

(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 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/146830 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058485
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 20 日(20.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-064636 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014) JP
- (71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田 4-1-4 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉野 貴彦(YOSHINO Takahiko); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4-6-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 松村 康史(MATSUMURA Yasufumi); 〒2920835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鉄住金化学株式会社内 Chiba (JP). 河野 充(KOHNO Mitsuru); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4-6-80 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 榎本 靖(ENOMOTO Yasushi); 〒2920835 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鉄住金化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1-1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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))

(54) Title: PHOTOCATALYST AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 光触媒およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a photocatalyst which is capable of achieving a greatly improved catalytic efficiency by means of the occurrence of surface plasmon resonance. This photocatalyst is composed of: metal oxide particles which have a photocatalytic action and support metal particles having absorption by means of surface plasmon resonance; and particles which contain one or more metal elements selected from the group consisting of copper, palladium and platinum. The metal oxide particles preferably contain one or more substances selected from the group consisting of titanium oxide, tungsten oxide, vanadium oxide, zinc oxide, tin oxide, indium oxide, bismuth oxide, bismuth tungstate, bismuth vanadate, strontium titanate and tantalum oxynitride. The metal particles preferably contain one or more metal elements selected from among gold and silver.

(57) 要約: 表面プラズモン共鳴の発現による触媒効率のより大きな向上効果が得られる光触媒を提供する。光触媒は、表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子が担持された、光触媒作用を奏する金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である金属元素含有からなる。金属酸化物粒子が、好ましくは、酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ビスマス、タングステン酸ビスマス、バナジン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウム、酸窒化タンタルからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上を含み、金属粒子が好ましくは、金、銀から選ばれる少なくとも 1 種以上の金属元素を含む。



WO 2015/146830 A1

明 細 書

発明の名称：光触媒およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光触媒およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化チタンなどの化合物は光照射することにより触媒作用を示すことが知られており、光触媒と呼ばれている。触媒作用の一つは、光触媒表面にある有機物を酸化し、 CO_2 や H_2O などに分解する酸化分解作用である。この性質を利用し、環境中に存在する有害物質を酸化分解して無害な物質に変換することで、消臭、VOC 除去、汚れ除去、抗菌・殺菌などの環境浄化を目指す商品開発が進められている。例えば、添加された光触媒により抗菌作用を有するタイル、エアフィルタに担持された光触媒により空気中の有害物を分解する空気清浄機などが挙げられる。

[0003] 光触媒は、自身のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光が照射されると、その光を吸収することにより光励起を生じる。伝導帯には励起した電子が、価電子帯には電子が抜けた空孔（正孔）が生成する。生成した電子と正孔が相互作用することなく空間的に分離する。そして電荷分離した正孔や電子が引き金となって生じる酸化、還元の化学反応により有害物質を分解する。光触媒の効率（以下、触媒効率と略）に影響を及ぼす因子は、これら（１）光吸収、（２）電荷分離および（３）化学反応の３つが重要である。

[0004] 触媒効率の向上を図ってより大量の物質をより速やかに処理するために、種々の検討が行われている。

[0005] （１）光吸収を向上することで触媒効率の向上を実現することを目的として、以下の検討が行われている。

酸化チタンのバンドギャップは 3.2 eV であり、およそ 400 nm 以下の紫外線しか吸収することができない。太陽光の場合、 400 nm 以下の波

長光のエネルギーが全体に占める割合は約3%である。これはつまり紫外線しか吸収することのできない酸化チタンを太陽光下を使用することを想定した場合、最大でも3%しか光エネルギーを変換することができないことを示している。すなわち光吸収向上には光触媒の吸収帯域をより広帯域化することが有効な手段の一つである。

[0006] 広帯域化の方法としては、1) 酸化チタンに不純物準位を形成させ、励起に必要なバンドギャップを減少させる方法、および2) 酸化チタンよりもバンドギャップの小さい酸化チタン以外の化合物を用いる方法がある。

[0007] 1) の方法として、例えば、半導体の表面に、半導体の構成成分とは異なる成分である陽イオンを含む媒体を接触させることにより、半導体に陽イオンを含有させる第1の工程と、陽イオンを含有する半導体を還元雰囲気において加熱する第2の工程を含む可視光応答型光触媒の製造方法が開示されている。この方法は、例えば、酸化チタン格子中に遷移金属イオンなどの陽イオンを注入して酸化チタンの吸収端を長波長側へシフトするものである（特許文献1）。

また、 N_2 / Arガス雰囲気下で酸化チタンをスパッタリングして、窒素置換型酸化チタン薄膜である光触媒を製造する方法が開示されている（特許文献2）。

また、アンモニア含有雰囲気下での酸化チタンの熱処理による窒素ドーピングにより光触媒物質を得る方法が開示されている（特許文献3）。

しかしながら、これらの方法は、いずれも製造装置や製造工程が煩雑であり、高コストである。

[0008] 一方、2) の方法として、光触媒として、酸化タングステン、酸化バナジウムなどの金属酸化物や、硫化亜鉛、硫化カドミウムなどの金属硫化物、あるいはその他の金属化合物を用いる方法が知られている（例えば特許文献4）。

これらの材料は、可視光領域における触媒効率が高い光触媒として期待されている。しかしながら、これらの材料は、触媒効率が十分ではなく、更な

る触媒効率の向上が課題であった。

- [0009] (2) 電荷分離および(3) 化学反応の改善による触媒性能向上策の一つとして、半導体の表面に金属元素含有粒子である、いわゆる助触媒を担持させる技術が知られている。

助触媒は、酸化あるいは還元サイト、電荷の蓄積による多電子反応促進、あるいは電荷分離促進などの作用を有すると言われている。助触媒として、例えばPt、Ni等が知られている(例えば特許文献5)。助触媒は一方で逆反応を促進する場合があるので、使用する半導体や、目的とする反応に応じて助触媒の種類や担持方法を選択することが重要である。

- [0010] 光触媒の吸収帯域をより広帯域化する方法の一つとして、表面プラズモン共鳴を利用する方法がある。

- [0011] 表面プラズモン共鳴とは、光の電場振動と物質の自由電子の振動が共鳴する現象のことをいう。

表面プラズモン共鳴はその形態により、伝播型と局在型に分けられる。伝播型表面プラズモン共鳴は回折現象を生じる表面波であり、金属表面や金属エッジおよび溝に沿って伝播する。局在型表面プラズモン共鳴はナノスケールの金属球やナノロッドに光を照射すると発生する。その共鳴波長は物質の種類や大きさ、形、周囲の環境により変化する。共鳴例えば、金・銀・銅などの金属ナノ粒子は、可視光で共鳴することによって、これを吸収することが知られている。

- [0012] 表面プラズモン共鳴が光触媒に及ぼす効果は以下の様であると推測される。

表面プラズモン共鳴が生じると、金属の表面に局在し、入射光の電場よりも数十から数百倍に増強された電場が生じる。この増強電場によって、半導体のモル吸光係数が向上し、その結果半導体により大量に光励起することができ、触媒効率を高めることができると推測される。

あるいは、表面プラズモン共鳴金属粒子から半導体、あるいは反応基質への電子注入である。半導体が光励起して生じた電子と正孔とは別に、表面プ

ラズモン共鳴する金属から半導体、あるいは反応基質へ電子が移動することでより触媒効率が高められると推測される。

[0013] いずれにしても、表面プラズモン共鳴による効果を得ようとした場合、半導体表面に、半導体が吸収しない波長光を吸収する金属を配置することが望ましいといえる。

また、金属ナノ粒子による表面プラズモン共鳴を発現するためには、個々の金属ナノ粒子が接することなく、独立して存在する必要がある。

[0014] 表面プラズモン共鳴金属を有する光触媒とその作成方法として、例えば、シリカ基板に、スパッタにより酸化チタン層を形成し、さらに酸化チタン層上に蒸着により表面プラズモン共鳴金属層を形成した光触媒に関する技術が開示されている（非特許文献1）。

また、光触媒粉末分散液と、金属ナノ粒子の前駆体である金属錯体溶液とを混合し、混合液に光照射することで光触媒表面に金属ナノ粒子を形成する方法が開示されている（非特許文献2）。

これらの技術によれば、表面プラズモン共鳴によって光の利用効率を高めることができるため触媒効率向上が期待できると解釈できる。

[0015] 一方、 Ta_3N_5 や $InTaO_4$ 等の光触媒に、PtやNiO等の助触媒と、表面プラズモン共鳴による吸収を示す金属ナノ粒子を担持させた光触媒による高効率水素発生装置、水素発生方法及び水素発生システムが提案されている（特許文献6参照）。これによれば、従来技術より効率よく水の酸化還元反応を行うことが出来る、とある。

しかしながら、例えば Ta_3N_5 は長波長側吸収端波長がおおよそ600nmであり、例えば金ナノ粒子によるプラズモン共鳴による吸収ピークは450～700nmである。そのためこれらの吸収波長は一部重複し、表面プラズモン共鳴による吸収が阻害され、効果を十分に発揮することができない。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開2000-237598

特許文献2：特開2007-253148

特許文献3：特開2001-207082

特許文献4：特開平1-189322

特許文献5：特開平4-83537

特許文献6：特開2006-256901

非特許文献

[0017] 非特許文献1：Journal of Catalysis 307 (2013)
214-221

非特許文献2：Langmuir 2012, 28, 13105-13111

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 解決しようとする問題点は、表面プラズモン共鳴の発現による触媒効率の向上効果が十分ではない点である。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明に係る光触媒は、表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子が担持された、光触媒作用を奏する金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる1種または2種以上である金属元素含有粒子から構成されることを特徴とする。

[0020] また、本発明に係る光触媒は、好ましくは、前記金属酸化物粒子の長波長側吸収端波長が、前記金属粒子の表面プラズモン共鳴による吸収に由来する吸収ピーク波長よりも短波長側にあることを特徴とする。

[0021] また、本発明に係る光触媒は、好ましくは、前記金属酸化物粒子が酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ビスマス、タングステン酸ビスマス、バナジン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムおよび酸窒化タンタルからなる群から選ばれる1種または2種以上を含むことを特徴とする。

[0022] また、本発明に係る光触媒は、好ましくは、前記金属粒子が金および銀か

ら選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含むことを特徴とする。

[0023] また、本発明に係る光触媒は、好ましくは、前記金属元素含有粒子が酸化銅、酸化パラジウムまたはパラジウムであることを特徴とする。

[0024] また、本発明に係る光触媒は、好ましくは、前記金属酸化物粒子の含有量が60～99.9質量%、前記金属粒子の含有量が0.099～30質量%、前記金属元素含有粒子の含有量が0.001～10質量%であることを特徴とする。

[0025] また、本発明に係る光触媒は、好ましくは、前記金属粒子が担持された前記金属酸化物粒子と前記金属元素含有粒子の粒子混合体であることを特徴とする。

[0026] また、本発明に係る光触媒の製造方法は、光触媒作用を奏する金属酸化物粒子に表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子を担持する担持工程と、

該金属粒子が担持された該金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる1種または2種以上である金属元素含有粒子を粒子混合する混合工程と、

を有することを特徴とする。

[0027] また、本発明に係る光触媒の製造方法は、好ましくは、前記担持工程において、前記金属粒子の前駆体である金属錯体を溶解した金属酸化物粒子の分散液を加熱することにより前記金属酸化物粒子に該金属粒子を担持することを特徴とする。

[0028] また、本発明に係る光触媒の製造方法は、好ましくは、前記担持工程において、前記分散液にポリビニルアルコールを添加することを特徴とする。

発明の効果

[0029] 本発明に係る光触媒は、表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子が担持された、光触媒作用を奏する金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる1種または2種以上である金属元素含有粒子からなるため、表面プラズモン共鳴の発現による触媒効率のより

大きな向上効果が得られる。

また、本発明に係る光触媒の製造方法は、光触媒作用を奏する金属酸化物粒子に表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子を担持する担持工程と、金属粒子が担持された該金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる１種または２種以上である金属元素含有粒子を粒子混合する混合工程と、を有するため、表面プラズモン共鳴の発現による触媒効率のより大きな向上効果が得られる光触媒を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]図１は、実施例および比較例の光触媒の拡散反射スペクトルを示す図である。

[図2]図２は、作成した金属粒子分散光触媒のSEM画像を示す図である。

発明を実施するための形態

[0031] 本発明の実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、以下に説明する。

[0032] まず、本実施の形態例に係る光触媒について説明する。

本実施の形態例に係る光触媒は、金属酸化物粒子、金属粒子および金属元素含有粒子からなる。金属酸化物粒子は、光触媒作用を奏するものである。金属粒子は、表面プラズモン共鳴による吸収を有するものである。金属粒子は金属酸化物粒子に担持される。金属元素含有粒子は、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる１種または２種以上である。

[0033] 金属酸化物粒子は、光触媒作用を奏するものである限り特に限定しない。

金属酸化物粒子は、酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ビスマス、タングステン酸ビスマス、バナジン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウム、酸窒化タンタルまたは酸化鉄等から適宜選択して用いることができる。金属酸化物粒子は、好ましくは、酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ビスマス、タングステン酸ビスマス、バナジン酸

ビスマス、チタン酸ストロンチウムおよび酸窒化タンタルからなる群から選ばれる1種または2種以上を含み、可視光領域での光触媒作用をより好適に奏する観点からは、より好ましくは、酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウムであり、さらに好ましくは、酸化チタン、酸化タングステンであり、さらにまた好ましくは、酸化タングステンである。なお、金属酸化物粒子は、これらの金属酸化物の混合物であってもよい。

[0034] 金属酸化物粒子は、市販品を用いることもできるが、より望ましい材料を得るために公知の技術を利用して作製して用いてもよい。

金属酸化物粒子を作製することのできる公知の技術としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法などの気相法や、水熱合成法、ゾルゲル法、ミセル法、逆ミセル法、あるいはマイクロ波加熱法などの液相法が挙げられるが、これらに限らない。

[0035] 金属酸化物粒子の一次粒子直径は、特に限定しないが、10～1000 nmであることが好ましい。ここで、一次粒子とは、電子顕微鏡で観察した際に外見上の幾何学的形態から判断して、単位粒子と考えられるものをいう。またここで、一次粒子直径とは一次粒子の平均直径のことをいう。一般に10 nmよりも小さい半導体粉末では、一次粒子直径が小さいと、その電子状態はクラスターに近い電子状態に変わる。バンドギャップが大きくなり、吸収波長端が短波長側にシフトする。10 nmよりも小さいと、バンドギャップが大きくなり過ぎ、利用可能な光の波長域が狭くなるおそれがあるため望ましくない。1000 nmよりも大きいと、比表面積が小さくなり過ぎ、光触媒反応の反応場が小さく触媒効率が悪くなるおそれがある。金属酸化物粒子の一次粒子直径はより好ましくは15～500 nmである。

[0036] 金属粒子は、表面プラズモン共鳴による吸収を有するものであれば、特に限定しないが、好ましくは局在型表面プラズモン共鳴による吸収を有するものである。

金属粒子は、表面プラズモン共鳴を効果的に利用する観点から、金属酸化物粒子の吸収波長と吸収帯域の重複がより少ない金属であることが好ましい

。すなわち、金属粒子の表面プラズモン共鳴による吸収に由来する吸収ピーク波長よりも金属酸化物粒子の長波長側吸収端波長が小さいこと、言い換えれば、金属酸化物粒子の長波長側吸収端波長が、金属粒子の表面プラズモン共鳴による吸収に由来する吸収ピーク波長よりも短波長側にあることが好ましい。金属粒子は、表面プラズモン共鳴による吸収強度が高い、金および銀から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含むことが好ましい。さらに好ましくは空気中で安定に存在する金属であって、具体的には金あるいは金以外の金属を核とし、その表面が金で被覆された形態の金属複合体、のいずれかであることが好ましい。

[0037] 金属粒子の一次粒子直径は、特に限定しないが、1～100 nmであることが好ましい。

一般に表面プラズモン共鳴による吸収波長は金属粒子の一次粒子直径が小さくなるほど短波長にシフトするため、選択する金属粒子と金属酸化物粒子の組み合わせによっては金属粒子の吸収帯域と金属酸化物粒子の吸収帯域との重複がより大きくなるおそれがある。重複する帯域の光は金属粒子と金属酸化物粒子の双方が吸収することになり、光の利用効率の観点から好ましくない。また、一般に粒子は一次粒子直径が小さい程、比表面積が大きく、表面自由エネルギーが大きいため、特にナノサイズでは凝集が生じ易く、分散することがより困難になると言われている。そのため、金属粒子の一次粒子直径が小さく、例えば1 nmよりも大きく下回ると容易に凝集が生じ、その結果表面プラズモン共鳴による吸収を示さなくなる可能性が想定される。金属粒子の一次粒子直径は、100 nmより大きいと表面プラズモン共鳴による吸収を示さなくなり、光を有効利用できず触媒効率が低いため好ましくない。金属粒子の一次粒子直径は、より好ましくは2.5～80 nmである。

[0038] 金属元素含有粒子は、好ましくは酸化銅、酸化パラジウムまたはパラジウムであり、さらに好ましくは酸化銅である。

[0039] 金属元素含有粒子の一次粒子直径は、特に限定しないが、1～10000 nmであることが好ましい。一次粒子直径が1 nmを大きく下回ると、有害

物質の分子サイズが大きい場合に、分子全体を金属元素含有粒子の表面に吸着させることが出来ない可能性があるので有効に作用することが出来なくなり、好ましくない。一次粒子直径が10000nmを超えると、金属元素含有粒子が光吸収を阻害する配置となり易く、好ましくない。一次粒子直径は、より好ましくは2～5000nmである

[0040] 光触媒の各成分の構成比率は、特に限定しないが、光触媒中、金属酸化物粒子の含有量が60～99.9質量%、金属粒子の含有量が0.099～30質量部、前記金属元素含有粒子の含有量が0.001～10質量部の範囲で配合されることが好ましい。

上述する範囲内で、金属酸化物粒子、金属粒子、金属元素含有粒子の一次粒子直径や接合状態を考慮して適宜選択することが出来る。

金属粒子の含有量が0.009質量部未満だと表面プラズモン共鳴による光の吸収量が小さく、触媒効率向上につながらないため、好ましくない。金属粒子の含有量が30質量部よりも多いと、金属酸化物粒子に対する金属粒子の被覆率が大きくなり、つまり金属酸化物粒子の露出表面積が小さくなるので触媒効率が悪く、好ましくない。

金属元素含有粒子の含有量が0.001質量%未満だと、助触媒としての好適な作用効果を得ることが出来ず、好ましくない。金属元素含有粒子の含有量が10質量%よりも多いと、金属酸化物粒子に対する金属元素含有粒子の被覆率が大きく、そのため光触媒作用を奏する金属酸化物粒子の露出表面積が小さいため、好ましくない。

金属酸化物粒子含有量が60質量%を下回ると、光触媒作用を奏する有効表面積が小さく、触媒効率が低いので好ましくない。金属酸化物粒子の含有量が99.9質量%を上回ると、金属粒子あるいは金属元素含有粒子のどちらかの好適な含有量を満足することが出来ない。

[0041] 光触媒は、金属粒子が担持された金属酸化物粒子と金属元素含有粒子の粒子混合体であることがより好ましい。

[0042] 本実施の形態例に係る光触媒は、作用メカニズムが定かではないが、高い

触媒効率を得ることができる。

[0043] つぎに、本実施の形態例に係る光触媒の製造方法は、光触媒作用を奏する金属酸化物粒子に表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子を担持する担持工程と、

金属粒子が担持された金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる1種または2種以上である金属元素含有粒子を粒子混合する混合工程と、

を有する。

[0044] 担持工程において、金属酸化物粒子に金属粒子を担持する方法は、特に限定しないが、含浸法、塩析法、光析出法、電析法、スパッタ法などの方法を用いることができる。

金属粒子は、ナノメートルサイズになると凝集分散特性が変化し、例えば、静電反発作用による分散安定化が困難になって凝集が生じやすくなる。従って、表面プラズモン共鳴を利用するために、金属粒子をいかに均一な状態で分散させ得るかが重要になる。

金属粒子をより確実に担持するためには、金属粒子の前駆体である金属錯体を溶解した金属酸化物粒子の分散液を加熱することによって、金属酸化物粒子に金属粒子を担持する方法が好ましい。

[0045] 表面プラズモン共鳴の効果をより効果的に得るには、金属粒子の大きさ、形状が所定の範囲内に制御されていること、金属粒子が隣り合う金属粒子とある一定以上の粒子間隔を保った状態でお互いが離れていること、金属酸化物に対する金属粒子の体積充填割合がある一定の範囲で制御されていること、金属酸化物に対し金属粒子が偏りなく分布していること、などの構造的特性を、光触媒が備えていることが必要である。

[0046] このような構造的特性を満足する光触媒を得るには、担持工程において分散液にポリビニルアルコールを添加することがさらに好ましい。

[0047] ポリビニルアルコールを使用した場合、ポリビニルアルコールを使用しない場合に比べ、金属粒子の粒子径を小さく抑制できるとともに、分散液中の

金属イオン量を多くした場合でも、凝集粒子の生成を防ぐことができる。これは、金属イオンの加熱還元の際に、多数の－OH基を有するポリビニルアルコールが電子供与体となり、還元助剤として機能して金属イオンの還元を促進する結果、ポリビニルアルコールが存在しない場合に比べ、より多くの金属核が形成され、それぞれが独自に成長して金属粒子を形成するためであると考えられる。

[0048] 混合工程は、固体同士を混合するための公知の方法及び固体触媒を調製するための公知の方法を用いることができる。例えば粉末添加法、含浸法、光電着法、スパッタ法、物理的混合法を挙げることができる。物理的混合法は、物理混合法又は固体混合法という場合もあり、粒子混合体を得る方法である。例えば、固体試料を入れた容器ごと回転又は振動させることにより混合する方法、プロペラ、チップ等の攪拌子で攪拌混合する方法、スパチュラや乳棒等を用いて手動で攪拌する方法、気流で攪拌する方法、重力で混合する方法（重力ブレンダーと呼ばれる装置を使用する場合がある。）が挙げられる。

以上の方法のうち、好ましくは、物理的混合法である。物理的混合法であれば、前記金属粒子が担持された金属酸化物粒子又は前記金属元素含有粒子が相互作用することで合金化、複合酸化物になる等の不具合を生じるおそれが少ない。その結果、前記各粒子のそれぞれの効果を、より効果的に得られる粒子混合体を製造することができる。前記物理的混合法において、前記金属粒子が担持された金属酸化物粒子又は前記金属元素含有粒子のいずれかを水、有機溶剤等の液体媒体に分散させても良い。

一例としては、乳鉢上に前記金属粒子が担持された金属酸化物粒子と、前記金属元素含有粒子を加え、乳棒等で圧力を加えて凝集した粒子を解砕しながら混合する。

実施例

[0049] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0050] まず、実施例で用いた測定方法、評価方法について説明する。

[0051] <一次粒子直径（平均粒子径）の測定>

平均粒子径の測定は、試料を砕いてエタノールに分散させたのち、得られた分散液をカーボン支持膜付き金属性メッシュへ滴下して作成した基板を、透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子社製、JEM-2000EX）により観測した。また、平均粒子径は面積平均径とした。平均粒子径及び粒子径の分布は任意の100個の粒子を抽出し、この面積平均および粒径の分布とした。

[0052] <金属種の同定>

金属種の同定は、透過型電子顕微鏡に付帯するエネルギー分散型X線分析計を用いた分析により行った。

[0053] （実施例1）

<金属微粒子担持WO₃の作製>

金属タングステン粉末35gと過酸化水素（30%水溶液）490gを入れた1Lビーカーをホットスターラー上、35℃、300rpmで1時間程度加温攪拌しながら溶解させた。

得られた無色透明溶液の攪拌を続けながら、ホットスターラーの温度を100℃に昇温し、水分と過酸化水素を蒸発乾固させた。過酸化タングステン酸[W₂O₂(O₂)H₂O]と思われる白色粉末を49g得た。

白色粉末11.6gを、90℃に加熱した水約200mLが入ったビーカーに少しずつ加え、90℃、300rpmで1.5時間程度加熱攪拌しながら溶解させた。得られた淡黄色透明溶液の容量を約100mLまで濃縮し、その後、濃縮した溶液が黄色透明溶液になるまで90℃、300rpmで約9時間加熱攪拌した。

黄色透明溶液をホットスターター上100℃、300rpmで水分を蒸発乾固させ、橙色固体を得た。橙色固体をスパチュラで取り出し、電気炉で空气中450℃、0.5時間焼成し、WO₃と思われる黄色～黄緑色の粉末（以下、「WO₃粉末」という。）を9.3g得た。

得られた黄緑色粉末をSEM観察した結果、粒子直径は30～100 nmであった。得られた黄緑色粉末と市販WO₃のXRDスペクトルを比較し、黄緑色粉末が単斜晶のWO₃であることを同定した。

得られた5.00 gのWO₃粉末に、11.22 gの蒸留水と0.53 gの酢酸（関東化学社製）を加え、マグネチックスターラーを用い3時間攪拌を行い、WO₃分散液を調製した。次に、16.30 gのポリビニルアルコール（平均分子量22000、重合度500、ケン化度88%、関東化学社製ポリビニルアルコール500）の20 wt %水溶液、及び2.50 gの蒸留水で溶解した60.6 mgのテトラクロロ金（III）酸四水和物（関東化学社製）水溶液を加え、金錯体含有スラリー1を調製した。なお、金錯体含有スラリー1の調製に際しては、各試薬をそれぞれ加えるたびに、マグネチックスターラーによる拡販を各2時間行った。

次に、1000 mlのるつぼに、前記金錯体含有スラリー1を入れた後、70℃で3分間及び130℃で10分間乾燥し、さらに280℃、10分間および500℃、1時間加熱処理することによって、薄紫灰色に呈色した金属金微粒子担持WO₃1を作製した（以下、「金属金微粒子担持WO₃」を「Au/WO₃」ともいう。）。

得られた金属金微粒子担持WO₃1は、スパチュラでかきとり、乳鉢で粉砕することにより、金属金微粒子担持WO₃粉末1を4.69 g得た。

得られた金属金微粒子担持WO₃粉末1は、SEM観察により、粒子径約30～100 nmのWO₃粒子に粒子径約20～30 nmの金ナノ粒子（EDXにより同定）が分散した状態で付着していることが確認できた。

<光触媒作製>

得られたAu/WO₃粉末1.5 gにCuO粉末（和光純薬、99.9%）1.5 mg（0.1 wt %）を加え、乳鉢を用いてよく混合し、光触媒粉末1（0.1 wt % CuO / 0.5 wt % Au/WO₃）を作製した。図2に金属金微粒子担持WO₃粉末1のSEM画像を示す。

<ギ酸分解反応>

作成した光触媒粉末をセプタムキャップ付20mLのガラス容器におよそ1.4g入れ、ガラス容器の蓋を閉めた。ガラス容器の密閉状態を保ったまま、シリンジを使用してセプタムキャップから0.5mol/Lのギ酸水溶液40 μ L（20 μ mol）を加えた。紫外線をカットした0.5SUNのソーラシミュレーターで光照射し（>400nm）ながら、光触媒反応により生成する二酸化炭素量の経時変化をガスクロマトグラフィーにより追跡した。

表1にその反応結果を示す。

[0054] [表1]

	光触媒	二酸化炭素生成速度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)
実施例1	0.1wt%CuO混合 /0.5wt%Au/WO ₃	25.9
実施例2	0.1wt%CuO混合 /2.0wt%Au/WO ₃	40.4
実施例3	0.1wt%CuO混合 /7.0wt%Au/WO ₃	73.6
実施例4	0.1wt%CuO混合 /0.5wt%Au/TiO ₂	10.5
実施例5	1.0wt%CuO混合 /0.5wt%Au/WO ₃	12.0
比較例1	0.1wt%CuO混合/WO ₃	2.0
比較例2	0.1wt%CuO含浸/WO ₃	6.4

[0055] (実施例2)

<金属微粒子担持WO₃の作製>

実施例1と同様の方法でWO₃を作製した。

作製した2.00gのWO₃粉末に、4.50gの蒸留水と0.23gの酢酸を加え、マグネチックスターラーを用い3時間攪拌し、WO₃分散液を調製した。次に、6.50gのポリビニルアルコール（平均分子量22000、重合度500、ケン化度88%）の20wt%水溶液、及び1.00gの

蒸留水で溶解した97.00mgのテトラクロロ金(III)酸四水和物水溶液を加え、金錯体含有スラリー2を調製した。なお、前記金錯体含有スラリー2の調製に際しては、各試薬をそれぞれ加えるたびに、マグネチックスターラーで、各2時間攪拌を行った。

次に、300mlのるつぼに、前記金錯体含有スラリー2を入れた後、70℃で3分間及び130℃で10分間乾燥し、さらに280℃、10分間および500℃、1時間加熱処理することによって、紫色に呈色した金属金微粒子分散WO₃2を作製した。

得られた金属金微粒子担持WO₃2は、スパチュラでかきとり、乳鉢で粉砕することにより、金属金微粒子分散WO₃粉末2を1.83g得た。

得られた金属金微粒子分散WO₃粉末2は、SEM観察により、粒子径約30～100nmのWO₃粒子WO₃に粒子径約20～40nmの金ナノ粒子(EDXにより同定)が分散した状態で付着していることが確認できた。

<光触媒作製>

得られたAu/WO₃粉末1.5gにCuO粉末(和光純薬、99.9%)1.5mg(0.1wt%)を加え、乳鉢を用いてよく混合し、光触媒粉末2(0.1wt%CuO/2.0wt%Au/WO₃)を作製した。

表1にその反応結果を示す。図2に金属金微粒子担持WO₃粉末2のSEM画像を示す。

[0056] (実施例3)

<金属微粒子担持WO₃の作製>

実施例1と同様の方法でWO₃粉末を作製した。

作製した1.50gのWO₃粉末に、3.35gの蒸留水と0.15gの酢酸を加え、マグネチックスターラーを用い3時間攪拌を行い、WO₃分散液を調製した。次に、4.88gのポリビニルアルコール(平均分子量22000、重合度500、ケン化度88%)の20wt%水溶液、及び0.75gの蒸留水で溶解した254.52mgのテトラクロロ金(III)酸四水和物水溶液を加え、金錯体含有スラリー3を調製した。なお、金錯体含有スラリー

の調製に際しては、各試薬をそれぞれ加えるたびに、マグネチックスターラーで、各2時間攪拌を行った。

次に、300mlのるつぼに、前記金錯体含有スラリー3を入れた後、70℃で3分間及び130℃で10分間乾燥し、さらに280℃、10分間および500℃、1時間加熱処理することによって、濃紫色に呈色した金属金微粒子担持WO₃3を作製した。

得られた金属金微粒子担持WO₃3は、スパチュラでかきとり、乳鉢で粉碎することにより、金属微粒子担持WO₃粉末3を1.47g得た。

得られた金属微粒子担持WO₃粉末3は、SEM観察により、粒子径約30～100nmのWO₃に粒子径約40～100nmの金ナノ粒子（EDXにより同定）が分散した状態で付着していることが確認できた。

<光触媒作製>

得られたAu/WO₃粉末1.5gにCuO粉末（和光純薬、99.9%）1.5mg（0.1wt%）を加え、乳鉢を用いてよく混合し、光触媒粉末3（0.1wt%CuO/7.0wt%Au/WO₃）を作製した。

表1にその反応結果を示す。図2に金属金微粒子担持WO₃粉末3のSEM画像を示す。

[0057]（実施例4）

WO₃粉末の代わりにTiO₂粉末（日本アエロジル製P25、平均一次粒子径21nm）を使用した他は、実施例1と同様の方法で、金属金微粒子分散TiO₂粉末4及び光触媒粉末4（0.1wt%CuO混合/0.5wt%Au/TiO₂）を作製した。得られた金属金微粒子担持TiO₂粉末4は、SEM観察によりTiO₂粒子に粒子径約20～30nmの金ナノ粒子（EDXにより同定）が分散した状態で付着していることが確認できた。表1にその反応結果を示す。

[0058]（実施例5）

Au/WO₃粉末1.5gにCuO粉末（和光純薬、99.9%）15mg（1.0wt%）を加えた他は、実施例1と同様の方法で、金属金微粒子分

散 WO_3 粉末5及び光触媒粉末5（1.0wt%CuO混合／0.5wt%Au／ WO_3 ）を作製した。得られた金属金微粒子担持 WO_3 粉末5は、SEM観察により、粒子径約30～100nmの WO_3 粒子に粒子径約20～30nmの金ナノ粒子（EDXにより同定）が分散した状態で付着していることが確認できた。表1にその反応結果を示す。

[0059]（比較例1）

実施例1と同様の方法で、 WO_3 粉末を作製した。

WO_3 粉末1.5gにCuO粉末（和光純薬、99.9%）1.5mg（0.1wt%）を加え、乳鉢を用いてよく混合し、光触媒粉末（0.1wt%CuO混合／ WO_3 ）を作製した。

表1にその反応結果を示す。

[0060]（比較例2）

実施例1と同様の方法で WO_3 粉末を作製した。

次に、硝酸銅三水和物（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）4.7mgを水10gに溶解し、硝酸銅水溶液を調製した。 WO_3 粉末1.5gに対して硝酸銅水溶液10g（CuOとして0.1wt%に相当）を加えてホットプレート上で攪拌しながら蒸発乾固させた後、電気炉で加熱した。加熱は空気雰囲気において450℃で0.5時間行った。CuO／ WO_3 粉末（0.1wt%CuO含浸／ WO_3 ）1.5gが得られた。

表1にその反応結果を示す。

[0061]＜拡散反射スペクトルの測定＞

得られた実施例の金属金微粒子担持 WO_3 1～3の拡散反射スペクトルをスペクトロフォトメータ（日本分光製 V670）を用い、積分球を装着して測定した。スペクトル測定のリファレンスには、標準白色基板を用いた。図1にそれらのスペクトルを示す。

[0062] 図1によれば、実施例1～3ではAuの担持量を増加させるほど、Auナノ粒子の表面プラズモン共鳴に由来すると思われる吸収ピーク強度が増加し、表1に示すように、ギ酸分解速度が向上した。

請求の範囲

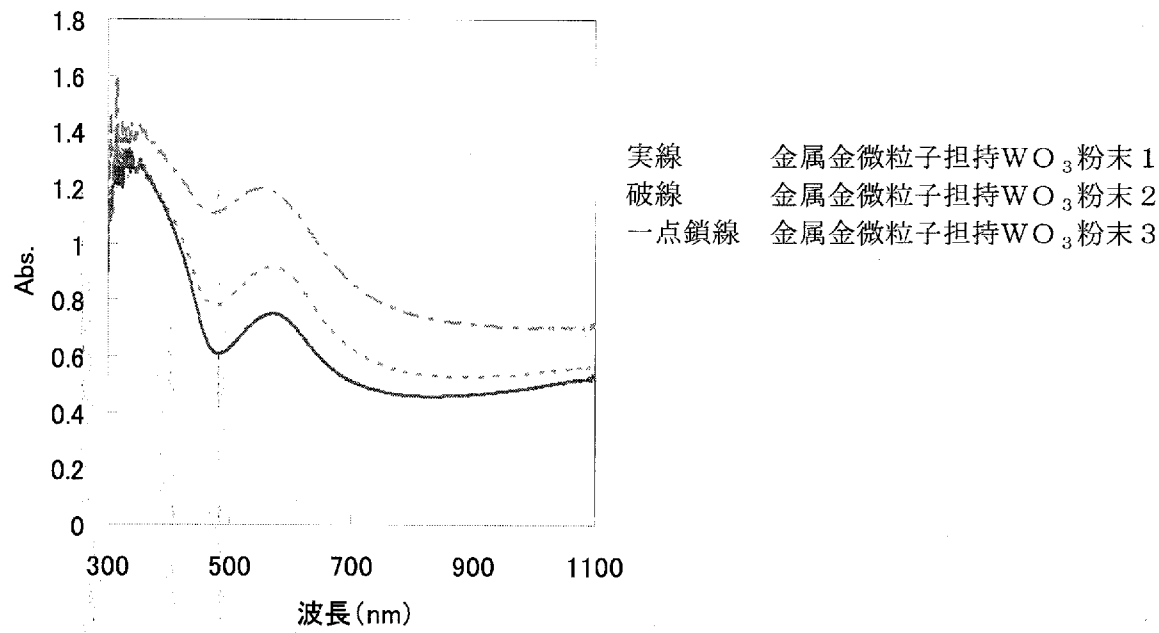
- [請求項1] 表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子が担持された、光触媒作用を奏する金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる1種または2種以上である金属元素含有粒子から構成されることを特徴とする光触媒。
- [請求項2] 前記金属酸化物粒子の長波長側吸収端波長が、前記金属粒子の表面プラズモン共鳴による吸収に由来する吸収ピーク波長よりも短波長側にあることを特徴とする請求項1に記載の光触媒。
- [請求項3] 前記金属酸化物粒子が酸化チタン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化ビスマス、タングステン酸ビスマス、バナジン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムおよび酸窒化タンタルからなる群から選ばれる1種または2種以上を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒。
- [請求項4] 前記金属粒子が金および銀から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒。
- [請求項5] 前記金属元素含有粒子が酸化銅、酸化パラジウムまたはパラジウムであることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒。
- [請求項6] 前記金属酸化物粒子の含有量が60～99.9質量%、前記金属粒子の含有量が0.099～30質量%、前記金属元素含有粒子の含有量が0.001～10質量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒。
- [請求項7] 前記金属粒子が担持された前記金属酸化物粒子と前記金属元素含有粒子の粒子混合体であることを特徴とする請求項1または2に記載の光触媒。
- [請求項8] 光触媒作用を奏する金属酸化物粒子に表面プラズモン共鳴による吸収を有する金属粒子を担持する担持工程と、
該金属粒子が担持された該金属酸化物粒子と、金属元素が銅、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれる1種または2種以上である

金属元素含有粒子を粒子混合する混合工程と、
を有することを特徴とする光触媒の製造方法。

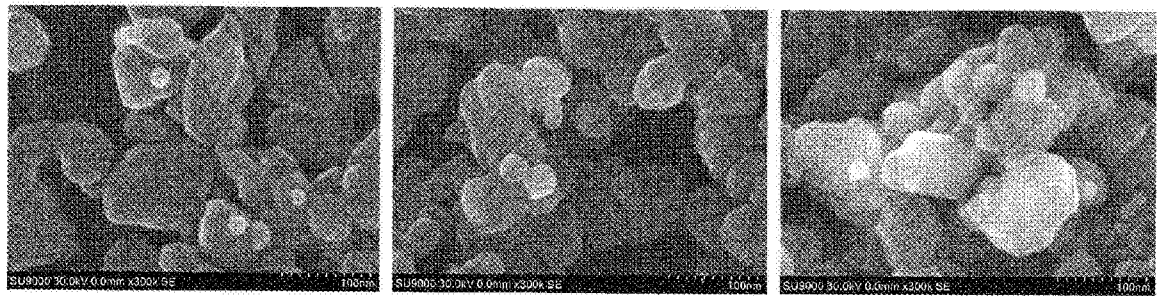
[請求項9] 前記担持工程において、前記金属粒子の前駆体である金属錯体を溶解した金属酸化物粒子の分散液を加熱することにより前記金属酸化物粒子に該金属粒子を担持することを特徴とする請求項8に記載の光触媒の製造方法。

[請求項10] 前記担持工程において、前記分散液にポリビニルアルコールを添加することを特徴とする請求項9に記載の光触媒の製造方法。

[図1]



[図2]



金属金微粒子担持 WO_3 粉末1

金属金微粒子担持 WO_3 粉末2

金属金微粒子担持 WO_3 粉末3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J35/02, B01J23/89, B01J37/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
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)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-237267 A (Takashi HONDA),	1-10
Y	26 August 2004 (26.08.2004), claims 1, 2; paragraphs [0008] to [0012], [0014] to [0016], [0026], [0027] (Family: none)	1-10
X	Hideyuki KATSUMATA, "Evelopment of visible light responsive tungsten oxide composite photocatalyst with nanostructural control", Grants-in-Aid for Scientific Research (Kagaku Kenkyuhi Hojokin) Kenkyu Seika Hokokusho, 19 April 2012 (19.04.2012)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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
16 June 2015 (16.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-149312 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 03 July 2008 (03.07.2008), paragraphs [0017], [0022], [0025] to [0031]; example 1 (Family: none)	1-10
A	JP 7-318036 A (Hitachi, Ltd.), 08 December 1995 (08.12.1995), paragraph [0030]; table 2 (B4, B5, B6) (Family: none)	1-10
A	JP 2013-150972 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 08 August 2013 (08.08.2013), paragraphs [0135], [0143]; example 20 (tables 2, 7) (Family: none)	1-10
A	ASIM, N. et al, New Developments in photocatalysts modification: case study of WO ₃ , Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer, 2012.08.21, p.110-116, ISBN:978-1-61804-114-2	1-10
A	WIDIYANDARI, H. et al, CuO/WO ₃ and Pt/WO ₃ nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation, Chem. Eng. J., 2011.11.06, Vol.180, p.323-329, DOI:10.1016/j.cej.2011.10.095	1-10
A	KARACSONYI, E. et al, The photocatalytic activity of TiO ₂ /WO ₃ /noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition, Catal. Today, 2012.12.21, Vol.208, p.19-27, DOI:10.1016/j.cattod.2012.09.038	1-10
A	Hideyuki KATSUMATA et al., "Ag-Cuo Tanji Sanka Tungsten no Hikarishokubai Kassei Hyoka", the 92nd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring Koen Yokoshu II, 09 March 2012 (09.03.2012), page 711, 3PA-165	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058485

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the documents 1-2, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-7

Document 1: JP 2004-237267 A (Takashi HONDA), 26 August 2004 (26.08.2004)
(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058485

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 2: Hideyuki KATSUMATA, "Evelopment of visible light responsive tungsten oxide composite photocatalyst with nanostructural control", Grants-in-Aid for Scientific Research (Kagaku Kenkyuhi Hojokin) Kenkyu Seika Hokokusho, 19 April 2012 (19.04.2012)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J35/02, B01J23/89, B01J37/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), CiNii

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 Y	JP 2004-237267 A（本多崇）2004.08.26, 請求項 1, 2, [0008]-[0012], [0014]-[0016], [0026], [0027]（ファミリーなし）	1-10 1-10
X	勝又英之, ナノ構造を制御した可視光応答型酸化タングステンコンポジット光触媒の開発, 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書, 2012.04.19	1-7
Y	JP 2008-149312 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2008.07.03, [0017], [0022], [0025]-[0031], 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

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

大城 公孝

4 G

4 4 8 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-318036 A (株式会社日立製作所) 1995. 12. 08, [0030], 表 2 (B4, B5, B6) (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-150972 A (株式会社豊田中央研究所) 2013. 08. 08, [0135], [0143], 実施例 20(表 2, 7) (ファミリーなし)	1-10
A	ASIM, N. et al, New Developments in photocatalysts modification: case study of W03, Advances in Fluid Mechanics and Heat & Mass Transfer, 2012. 08. 21, p. 110-116, ISBN:978-1-61804-114-2	1-10
A	WIDIYANDARI, H. et al, CuO/WO3 and Pt/WO3 nanocatalysts for efficient pollutant degradation using visible light irradiation, Chem. Eng. J., 2011. 11. 06, Vol. 180, p. 323-329, DOI:10.1016/j.cej.2011.10.095	1-10
A	KARACSONYI, E. et al, The photocatalytic activity of TiO2/WO3/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition, Catal. Today, 2012. 12. 21, Vol. 208, p. 19-27, DOI:10.1016/j.cattod.2012.09.038	1-10
A	勝又英之, 外, Ag - CuO 担持酸化タングステンの光触媒活性評価, 日本化学会第 92 回春季年会講演予稿集 II, 2012. 03. 09, p. 711, 3 PA-165	1-7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1－2に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1－7

文献1：JP 2004-237267 A（本多崇）2004.08.26,

文献2：勝又英之，ナノ構造を制御した可視光応答型酸化タングステンコンポジット光触媒の開発，科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書，2012.04.19

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。