

(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
2020年7月30日(30.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/153399 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 35/02 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *B01J 37/34* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *B01J 27/135* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *B01J 27/138* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/002112

(22) 国際出願日: 2020年1月22日(22.01.2020)

(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 2019-011344 2019年1月25日(25.01.2019) JP
特願 2019-011352 2019年1月25日(25.01.2019) JP
特願 2019-011354 2019年1月25日(25.01.2019) JP

(71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5908522 大阪府堺市堺区匠町1番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 笠原 恵 (KASAHARA Kei). 辻本昌洋 (TSUJIMOTO Masahiro). 福井 篤 (FUKUI Atsushi).

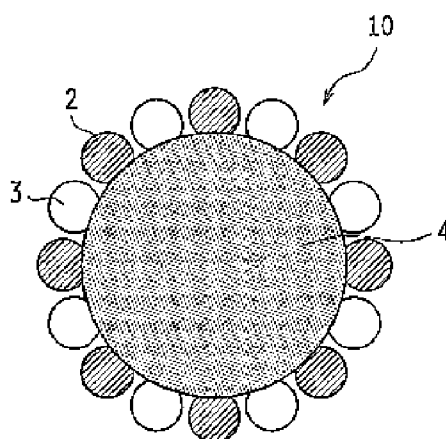
(74) 代理人: 井上 知哉(INOUE Tomoya); 〒5450014 大阪府大阪市阿倍野区西田辺町1丁目19番20号 Osaka (JP).

(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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: PHOTOCATALYST, PHOTOCATALYST CLUSTER, AND PHOTOCATALYST PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 光触媒、光触媒クラスター、および光触媒の製造方法



(57) Abstract: This photocatalyst is provided with: a carrier transport body; a plurality of negative electrode active materials which have a smaller particle size than the carrier transport body and which partially cover the carrier transport body; and a plurality of positive electrode active materials which have a smaller particle size than the carrier transport body and which partially cover the carrier transport body.

(57) 要約: 光触媒は、キャリア輸送体と、キャリア輸送体の粒径よりも小さく、キャリア輸送体の一部を覆う複数の負極活物質と、キャリア輸送体の粒径よりも小さく、前記キャリア輸送体の一部を覆う複数の正極活物質とを備えている。

[続葉有]



WO 2020/153399 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

光触媒、光触媒クラスター、および光触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、負極活物質と正極活物質とを用いたZスキーム型（二段階光励起型）の光触媒、光触媒クラスターおよびその製造方法に関する。本国際出願は、2019年1月25日に提出した日本国特許出願2019-11344号および日本国特許出願第2019-011352号、日本国特許出願2019-011354号のそれぞれに基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願2019-11344号および日本国特許出願第2019-011352号、日本国特許出願2019-011354号のそれぞれにおいて開示された全内容を本国際出願に援用する。

背景技術

[0002] 生活の安心・安全性への要求が高まる一方、省エネや資源削減などの要求がある中、光触媒による殺菌・抗菌効果が従来技術として利用されている。

[0003] 光触媒の一種として、Zスキーム型の光触媒が知られている。特許文献1には、水分解によって水素と酸素とを生成する光触媒として、水素発生用の第1光触媒粒子と酸素発生用の第2光触媒粒子とを導電性粒子にて接続してなる光触媒材が開示されている。この光触媒材では、導電性粒子が第1光触媒粒子と第2光触媒粒子との間でキャリア（電子）を移動させるキャリア輸送体となる。また、導電性粒子には、触媒粒子（第1光触媒粒子および第2光触媒粒子）よりも粒径の小さいものが使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-124393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 の光触媒では、第 1 光触媒粒子および第 2 光触媒粒子の Z スキーム効果を十分に発現させるためには、第 1 光触媒粒子と第 2 光触媒粒子がそれぞれ導電性粒子の被覆率を大きくし、第 1 光触媒粒子と第 2 光触媒粒子のキャリアの移動経路を増やさなければならない。一方で、第 1 光触媒粒子と第 2 光触媒粒子がそれぞれ導電性粒子の被覆率を大きくすることで、導電性粒子によって分解対象の物質と第 1 光触媒粒子や第 2 光触媒粒子との接触が阻害される。その結果、第 1 光触媒粒子や第 2 光触媒粒における反応効率が低下する。

[0006] 本開示は、上記課題に鑑みてなされたものであり、反応効率を改善した光触媒およびそ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

[0007] 上記の課題を解決するために、本開示の一態様である光触媒は、キャリア輸送体と、キャリア輸送体の粒径よりも小さく、キャリア輸送体の一部を覆う複数の負極活物質と、キャリア輸送体の粒径よりも小さく、キャリア輸送体の一部を覆う複数の正極活物質と、を備えている。

発明の効果

[0008] 本開示の一態様によれば、反応効率が改善された光触媒、該光触媒を含む光触媒クラスターおよび該光触媒の製造方法が実現される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施の形態 1 の光触媒の構成を示す模式断面図である。

[図2]実施の形態 1 に係る光触媒の製造工程を示すフローチャートである。

[図3]実施の形態 1 に係る光触媒の別の実施の形態の構成を示す模式断面図である。

[図4]実施の形態 2 に係る光触媒の構成を示す模式断面図である。

[図5](a)～(c)は、実施の形態 2 に係る光触媒の負極活物質または正極活物質の二次粒子の作成工程を示す図である。

[図6]実施の形態 3 に係る光触媒の構成を示す模式断面図である。

[図7](a)～(d)は、実施の形態 3 に係る光触媒の製造工程を示す図であ

る。

[図8]実施の形態3にかかる光触媒を用いてアセトアルデヒド分解実験を行った結果を示すグラフである。

[図9]実施の形態4に係る光触媒の構成を示す模式断面図である。

[図10](a)～(d)は、実施の形態4に係る光触媒の製造工程を示す図である。

[図11]実施の形態4にかかる光触媒を用いてアセトアルデヒド分解実験を行った結果を示すグラフである。

[図12]実施の形態5に係る光触媒の構成を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 〔実施の形態1〕

以下、本開示の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。図1は、本実施の形態1に係る光触媒10の構成を表す模式断面図である。

[0011] 〔光触媒10の構成〕

光触媒10は、負極活物質2、正極活物質3、およびキャリア輸送体4によって構成されている。具体的には、光触媒10は、粒子状であるキャリア輸送体4の表面を、共に粒子状である負極活物質2および正極活物質3によって被覆した複合粒子である。負極活物質2および正極活物質3は、キャリア輸送体4よりも粒径が小さい。

[0012] 負極活物質2および正極活物質3の平均粒径は、5nm以上60 μ m以下であることが好ましい。負極活物質2および正極活物質3の平均粒径が5nm未満の場合、十分な光吸収が得られない虞がある。また、負極活物質2および正極活物質3の平均粒径が60 μ mを超えると、キャリア輸送体4の粒径をさらに大きく設計する必要があり、キャリア輸送効率が低下する虞がある。また、負極活物質2の平均粒径と正極活物質3の平均粒径とは大きく異なることが好ましく、負極活物質2と正極活物質3との粒径比が1:5～5:1の範囲であることが好ましい。

[0013] また、キャリア輸送体4の平均粒径は、50nm以上100 μ m以下であ

ることが好ましい。キャリア輸送体4の平均粒径が50nm未満の場合、キャリア輸送体4を被覆する負極活物質2および正極活物質3の数が少なくなる虞がある。一方で、キャリア輸送材4の平均粒径が100 μ mを超えると、キャリアの輸送効率が低下する虞がある。

[0014] 負極活物質2および正極活物質3とキャリア輸送体4との粒径比（負極活物質2または正極活物質3／キャリア輸送体4）は、それぞれ0.05以上1以下であることが好ましく、0.1以上0.5以下であることがより好ましい。この粒径比が0.1未満の場合、光触媒10に占めるキャリア輸送体4の体積に比して、負極活物質2および正極活物質3の表面積が小さくなる。その結果、光触媒10の反応効率が低下する。一方、粒径比が0.5を超えると、負極活物質2および正極活物質3において、キャリア輸送体4と電氣的に接続していない（接触していない）部分の表面積が増大する。この場合、負極活物質2および正極活物質3ともに可視光に応答して光触媒として機能することはできるが、Zスキーム効果が減少する。この場合も、光触媒10の反応効率は低下する。すなわち、負極活物質2と正極活物質3とキャリア輸送体4とのそれぞれの粒径比を適切な範囲とすることで、光触媒10における負極活物質2および正極活物質3の表面積が適切となり、光触媒10の反応効率を向上させることができる。

[0015] また、キャリア輸送体4の被覆率は50%以上であることが好ましく、さらに90%以下であることが好ましい。キャリア輸送体4の被覆率が50%未満の場合、光触媒10が機能する表面積が不十分となり反応効率が低くなる。キャリア輸送材体4の被覆率が90%を超えると、負極活物質2と正極活物質3が接触する確率が高くなり、両粒子間で電子移動が生じ、Zスキーム効果が減少する。

[0016] 負極活物質2は、分解物質を還元するための電極であり、還元能を有する光触媒である。負極活物質2は、水素の酸化還元電位より卑である伝導帯準位をもつ材料であることが好ましい。また、負極活物質2の価電子帯準位は特に限定されないが、より卑であることが好ましい。これにより、負極活物

質 2 の光の吸収波長をより長波長化することができる。このような負極活物質 2 としては、例えば、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、タンタル酸塩の何れかを含むことが好ましい。タンタル酸塩の一例としては、タンタル酸カリウムを挙げることができる。

[0017] また、負極活物質 2 は、負極活物質 2 の伝導帯準位をより分解物質の酸化還元電位よりも卑にするために、Pt、Rh、Ru、Pd、Os、Irなどの白金族元素またはLa、Ceなどのランタノイドを負極活物質 2 に対して 0.5%~10%ドーピングされていてもよい。また、負極活物質 2 は、光の吸収可能な波長範囲を広げるために、増感色素が担持されていてもよい。増感剤は、色素増感太陽電池の分野で用いられる増感剤が適宜使用できる。増感剤の材料は特に限定されるものではないが、吸収波長幅が広いほど好ましい。具体的には、有機色素、金属錯体色素などの有機増感剤、SbCl₄などの一般的に用いられる無機増感剤、量子ドットなどが使用できる。

[0018] 正極活物質 3 は、分解物質を酸化するための電極であり、酸化能を有する光触媒である。正極活物質 3 は、酸素の酸化還元電位より貴である価電子帯準位をもつ材料であることが好ましい。また、正極活物質 3 の伝導帯準位は特に限定されないが、より貴であることが好ましい。これにより、正極活物質 3 の光の吸収波長をより長波長化することができるためである。このような正極活物質 3 としては、例えば、酸化鉄(III)、酸化タングステン、バナジウム酸塩の何れかを含むことが好ましい。バナジウム酸塩の一例としては、バナジウム酸ビスマスを挙げることができる。正極活物質 3 は、負極活物質 2 同様に、増感剤を担持されていてもよい。

[0019] キャリア輸送体 4 は、負極活物質 2 と正極活物質 3 の間におけるキャリアの輸送経路となる材料である。ここで、キャリアとは電子であってもよく、正孔であってもよい。キャリア輸送体 4 は、一般的にキャリア輸送に使用される材料であれば特に限定はなく、例えば、ヨウ化銅(CuI)、酸化ニッケル(NiO)などの無機材料を用いることができる。または、キャリア輸送体 4 は、PEDOT(ポリエチレンジオキシチオフェン)、PEDOT-

PSS（ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフエン）－ポリ（スチレンスルホン酸））、および、Spiro-OMeTAD等の何れかを含むホール輸送材料を用いることができる。または、キャリア輸送体4は、フラーレン、フラーレン誘導体、シロール系化合物、トリアジン系化合物の何れかを含む電子輸送材料を用いてもよい。

[0020] また、キャリア輸送を効率的に行うため、キャリア輸送体4のフェルミ準位は、負極活物質2の価電子帯上端の電子エネルギー準位よりも負な位置であり、正極活物質3の伝導帯下端の電子エネルギー準位よりも正な位置である。

[0021] 〔光触媒10の製造工程〕

続いて、本実施の形態1に係る光触媒10の製造工程を、図2を参照して説明する。図2は、本実施の形態1に係る光触媒10の製造手順を示す工程図である。尚、ここで説明する光触媒10の各部材の材料および各工程で用いる方法は一例である。

[0022] 光触媒10の製造工程は、図2に示すように、負極活物質準備工程、正極活物質準備工程、キャリア輸送体準備工程および複合粒子形成工程とを含んでいる。負極活物質準備工程は、負極活物質2を準備する工程である。正極活物質準備工程は、正極活物質3を準備する工程である。キャリア輸送体準備工程は、キャリア輸送体4を準備する工程である。これらの工程は、それぞれ独立して実施することができる。複合粒子形成工程は、準備された負極活物質2、正極活物質3およびキャリア輸送体4から複合粒子である光触媒10を形成する工程である。以下、各工程について説明する。

[0023] 〔負極活物質準備工程〕

以下は、負極活物質2として、LaおよびRhをドーピングしたSrTiO₃を用いる場合の例を記載する。この例に限定されず、負極活物質2に採用できる粒子であれば、市販のものを用いてもよい。

[0024] 炭酸ストロンチウム粉末（関東化学製、純度99.9%、事前に200℃で1時間焼成した粉末）とルチル型酸化チタン粉末（関東化学製、純度99

、0%)とを、 $Sr : Ti = 1.05 : 1$ (モル比)となるように乳鉢で混合し、 $1150^{\circ}C$ で10時間焼成することで、まず $SrTiO_3$ 粉末を得た。さらに、 $Sr : La = 0.96 : 0.04$ (モル比)、および、 $Ti : Rh = 0.96 : 0.04$ (モル比)となるように、得られた $SrTiO_3$ 粉末と、酸化ランタン粉末と、酸化ロジウム(Rh_2O_3 、純度99.9%)とをエタノール中で混合させ、乾燥させた粉末を $1100^{\circ}C$ で6時間焼成した。これにより、負極活物質2として、4%Laおよび4%Rhドーパ $SrTiO_3$ ($Sr_{0.96}La_{0.04}Ti_{0.96}Rh_{0.04}O_3$) 粒子からなる粉末を作製した。尚、酸化ランタン粉末(La_2O_3)としては、関東化学製の純度99.99%のものを、事前に $1000^{\circ}C$ で10時間焼成した粉末を用いた。

[0025] [正極活物質準備工程]

CoO_x が担持された $BiVO_4$ 粒子を液固相法により作製した。具体的には、まず、 K_2CO_3 (関東化学製, 99.5%) および V_2O_5 (和光純薬製, 99.0%) を $K : V = 3.03 : 5$ (モル比) になるようにメノー乳鉢に入れ、エタノール(10mL)を添加した後30分間混合した。次いで、得られた混合物を磁性るつぼに入れて、電気炉にて大気中 $450^{\circ}C$ で5時間焼成した。焼成後、焼成体を室温まで放冷させた後、解砕した。得られた粉末を、100mLの水および $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (和光純薬製, 99.9%)が入った300mL三角フラスコに入れて($Bi : V = 1 : 1$)、 $70^{\circ}C$ で10時間、攪拌子を用いて1500rpmで攪拌した。得られた沈殿物を吸引濾過により回収して水洗浄を行った後、乾燥器にて $60^{\circ}C$ で12時間乾燥させて、 $BiVO_4$ 粉末を得た。得られた $BiVO_4$ 粉末0.5gを磁性るつぼに入れ、助触媒の原料として CoO が0.5wt%になるように、 $Co(NO_3)_2$ (和光純薬製, 99.5%)を磁性るつぼに入れ、純水を少量加えた。超音波で $BiVO_4$ 粉末を十分に懸濁した後、湯浴で蒸発乾燥させた。最後に、電気炉にて大気中 $300^{\circ}C$ で2時間焼成した。これにより、正極活物質3として CoO_x が担持された $BiVO_4$ 粉末を作製した。

[0026] [キャリア輸送体準備工程]

1 mol/Lとなるようヨウ化銅 (CuI) をアセトニトリル (何れもシグマアルドリッチ製) へ溶解し攪拌することでヨウ化銅溶液を作成した。100℃設定のホットプレート上に置いたガラス基材上にヨウ化銅溶液を滴下して白色粉末を得た。この白色粉末をビーズミルで粉砕し、キャリア輸送体4として平均粒径2.5 μmのヨウ化銅微粒子を作製した。

[0027] [複合粒子形成工程]

複合粒子形成工程では、上記の各工程で得られた剪断力を加えながら、負極活物質2および正極活物質3、キャリア輸送体4を混合する。剪断力を加えながら混合することで、キャリア輸送体4表面により粒径の小さい負極活物質2および正極活物質3が付着し、キャリア輸送体4の表面に負極活物質2および正極活物質3が埋め込まれるように固定化された光触媒10が作製できる。

[0028] 剪断力を加えながら、負極活物質2および正極活物質3、キャリア輸送体4を混合する装置としては、高速気流中衝撃法を利用する(株)奈良機械製作所のハイブリダイゼーションシステムや、摩砕式粉砕機を利用するホソカワミクロン(株)のメカノフュージョンシステムなどの高速攪拌羽根を備えた混合機が好適である。高速攪拌羽根の回転速度は、使用する混合機や混合する材料の組み合わせによって任意に設定できるが、ハイブリダイゼーションシステムを用いる場合、周速10~130 m/s程度でよい。

[0029] 本実施の形態1に係る光触媒10は、キャリア輸送体4の表面を、キャリア輸送体4の粒径よりもさらに小さい複数の負極活物質2と、キャリア輸送体4の粒径よりも小さい複数の正極活物質3とによって被覆する構成である。

[0030] 上記の構成を備えたことで、光触媒10において、負極活物質2と正極活物質3の光が受光できる表面積を大きくすることができる。さらに、1つのキャリア輸送体4に複数の負極活物質2および正極活物質3が被覆されたことで、負極活物質2と正極活物質3において輸送経路が増える。そのため、光触媒10は、従来のZスキーム型の光触媒よりもZスキーム効果の改善と

反応効率を改善することができる。

[0031] 従来（特許文献１）の光触媒材は、大粒子である触媒粒子の表面を小粒子である導電性粒子（キャリア輸送体）が被覆するものであったため、導電性粒子による被覆率に関し、Ｚスキーム効果と触媒粒子における反応効率とがトレードオフの関係になっていた。

[0032] また、本実施の形態１に係る光触媒の製造方法で製造された光触媒１０は、複数の負極活物質２および複数の正極活物質３がランダムにキャリア輸送体４の表面を覆っており、かつ、従来よりも負極活物質２および正極活物質３によるキャリア輸送体４の表面の被覆率が大きいため、どの方向からの光が照射されても負極活物質２または正極活物質３に光が吸収されることを抑制し、Ｚスキーム効果を発現することができる。

[0033] また、本実施の形態１に係る光触媒の製造方法で製造された光触媒１０においては、キャリア輸送体４との負極活物質２および正極活物質３それぞれとの密着性も改善される。これは、キャリア輸送体４の表面で負極活物質２同士または正極活物質３同士が結合し、この結合によっても負極活物質２および正極活物質３の剥離が防止されるためである。

[0034] また、本実施形態１に係る光触媒１０では、光触媒１０を担持するための基材などは不要であり、容易に光触媒１０を粒子状に製造できる。粒子状に製造される光触媒１０は、溶媒に分散させて利用し、スプレーなど幅広い用途に使用できる。

[0035] また、図３は、実施の形態１に係る光触媒１０の別の実施の形態の構成を表す模式断面図である。光触媒１０Ａは、実施の形態１における光触媒１０と同様に、粒子状であるキャリア輸送体４の表面を、共に粒子状である負極活物質２および正極活物質３によって被覆した複合粒子である。但し、光触媒１０Ａでは、負極活物質２および正極活物質３の比率は同じである必要はなく、それぞれの吸収波長域や、可視光応答光触媒としての分解能力等により適切な比率が選択されている。

[0036] 例えば、負極活物質２がRhドーパントSrTiO₃、正極活物質３がBiVO₄

である場合、可視光の量子収率に応じてRhドープSrTiO₃とBiVO₄の比率を選択する。これにより、負極活物質2で発生した光励起正孔と正極活物質3で発生した光励起電子との数が釣り合い、光触媒10Aを効率的なZスキーム型光触媒として機能させることができる。

[0037] 負極活物質2および正極活物質3の比率（重量比）は、2：8～8：2の範囲であることが望ましい。この範囲外になると、負極活物質2と正極活物質3との間で輸送されるキャリアが、キャリア輸送体4を通る距離が大きくなり、光触媒11における反応効率が低下する虞がある。

[0038] 〔実施の形態2〕

図4は、本実施の形態2に係る光触媒10Bの構成を表す模式断面図である。光触媒10Bは、実施の形態1における光触媒10と同様に、粒子状であるキャリア輸送体4の表面を、共に粒子状である負極活物質2および正極活物質3によって被覆した複合粒子とされている。但し、光触媒10Bでは、負極活物質2および正極活物質3は、それぞれ一次粒子21および一次粒子31が凝集した二次粒子（一次粒子の集合体）により備え構成されている。尚、一次粒子21、31が凝集した二次粒子とされるのは負極活物質2および正極活物質3の何れか一方のみであってもよい。

[0039] 負極活物質2または正極活物質3を一次粒子21、31が凝集した二次粒子とする場合、該二次粒子内では、キャリア輸送体4から距離が離れた一次粒子21、31が存在する。このため、電氣的接続の観点から、二次粒子には予めキャリア輸送物質4aを含ませてもよい。また、二次粒子に含まれるキャリア輸送物質4aは、キャリア輸送体4に接触する。キャリア輸送物質4aの平均粒径は、キャリア輸送体4の平均粒径よりも大きく、負極活物質2または正極活物質3の平均粒径よりも小さい。こうすることで、二次粒子内で発生したキャリアを、キャリア輸送物質4aを通して効率的にキャリア輸送体4まで輸送することができる。

[0040] また、この場合、キャリア輸送体4とキャリア輸送物質4aは、同じ物質であってもよいし、あるいは異なる物質であってもよい。例えば、負極活物

質 2 を二次粒子とする場合、負極活物質 2 に含まれるキャリア輸送物質 4 a は正孔輸送物質としてもよく、正極活物質 3 を二次粒子とする場合、正極活物質 3 に含まれるキャリア輸送物質 4 a は電子輸送物質としてもよい。但し、各キャリア輸送物質 4 a のフェルミ準位はキャリアが輸送されるように選択する必要がある。

[0041] 図 5 は、二次粒子となる負極活物質 2 または正極活物質 3 の作製工程を示す図である。図 5 を参照して以下に説明する。但し、以下の作製工程で用いる材料および方法は一例である。

[0042] まず、図 5 (a) に示すように、基材 6 上に、負極活物質 2 または正極活物質 3 における一次粒子 2 1 または 3 1 からなる多孔体層 7 を形成する。例えば、負極活物質 2 を作製する場合は、一次粒子 2 1 である平均粒径 20 nm の酸化チタンペースト (Solaronix 社製、商品名: D/SP) を基材 6 上にスクリーン印刷で塗布し、120℃で乾燥後、500℃で 1 h 焼成する。また、正極活物質 3 を作製する場合は、酸化タングステン (WO_3) の微粒子 (粒径 100 μm , キシダ化学社製) を含む水スラリーをドクターブレード法で塗布後、120℃で乾燥させる。

[0043] こうして形成された多孔体層 7 にキャリア輸送物質 4 a を含ませるため、図 5 (b) に示すように、ヨウ化銅 (CuI) 溶液 8 を多孔体層 7 上へ滴下して、スピンコート (2000 rpm、30 s) 等を行う。このヨウ化銅溶液は、例えば、1 mol/L となるようヨウ化銅 (CuI) をアセトニトリルへ溶解して攪拌することで作成する。多孔体層 7 へ滴下されたるヨウ化銅溶液は多孔体層 7 内に浸透する。

[0044] こうして、キャリア輸送物質 4 a を含ませた多孔体層 7 が形成された基材 6 を、純水の入った容器 (不図示) に浸漬し、図 5 (c) に示すように、例えば、波長 1024 nm、周波数 14000 Hz のレーザ光 L を照射するレーザアブレーションにより粉砕する。このレーザ光 L の照射装置としては、例えば、西進商事製の装置を用いることができる。これにより、基材 6 から多孔体層 7 を剥離しつつ、多孔体層 7 を粉砕して微粒子化する。この結果、

図4に示すような二次粒子としての負極活物質2または正極活物質3が作製できる。

[0045] 上述した二次粒子となる負極活物質2または正極活物質3の作製工程は、図2における〔負極活物質準備工程〕および〔正極活物質準備工程〕に適用可能である。すなわち、〔負極活物質準備工程〕または〔正極活物質準備工程〕において、二次粒子となる負極活物質2または正極活物質3を作製すれば、実施の形態1と同様の〔複合粒子形成工程〕によって本実施の形態2に係る光触媒10Bを作製することができる。

[0046] 上述した光触媒10Bにおいて、負極活物質2または正極活物質3における光吸収幅が小さく電流が低い場合には、二次粒子となる負極活物質2に光の吸収波長を広くするための増感剤を担持させてよい。

[0047] 光触媒10Bにおいて、二次粒子となる負極活物質2に増感剤を担持させる場合には、基材上に負極活物質2の一次粒子21からなる多孔体層を形成した後、ヨウ化銅溶液の滴下前に、予め調製しておいた増感剤を含む溶液に24h浸漬させればよい。

[0048] 尚、増感剤は、同様の方法で二次粒子となる正極活物質3において担持させることも可能である。また、増感剤を担持した負極活物質2または正極活物質3は、キャリア輸送体4と接触していることが好ましい。

[0049] また、図2に示す〔複合粒子形成工程〕において、負極活物質2および正極活物質3同士が凝集することを防止するために、クーロン相互作用を用いてもよい。具体的には、キャリア輸送体4にはアニオン性ポリマーを含ませ、負極活物質2および正極活物質3にはカチオン性ポリマーを含ませる方法が考えられる。

[0050] 例えば、図2の〔キャリア輸送体準備工程〕においてキャリア輸送体4の粒子を作製する際に、溶媒であるアセトニトリルにアニオン性ポリマーを分散させることで、アニオン性ポリマーを含ませたキャリア輸送体4を作製することができる。また、負極活物質2および正極活物質3については、これらを実施の形態3にて説明した二次粒子とし、二次粒子に含ませるキャリア

輸送物質 4 a にカチオン性ポリマーを分散させることで、カチオン性ポリマーを含ませた負極活物質 2 および正極活物質 3 を作製することができる。

[0051] このように、〔複合粒子形成工程〕においてキャリア輸送体 4 と、負極活物質 2 および正極活物質 3 とにおいて、表面に吸着させたポリマーの異なる電荷同士によるクーロン相互作用により、キャリア輸送体 4 と負極活物質 2 および正極活物質 3 とは引き寄せ合い、キャリア輸送体 4 同士および負極活物質 2 同士および／または正極活物質 3 同士は反発する。これにより、〔複合粒子形成工程〕において、負極活物質 2 および正極活物質 3 が凝集することを防止し、キャリア輸送体 4 の表面を負極活物質 2 および正極活物質 3 が良好に被覆することができる。尚、上記製造過程で使用したポリマーは、〔複合粒子形成工程〕後に光触媒を加熱または焼成することで除去すればよい。

[0052] 〔実施の形態 3〕

以下、本開示の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。図 6 は、本実施の形態 3 に係る光触媒 100 の構成を表す模式断面図である。光触媒 100 は、キャリア輸送体 4 と、キャリア輸送体 4 の表面の一部に設けられた負極 20 と、キャリア輸送体 4 の表面の他の一部に設けられた正極 30 とを備える。負極 20 と正極 30 とは、キャリア輸送体 4 を介して互いに離れている。

[0053] 負極 20 は、分解対象の物質を還元するための電極であり、粒状の負極活物質 2 が焼結されて形成されている。より具体的には、負極 2 は、平均粒径が互いに異なる 2 種類以上の負極活物質 2 から形成されることが好ましい。以下の例では、負極 20 は、第一負極活物質 2 a と第二負極活物質 2 b の集合によって構成されている。第 1 負極活物質 2 a および第 2 負極活物質 2 b で生成されたキャリアは、それぞれの接触点を介して、キャリア輸送体まで伝導する。本実施形態では、第一負極活物質 2 a の平均粒径が第二負極活物質 2 b の平均粒径よりも大きいものとすることがさらに好ましい。

[0054] 第一負極活物質 2 a の平均粒径は、100 nm 以上 600 nm 以下である

ことが好ましい。第二負極活物質 2 b の平均粒径は、5 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましく、10 nm 以上 50 nm 以下であることがより好ましい。つまり、負極 20 における負極活物質 2 の粒度分布は、少なくとも 2 つ以上のピークを有する。ここで、第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b の平均粒径は、レーザ回折散乱式粒度分布測定器などにより測定することができる。

[0055] また、1 個の光触媒 10 C に含まれる負極活物質 2 の密度は、キャリア輸送体 4 の単位面積当たり 1×10^7 個/mm² ~ 1×10^{13} 個/mm² であることが好ましい。1 個の光触媒 10 C に含まれる負極活物質 2 の密度は、電子線マイクロアナライザなどにより測定することができる。

[0056] 負極活物質 2 となる第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b は、実施の形態 1 で列挙された負極活物質 2 から適宜選択できる。第一負極活物質 2 a と第二負極活物質 2 b は、互いに同じ種類の化合物であってもよく、異なる種類の化合物であってもよい。同種の化合物の場合は、第一負極活物質 2 a と第二活物質 2 b とのエネルギー準位の関係や接着度を気にすることなく負極 20 を形成することができるのでより好ましい。

[0057] 第一負極活物質 2 a と第二負極活物質 2 b との合計に対する第二負極活物質 2 b の混合割合は、10% ~ 90% であることが好ましく、さらに 30% ~ 70% であることが好ましい。第一負極活物質 2 a と第二負極活物質 2 b との合計に対する第二負極活物質 2 b の混合割合が 10% 未満であると、負極 2 の細孔径が大きくなり、負極 20 の表面積が小さくなり、反応効率の低下が懸念される。一方で、第一負極活物質 2 a と第二負極活物質 2 b との合計に対する第二負極活物質 2 b の混合割合が 90% を超えると、負極 20 内の細孔径が小さくなり、反応物や生成物の拡散が阻害され、反応効率の低下が懸念される。

[0058] また、負極 20 は、光の吸収波長を広くするための増感剤を担持していてもよい。増感剤は、実施の形態 1 で列挙した材料から適宜選択することができる。

- [0059] キャリア輸送体4は、一般的にキャリア輸送に使用される材料であれば特に限定はなく、実施の形態1で列挙されたキャリア輸送体4から適宜選択できる。本形態4の場合、キャリア輸送体4の厚みは、 $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。
- [0060] 正極30は、分解対象の物質を酸化するための電極であり、正極活物質3を含む層として形成されている。正極30は、多孔質層であることが好ましく、表面積は、 $10\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。正極30に含まれる粒状の正極活物質3の粒径は $10\text{nm} \sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。粒状の正極活物質3が集合することで、それぞれの正極活物質3の接触点を介して、キャリア輸送体4までキャリアが伝導する。正極活物質3に用いられる材料は、実施の形態1で正極活物質3として列挙された材料から適宜選択される。
- [0061] 正極30に対してキャリア輸送体4の被覆率は、 $5 \sim 80\%$ であることが好ましい。キャリア輸送体4の被覆率は、断面SEM観察などにより測定することができる。
- [0062] このように、光触媒10Cは、負極20とキャリア輸送体4と正極30とを有する複合粒子であり、光触媒10Cの平均粒径S（図6参照）は $100\text{nm} \sim 1000\mu\text{m}$ となる。これにより、複合粒子である光触媒10C内で酸化還元反応を効率よく行わせることができる。光触媒10Cの平均粒径Sが小さすぎる場合は、光触媒10Cの光吸収能力が小さく触媒能力が低下する恐れがある。一方、光触媒10Cの平均粒径Sが大きすぎる場合は、表面積が減少し、触媒反応の反応効率が低下する恐れがある。光触媒1の平均粒径Sの測定方法は、まず、SEMを用いて、光触媒10CのSEM像を撮影する。そのあと、画像解析ソフトを用いて、SEM画像から無作為に複数（例えば10個）の粒子を抽出し、それらの粒子の面積を求める。次にその抽出した各粒子が球形であると仮定して、平均粒径Sを求める。
- [0063] 続いて、本実施の形態3に係る光触媒10Cの製造工程を、図7を参照して説明する。尚、図7を用いて説明する光触媒10Cの各部材の材料および

各工程で用いる方法は一例である。

[0064] (負極膜形成工程)

図7(a)は、基材100上に、負極20となる負極膜200を形成する負極膜形成工程を示している。この負極膜形成工程では、負極活物質2となる第一負極活物質2aを含むペーストと、負極活物質2となり、第一負極活物質2aよりも平均粒径が小さい第二負極活物質2bを含むペーストとを所定の割合で混合したペースト状の第1溶液を基材100上に塗布し、乾燥後、所定の温度で所定の時間焼成する。これにより、基材100上に負極膜200が形成される。基材100に第一負極活物質2aおよび第二負極活物質2bを含むペーストを塗布する方法は、特に限定されないが、スクリーン印刷やドクターブレード法で実施することができる。負極2に増感剤を付与する場合は、この後、予め調製しておいた増感剤を含む溶液に負極膜200を形成した基材100を浸漬させ、増感剤を担持した負極20となる負極膜200を形成する。

[0065] (キャリア輸送膜形成工程)

図7(b)は、負極膜200上に、キャリア輸送体4となる、キャリア輸送材料を含むキャリア輸送膜400を形成するキャリア輸送膜形成工程を示している。このキャリア輸送膜形成工程では、例えば、キャリア輸送材料を有機溶媒へ溶解して攪拌することでキャリア輸送材料を含む第2溶液を作成する。そして、当該キャリア輸送材料を含む溶液を負極膜200上へ滴下して、スピコート(2000rpm、30s)等を行う。これにより、負極膜200上にキャリア輸送膜400が形成される。キャリア輸送材料を含む溶液を負極膜200上に塗布する方法は、スピコート法以外にもディップコーティング法やドロップキャスト法が利用できる。また、キャリア輸送膜形成工程において、負極膜200は第一負極活物質2aと第二負極活物質2bとの混合物を焼結してなる多孔質体であるため、負極膜200上へ滴下されるキャリア輸送材料の一部は負極膜200内に浸透する。

[0066] (正極膜形成工程)

図7(c)は、キャリア輸送膜400上に、正極30となる正極膜300を形成する正極膜形成工程を示している。この正極膜形成工程では、例えば、正極活物質3の微粒子を含む第3溶液として水スラリーをキャリア輸送膜400に塗布後、乾燥させる。キャリア輸送膜400に正極活物質3の微粒子を含む水スラリーを塗布する方法は、特に限定されないが、スクリーン印刷やドクターブレード法で実施することができる。これにより、キャリア輸送膜400上に正極膜300が形成される。

[0067] (微粒子化工程)

こうして、負極膜200、キャリア輸送膜400および正極膜300からなる積層体が形成された基材100を、純水の入った容器（不図示）に浸漬し、例えば、波長300nm～11000nm、周波数10000～1000000Hzのレーザ光Lを照射するレーザアブレーションにより粉砕する（図7(d)参照）。このレーザ光Lの照射装置としては、例えば、西進商事製の装置を用いることができる。これにより、基材100から、上記積層体を剥離しつつ、上記積層体を粉砕して微粒子化する。この結果、図6に示す光触媒粒子10Cが形成される。微粒子化の工程は上記方法に限定されることなく、例えば積層体を切削することで基板から剥離させた後、ミルなどを用いて粉砕することで微粒子化してもよい。

[0068] 尚、上記説明の製造工程では、基材100上に、負極膜200、キャリア輸送膜400、正極膜300の順で積層している。しかしながら、積層順序はこの逆であってもよく、基材100上に、正極膜300、キャリア輸送膜400、負極膜200の順で積層を行うことも可能である。但し、この場合は、最後に積層される負極膜200にキャリア輸送膜300を浸透させにくくなるため、図7に示す順序で積層を行うことが好適である。また、図7に示す順序で積層を行うことで、負極膜200のみに増感剤を担持させることも容易となる。

[0069] 本実施の形態3に係る光触媒10Cは、負極20が、平均粒径が互いに異なる2種類の負極活物質2、すなわち第一負極活物質2aおよび第二負極活

物質 2 b によって形成されている。そして、第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b の配合割合を調整することで、負極 2 0 における細孔の大きさを調整することが容易となり、その結果、負極 2 へのキャリア輸送体 4 の浸透度を適切に調整することが容易となる。具体的には、より小粒子である第二負極活物質 2 b の割合を少なくすれば、負極 2 0 の細孔が大きくなり、キャリア輸送体 4 の浸透度は大きくなる（浸透しやすくなる）。逆に、第二負極活物質 2 b の割合を多くすれば、負極 2 0 の細孔が小さくなり、キャリア輸送体 4 の浸透度は小さくなる（浸透しにくくなる）。

[0070] 以下に本実施の形態 3 の具体的な実施例に基づいて効果を説明する。

[0071] (実施例 1)

第一負極活物質 2 a として平均粒径 400 nm の酸化チタン粒子を含む市販のチタンペースト（日揮触媒化成社製、商品名：PST-400C）と第二負極活物質 2 b として平均粒径 20 nm の酸化チタン粒子を含む酸化チタンペースト（Solaronix 社製、商品名：D/SP）とを、第一負極活物質 2 a と第二負極活物質 2 b との合計に対する第二負極活物質 2 b の割合が 30% となる酸化チタンペーストを調整した。

[0072] そのあと、上記の酸化チタンペーストをスクリーン印刷で 20 mm × 40 mm の基材（青板硝子、日本板硝子社製）100 に塗布し、120℃で乾燥後、500℃1 h で焼成し、基材上に厚み 6 μm の負極膜 200 を形成した。

[0073] 次に、キャリア輸送材料としてヨウ化銅（シグマアルドリッチ製）をプロピルスルフィド（シグマアルドリッチ製）に溶解させ、ヨウ化銅 1 mol/L となるヨウ化銅溶液を作成した。上記で作成したヨウ化銅溶液を負極膜 200 上に滴下し、スピンコート装置（ミカサ社製、2000 rpm、30 s）で負極膜 200 上に厚み 6 μm のキャリア輸送膜 400 を製膜した。

[0074] 次に、正極活物質 3 として酸化タングステン（粒径 100 nm、キシダ化学社製）を水 1 ml に分散させた水スラリーをキャリア輸送膜 400 上にドクターブレード法で塗布後、120℃で10分間乾燥させた。これにより、

キャリア輸送膜400上に厚さ18 μ mの正極膜300を形成した。

[0075] 次に、基材100、負極膜200、キャリア輸送膜300、正極膜400が積層された積層体を、純水の入った容器に浸透させ、レーザ照射装置（西進商事製）を用いて、純水に浸漬させた積層体に波長1024nm、周波数14000Hzのレーザ光を60秒照射し、積層体を粉砕した。粉砕後、剥がれた基材100と、負極20、キャリア輸送体4、正極30が順に積層された光触媒10Cとを500 μ m径のふるいで分離し、実施例1の光触媒を得た。

[0076] そして、実施例1で作製された光触媒の粉末8mgを実施例1の試料とした。

[0077] （実施例2）

第一負極活物質2aと第二負極活物質2bとの合計に対する第二負極活物質2bの割合が50%となる酸化チタンペーストを調整すること以外は実施例1と同様の方法で実施例2の光触媒粒子および実施例2の試料を得た。

[0078] （実施例3）

第一負極活物質2aと第二負極活物質2bの合計に対する第二負極活物質2bの割合が70%となる酸化チタンペーストを調整すること以外は実施例1と同様の方法で実施例3の光触媒および実施例3の試料を得た。

[0079] （実施例4）

第一負極活物質2aのみを含む酸化チタンペーストを用いること以外は実施例1と同様の方法で実施例4の試料を得た。つまり、実施例4の光触媒の負極20では、第一負極活物質2aと第二負極活物質2bとの合計に対する第二負極活物質2bの割合が0%である。

[0080] （実施例5）

第二負極活物質2bのみを含む酸化チタンペーストを用いること以外は実施例1と同様の方法で実施例5の試料を得た。つまり、比較例2の光触媒の負極20では、第一負極活物質2aと第二負極活物質2bとの合計に対する第二負極活物質2bの割合が100%である。

[0081] (評価方法)

実施例 1 ～ 5 で得られた試料の反応効率を評価するために以下の評価を行った。

[0082] 実施例 1 ～ 5 のそれぞれの試料と分解対象の物質であるアセトアルデヒドガスとを、アセトアルデヒドガス 1 0 0 p p m となるように袋に封入して、室温で静置し、蛍光灯 5 0 0 l x を照射し、アルデヒドが分解される時間を測定した。アルデヒドの分解は、ガス検知管（型番ホルムアルデヒド 9 1、ガステック社製）により濃度を目視にて確認した。

[0083] 図 8 は、実施例 1 ～ 5 に係る光触媒 1 0 C を用いてアセトアルデヒド分解実験を行った結果を示すグラフである。図 8 のグラフでは、横軸に小粒子割合（負極 2 0 において第二負極活物質 2 b が含まれる割合）を示し、縦軸にアセトアルデヒド分解に要した時間（日）を示している。また、小粒子割合は、負極 2 0 の S E M 画像における第一負極活物質 2 a と第二負極活物質 2 b との面積比によって示されている。

[0084] 図 8 に示されているように、小粒子割合が 0 %（実施例 4、負極 2 が第一負極活物質 2 a のみ）の場合のアセトアルデヒド分解時間は 6 日であり、小粒子割合が 3 0 %、5 0 % と増えるにつれてアセトアルデヒド分解時間は減少し、小粒子割合が 5 0 % の場合に約 3 日となっている。さらに、小粒子割合が 7 0 %、1 0 0 % と増えるにつれてアセトアルデヒド分解時間は増加し、小粒子割合が 1 0 0 %（比較例 2、負極 2 が第二粒子 2 b のみ）の場合に約 1 0 日となっている。

[0085] これより、光触媒 1 0 C における反応速度は、負極 2 0 における小粒子割合、すなわち第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b の配合割合によって変化するものであり、小粒子割合は小さすぎても大きすぎても反応速度を低下させることが明らかとなった。これは、第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b の配合割合を調整することで、負極 2 における細孔の大きさが調整され、キャリア輸送体 4 におけるキャリア輸送効率と負極 2 0 反応効率とのバランスが取られたためと考えられる。

[0086] また、第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b の配合割合を調整するといった手法は、第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b のそれぞれにおける平均粒径を厳密に調整することなく、負極 2 における細孔の大きさを容易に調整できる手法である。このため、第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b として市販品の負極活物質 2 を用いることも可能となる。

[0087] 尚、上記説明では、負極 2 0 を第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b の 2 種類で形成する場合を例示したが、負極 2 0 を平均粒径の異なる 3 種類以上の負極活物質にて形成し、3 種類以上の負極活物質の配合割合を調整してもよい。

[0088] [実施の形態 4]

図 9 は、本実施の形態 4 に係る光触媒 1 0 D の構成を表す側面図である。光触媒 1 D は、キャリア輸送体 4 と、キャリア輸送体 4 の表面の一部に設けられた負極 2 0 A と、キャリア輸送体 4 の表面の他の一部に設けられた正極 4 とを備える。負極 2 0 A と正極 4 とは、キャリア輸送体 4 を介して互いに離れている。本実施の形態 4 に係る光触媒粒子 1 0 D は、実施の形態 3 における負極 2 0 に代えて負極 2 0 A を有した構造であり、キャリア輸送体 4 および正極 3 0 については実施の形態 1 における光触媒 1 と同様の構成である。

[0089] 負極 2 0 A は、実施の形態 3 における負極 2 0 と同様に、平均粒径の大きい第一負極活物質 2 a と、平均粒径の小さい第二負極活物質 2 b とから形成されている。但し、負極 2 0 が第一負極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b を混合して形成した単層構造であるのに対し、負極 2 0 A は、第一負極活物質 2 a を主に含む第一層 2 A と第二負極活物質 2 b を主に含む第二層 2 B との多層構造とされている。また、負極 2 0 A は、キャリア輸送体 4 上に第一層 2 A が形成され、第一層 2 A 上に第二層 2 B が形成されている。

[0090] 負極 2 0 A の層厚は 1 0 0 n m ~ 5 0 μ m であることが好ましい。負極 2 0 A の層厚が 1 0 0 n m 未満であれば、光吸収量が減少し反応効率が低下する。一方、層厚が 5 0 μ m を超えると、反応物や生成物の拡散距離が増加す

るため、反応効率が低下する。また、負極20Aにおける第二層2Bの層厚の割合は、10%~90%であることが好ましく、20%~80%であることがさらに好ましい。

[0091] 続いて、本実施の形態4に係る光触媒10Dの製造工程を、図10を参照して説明する。尚、図10を用いて説明する光触媒10Dの各部材の材料および各工程で用いる方法は一例である。

[0092] (負極膜形成工程)

図10(a)は、基材100上に、負極20Aの第一層2Aとなる第一負極膜200aと、負極2の第二層2Bとなる第二負極膜200bを形成する負極膜形成工程を示している。この負極膜形成工程では、最初に、負極活物質2である第二粒子2bを含むペーストを基材10上に塗布し、乾燥後、300℃~550℃で30分~2時間焼成し、第二負極膜200bを形成する。さらに、負極活物質2であり、第二負極活物質2bよりも平均粒径が大きい第一負極活物質2aを含むペーストを第二負極膜200b上にスクリーン印刷で塗布し、乾燥後、300~550℃で30分~2時間焼成し、第一負極膜200aを形成する。負極2に増感剤を付与する場合は、この後、予め調製しておいた増感剤を含む溶液に24h浸漬させ、増感剤を担持した第一負極膜200aおよび第二負極膜200bを形成する。

[0093] (キャリア輸送膜形成工程、正極膜形成工程、微粒子化工程)

図10(b)は、第一負極膜200a上に、キャリア輸送体4となる、キャリア輸送材料を含むキャリア輸送膜400を形成するキャリア輸送膜形成工程を示している。図10(c)は、キャリア輸送膜400上に、正極30となる正極膜300を形成する正極膜形成工程を示している。これらの工程は、実施の形態1における光触媒10Cの製造工程と同じである。

[0094] こうして、第二負極膜200b、第一負極膜200a、キャリア輸送膜400および正極膜300からなる積層体が形成された基材100を、純水の入った容器(不図示)に浸漬し、例えば、波長300nm~11000nm、周波数10000Hz~1000000Hzのレーザ光Lを照射するレー

ザアブレーションにより粉砕する（図10（d）参照）。これにより、基材100から、上記積層体を剥離しつつ、上記積層体を粉砕して微粒子化する。この結果、図9に示す光触媒10Dが形成される。

[0095] 本実施の形態4に係る光触媒10Dは、負極20Aが、第一負極活物質2aを主に含む第一層2Aと第二負極活物質2bを主に含む第二層2Bとの多層構造とされている。この場合、第一層2Aでは負極20Bの細孔が大きくなり、キャリア輸送体4の浸透度は大きくなる（浸透しやすくなる）。逆に、第二層2Bでは、負極20Aの細孔が小さくなり、キャリア輸送体4の浸透度は小さくなる（浸透しにくくなる）。その結果、キャリア輸送体4に近い第一層2Aでは、細孔径が大きく、キャリア輸送材料が負極20Aに浸透しやすいため、キャリア輸送効率を高めることができ、キャリア輸送体4から離れた第二層2Bでは、細孔径が小さく、表面積が大きくなるので、光による分解の反応効率を高めることができる。さらに、第一層2Aと第二層2Bとの厚み割合を調整することで、キャリア輸送体4におけるキャリア輸送効率と負極20Aの反応効率とのバランスを取ることも容易となる。

[0096] 以下に本実施の形態4の具体的な実施例に基づいて効果を説明する。

[0097] （実施例6）

第二負極活物質2bとして平均粒径20nmの酸化チタン粒子を含む酸化チタンペースト（Solaronix社製、商品名：D／SP）をスクリーン印刷で20mm×40mm基材（青板ガラス、日本板硝子社製）に塗布し、120℃で乾燥後、500℃1hで焼成し、基材上に厚み（第二膜厚）3μmの負極膜200の第二膜200Bを形成した。

[0098] 次に、第一負極活物質2aとして平均粒径400nmの酸化チタン粒子を含む市販のチタンペースト（日揮触媒化成社製、商品名：PST-400C）をスクリーン印刷で第二層上に塗布し、120℃で乾燥後、500℃1hで焼成し、第二膜200B上に厚み（第一膜200Aの膜厚）7μmの負極膜の第一膜200Aを形成した。こうして、第一膜200Aと第二膜200Bとの膜厚比が7：3となる負極膜を形成した。

[0099] 負極膜 200 の形成以降の工程は、実施例 1 と同様に、キャリア輸送膜形成工程、正極膜形成工程、微粒子化工程を経て、実施例 6 の光触媒 10D を得た。そして、実施例 1 と同様にして実施例 6 の試料とした。

[0100] (実施例 7)

第一膜 200A と第二膜 200B との膜厚の合計は実施例 6 の負極膜と同じにし、第一膜 200A と第二膜 200B との膜厚比を 5 : 5 にしたこと以外は実施例 6 と同様の方法で実施例 7 の光触媒 10D および実施例 7 の試料を得た。

[0101] (実施例 8)

第一膜 200A と第二膜 200B の膜厚の合計は実施例 6 の負極膜 200 と同じにし、第一膜 200A と第二膜 200B との膜厚比を 3 : 7 にしたこと以外は実施例 6 と同様の方法で実施例 8 の光触媒および実施例 8 の試料を得た。

[0102] (評価方法)

実施例 6 ～実施例 8 の分解反応の効率を評価するために、実施例 6 ～8 の試料について、実施例 4 および実施例 5 の試料と同様の評価を行った。

[0103] 図 11 は、本実施の形態 4 にかかる光触媒 10D を用いてアセトアルデヒド分解実験を行った結果を示すグラフである。図 11 のグラフでは、横軸に第二層厚み割合（負極 20A の厚みにおける第二層 2B の厚み割合）を示し、縦軸にアセトアルデヒド分解に要した時間（日）を示している。

[0104] 図 11 に示されているように、第二層厚み割合が 0%（実施例 4、負極 20 が第一負極活物質 2a のみ）の場合のアセトアルデヒド分解時間は 6 日であり、第二層厚み割合が 30%、50% と増えるにつれてアセトアルデヒド分解時間は減少し、第二層厚み割合が 50% の場合に約 2 日となっている。さらに、第二層厚み割合が 70%、100% と増えるにつれてアセトアルデヒド分解時間は増加し、第二層厚み割合が 100%（実施例 5、負極 20 が第二負極活物質 2b のみ）の場合に約 10 日となっている。

[0105] これより、光触媒 10D における反応速度は、負極 20 における第二層厚

み割合によって変化するものであり、第二層厚み割合は小さすぎても大きすぎても反応速度を低下させることが明らかとなった。これは、第二層厚み割合を調整することで、キャリア輸送体4におけるキャリア輸送効率と負極20の反応効率とのバランスが取られたためと考えられる。

[0106] また、本実施の形態4に係る光触媒10Dでは、アセトアルデヒド分解時間の最短時間が約2日であり、実施の形態3に係る光触媒10Cのアセトアルデヒド分解時間の最短時間（約3日）よりもさらに短くなっている。これより、負極20Aを多層構造とし、光吸収と分解物質の反応場（すなわち第二層2B）と、キャリア輸送を担う場（すなわち第一層2A）とを分離することで、光触媒としての効果をより向上可能であることが示唆される。

[0107] また、第一層2Aと第二層2Bとの厚み割合を調整するといった手法は、第一負極活物質2aおよび第二負極活物質2bのそれぞれにおける平均粒径を厳密に調整することなく、キャリア輸送体4におけるキャリア輸送効率と負極2の反応効率とのバランスを容易に調整できる手法である。このため、第一負極活物質2aおよび第二負極活物質2bとして市販品の負極活物質を用いることも可能となる。

[0108] 上記実施の形態4の光触媒10Dでは、負極20Aを第一層2Aと第二層2Bとの2層構造とした。また、第一層2Aは第一負極活物質2aのみから構成され、第二層2Bは第二負極活物質2bのみから構成されるものとした。しかしながら、本開示はこれに限定されるものではなく、第一層2Aおよび第二層2Bは、それぞれ第一負極活物質2aおよび第二負極活物質2bが混合して形成されるものとし、その混合割合が互いに異なるものであってもよい。すなわち、キャリア輸送体4から離れた第二層2Bの小粒子割合を、キャリア輸送体4に近い第一層2Aの小粒子割合よりも大きくした構造であればよい。例えば、第一層2Aにおける小粒子割合を30%、第二層2Bにおける小粒子割合を70%とした構造であってもよい。無論、第一層2Aを第一負極活物質2aのみから構成し、第二層2Bを第一負極活物質2aおよび第二負極活物質2bから構成してもよく、あるいは、第一層2Aを第一負

極活物質 2 a および第二負極活物質 2 b から構成し、第二層 2 B を第二負極活物質 2 b のみから構成してもよい。

[0109] また、負極 2 0 A は 3 層以上の多層構造であってもよい。この場合、キャリア輸送体 4 に近い層ほど小粒子割合を小さくし、キャリア輸送体 4 から離れた層ほど小粒子割合を大きくした構造であればよい。

[0110] 上記の実施の形態 3 および 4 は、負極 2 0 に平均粒径が異なる 2 種類以上の負極活物質 2 を含む構造とした。しかしながら、本開示はそれに限定されるものではなく、分解対象の物質によっては、正極 3 0 に平均粒径が異なる 2 種類以上の正極活物質を含む構造としてもよい。つまり、正極 3 0 における正極活物質 3 の粒度分布は、2 つ以上のピークを有していてもよい。

[0111] 〔実施の形態 5〕

図 1 2 は、本実施の形態 5 に係る光触媒 1 0 E の構成を表す側面図である。光触媒 1 0 E は、キャリア輸送体と、キャリア輸送体の表面の一部に設けられた負極 2 0 と、キャリア輸送体 4 の表面の他の一部に設けられた正極 3 0 と、負極 2 0 の表面を覆う第 1 絶縁層 5 A と、正極 4 の表面を覆う第 2 絶縁層 5 B を備える。第 1 絶縁層 5 A および第 2 絶縁層 5 B を備えていること以外は、実施の形態 3 または 4 で説明した構成なので、説明は省略する。

[0112] 第 1 絶縁層 5 A および第 2 絶縁層 5 B は、絶縁性物質を含む多孔質体によって形成される。絶縁性物質は、例えば、ガラス、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ニオブなどの伝導帯準位の高い材料を用いることができる。また、第 1 絶縁層 5 A および第 2 絶縁層 5 B はともに光透過性を有する多孔質体である。絶縁層 5 A および絶縁層 5 B は、多数の絶縁性物質からなる絶縁性粒子 5 p が焼結されて形成されていることが好ましい。この絶縁性粒子 5 p の平均粒径は 1 nm 以上 600 nm 以下であることが好ましく、200 nm 以上 600 nm 以下であることが好ましい。絶縁性粒子 5 p の平均粒径が 1 nm 未満の場合、分解対象物が絶縁層 5 A、5 B それぞれの孔内に詰まってしまう虞がある。絶縁性粒子 5 p の粒径は、できるだけ揃っている（粒度分布が小さい）ことが好ましい。

[0113] 本実施の形態の製造方法は、実施の形態3の〔負極膜形成工程〕の前に、基材100上に、絶縁層5Aとなる絶縁膜500Aを形成する〔第1絶縁膜形成工程〕を含む。また、本実施の形態の製造方法は、実施の形態3の〔負極膜形成工程〕において、基板100上に、負極20となる負極膜200を形成するのではなく、絶縁膜500A上に負極膜200を形成する。また、本実施の形態の製造方法は、実施の形態3の〔正極膜形成工程〕において、正極膜300上に、絶縁層5Bとなる絶縁膜500Bをさらに形成する〔第2絶縁膜形成工程〕を含む。

[0114] 〔第1絶縁膜形成工程〕

第1絶縁膜形成工程では、絶縁性粒子5pを含むペースト（例えば、ジルコニア粒子（シグマアルドリッチ社製）を含むペースト）を準備する。そして、絶縁性粒子5pを含むペーストを基材100上に塗布し、100℃～150℃で乾燥後、300℃～700℃で数時間焼成する。これにより、基材100上に絶縁膜500Aが形成される。絶縁性粒子5pを含むペーストに含まれる溶媒は水系または有機系溶媒から適宜選択できる。また、絶縁性粒子5pを含むペーストを基材100に塗布する方法は、公知の方法であってよく、例えば、スクリーン印刷などが挙げられる。

[0115] 〔第2絶縁膜形成工程〕

正極膜形成工程の後、第2絶縁膜形成工程では、第1絶縁膜形成工程と同様に、絶縁性粒子5pを含むペーストを準備する。そして、絶縁性粒子5pを含むペーストを正極膜300上に塗布し、100℃～150℃で乾燥後、300℃～700℃で数時間焼成する。これにより、正極膜300上に絶縁膜500Bが形成される。

[0116] 〔第2絶縁膜形成工程〕の後、実施の形態3と同様に微粒子化工程を経ることで、本実施の形態に係る光触媒10Eを得る。

[0117] 本実施の形態10に係る光触媒は、負極の表面の一部を覆うように形成された絶縁層5Aと正極の表面の一部を覆うように形成された絶縁層5Bとを備えている。そのため、複数の光触媒が分散媒に分散された状態または分散

媒中やクラスターを形成している状態において、2つの光触媒の一方の負極と、他方の正極とが直接接触するのを抑制することができる。つまり、2つの光触媒の一方の負極と、他方の正極との間でリーク電流が発生することを抑制し、光触媒としての反応効率を高く維持することができる。

[0118] 尚、本実施の形態に開示された光触媒では、絶縁層5Aおよび絶縁層5Bの両方を備えていたが、負極および正極の少なくともどちらか一方を覆う多孔質な絶縁層を備えている構成であってもよい。

[0119] 上述した光触媒10～10Eは、複数の光触媒が分散媒に分散された状態や、複数の光触媒が互いにランダムな方向に固着したクラスターを形成している状態で使用されることが好ましい。ここで、分散媒は、水などの水系分散媒であってもよく、エタノール、メタノール、テルピネオールなどの有機系分散媒であってもよい。分散媒中やクラスター中でランダムな方向となるそれぞれの光触媒10～10Eは、光の入射方向に関係なく光触媒機能を発揮することができる。

請求の範囲

- [請求項1] キャリア輸送体と、
 前記キャリア輸送体の粒径よりも小さく、前記キャリア輸送体の一部を覆う複数の負極活物質と、
 前記キャリア輸送体の粒径よりも小さく、前記キャリア輸送体の一部を覆う複数の正極活物質と、を備えた、光触媒。
- [請求項2] 前記複数の負極活物質が集合した負極と、
 前記複数の正極活物質が集合した正極と、をさらに含む、請求項1に記載の光触媒。
- [請求項3] 前記負極における前記負極活物質の粒度分布は、2つ以上のピークを有する、請求項2に記載の光触媒。
- [請求項4] 前記負極は、
 第1負極活物質と、
 前記第1負極活物質よりも平均粒径が小さい第2負極活物質を含む、請求項3に記載の光触媒。
- [請求項5] 前記負極は、
 前記キャリア輸送体の一部を覆い、前記第1負極活物質を主として含む第1負極層と、
 前記第1負極層の一部を覆い、前記第2負極活物質を主として含む第2負極層と、を備える、請求項4に記載の光触媒。
- [請求項6] 前記第1負極活物質の平均粒径は、100nm以上600nm以下であり、
 前記第2負極活物質の平均粒径は、5nm以上100nm以下である、請求項4または5に記載の光触媒。
- [請求項7] 前記正極における前記正極活物質の粒度分布は、2つ以上のピークを有する、請求項2から6の何れかに記載の光触媒。
- [請求項8] 前記負極および前記正極の少なくともどちらか一方を覆う多孔質な絶縁層をさらに備える、請求項2から7の何れかに記載の光触媒。

- [請求項9] 前記キャリア輸送体に対する前記負極活物質の粒径比が0.05以上1以下である、請求項1から請求項8の何れかに記載の光触媒。
- [請求項10] 前記キャリア輸送体の平均粒径が50nm以上100μm以下である、請求項1から9の何れかに記載の光触媒。
- [請求項11] 前記負極活物質の総重量と、前記正極活物質の総重量の重量比が2:8～8:2の範囲にある、請求項1～10の何れかに記載の光触媒。
- [請求項12] 前記キャリア輸送体のフェルミ準位は、前記負極活物質の価電子帯上端の電子エネルギー準位よりも負な位置であり、前記正極活物質の伝導帯下端の電子エネルギー準位よりも正な位置である、請求項1～11の何れかに記載の光触媒。
- [請求項13] 前記キャリア輸送体は、ヨウ化銅、酸化ニッケル、PEDOT、PEDOT-PSS、spiro-OMeTADの何れかを含むホール輸送材料を有する、請求項1～12の何れかに記載の光触媒。
- [請求項14] 前記キャリア輸送体は、フラーレン、フラーレン誘導体、シロール系化合物、トリアジン系化合物の何れかを含む電子輸送材料である、請求項1～13の何れかに記載の光触媒。
- [請求項15] 前記負極活物質は、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、タンタル酸塩の何れかを含む、請求項1から14の何れかに記載の光触媒。
- [請求項16] 前記正極活物質は、前記正極活物質は、酸化鉄(III)、酸化タングステン、バナジウム酸塩の何れかを含む、請求項1から15の何れかに記載の光触媒。
- [請求項17] 前記負極活物質および前記正極活物質の少なくともいずれか一方に担持された増感剤をさらに含む、請求項1～16の何れかに記載の光触媒。
- [請求項18] 請求項1から18の何れかに記載の光触媒を複数含み、
前記光触媒が互いにランダムな方向に固着してクラスターを形成している、光触媒クラスター。

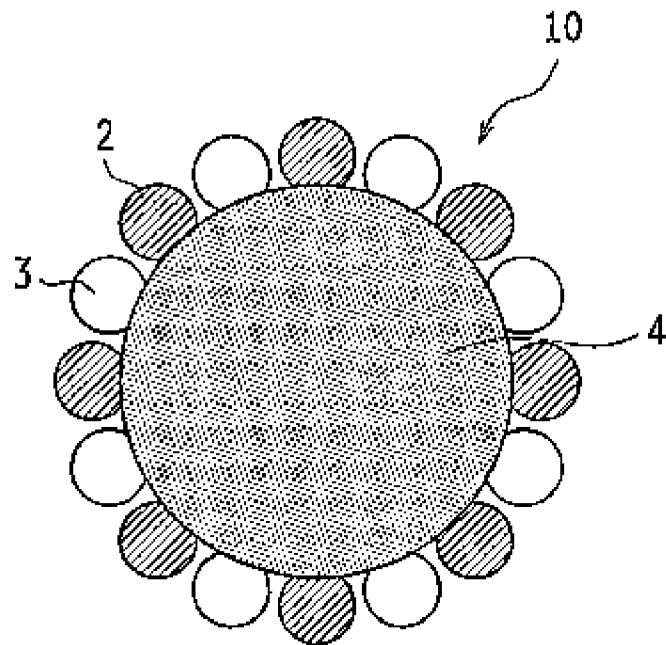
[請求項19] 剪断力を与えながら、キャリア輸送体と、前記キャリア輸送体の粒径よりも小さく、前記キャリア輸送体の一部を覆う複数の負極活物質と、前記キャリア輸送体の粒径よりも小さく、前記キャリア輸送体の一部を覆う複数の正極活物質を混合する工程と、を含む光触媒の製造方法。

[請求項20] 複数の負極活物質および複数の正極活物質のどちらか一方を含む第1溶液を基板に塗布し、前記基板上に第1電極膜を形成する工程と、
キャリア輸送体を含む第2溶液を前記第1電極膜に塗布し、前記第1電極膜上に前記キャリア輸送膜を形成する工程と、
前記第1溶液が前記負極活物質を含む場合、前記正極活物質を含み、
前記第1溶液が前記正極活物質を含む場合、前記負極活物質を含む第3溶液を前記キャリア輸送膜に塗布し、前記キャリア輸送膜上に第2電極膜を形成する工程と、
前記第1電極膜と前記キャリア輸送膜と前記第2電極膜を含む積層体を、前記基板から剥離し、前記積層体を粉砕する工程と、を含む光触媒の製造方法。

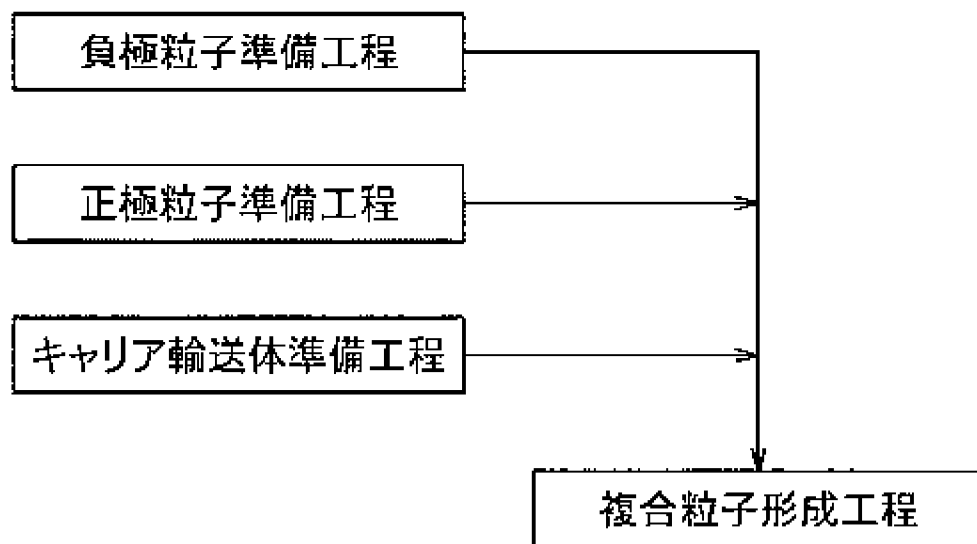
[請求項21] 請求項20に記載の光触媒の製造方法であって、
前記基板は、第1絶縁性粒子を含む、第1絶縁膜を含み、
前記第1電極膜を形成する工程では、前記第1絶縁膜に前記第1溶液を塗布する、光触媒の製造方法。

[請求項22] 請求項20または請求項21に記載の光触媒の製造方法であって、
前記基板は、第2絶縁性粒子を前記第2電極膜に塗布し、第2絶縁膜を形成する工程をさらに含み、
前記積層体は、さらに前記第2絶縁膜を含む、光触媒の製造方法。

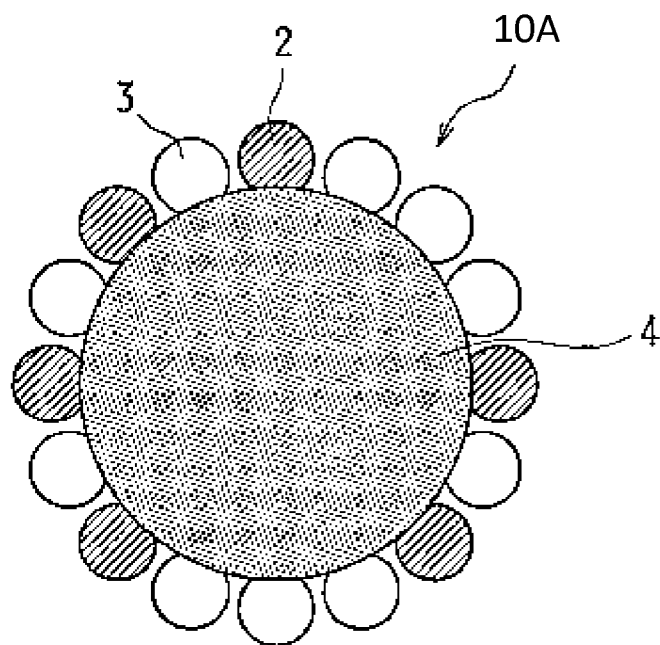
[図1]



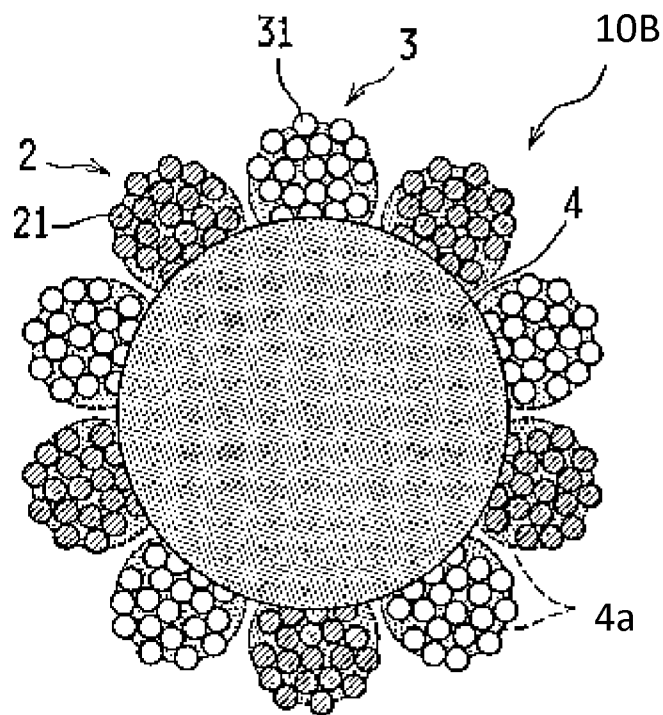
[図2]



[図3]

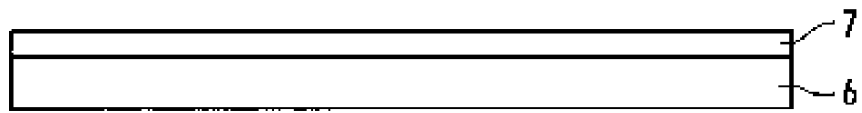


[図4]

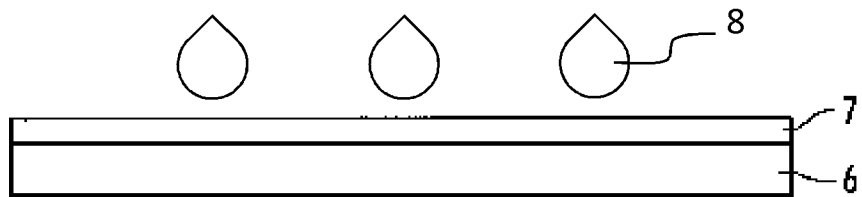


[図5]

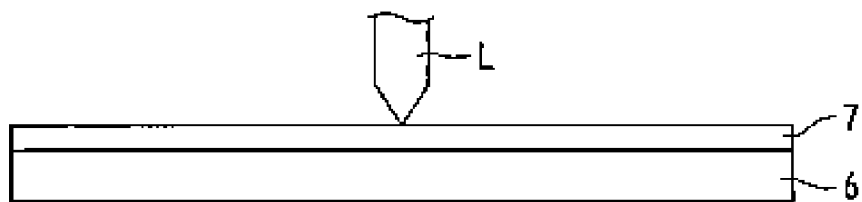
(a)



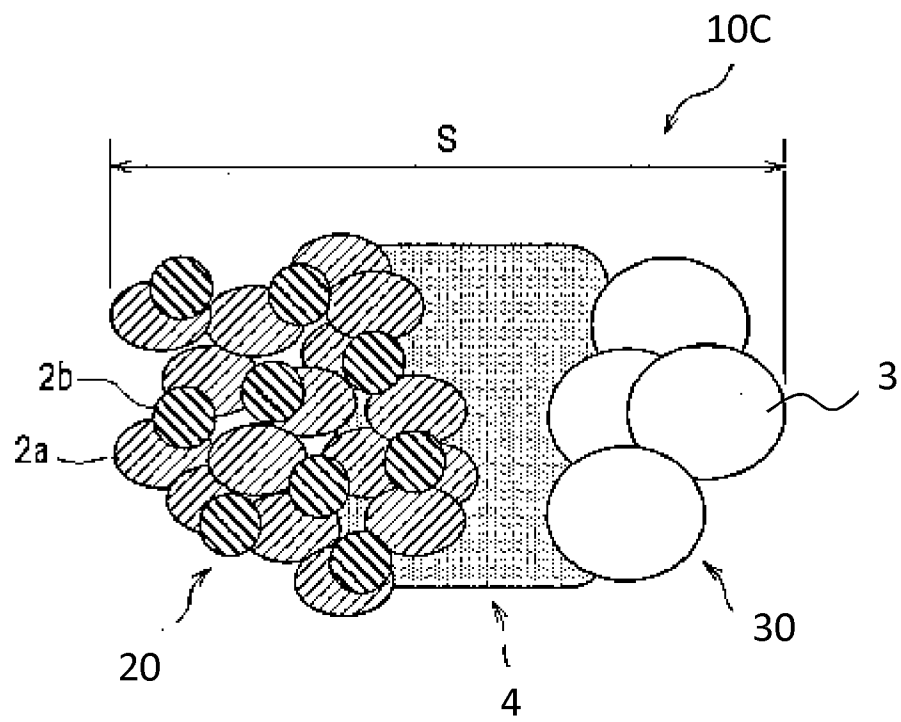
(b)



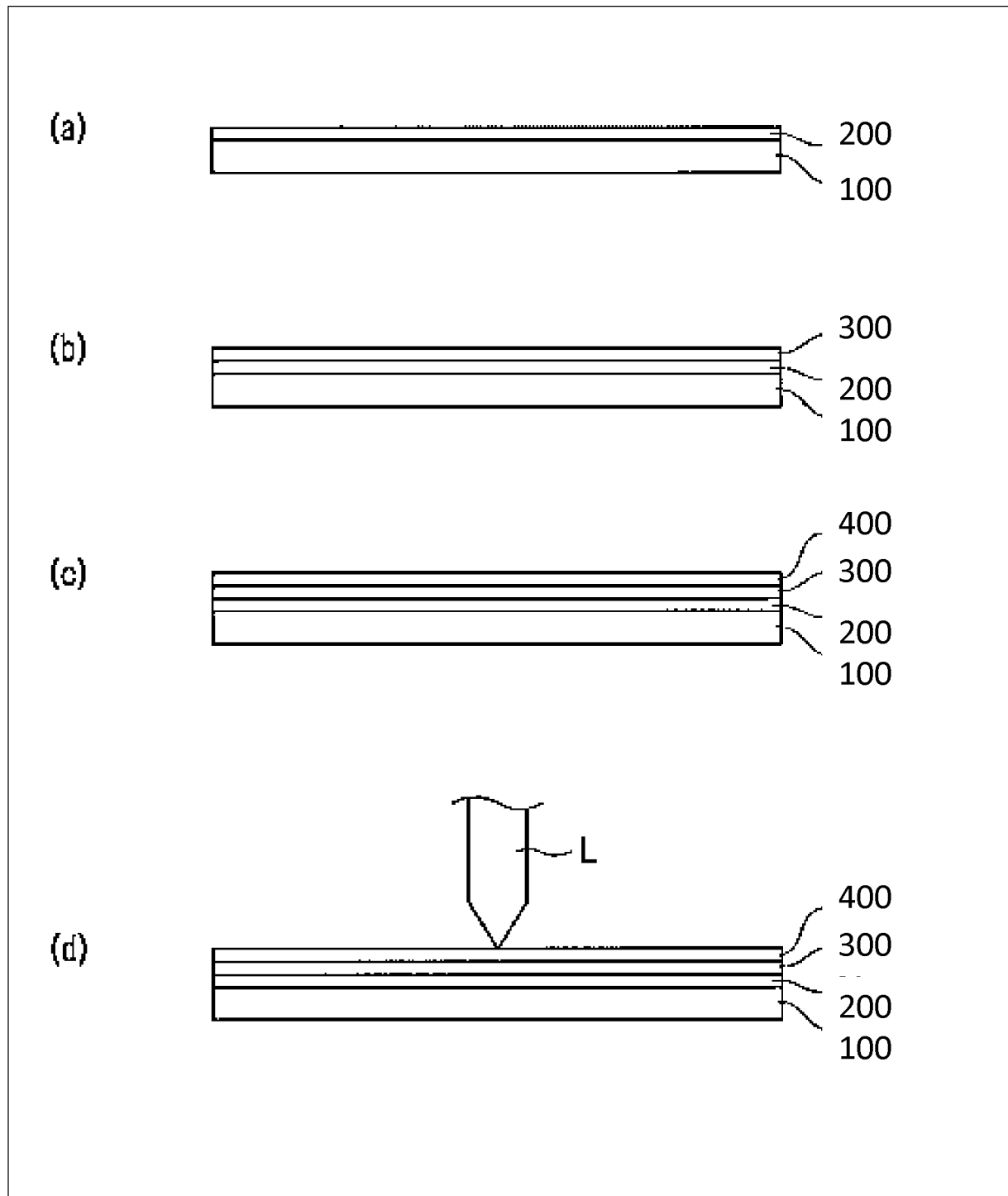
(c)



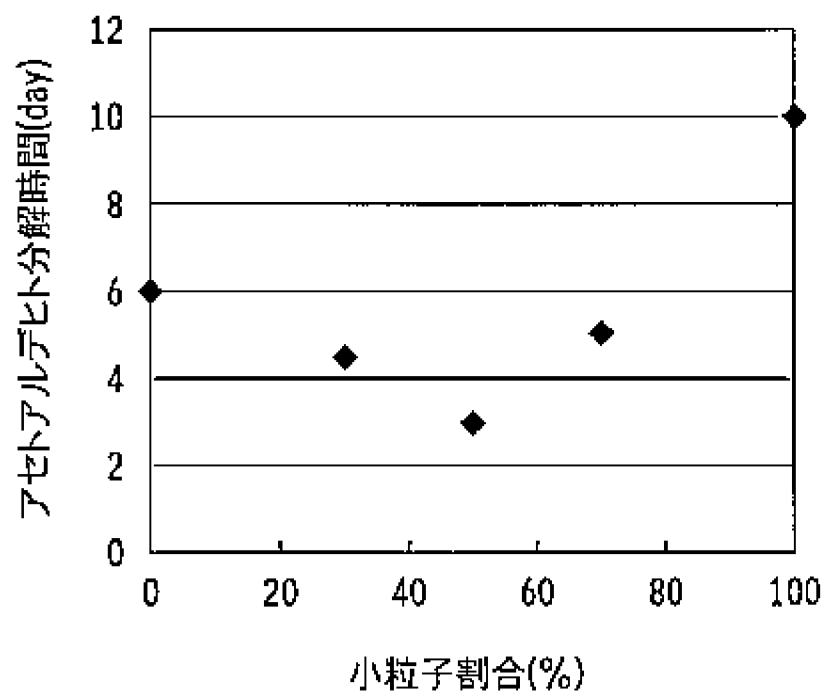
[図6]



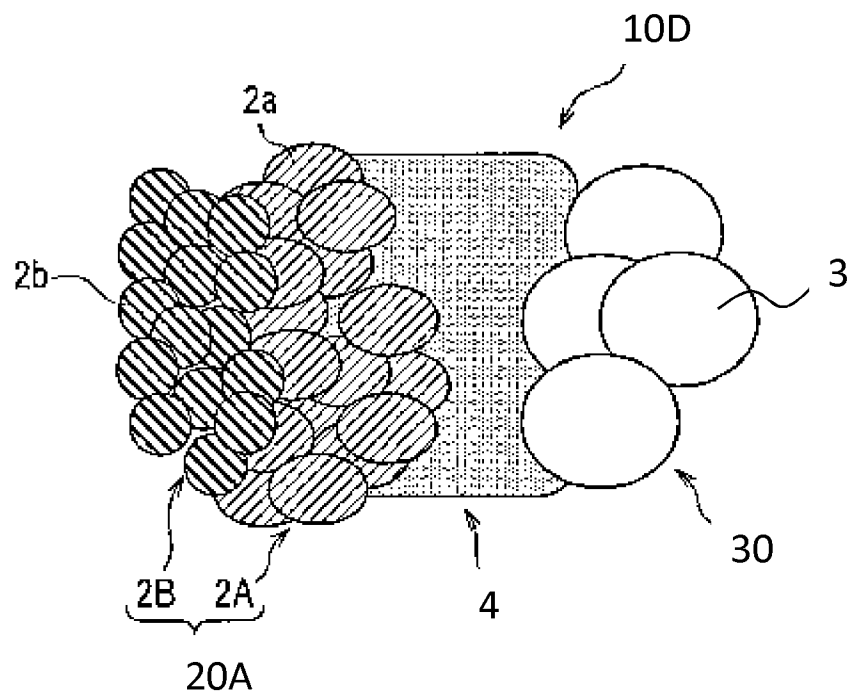
[図7]



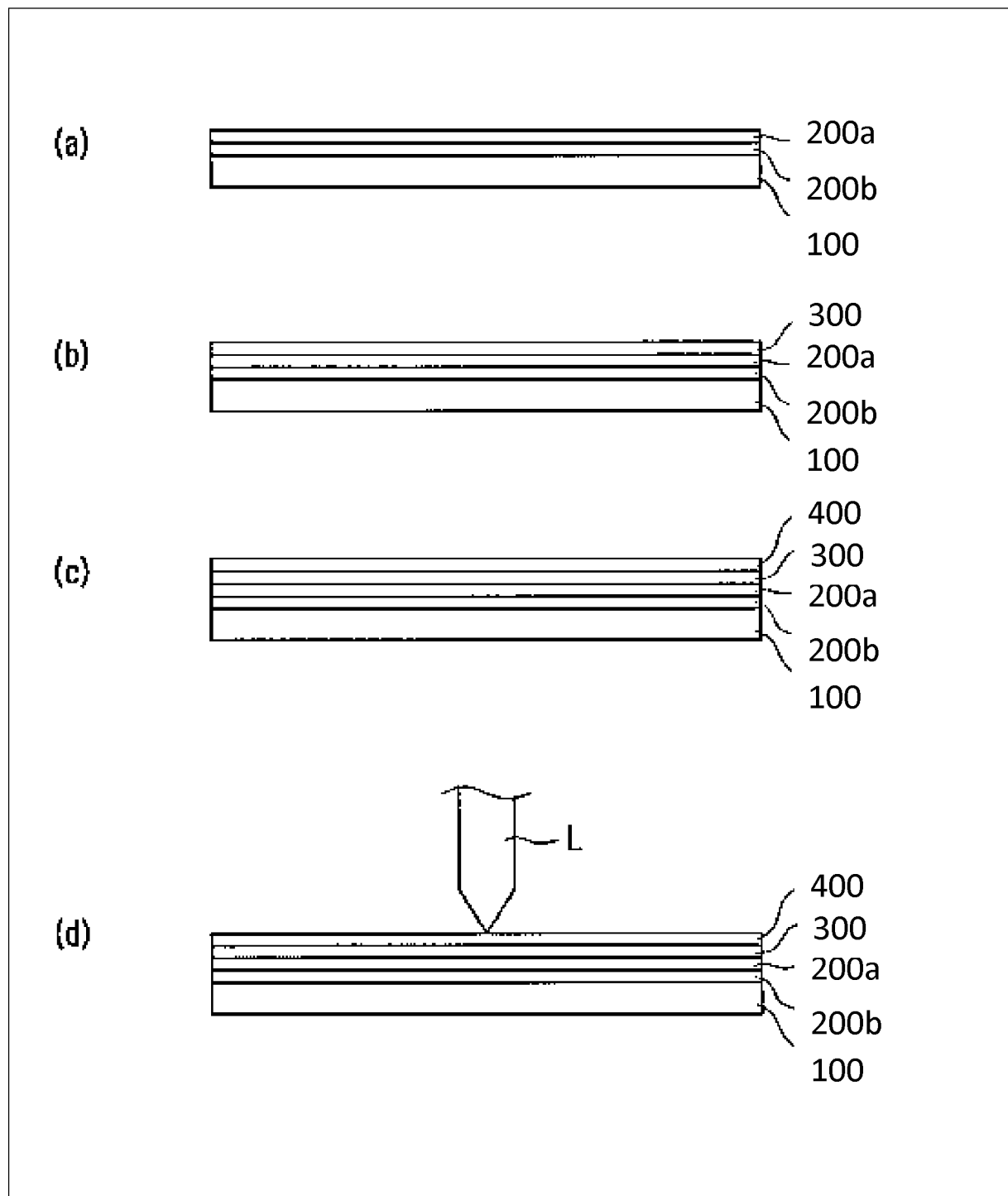
[図8]



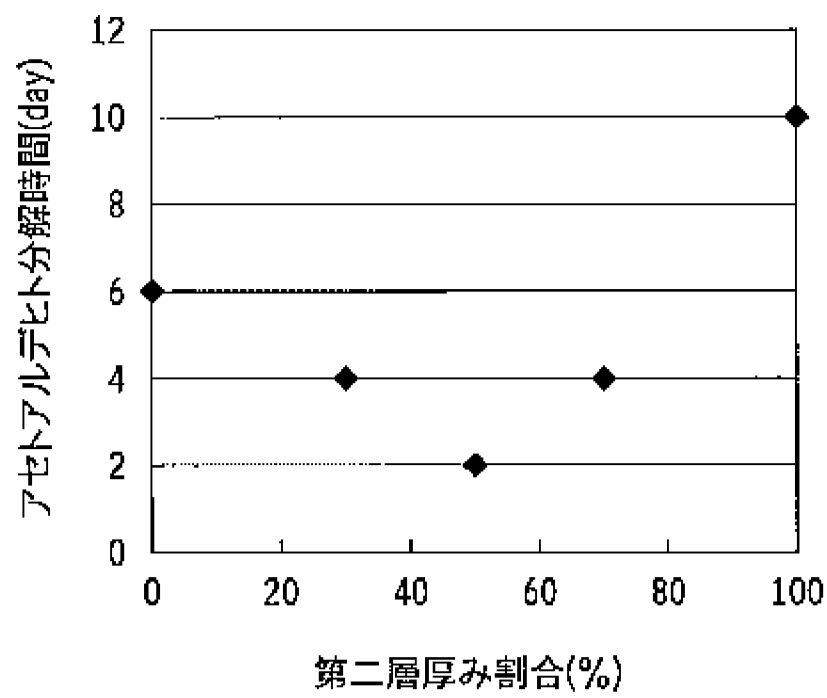
[図9]



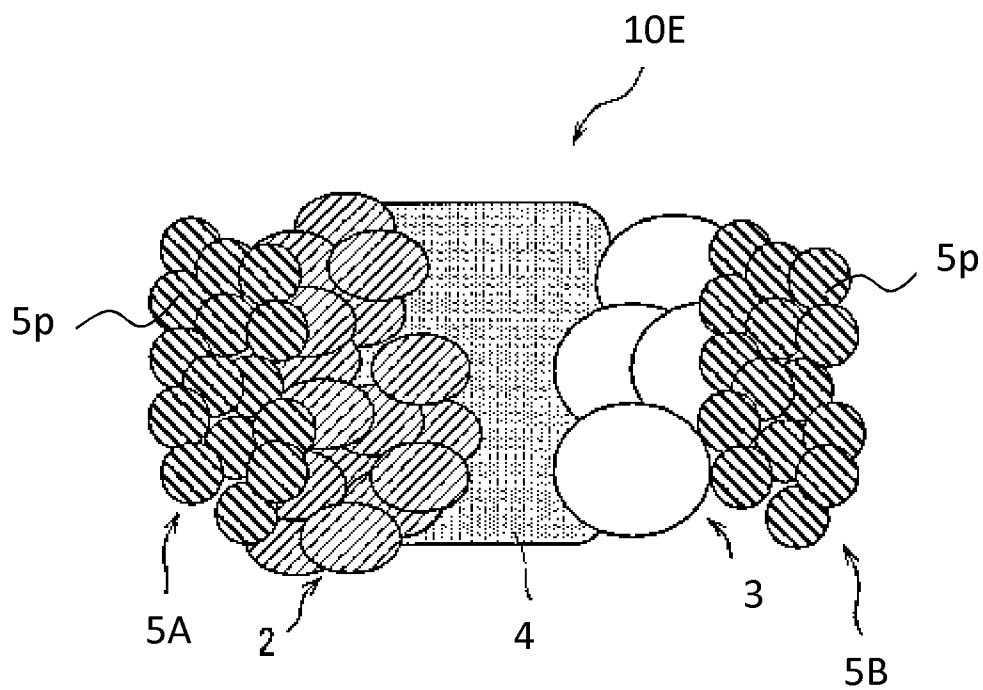
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J35/02 (2006.01)i, B82Y20/00 (2011.01)i, B82Y30/00 (2011.01)i, B82Y40/00 (2011.01)i, B01J37/02 (2006.01)i, B01J37/08 (2006.01)i, B01J37/34 (2006.01)i, B01J27/135 (2006.01)i, B01J27/138 (2006.01)i
FI: B01J35/02JZNM, B01J27/135M, B01J27/138M, B01J35/02P, B01J37/02301D, B01J37/02301Z, B01J37/08, B82Y20/00, B82Y30/00, B82Y40/00, B01J37/34
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)

Int.Cl. B01J35/02, B82Y20/00, B82Y30/00, B82Y40/00, B01J37/02, B01J37/08, B01J37/34, B01J27/135, B01J27/138

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580/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	WO 2017/022671 A1 (TOTO LTD.) 09.02.2017 (2017-02-09), entire text, all drawings	1-22
A	JP 2015-217373 A (UNIVERSITY OF YAMANASHI) 07.12.2015 (2015-12-07), entire text, all drawings	1-22
A	JP 2014-046236 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 17.03.2014 (2014-03-17), entire text, all drawings	1-22
A	MAEDA, Kazuhiko, Z-scheme water splitting using two different semiconductor photocatalysts, ACS Catalysis, 2013, vol. 3, 1486-1503, particularly, p. 1492, left column, l. 6 to right column, l. 21, fig. 9	17
P, A	WO 2019/244570 A1 (SHARP CORPORATION) 26.12.2019 (2019-12-26), entire text, all drawings	1-22

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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
10.03.2020

Date of mailing of the international search report
24.03.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/002112

WO 2017/022671 A1 09.02.2017 JP 2017-124393 A
JP 2017-124394 A
US 2018/0214858 A1

JP 2015-217373 A 07.12.2015 (Family: none)

JP 2014-046236 A 17.03.2014 (Family: none)

WO 2019/244570 A1 26.12.2019 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/02(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; B01J 37/34(2006.01)i; B01J 27/135(2006.01)i; B01J 27/138(2006.01)i FI: B01J35/02 J ZNM; B01J27/135 M; B01J27/138 M; B01J35/02 P; B01J37/02 301D; B01J37/02 301Z; B01J37/08; B82Y20/00; B82Y30/00; B82Y40/00; B01J37/34																				
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）） B01J35/02; B82Y20/00; B82Y30/00; B82Y40/00; B01J37/02; B01J37/08; B01J37/34; B01J27/135; B01J27/138 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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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/JST7580/JSTChina (JDreamIII)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/022671 A1 (TOTO株式会社) 09.02.2017 (2017-02-09) 全文, 全図</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-217373 A (国立大学法人山梨大学) 07.12.2015 (2015-12-07) 全文, 全図</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-046236 A (株式会社豊田中央研究所) 17.03.2014 (2014-03-17) 全文, 全図</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>MAEDA, Kazuhiko, Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts, ACS Catalysis, 2013, Vol. 3, 1486-1503 特に、第1492頁左欄第6行-同頁右欄第21行, 図9</td> <td>17</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2019/244570 A1 (シャープ株式会社) 26.12.2019 (2019-12-26) 全文, 全図</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			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 2017/022671 A1 (TOTO株式会社) 09.02.2017 (2017-02-09) 全文, 全図	1-22	A	JP 2015-217373 A (国立大学法人山梨大学) 07.12.2015 (2015-12-07) 全文, 全図	1-22	A	JP 2014-046236 A (株式会社豊田中央研究所) 17.03.2014 (2014-03-17) 全文, 全図	1-22	A	MAEDA, Kazuhiko, Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts, ACS Catalysis, 2013, Vol. 3, 1486-1503 特に、第1492頁左欄第6行-同頁右欄第21行, 図9	17	P, A	WO 2019/244570 A1 (シャープ株式会社) 26.12.2019 (2019-12-26) 全文, 全図	1-22
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 2017/022671 A1 (TOTO株式会社) 09.02.2017 (2017-02-09) 全文, 全図	1-22																		
A	JP 2015-217373 A (国立大学法人山梨大学) 07.12.2015 (2015-12-07) 全文, 全図	1-22																		
A	JP 2014-046236 A (株式会社豊田中央研究所) 17.03.2014 (2014-03-17) 全文, 全図	1-22																		
A	MAEDA, Kazuhiko, Z-Scheme Water Splitting Using Two Different Semiconductor Photocatalysts, ACS Catalysis, 2013, Vol. 3, 1486-1503 特に、第1492頁左欄第6行-同頁右欄第21行, 図9	17																		
P, A	WO 2019/244570 A1 (シャープ株式会社) 26.12.2019 (2019-12-26) 全文, 全図	1-22																		
☐ 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抵触するものではなく、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 10.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 岡田 隆介 4G 3442 電話番号 03-3581-1101 内線 3416																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/002112

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/022671	A1	09.02.2017	JP	2017-124393	A	
				JP	2017-124394	A	
				US	2018/0214858	A1	
JP	2015-217373	A	07.12.2015	(ファミリーなし)			
JP	2014-046236	A	17.03.2014	(ファミリーなし)			
WO	2019/244570	A1	26.12.2019	(ファミリーなし)			