップエネルギーは、 $E_g = 3.0 \text{ eV}$ 以下なので、酸素発生光触媒と、水素発生光触媒は、可視光線またはそれよりも長波長の光線を吸収することが出来る。

[0026] また、酸素発生光触媒と、水素発生光触媒とは、バンドギャップエネルギーが、それぞれ1.0 eV～3.0 eVの範囲である物質で構成されても良い。この場合は、酸素発生光触媒と、水素発生光触媒は、可視光線のみを吸収することが出来る。

[0027] 次に、図1を参照して説明する。図1は、種々の半導体のバンド構造と水の酸化還元電位を表す図である。図1には、物質ごとに、伝導帯の下端と、価電子帯の上端と、バンドギャップエネルギーの値と、が示されている。酸素発生光触媒は、価電子帯の上端が酸素発生電位である1.23 Vよりも正

である（図1の縦軸の下方向）物質で構成されている。これにより、水を酸化して酸素を発生させることが出来る。

[0028] また、水素発生光触媒は、伝導帯の下端が水素発生電位である0Vよりも負である（図1の縦軸の上方向）物質で構成されている。これにより、水を還元して水素を発生させることが出来る。

[0029] 図1中において、上述したバンドギャップエネルギー、伝導帯の下端位置、価電子帯の上端位置の条件を満たすものは、GaP, ZrO_2 , Si, CdSc, TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 がある。よって、これらは、光触媒組成物を構成しうるものであるが、更に、以下の条件を満たす必要がある。ここで、図1中に記載された物質中で、本発明を構成しうるものを示したが、図1に記載された物質に、本発明の範囲が限定されるわけではない。

[0030] 水素発生光触媒と、酸素発生光触媒とは、対標準水素電極電位で比較した場合、酸素発生光触媒のフェルミ準位よりも水素発生光触媒のフェルミ準位のほうが負側になるように、もしくは同じフェルミ準位になるように構成され、さらに水素発生光触媒と酸素発生光触媒とは、互いに接合されて構成される。なお、本発明の説明において酸素発生光触媒のフェルミ準位と、水素発生光触媒のフェルミ準位とを比較する場合、全て耐標準水素電極電位で比較した場合の正側、負側について示している。

[0031] これにより、水素発生光触媒と酸素発生光触媒とは、オーミック接合されるので、水を分解することに寄与しない、水素発生光触媒中の正孔と酸素発生光触媒中の電子とが、このオーミック接合により互いに結合する。よって、従来のZスキームでは、酸化還元剤により処理する必要があった水分解に寄与しない正孔と電子を、酸化還元剤を必要とすることなく容易に処理することが可能になった。

[0032] 更に、酸化還元剤を使用した場合、正孔と電子の授受効率が良くなかったため、水の分解に寄与できる電子と正孔とが、水の分解に寄与しない正孔と電子とに、それぞれの触媒中で再結合し水分解に寄与できなくなってしまい、水の分解効率が良くなかった。しかしながら、本発明においては、水素発

生光触媒と酸素発生光触媒とをオーミック接合しているため、水分解に寄与しない正孔と電子を処理する効率が高く触媒中に水分解に寄与しない正孔と電子がほとんど存在しないので、水の分解が阻害されることなく、水の分解効率が良好になった。

[0033] <オーミック接合について>

次に、水素発生光触媒と、酸素発生光触媒とのオーミック接合について図2を参照して更に詳しく説明する。図2は、半導体接合及び光照射によるバンドの変化を表した図である。図2は、酸素発生光触媒として用いられるn型半導体と、水素発生光触媒として用いられるp型半導体を接合させたときのバンド状態を表している。図中の、 E_{vac} 、 E_{CBM} 、 E_F 、 E_{VBM} は、それぞれ真空準位、伝導帯下端、フェルミ準位、価電子帯上端を示す。ここで、図2においては、酸素発生光触媒としてn型半導体、水素発生光触媒としてp型半導体を例にとって説明しているが、本発明は、この組み合わせに限定されるものではない。

[0034] 図2の左側は、酸素発生光触媒（n型半導体）と水素発生光触媒（p型半導体）についてのバンドの状態を表している。図2の左側に示すように、酸素発生光触媒（n型半導体）のフェルミ準位よりも水素発生光触媒（p型半導体）のフェルミ準位の方が正側（図2において縦軸の下側）にある。これは、整流性pn接合として知られた状態であり、酸素発生光触媒（n型半導体）と水素発生光触媒（p型半導体）の接合界面は、空乏層になる。

[0035] 光照射中は、価電子帯の電子が励起されて伝導帯に移動するが、電子はエネルギー的に安定な状態になるべく、図2の左側である酸素発生光触媒（n型半導体）に移動し、価電子帯の電子が励起されて伝導帯に移動することによって生じた価電子帯の正孔は、エネルギー的に安定な状態になるべく図2の右側である水素発生光触媒（p型半導体）に移動する。このため、酸素発生光触媒は、正孔が不足して水を酸化する力が不足し、水素発生光触媒は、電子が不足して水を還元する力が不足する。さらに、水素発生光触媒側に移動した正孔は酸化力が低下し、水を酸化する力が不足し、酸素発生光触媒側

に移動した電子は還元力が低下し、水を還元する力が不足する。

[0036] また、Zスキームにおいては酸素発生光触媒（n型半導体）と水素発生光触媒（p型半導体）は、接合されていないので、酸素発生光触媒、水素発生光触媒の間で電子、正孔の移動は発生しない。そのため、Zスキームにおいては、酸化還元剤を使用して、酸素発生光触媒（n型半導体）側で水の還元に参加しない電子と、水素発生光触媒（p型半導体）で水の酸化に参加しない正孔とを中和している。

[0037] 図2の右側は、本発明の酸素発生光触媒（n型半導体）と水素発生光触媒（p型半導体）についてのバンドの状態を表している。図2の右側に示すように、酸素発生光触媒（n型半導体）のフェルミ準位よりも水素発生光触媒（p型半導体）のフェルミ準位の方が負側（図2において縦軸の上側）にある。

[0038] これにより、酸素発生光触媒（n型半導体）と水素発生光触媒（p型半導体）を接合すると、図2に示すように接合界面はオーミック接合になり、電子と正孔の移動が可能になる。ここで、フェルミ準位が上記条件を満たすn型半導体とp型半導体である In_2O_3 と Cu_2O を接合するとオーミック接合になることが、H. Tanaka et al, Thin Solid Films, 469-470, 80-85(2004)に記載されている。このように、オーミック接合になることによって、酸化還元剤を使用しなくても、酸素発生光触媒（n型半導体）側で水の還元に参加しない電子と、水素発生光触媒（p型半導体）で水の酸化に参加しない正孔とを直接中和させることが出来る。

[0039] また、図2に示すように、酸素発生光触媒（n型半導体）側で余った電子は、エネルギー的に安定な状態になるために水素発生光触媒（p型半導体）との接合部に移動し、水素発生光触媒（p型半導体）で余った正孔は、エネルギー的に安定な状態になるために酸素発生光触媒（n型半導体）との接合部に移動する。そして、接合部においてこれら水の還元と酸化に参加しない電子と正孔は再結合で消滅する。このように、水の還元と酸化に参加しない電子と正孔との中和を効率良く行うことが出来る。

[0040] このため、酸素発生光触媒（*n*型半導体）側には、水の還元に参加しない電子（伝導帯電子）が存在しないため、水を酸化して酸素を発生させるための正孔（価電子帯正孔）が、この伝導帯電子と再結合し消滅することがほとんど無いので、正孔が多く存在し、水を分解して酸素を発生させる効率がよい。同様に、水素発生光触媒（*p*型半導体）側には、水の酸化に参加しない正孔（価電子帯正孔）が存在しないため、水を還元して水素を発生させるための電子が、この価電子帯正孔と再結合して消滅することがほとんど無いので、電子が多く存在し、水を還元して水素を発生させる効率がよい。

[0041] 更に、図2の光照射中の図に示されるように、本発明においては、従来の*p-n*接合で発生する伝導帯での電子の酸素発生光触媒（*n*型半導体）側への移動、価電子帯での正孔の水素発生光触媒（*p*型半導体）側への移動が発生しないため、酸素発生光触媒（*n*型半導体）での正孔の酸化力の低下、水素発生光触媒（*p*型半導体）での電子の還元力の低下が発生しない。これにより、水の分解効率の低下を防ぐことが出来る。

[0042] ここで、酸素発生光触媒と水素発生光触媒のフェルミ準位が同じであっても、上述したのと同様であるので説明は省略するが、上述したのと同様にオーミック接合になり、同様の作用効果を得ることが出来る。ただし、酸素発生光触媒と水素発生光触媒のフェルミ準位が同じ場合よりも、水素発生光触媒（*p*型半導体）が、酸素発生光触媒のフェルミ準位より負側にある場合の方が、バンドの湾曲が正孔・電子の拡散の駆動力になるため、正孔・電子の移動に有利である。このため、水の還元と酸化に参加しない電子と正孔を効率よく再結合で消滅させることが出来るので、酸素発生光触媒と水素発生光触媒のフェルミ準位が同じ場合よりも、水素発生光触媒が、酸素発生光触媒のフェルミ準位より負側にある場合の方が水を分解して酸素と水素を発生させる効率が良好になる。

[0043] <水分解反応機構>

次に、光触媒組成物の水分解機構について、図3を参照して更に詳しく説明する。図3は、光触媒組成物の水分解反応機構を説明する説明図である。

図3の縦軸は、標準水素電極電位を基準にした電位ポテンシャルである。

[0044] 図3に示すように、酸素発生光触媒は、価電子帯の上端が1.23Vよりも正の電位（図3の縦軸では、下側が正の電位）である物質で構成されている。これにより、水を分解して酸素を発生することができる。また、水素発生光触媒は、伝導帯の下端が0Vより負の電位（図3の縦軸では、上側が負の電位）である物質で構成されている。これにより、水を分解して水素を発生することができる。

[0045] この酸素発生光触媒と水素発生光触媒とを接合することにより、バンド構造が変化して、接合界面は、図3に示すようにオーミック接合になる。この互いに接合された酸素発生光触媒と水素発生光触媒とに可視光線を照射することにより、酸素発生光触媒の価電子帯の電子が励起されて、価電子帯に正孔が発生し、この正孔が水を酸化して酸素を発生させ、水素発生光触媒の価電子帯の電子が励起されて伝導帯に移動し、伝導帯に移動した電子が水を還元して水素を発生させる。酸素発生光触媒の伝導帯に発生した電子と、水素発生光触媒の価電子帯に発生した正孔は、オーミック接合部分で再結合して消滅する。

[0046] 次に、本発明の光触媒組成物を構成する酸素発生光触媒、水素発生光触媒の一例を図4に示す。図4は、本発明の光触媒組成物を構成する物質の例を表す図である。図4においては、各物質ごとに価電子帯の下端、伝導帯の上端、バンドギャップエネルギーの値が示されている。また、縦軸は、標準水素電極電位を基準にした電位ポテンシャルを示している。図中に、水素と酸素の電位ポテンシャルの位置を点線で表している。

[0047] 図4に示すように、ここに示された物質は、 TiO_2 を除いてバンドギャップエネルギーは、3.0eV以下なので、可視光線を吸収して価電子帯の電子が伝導帯に励起する。また、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 In_2O_3 は、価電子帯の下端が酸素の電位ポテンシャルである1.23Vよりも正の電位（図4の縦軸の下側）なので、酸素発生光触媒になりうる。 Cu_2O 、 Si は、伝導帯の下端が水素の電位ポテンシャルである0Vよりも負の電位（図4の縦軸の上側）なので、水素発生

光触媒になりうる。ここで、 TiO_2 は、バンドギャップエネルギーが $3.2 eV$ です。しかし $3.0 eV$ よりも大きい。よって、可視光より少し短波長の光を吸収することになるが、それを容認するならば本発明の酸素発生光触媒または水素発生光触媒として用いることも可能である。

[0048] <本発明の光触媒組成物評価>

本発明の光触媒組成物について、可視光線を用いた水の分解について評価を行うための評価を行った。光触媒組成物は、以下に記載するように、水素発生光触媒と酸素発生光触媒を混合し、接合させることによって作製した。

[0049] (1) 準備及び評価方法

ここで準備したものは、これから記載する評価に使用される。試料は、スターバーストミニ (HJP025001、スギノマシン製) を用いて粉碎し、微粒子化した。試料の接合 (酸素発生光触媒と水素発生光触媒の接合) 前後の形状観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM、S-4500、日立製) を用いて行った。光を照射する光源には、林時計工業製のキセノンランプ (LA-410UV) を使用した。このキセノンランプの照射光のスペクトルを図5に示す。水分解装置としては、幕張理化学硝子製作所製のCLS-1370-PSWGを用いた。水分解により発生した酸素、水素は、ガスクロマトグラフ (GC-8A、島津製作所製) を用いて分析を行った。

[0050] 水素発生光触媒としては、Si (4N、>99.99%、関東化学製)、 Cu_2O (3N、>99.99%、関東化学製) を用い、酸素発生光触媒としては、 WO_3 (2N、>99%、関東化学製)、 In_2O_3 (3N、>99.99%、関東化学製) を用いた。 Cu_2O は、粉碎、微粒子化せずに使用した。Siは、粉碎の程度によって2種類の試料 (Si-1、Si-2) を準備した。最終的な光触媒組成物は、Siと WO_3 を接合することにより調製した。接合は、遊星ボールミル (セラミックボール 60g) を用いて、Siと WO_3 を50rpmで10分間混合することにより行った。

[0051] 試料粉碎前後の各試料の粒径をレーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-910W型を用いて測定した。測定結果を図6に示す。図6は、試料粉碎前後の各試料の粒径を示す表である。また、試料の粉碎前後のSEM画像を図7、図8に

、試料の接合後のSEM画像を図9に示す。図7は、Siの粉碎前後のSEM画像と、 WO_3 の粉碎後のSEM画像である。図8は、 In_2O_3 と Fe_2O_3 の粉碎前後のSEM画像である。図9は、Si-2と WO_3 をwt%で、Si-2 : WO_3 = 1 : 6になるように混合し接合した試料のSEM画像である。図9のSEM画像から、Si粒子上に WO_3 粒子が担持されていることが分かる。

[0052] (2) 事前評価 (拡散反射スペクトル測定)

事前評価として、Siと WO_3 の拡散反射スペクトルを測定した。測定結果を図10に示す。図10は、Siと WO_3 の拡散反射スペクトルを示す図である。この図において、横軸は、波長 (nm) を表し、左側の縦軸は、1から反射率を引いたもの (吸収率) を、右側の縦軸は、光の波長を表す。この拡散反射スペクトルから次のようにしてSiと WO_3 の吸収光子数の比を求めた。

[0053] 照射光の波長1 nm毎に対して光強度が分かっているので、照射光の波長1 nm毎に対する照射光子数を計算した。照射光子数に対してSiと WO_3 の吸収率が図10の拡散反射スペクトルから求まっているため、それぞれの波長1 nm毎の吸収光子数を次式によって求めた。

[0054] (波長1 nm毎の吸収光子数) = (照射光の波長1 nm毎に対する照射光子数) × (吸収率)

波長1 nm毎の吸収光子数を積分することによって、Siと WO_3 の吸収光子数が算出し、Siと WO_3 の吸収光子数の比を求めた。

[0055] このようにして求めたSiと WO_3 の吸収光子数の比は、Si : WO_3 = 2 : 1である。よって、キセノンランプのスペクトルに対して吸収光子数を同じにするためには、光触媒組成物を構成するSiと WO_3 の体積比は、Si : WO_3 = 1 : 2になることが必要である。ここで、Si : WO_3 の密度はそれぞれ、2.33 g/cm³、7.16 g/cm³なのでSi/ WO_3 接合系の試料調製の割合を質量比1 : 6と見積もった。このようにして求められた1 : 6 (Si : WO_3) の質量比で、(1) 準備及び評価方法で記載したように、Siと WO_3 をボールミルで混合して光触媒組成物を作製した。このとき、Siは、試料Si-2を用いた。

[0056] (3) 本発明の光触媒組成物を構成する触媒の個別評価

水素発生光触媒と酸素発生光触媒を混合することなく、個別に犠牲剤（HCHO及び Ag^+ 、 Fe^{3+} ）の存在下で光照射による水の分解評価を行った。水素発生光触媒としては、Si（Si-1）、 Cu_2O を用い、酸素発生光触媒としては、 WO_3 、 In_2O_3 を用いた。

[0057] この評価は、水素発生光触媒については、犠牲剤としてHCHOaqを添加した蒸留水12ml中で、酸素発生光触媒については、犠牲剤として Fe^{3+} （ WO_3 ）または Ag^+ （ In_2O_3 ）を添加した蒸留水12ml中で、試料60mgをマグネチックスターラーと攪拌子を用いて攪拌させながら光源から光を試料に向かって照射し、発生する気体の種類、量を測定することにより行った。また、光触媒反応は、蒸留水中の残留気体除去のため、反応容器中の試料溶液を真空引きし、アルゴンガス（50kPa）で置換後に行った。

[0058] 結果を図11、図12に示す。図11は、水素発生光触媒に光を照射したときの水素発生量を示す図である。図11の横軸は、光照射時間を示し、縦軸は、水素発生光触媒の単位重量あたりの水素発生量（ $\mu\text{mol/g}$ ）を示す。図12は、酸素発生光触媒に光を照射したときの酸素発生量を示す図である。図12の横軸は、光照射時間を示し、縦軸は、酸素発生光触媒の単位重量あたりの酸素発生量（ $\mu\text{mol/g}$ ）を示す。

[0059] 図11、図12に示されるように、Si（Si-1）、 Cu_2O は、水を分解して水素を発生させた。また、 WO_3 、 In_2O_3 は、水を分解して酸素を発生させた。Siの水素発生量は、直線的に増加し、 Cu_2O は、カーブを描く傾向を示した。 WO_3 においては、酸素発生が2時間経過以降減衰しているが、これは投入した Fe^{3+} 濃度を考えると、犠牲剤が全て消費されたため、即ち、犠牲剤である Fe^{3+} がすべて還元されて Fe^{2+} になったためと考えられる。

[0060] （4）本発明の光触媒組成物の評価

上述したように、Si（Si-2）と WO_3 を混合して作製した光触媒組成物は、蒸留水12ml中で、光触媒組成物60mgをマグネチックスターラーと攪拌子を用いて攪拌させながら光源から光を試料に向かって照射し、発生する気体の種類、量を測定することにより行った。また、光触媒反応は、蒸留水中の残留気

体除去のため、反応容器中の試料溶液を真空引きし、アルゴンガス（50kPa）で置換後に行った。

[0061] 結果を図13に示す。図13は、光触媒組成物に光を照射したときの水素発生量と酸素発生量を示す図である。図13の横軸は、光照射時間を示し、縦軸は、光触媒組成物の単位重量あたりの水素発生量（ $\mu\text{mol/g}$ ）を示す。

[0062] 図13に示されるように、光触媒組成物は、犠牲剤を添加することなく、水を分解して酸素と水素を発生させた。ここで、使用した水は、蒸留水のみでありpH調整なども行っていない。

[0063] 水素と酸素の発生量は、化学量論的には2 : 1になるはずであるが、2 : 1になっていない。これは、以下の理由からである。図13に示すように、 WO_3 のみでは、蒸留水中（犠牲剤無し）で酸素は発生しない。Siのみの場合は、蒸留水中（犠牲剤無し）で水素が発生することを実験において確認した。これより、遊星ボールミルを用いた接合では、部分的にSiと WO_3 は、分離していると考えられ、分離したSi、即ち WO_3 と接合していないSiは、それ単独でも水素を発生させるが、分離した WO_3 、即ちSiと接合していない WO_3 は、酸素を発生しないため化学量論比よりも水素が多く発生していると考えられる。これは、遊星ボールミルでの接合条件が最適化されていないためであると考えられる。

[0064] <オーミック特性評価>

次にオーミック特性評価について説明する。この評価は、Si（i型、p型）と WO_3 を接合し、電流電圧特性を測定することによりオーミック接合されているか否かを評価するものである。

[0065] （1）サンプル作成

Siとして、i型のSiウエハとp型のSiウエハとを準備し、それぞれのウエハをRCA洗浄し、その後にスパッタで WO_3 膜を成膜した。スパッタ条件を、下記の表1に示す。

[0066]

[表1]

ターゲット	W
基板	Si ウエハ (i 型、p 型)
基板温度	400℃
スパッタ電力	500W
背圧	10 ⁻⁴ Pa
スパッタ全圧	1.5Pa (i 型) 、 0.5Pa (p 型)

上記表 1 に示す条件で、下記に示すようにプレスパッタ、本スパッタを実施した。プレスパッタは、Ar100%で5min実施後、Ar60%、O₂40%で1min実施した。

- ・ プレスパッタ Ar100% 5min → Ar60% O₂40%
- ・ 本スパッタ Ar60% O₂40% 16min

成膜は、膜厚200nmを目標にして、成膜レートが12.6nm/minなので、16min本スパッタを行った。

[0067] (2) 電流電圧特性評価

成膜後のSiウエハ表面と、Siウエハに成膜されたWO₃膜表面に電極としてPtを25minスパッタした。このサンプルについて図 1 4 を用いて更に説明する。図 1 4 は、オーミック特性評価用サンプルの概略側面図である。

[0068] スライドガラス 1 0 の上には、Siウエハ 2 0 が貼付されている。Siウエハ 2 0 の一部には、WO₃膜 3 0 が成膜されており、WO₃膜 3 0 上には、Pt膜 4 0 が形成されている。また、Si膜 3 0 上には、Pt膜 5 0 が形成されている。

[0069] Pt膜 4 0 とPt膜 5 0 には、それぞれ銀ペースト 6 0、7 0 によって、Cu線 8 0、9 0 が接続されている。Cu線 8 0 にプラス端子、Cu線 9 0 にマイナス端子を接続し、オートマチックポラリゼーションシステム (HSV-110、北斗電工株式会社) を用いて電流電圧特性を測定した。電流電圧特性の測定は、光がSiウエハに当たらないように暗い状態 (以下、暗時と称する。) での測定と、光をSiウエハに照射しながら (以下、照射時と称する。) の測定と、を行った。

[0070] (3) 評価結果

測定結果を図15、図16に示す。図15は、 WO_3 を成膜したi型Siウエハの電流電圧特性を示した図であり、図16は、 WO_3 を成膜したp型Siウエハの電流電圧特性を示した図である。図15、図16いずれも、横軸が電圧を示し、縦軸が電流を示す。

[0071] 図15に示すように、 WO_3 を成膜したi型Siウエハにおいては、暗時、照射時とも電流-電圧の関係は直線になっており、 WO_3 とi型Siを接合するとオーミック接合されることが分かる。また、暗時よりも照射時の方が、電流が大きくなっている。これは、電子が光励起によって生成し、電流増加に寄与しているということを示す。

[0072] また、図16に示すように、 WO_3 を成膜したp型Siウエハにおいては、電圧を正側に印加したときには電流が流れにくく、負側に印加したとき電流が流れることから、整流性があることが分かる。即ち、 WO_3 とp型Siを接合するとオーミック接合にはならない。この理由は、p型Siのフェルミ準位よりも WO_3 のフェルミ準位の方が負側にあるためと考えられる。

[0073] なお、この評価では実施しなかったが、 WO_3 とn型Siとを接合するとオーミック接合になると考えられる。その理由は、n型Siのフェルミ準位よりも WO_3 のフェルミ準位の方が正側だからである。

[0074] <本発明の光触媒組成物を構成する酸素発生光触媒と水素発生光触媒>
酸素発生光触媒と水素発生光触媒は、これまでに述べた条件を満たすものであれば、本発明の光触媒組成物を構成することが出来るが、以下に、その例を挙げる。

[0075] (1) 水素発生光触媒

Si、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)、 Cu_2O 、 $ZnRh_2O_4$ 、 ABO_2 ただし、 $A = Cu, Ag$ (1価イオン)、 $B = Al, Ga, In, Fe, Cr, Co$ (3価イオン)

(2) 酸素発生光触媒

Fe_2O_3 、 WO_3 、 In_2O_3 、A、Bドープ TiO_2 ただし、 $A=W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+}$ 、 $B=Al^{3+}, Ga^{3+}$

ここで、Aイオンは、 TiO_2 の伝導帯下端を正側の電位にシフトするものである。また、 Ti^{4+} であるため、電気的中性条件を満足するようにカウンタードーパ

ントとしてBイオンが選択されるものとする。また、電気的中性条件はTi³⁺の生成でもよいので、Bイオンがなくてもよい。

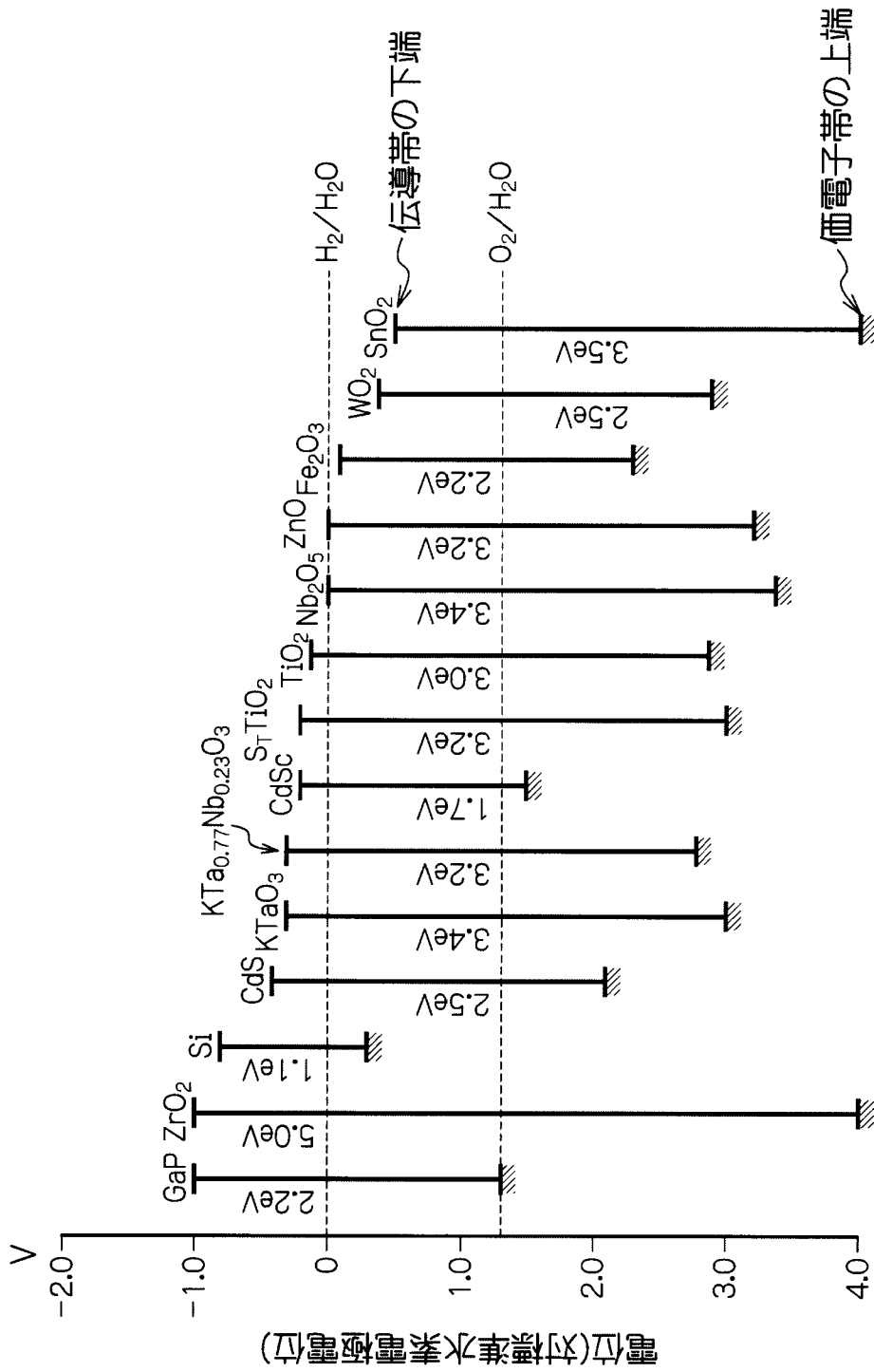
[0076] 以上列挙したものは、例であって、本発明の範囲はこれにより限定されるものではない。

請求の範囲

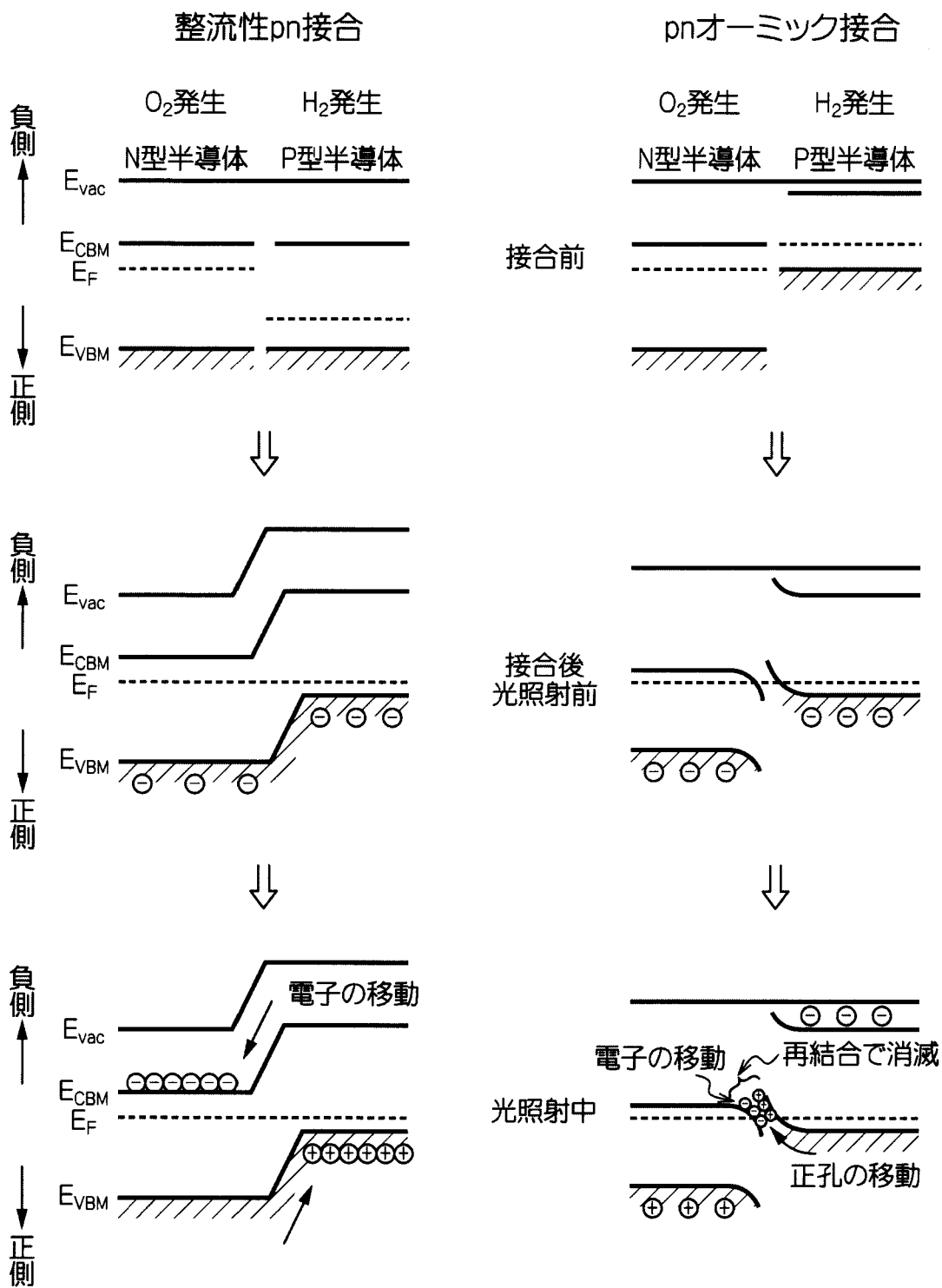
- [請求項1] 対標準水素電極電位において伝導帯の下端が0 Vよりも負の電位をもつ物質であり、かつ、3.0 eV以下のバンドギャップエネルギーを持つ物質で構成された、光が照射されることにより水を分解して水素を発生させる水素発生光触媒と、
- 対標準水素電極電位において価電子帯の上端が1.23 Vよりも正の電位をもつ物質であり、かつ、3.0 eV以下のバンドギャップエネルギーを持つ物質で構成された、光が照射されることにより水を分解して酸素を発生させる酸素発生光触媒と、
- を接合して構成され、
- 対標準水素電極電位で比較すると、前記酸素発生光触媒のフェルミ準位よりも前記水素発生光触媒のフェルミ準位のほうが負側もしくは同等である光触媒組成物。
- [請求項2] 前記水素発生光触媒が、i型Siまたはn型Siであり、前記酸素発生光触媒が WO_3 である、
- 請求項1に記載の光触媒組成物。
- [請求項3] 請求項1または2の光触媒組成物の製造方法であって、
- 前記水素発生光触媒と、前記酸素発生光触媒とをボールミルで混合する工程を備えた、
- 光触媒組成物の製造方法。
- [請求項4] 可視光線または可視光線よりも波長の短い光を吸収して水を分解し、酸素を発生させる酸素発生光触媒と、
- 可視光線または可視光線よりも波長の短い光を吸収して水を分解し、水素を発生させる水素発生光触媒と、
- を接合して構成され、
- 対標準水素電極電位で比較すると、前記酸素発生光触媒のフェルミ準位よりも前記水素発生光触媒のフェルミ準位のほうが負側もしくは同等である、

光触媒組成物。

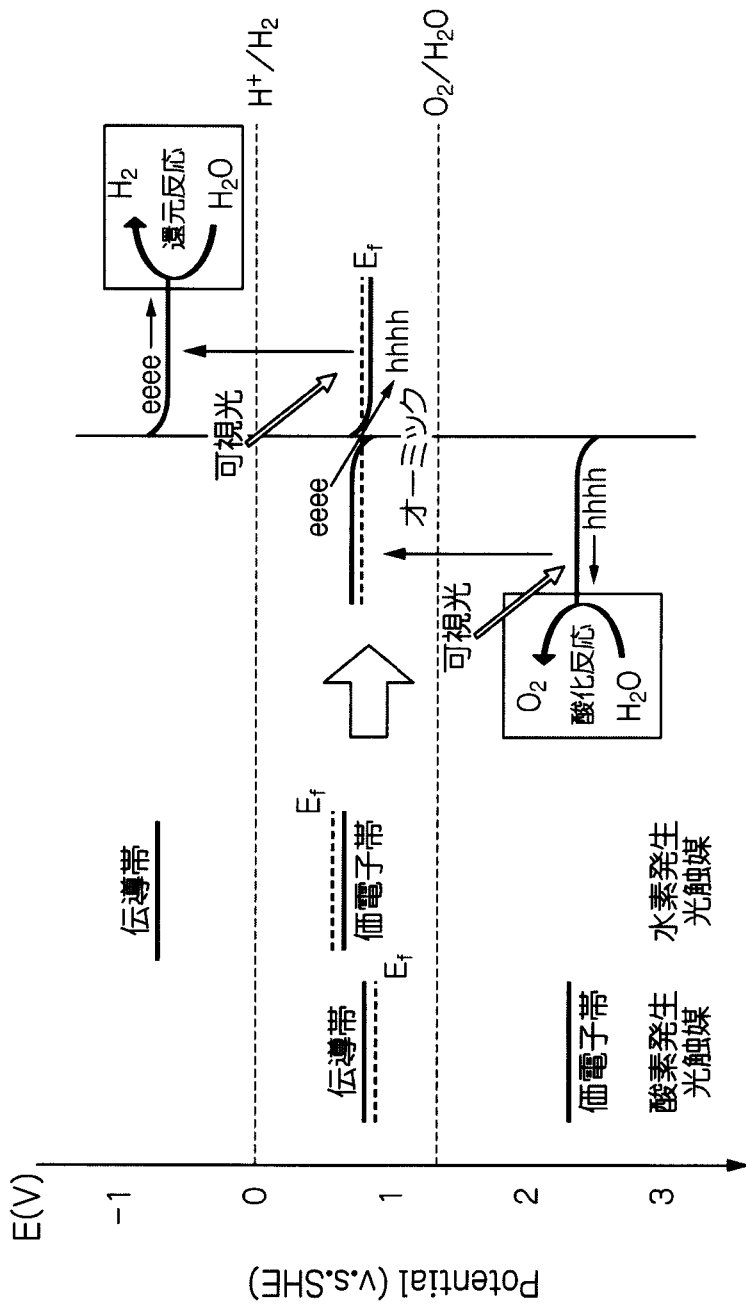
[図1]



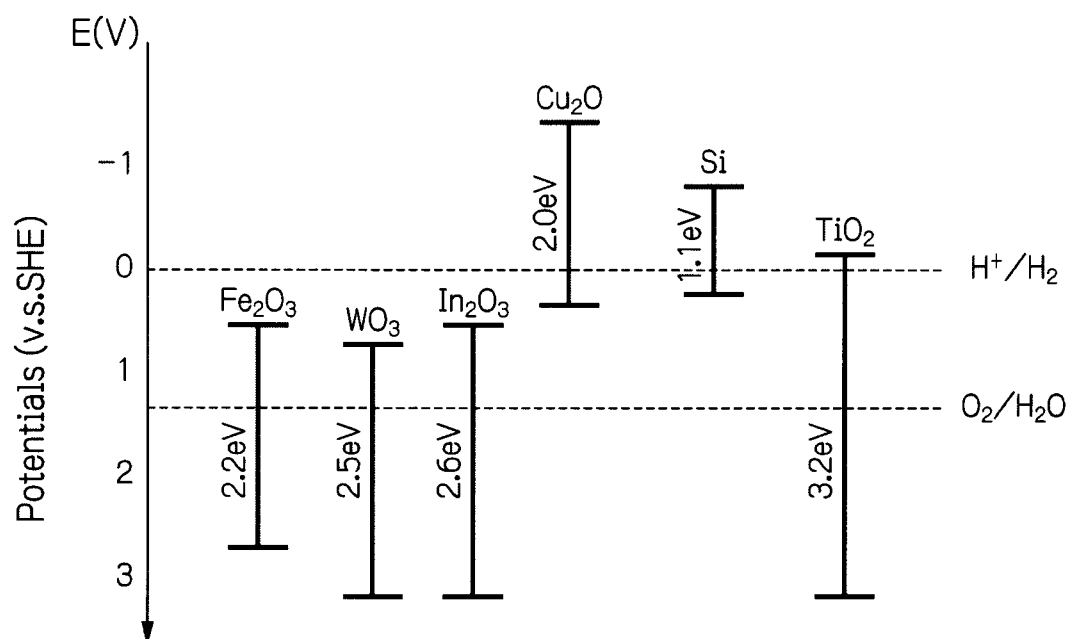
[図2]



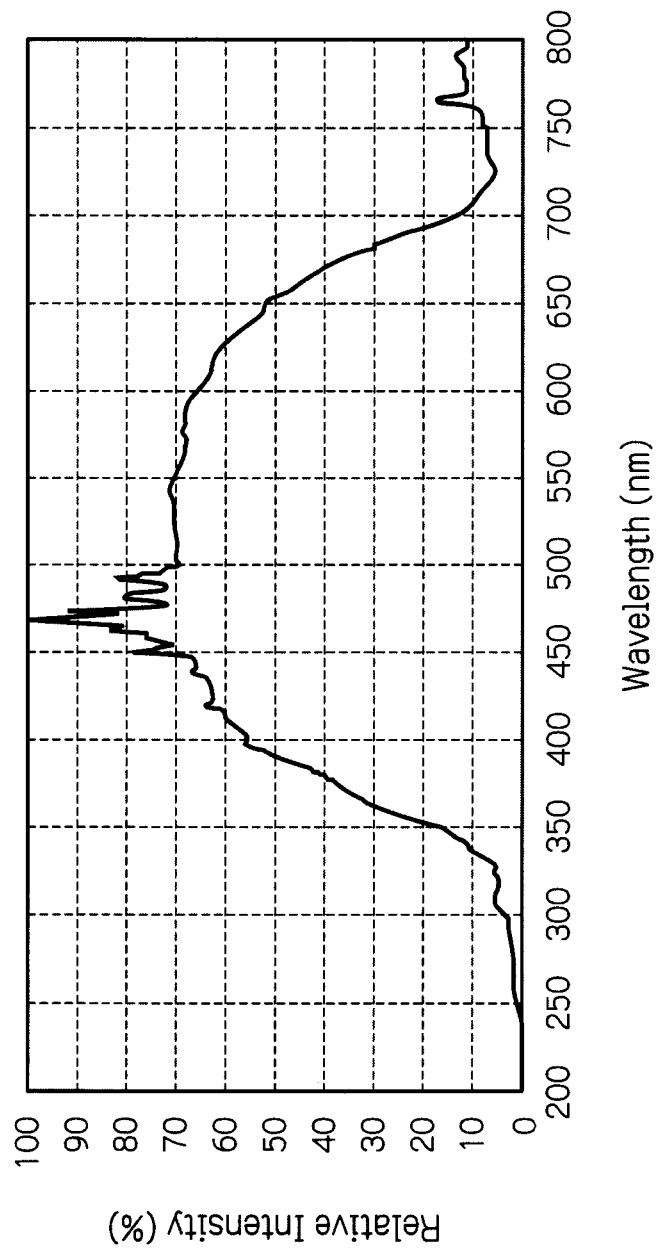
[図3]



[圖4]



[圖5]



[図6]

粉碎前

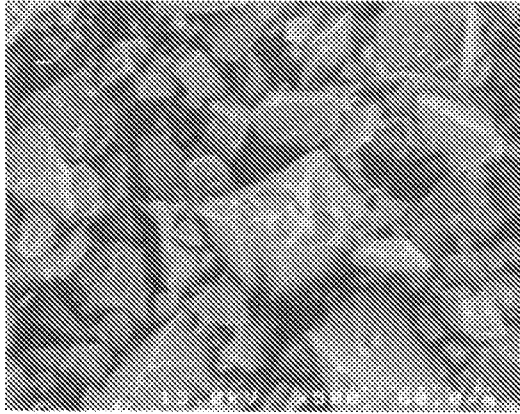
試料	メジアン径	平均径	標準偏差
Si	37.797	66.555	76.268
In ₂ O ₃	13.399	15.785	11.921
WO ₃	0.648	0.804	0.529

粉碎後

試料	メジアン径	平均径	標準偏差
Si-1	11.33	32.926	74.757
Si-2	3.473	4.058	2.740
In ₂ O ₃	0.842	0.891	0.309
WO ₃	0.304	0.321	0.111

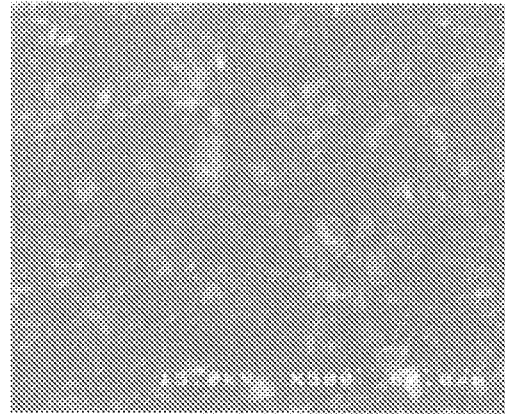
[図7]

Si 粉碎前



60 μm

Si 粉碎後 Si-1

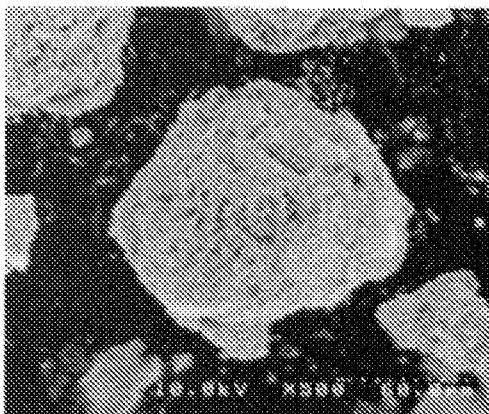


60 μm

Si 粉碎後 Si-2

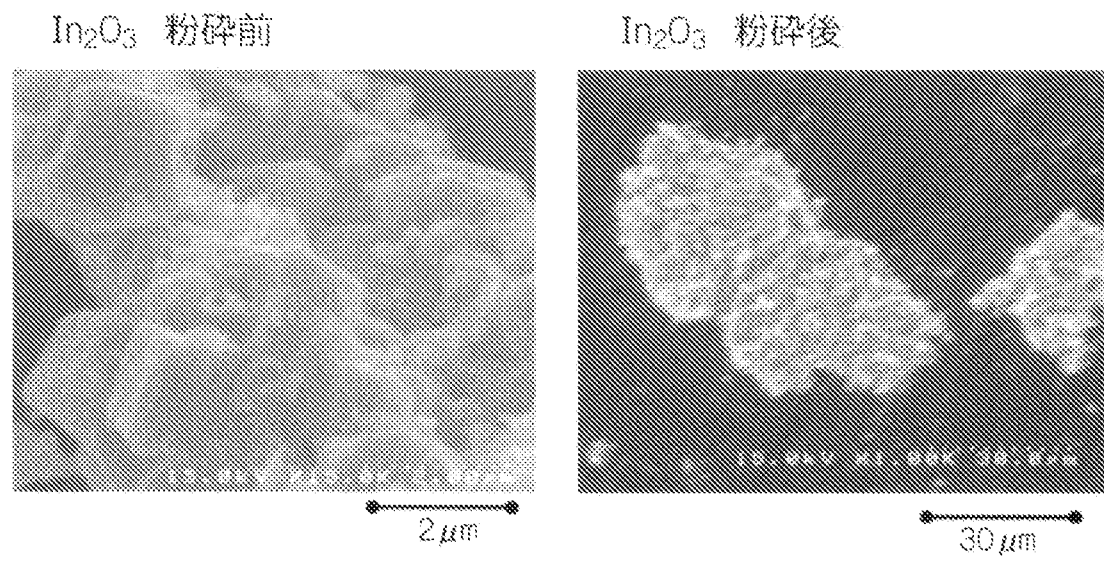


60 μm

WC₃ 粉碎後

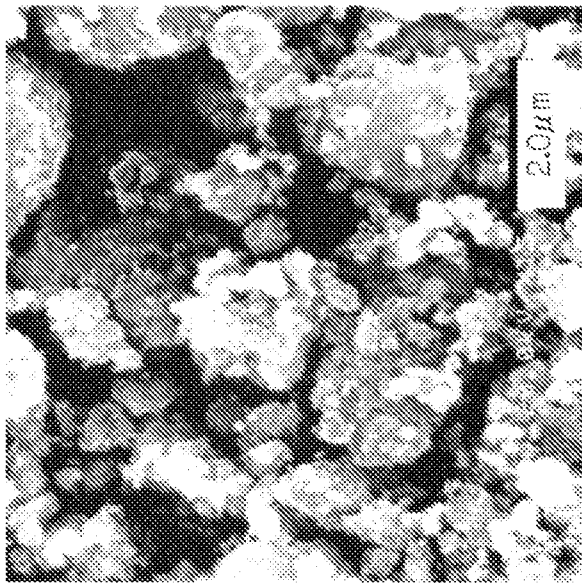
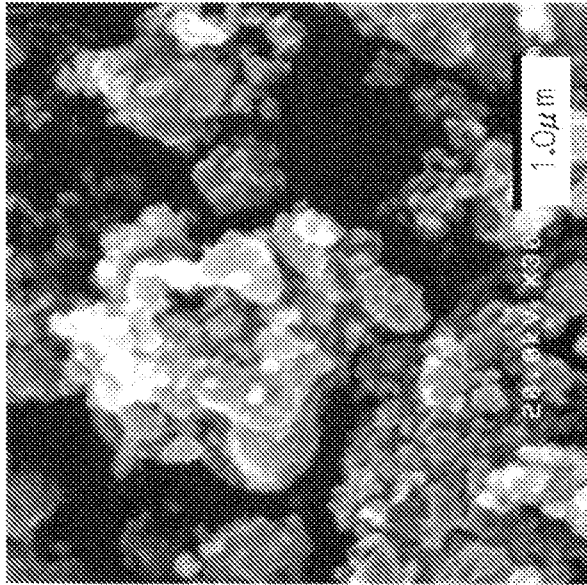
60 μm

[図8]

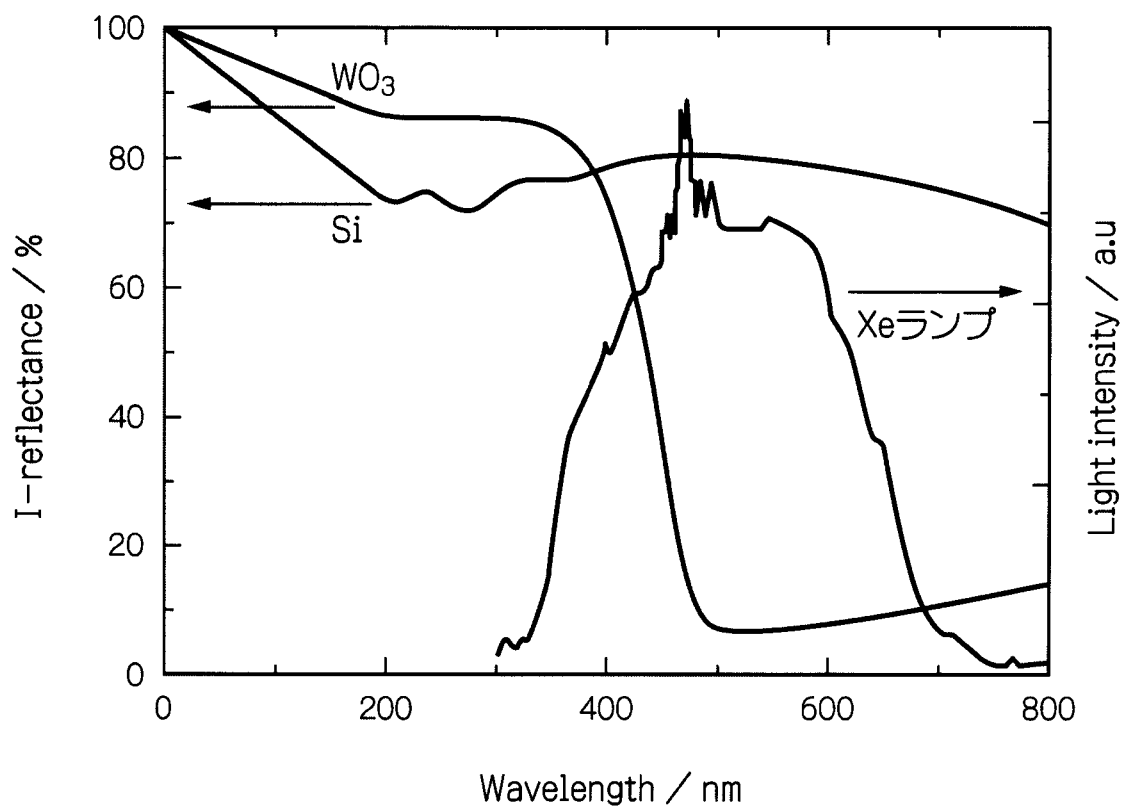


[图9]

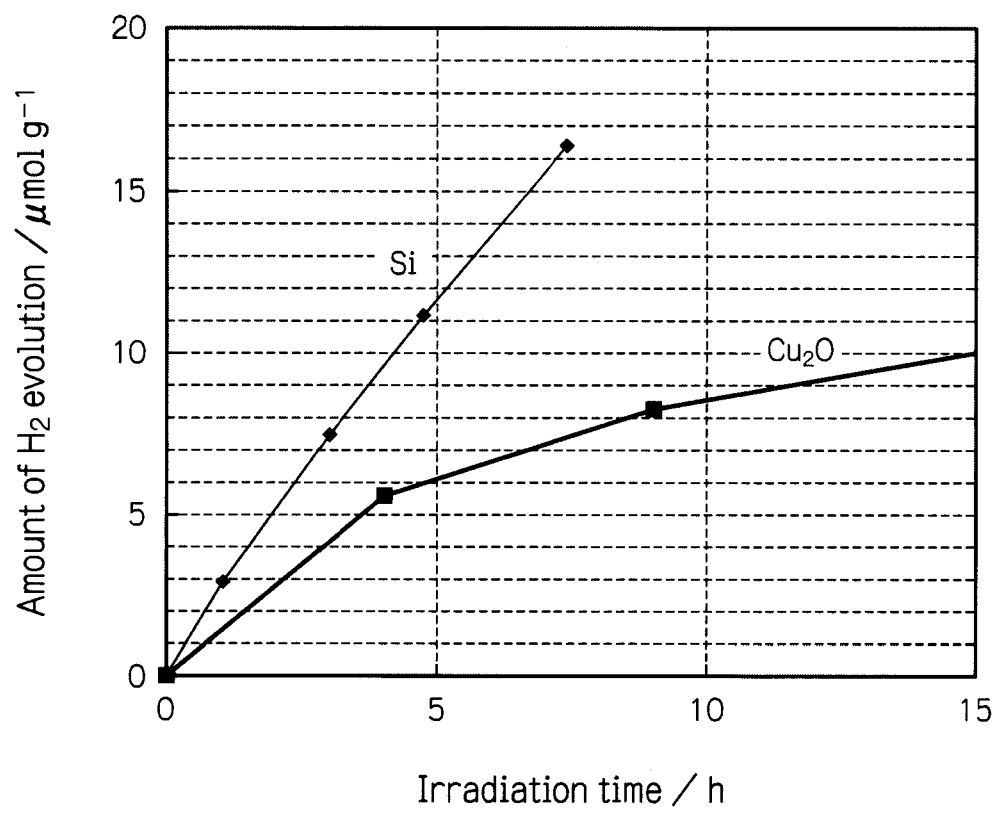
SEM写真



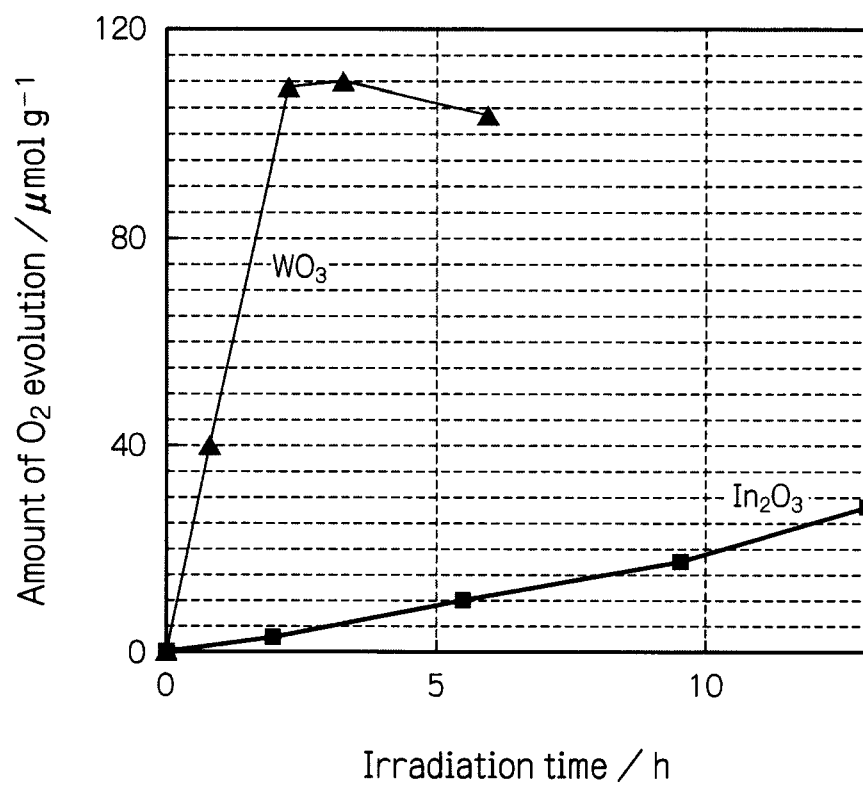
[図10]



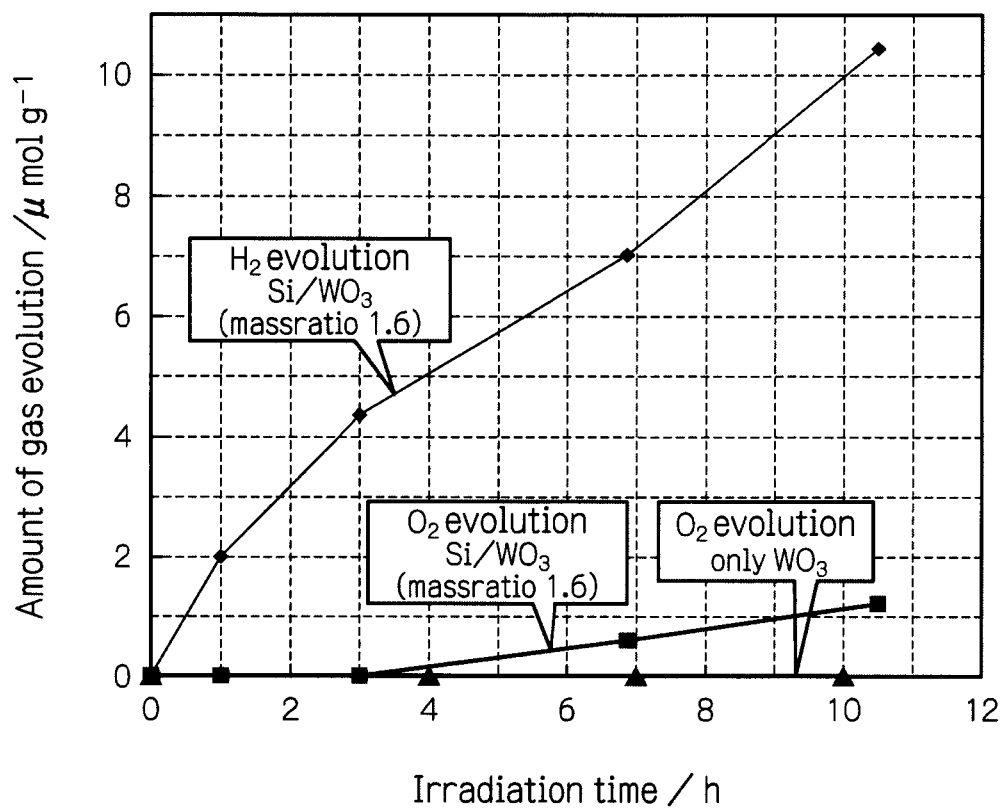
[Fig. 11]



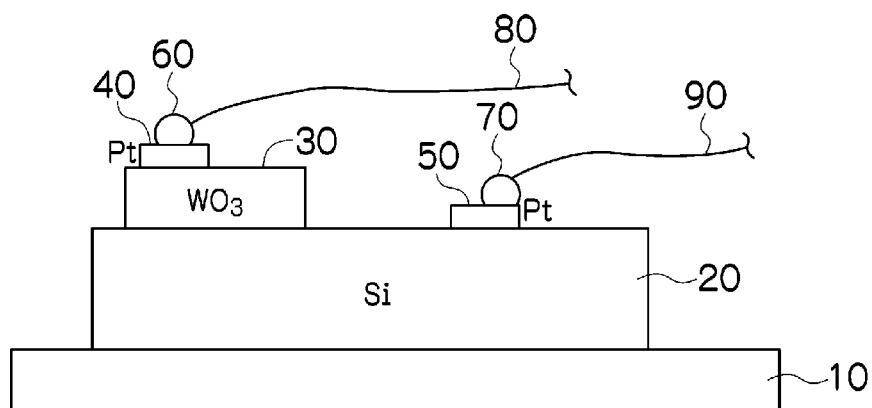
[圖12]



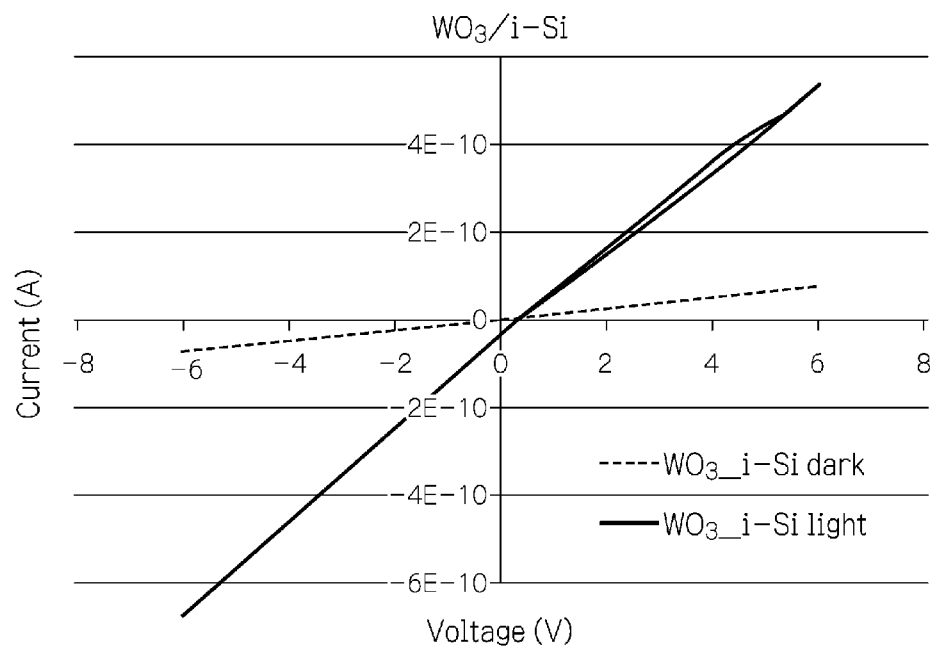
[圖13]



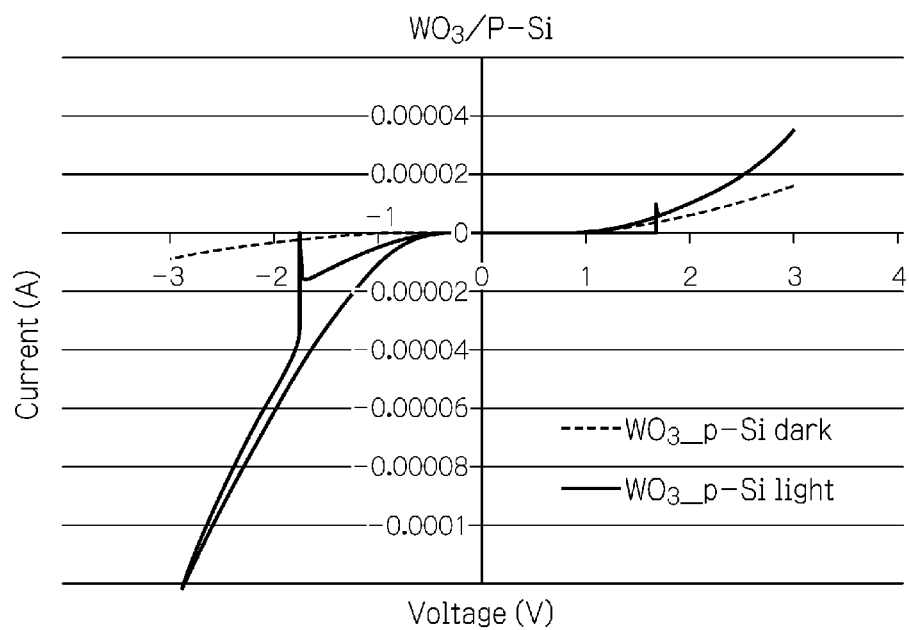
[圖14]



[圖15]



[圖16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J35/02</i> (2006.01) i, <i>B01J23/30</i> (2006.01) i, <i>B01J37/00</i> (2006.01) i, <i>C01B3/04</i> (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) <i>B01J35/02</i> , <i>B01J23/30</i> , <i>B01J37/00</i> , <i>C01B3/04</i> 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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Taiju KITTA, "Shinki Kiko o Shiko shita Nidankai Reiki ni Motozuku Kashiko Bunkai Hikari Shokubai no Sosei", University of Yamanashi, Faculty of Engineering, Department of Applied Chemistry Sotsugyo Ronbun Happyokai Yoshishu, University of Yamanashi, 01 March 2010 (01.03.2010)	1-4
A	Yongjing LIN, et al., TiO ₂ /TiSi ₂ Heterostructures for High-Efficiency Photoelectrochemical H ₂ O Splitting, Journal of American Chemical Society, Vol 131 Iss 8, ACS Publications, 2009.11.02, pp.2772-2773	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 28 March, 2011 (28.03.11)		Date of mailing of the international search report 05 April, 2011 (05.04.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053946

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 2003-19437 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 21 January 2003 (21.01.2003), entire text & US 2003/0017702 A1	1-4
A	JP 2007-144304 A (Tokyo University of Science), 14 June 2007 (14.06.2007), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, C01B3/04(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 (IPC)) Int.Cl. B01J35/02, B01J23/30, B01J37/00, C01B3/04										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2011年									
日本国実用新案登録公報	1996-2011年									
日本国登録実用新案公報	1994-2011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/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)										
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								
X	橘田太樹, 新規機構を指向した二段階励起に基づく可視光分解光触媒の創製, 山梨大学工学部応用化学科卒業論文発表会要旨集, 山梨大学, 2010.03.01	1-4								
A	Yongjing LIN, et al., TiO ₂ /TiSi ₂ Heterostructures for High-Efficiency Photoelectrochemical H ₂ O Splitting, Journal of American Chemical Society, Vol 131 Iss 8, ACS Publications, 2009.11.02, pp.2772-2773	1-4								
A	JP 2003-19437 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.01.21, 全文 & US 2003/0017702 A1	1-4								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 28.03.2011	国際調査報告の発送日 05.04.2011									
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) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4760								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2007-144304 A (学校法人東京理科大学) 2007.06.14, 全文 (ファミリーなし)	1-4