

(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
2016年9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/143704 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 37/20* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01) *C01B 3/04* (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01) *C25B 11/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056830
- (22) 国際出願日: 2016年3月4日(04.03.2016)
- (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 2015-047287 2015年3月10日(10.03.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京大学(THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 人工光合成化学プロセス技術研究組合(JAPAN TECHNOLOGICAL RESEARCH ASSOCIATION OF ARTIFICIAL PHOTOSYNTHETIC CHEMICAL PROCESS) [JP/JP]; 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目11番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堂免 一成(DOMEN Kazunari); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 久富 隆史(HISATOMI Takashi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 嶺岸 耕(MINEGISHI Tsutomu); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 王 馳中(WANG Chizhong); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法

人東京大学内 Tokyo (JP). 片山 知里(KATAYAMA Chisato); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHOTOCATALYST ELECTRODE FOR WATER DECOMPOSITION

(54) 発明の名称: 水分解用光触媒電極の製造方法

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a method for producing a photocatalyst electrode for water decomposition, said photocatalyst electrode exhibiting excellent separability between a substrate and a photocatalyst layer and having high photocurrent density. A method for producing a photocatalyst electrode for water decomposition according to the present invention comprises: a metal layer formation step wherein a metal layer is formed on one surface of a first substrate by a vapor-phase film forming method or a liquid-phase film forming method; a photocatalyst layer formation step wherein a photocatalyst layer is formed by subjecting the metal layer to at least one treatment selected from among an oxidation treatment, a nitriding treatment, a sulfurization treatment and a selenization treatment; a collector layer formation step wherein a collector layer is formed on a surface of the photocatalyst layer, said surface being on the reverse side of the first substrate-side surface; and a separation step wherein the first substrate is separated from the photocatalyst layer.

(57) 要約: 本発明の課題は、基板と光触媒層との剥離性に優れ、高い光電流密度を示す水分解用光触媒電極の製造方法を提供することである。本発明の水分解用光触媒電極の製造方法は、気相成膜法または液相成膜法によって第1基板の一方の面に金属層を形成する金属層形成工程と、金属層に対して酸化処理、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理から選択される少なくとも一つの処理を行って光触媒層を形成する光触媒層形成工程と、光触媒層の第1基板と反対側に集電層を形成する集電層形成工程と、第1基板を光触媒層から剥離する剥離工程と、を含む。

WO 2016/143704 A1

明 細 書

発明の名称：水分解用光触媒電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水分解用光触媒電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭酸ガス排出削減、エネルギーのクリーン化の観点から、太陽エネルギーを利用して、光触媒により水を分解して、水素や酸素を製造する技術に注目が集まっている。

近年、光触媒による水分解反応に関する研究や開発が進められており、例えば、粒子転写法 (particle transfer method) によって水分解用光触媒電極を形成する方法が知られている。

[0003] 上記粒子転写法の具体例として、特許文献1には、基材上に光触媒粒子を含む光触媒層を配置して、光触媒層上にコンタクト層を配置し、さらにコンタクト層上に集電層を配置した後、基材を剥離することにより、光触媒層、コンタクト層および集電層を含む水分解用光触媒電極を形成する製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2013／133338号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、光触媒層を形成する方法として、特許文献1に記載の粒子転写法を用いずに、気相成膜法や液相成膜法などを用いて、集電層などを有する導電性基板上に光触媒層を形成する方法が考えられる。しかしながら、光触媒層を形成する際の酸化処理などの工程によって導電性基板がダメージを受けて、導電性基板の導電性が低下してしまう。そのため、このような方法は、光触媒層の形成方法として適していない。

このような問題に対して、光触媒層を形成する方法として、特許文献 1 に記載されているような粒子転写法と同様の転写手法を用いれば、導電性基板にダメージを与えることがないので、導電性基板の導電性を確保しつつ、光触媒層を形成できるという利点がある。

しかしながら、気相成膜法や液相成膜法により基板（基材）に積層された光触媒層は、基板から剥離しにくいという問題がある。

[0006] 一方、特許文献 1 に記載されているような粒子転写法において、光触媒粒子を用いて光触媒層を形成した場合、光触媒粒子間の空隙やネッキング部が生じる場合がある。

このように、光触媒層に空隙やネッキング部が生じると、再結合や導電性の低下が生じる。さらには光触媒層の充填度が低下して、水分解用光触媒電極の光電流密度がより低い値となる場合がある。

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みて、基板と光触媒層との剥離性に優れ、高い光電流密度を示す水分解用光触媒電極の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、金属層を気相成膜法または液相成膜法で形成した後に、得られた金属層について酸化処理等の処理を行い、その後基板を剥離することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0009] [1]

気相成膜法または液相成膜法によって、第 1 基板の一方の面に金属層を形成する金属層形成工程と、

上記金属層に対して、酸化処理、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理から選択される少なくとも一つの処理を行って、光触媒層を形成する光触媒層形成工程と、

上記光触媒層の上記第1基板と反対側に、集電層を形成する集電層形成工程と、

上記第1基板を上記光触媒層から剥離する剥離工程と、
を含む、水分解用光触媒電極の製造方法。

[2]

上記光触媒層形成工程が、上記酸化処理を行った後に、上記窒化処理、上記硫化処理および上記セレン化処理から選択される少なくとも一つの処理を行う工程である、上記[1]に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

[3]

上記金属層を構成する金属が、Ta、Nb、Ti、W、Ba、La、Sr、Ca、Fe、Bi、V、Zn、Cu、Ni、Pb、Ag、Cd、Ga、In、SmおよびMgからなる群から選択される少なくとも1種の金属である、上記[1]または[2]に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

[4]

さらに、上記光触媒層形成工程の後であって上記集電層形成工程の前に、
上記光触媒層の上記第1基板と反対側に、半導体または良導体を含むコンタクト層を形成するコンタクト層形成工程を含む、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

[5]

さらに、上記集電層形成工程の後であって上記剥離工程の前に、
上記集電層の上記光触媒層と反対側に、第2基板を積層する第2基板積層工程を含む、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

[6]

上記光触媒層の厚みが、100～1200nmである、上記[1]～[5]のいずれか1つに記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

[7]

上記第1基板が、シリコン基板である、上記[1]～[6]のいずれか1

つに記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

発明の効果

[0010] 以下に示すように、本発明によれば、基板と光触媒層との剥離性に優れ、高い光電流密度を示す水分解用光触媒電極の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の水分解用光触媒電極の製造方法の一実施形態を工程順に示す模式的断面図。

[図2]本発明の水分解用光触媒電極の製造方法の一実施形態について工程の一部を示す模式的断面図。

[図3]本発明の水分解用光触媒電極の製造方法の一実施形態について工程の一部を示す模式的断面図。

[図4]実施例3における剥離工程後の光触媒層の表面を形態観察することにより撮影された画像。

[図5]比較例1における剥離工程後の光触媒層の表面を形態観察することにより撮影された画像。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本発明において「Aの上にBを形成する」旨の意味には、「Aの直上にBを形成する」ことのみならず、「Aの上方にBを形成する」ことも含まれる。具体的には、「A」と「B」とが接する形態となる「Aの直上にBを形成する」との意味の他に、「A」の直上に「B」以外の1以上の「他の層」が存在して、「他の層の直上」に「B」を形成する場合も、「Aの上にBを形成する」という概念に含まれるものとする。

[0013] 以下に、本発明の水分解用光触媒電極の製造方法について詳述する。

本発明の水分解光触媒電極の製造方法によれば、基板と光触媒電極層との剥離性に優れ、高い光電流密度を示す水分解用光触媒電極を得ることができ

る。このメカニズムの詳細は未だ明らかになっていないが、およそ以下の通りであると推測される。

すなわち、光触媒電極層を形成する際に、まず、基板（後述する第1基板）上に気相成膜法または液相成膜法を用いて金属層を形成し、次いで、得られた金属層に対して酸化処理等の処理工程を行って金属層を光触媒層とする。このように、金属層から光触媒層に変化させる際には、処理前後で層の密度変化が生じる。これにより、基板と光触媒層との密着性が低下して、両者が剥離しやすい状態になり、剥離後の光触媒層の表面が平滑（平坦）なものとなると考えられる。

さらには、光触媒層は、気相成膜法または液相成膜法を経て形成された膜であるため、光触媒粒子を用いて得られる光触媒電極層のような空隙が形成されにくい。

これらの理由により、本発明によれば、基板との剥離性に優れ、高い光電流密度を示す水分解用光触媒電極を製造できると考えられる。

[0014] 本発明の水分解光触媒電極の製造方法は、気相成膜法または液相成膜法によって第1基板の一方の面に金属層を形成する金属層形成工程と、上記金属層に対して、酸化処理、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理から選択される少なくとも一つの処理を行って光触媒層を形成する光触媒層形成工程と、上記光触媒層の上記第1基板と反対側に集電層を形成する集電層形成工程と、上記第1基板を上記光触媒層から剥離する剥離工程と、を含む。

本発明の水分解用光触媒電極の製造方法について、図面を参照にしながら詳細に説明する。

[0015] <金属層形成工程>

金属層形成工程は、気相成膜法または液相成膜法によって、第1基板の一方の面に金属層を形成する工程である。

図1は、本発明の水分解光触媒電極の製造方法の一例を模式的に示す部分断面図であり、図1（A）では、金属層12が第1基板20上（直上）に配置されている。

[0016] 第1基板20は、光触媒との反応に不活性であり、化学的安定性、耐熱性に優れる材料を選択することが好ましく、例えば、シリコン基板（Si基板）、酸化シリコン基板（SiO₂基板）、および、窒化シリコン基板（Si₃N₄基板）が挙げられる。このような基板の中でも、光触媒層との剥離性により優れるという点から、第1基板20としてシリコン基板を用いることが好ましい。

このように第1基板20としてシリコン基板を用いた場合、第1基板と光触媒層との剥離性が向上する理由は、以下のように推測される。すなわち、シリコン基板は、他の材料と比較して表面の平滑性に優れている。また、シリコン基板は、金属層に対して後述の各種処理（酸化処理など）を行った際に、金属層と同様の変化が起こりにくい。これにより、剥離性の向上をもたらすものと考えられる。

なお、金属層が配置される第1基材20の表面は、あらかじめ研磨処理および洗浄処理の少なくとも一方が施されていてもよい。

[0017] 金属層12は、気相成膜法または液相成膜法によって、第1基板20の一方の面の少なくとも一部の領域に形成されていればよく、第1基板20の一方の面の全面（第1基板20の側面も含む）に形成されていてもよい。

[0018] 本発明において、液相成膜法（液相成長法）としては、従来公知の方法をいずれも用いることができ、例えば、めっき法（電界めっき法、無電界めっき法）、ゾルゲル法、および、塗布法などが挙げられる。

このような液相成膜法の中でも、導電性の基板を使用する必要がないことや、比較的純度の高い金属層を得やすいという点から、めっき法を用いることが好ましく、無電解めっき法を用いることが好ましい。

[0019] 本発明において、気相成膜法（気相成長法）としては、従来公知の方法をいずれも用いることができ、例えば、化学的気相成膜法（CVD：chemical vapor deposition）、ならびに、蒸着法（電子ビーム蒸着法など）、スパッタリング法、および、イオンプレーティング法などの物理的気相成膜法（PVD：physical vapor deposition）などが挙げられる。

このような気相成膜法の中でも、基板や金属材料を選択する際の制約が少ないという点や、金属層の平坦性をより向上できるという点、また厚みの制御が容易になるという点から、物理的気相成膜法を用いることが好ましく、スパッタリング法および電子ビーム蒸着法を用いることがより好ましい。

[0020] 金属層12を形成する際の圧力については、通常、気相成膜法においては減圧下で行われ、液相成膜法においては大気圧下で行われる。

気相成膜法における具体的な圧力（背圧）は、これに限定されないが、例えば $0.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ とすることができる。また、ガス導入時の圧力は、これに限定されないが、 $0.1 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ とすることができる。

金属層12を形成する際の温度条件としては、金属層12の形成に用いられる金属材料の種類などによって適宜決定されればよい。なお、このときの第1基板20の温度は、金属層を形成する際の温度と略同一である。

また、金属層12を形成するその他の条件（成膜速度など）は、特に限定されず、適宜設定することができる。

[0021] 金属層12の厚みは、後述する光触媒層形成工程による処理がより効果的に行われるという点や、後述する光触媒層としたときの水分解効率に優れるという点から、 $150 \sim 600 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $200 \sim 550 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $250 \sim 500 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

本発明において、各層の厚み（膜厚）は、例えば、走査型電子顕微鏡（商品名「電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM） SU8220」、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）により撮影された各層の断面の画像から求めることができる。

[0022] 金属層12は、金属材料を用いた気相成膜法または液相成膜法によって形成される。

金属層12を構成する金属（すなわち、金属層の形成に用いられる金属材料）としては、後述する光触媒層形成工程で行われる処理（酸化処理等）に

より光触媒層 12a を形成できるのであれば特に限定されないが、光触媒としての性能が高いという観点から、Ta、Nb、Ti、W、Ba、La、Sr、Ca、Fe、Bi、V、Zn、Cu、Ni、Pb、Ag、Cd、Ga、In、Sm および Mg からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属であることが好ましい。

金属形成工程において、気相成膜法および液相成膜法は、使用する金属材料の種類に適した方を適宜選択すればよいが、気相成膜法によれば、混合金属の作製が容易になったり、有機物や水分などが混入しにくいことから純度の高い平坦な金属膜が得られたりするという利点がある。

金属層 12 を構成する成分の同定は、XRD (X-ray diffraction) 測定装置（例えば、株式会社リガク製の製品名「試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima III」）を用いて行われる。

[0023] <光触媒層形成工程>

光触媒層形成工程は、上記金属層に対して、酸化処理、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理から選択される少なくとも 1 つの処理を行って、光触媒層を形成する工程である。すなわち、光触媒層は、第 1 基板において、金属層が形成された面側に形成される。

図 1 (B) は、光触媒層 12a の形成状態の一例を模式的に示す部分断面図である。具体的には、図 1 (B) は、金属層 12 が上記の処理によって光触媒層 12a となった状態を示しており、光触媒層 12a が第 1 基板 20 上（直上）に配置されている。

[0024] 光触媒層 12a は、剥離性をより向上するという観点から、金属層 12 の全てに対して各種処理が実施されて得られたものであることが好ましいが、第 1 基板 20 との十分な剥離性を有する限り、その一部が金属のまま（すなわち、金属酸化物等ではないこと）であることを妨げるものではない。

[0025] 光触媒層 12a を形成するために行われる処理は、酸化処理、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理から選択される少なくとも 1 つの処理である。このような各種処理を行うことにより、光触媒を含む光触媒層 12a が得ら

れる。

各種処理（上記の酸化処理、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理）は、1つの処理のみを行うものであってもよいし、2つ以上の処理を組み合わせるものでもよいが、剥離性および光電流密度をより向上するという観点から、2つ以上の処理を組み合わせる行うことが好ましい。このように剥離性および光電流密度がより向上する理由の一つとしては、光触媒層12aを形成する段階で各種処理に伴う膜の密度変化が複数回起こることが挙げられる。

各種処理のうち2つ以上の処理を行う場合には、酸化処理を行った後に、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理から選択される少なくとも1つの処理を行うことが好ましい。これにより、光触媒層12aの密度変化がより円滑に行われるため、剥離性がより一層向上する。この場合には、光触媒層12aは、金属酸化物である状態を経て形成される。

また、各種処理のうち2つ以上の処理を行う場合の別の好ましい態様としては、酸化処理、硫化処理、セレン化処理、をこの順に行うことが挙げられる。これにより、光触媒層12aの密度変化がより円滑に行われるため、剥離性がより一層向上する。この場合には、光触媒層12aは、金属酸化物、酸硫化物である状態を経て形成される。

[0026] 上記処理のうち、酸化処理を行う方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができ特に限定されないが、大気下で金属層12（または、酸化処理以外の上記処理がなされた金属層12）を加熱（焼成）する方法などが挙げられる。

酸化処理を行う場合の加熱温度（焼成温度）は、光電流密度がより向上するという観点から、500～1000℃であることが好ましく、700～1000℃であることがより好ましく、700～950℃であることがさらに好ましい。

酸化処理を行う際のその他の条件（例えば、加熱時間等）については、特に限定されず、金属層12を構成する金属の種類などに応じて適宜設定する

ことができる。

- [0027] 上記処理のうち、窒化処理を行う方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができ特に限定されないが、アンモニア気流下で金属層 1 2（または、窒化処理以外の上記処理がなされた金属層 1 2）を加熱（焼成）する方法などが挙げられる。

窒化処理を行う場合の加熱温度（焼成温度）は、光電流密度がより向上するという観点から、800～1050℃であることが好ましく、850～1000℃であることがより好ましく、900～1000℃であることがさらに好ましい。

窒化処理を行う際のその他の条件（例えば、加熱時間等）については、特に限定されず、金属層 1 2 を構成する金属の種類などに応じて適宜設定することができる。

- [0028] 上記処理のうち、硫化処理を行う方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができ特に限定されないが、硫化水素下で金属層 1 2（または、硫化処理以外の上記処理がなされた金属層 1 2）を加熱（焼成）する方法や、金属層 1 2 と粉末状の硫黄を含む原料とを石英管に真空密閉して、真空密閉した石英管を加熱（焼成）する方法などが挙げられる。

硫化処理を行う場合の加熱温度（焼成温度）は、光電流密度がより向上するという観点から、300～1500℃であることが好ましく、400～1200℃であることがより好ましい。

硫化処理を行う際のその他の条件（例えば、加熱時間等）については、特に限定されず、金属層 1 2 を構成する金属の種類などに応じて適宜設定することができる。

- [0029] 上記処理のうち、セレン化処理を行う方法としては、従来公知の方法をいずれも用いることができ特に限定されないが、金属層 1 2 と粉末状のセレン（Se）を含む原料とを石英管に真空密閉して、真空密閉した石英管を加熱（焼成）する方法などが挙げられる。

セレン化処理を行う場合の加熱温度（焼成温度）は、光電流密度がより向

上するという観点から、 $200\sim1000^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $500\sim1000^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

セレン化処理を行う際のその他の条件（例えば、加熱時間等）については、特に限定されず、金属層12を構成する金属の種類などに応じて適宜設定することができる。

[0030] 光触媒層12aの厚みは、水分解効率が優れるという点から、 $100\sim1200\text{nm}$ であることが好ましく、 $400\sim1100\text{nm}$ であることがより好ましく、 $500\sim1000\text{nm}$ であることがさらに好ましい。 100nm 以上であることで、光触媒層12aの表面の平坦性がより向上する傾向にある。 1200nm 以下であることで、励起種の移動距離が適切な範囲となるので、光触媒機能が良好に発揮される。

[0031] 光触媒層12aは、上記金属層12を構成する金属を上記処理することで得られる光触媒（光触媒材料）を含む層である。光触媒の種類としては、上述した金属層12を構成する金属（Ta、Nb、Ti、W、Ba、La、Sr、Ca、Fe、Bi、V、Zn、Cu、Ni、Pb、Ag、Cd、Ga、In、SmおよびMgから選択される少なくとも1種の金属）の酸化物、窒化物、硫化物、セレン化物、酸窒化物、酸硫化物、酸セレン化物および酸硫セレン化物などが挙げられる。

このような光触媒としては、 SrTiO_3 、 LaTi_2O_7 、 TiO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、および、 BiVO_4 などの酸化物； Ta_3N_5 などの窒化物（ナイトライド化合物）； ZnS 、 Cu 、 Ni または Pb をドーブした ZnS 、 Ag をドーブした CdS 、 $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ 、 CuInS_2 、 CuIn_5S_8 、 CuGaS_2 、 CuGa_3S_5 、 CuGa_5S_8 、 AgGaS_2 、 AgGa_3S_5 、 AgGa_5S_8 、 $\text{AgGa}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{S}_2$ 、 AgIn_5S_8 、 NaInS_2 、 $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$ 、 CuInGaS_2 、 $\text{Cu}_{0.09}\text{In}_{0.09}\text{Zn}_{1.82}\text{S}_2$ 、 $\text{Cu}_{0.25}\text{Ag}_{0.25}\text{In}_{0.5}\text{ZnS}_2$ 、および、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ などの硫化物（サルファイド化合物）； CuGaSe_2 、 CuGa_3Se_5 、 CuGa_5Se_8 、 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{GaSe}_2$ 、 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_3\text{Se}_5$ 、 $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_5\text{Se}_8$

、 AgGaSe_2 、 AgGa_3Se_5 、 AgGa_5Se_8 、および、 CuInGaSe_2 等のセレン化物（セレンウム化合物）； LaTiO_2N 、 BaNbO_2N 、 CaTaO_2N 、 SrTaO_2N 、 SrNbO_2N 、 BaTaO_2N 、および、 LaTaO_2N などの酸窒化物（オキシナイトライド化合物）； $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuS}_5\text{O}_7$ 、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ 、および、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgO}_5\text{S}_7$ などの酸硫化物（オキシサルファイド化合物）； $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{CuSe}_5\text{O}_7$ 、および、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgSe}_5\text{O}_7$ などの酸セレン化物（オキシセレナイド化合物）； $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_5\text{O}_7$ 、および、 $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Ag}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_5\text{O}_7$ などの部分的にS、Seが任意の割合で混合したカルコゲナイド化合物；などが挙げられる。

上記光触媒の中でも、可視光応答型光触媒であることが好ましい。中でも、窒化物または酸窒化物であることがより好ましい。

なお、光触媒層12aを構成する成分の同定は、上述した金属層12を構成する成分の同定と同様に行われる。

[0032] <集電層形成工程>

集電層形成工程は、上記光触媒層の上記第1基板と反対側に、集電層を形成する工程である。集電層は、上記光触媒層にて生成した電子を流す役割を果たす。

図1(C)は、集電層16の形成状態の一例を模式的に示す部分断面図であり、集電層16が光触媒層12a上（直上）に形成された状態を示す。

図1(C)の例では、集電層16は、光触媒層12aの全面（表面の全体）に設けられているが、これに限定されず、光触媒層12aの表面の一部に設けられていてもよい。

集電層16の形状は、特に制限されず、例えばパンチングメタル状、メッシュ状、格子状、または、貫通した細孔を持つ多孔体のようなものであってもよい。

[0033] 集電層16の形成方法は、特に限定されるものではないが、他の層との密着性を向上できるという観点から、上述した気相成膜法により行われること

が好ましく、物理的气相成膜法により行われることがより好ましい。特に、物理的气相成膜法の中でも、先に形成されている層（特に、光触媒層 12a）に対するダメージを低減できるという観点から、蒸着法（例えば、抵抗加熱蒸着法、高周波加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、または、イオンビーム蒸着法（イオンビームアシスト蒸着法））を用いることが好ましい。

集電層 16 の形成時の条件（成膜レート、温度など）は、使用する材料によって適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

[0034] 集電層 16 の厚みは特に制限されないが、導電特性およびコストのバランスの点から、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ がより好ましい。

[0035] 集電層 16 を構成する材料は特に制限されず、上記蒸着法により形成可能であり、導電特性を示す材料であればよく、例えば、金属の単体、または、これらの合金などが挙げられる。集電層 16 を構成する材料としては、具体的には、Au、Al、Cu、Cd、Co、Cr、Fe、Ga、Ge、Hg、Ir、In、Mn、Mo、Nb、Ni、Pb、Pd、Pt、Ru、Re、Rh、Sb、Sn、Ta、Ti、V、W、Zn、TiN、TiO₂、Ta₃N₅、TaON、ZnO、SnO₂、Indium Tin Oxide (ITO)、SnO、TiO₂ (:Nb)、SrTiO₃ (:Nb)、フッ素ドープ酸化錫 (FTO)、CuAlO₂、CuGaO₂、CuInO₂、ZnO (:Al)、ZnO (:Ga)、ZnO (:In)、GaN、GaN (:C)、GaN (:Si)、GaN (:Sn)、C、並びに、これらの合金および混合物が挙げられる。

なお、本明細書において、 α (: β) と記載がある場合、 α 中に β がドープされているものを表す。例えば、TiO₂ (:Nb) は、TiO₂ 中に Nb がドープされていることを表す。

なかでも、集電層 16 中の材料の酸化が起きにくく、導電特性がより維持される点で、集電層 16 は錫 (Sn) または金 (Au) を含むことが好ましく、錫がより好ましい。

[0036] ＜剥離工程＞

剥離工程は、上記第1基板を上記光触媒層から剥離する工程である。図1 (D) は、第1基板20と光触媒層12aとの剥離後の状態の一例を模式的に表す部分断面図であり、第1基板20と、光触媒層12a（および集電層16）と、が分離して、水分解用光触媒電極100が得られた様子を示す。

[0037] 図1 (D) の例では、集電層16を形成した後（すなわち、集電層形成工程後）に、剥離工程が実施されているが、剥離工程が実施されるタイミングはこれに限定されるものではない。

例えば、第1基板20の集電層16が設けられた側に第2基板22（後述する図3 (A) 参照）を設けた場合には、第2基板22を積層した後（すなわち、第2基板積層工程）に剥離工程を実施してもよい。

なお、剥離工程は、集電層16を形成する前に実施されてもよいが、光触媒層12aの強度や、剥離が容易になるという観点から、上記のように集電層16を形成した後（集電層形成工程後）に実施されることが好ましい。

[0038] 第1基板20を剥離する方法としては、特に制限されないが、例えば、第1基板20を機械的に剥離する方法や、第1基板20を物理的に破壊して剥離する（除去する）方法などが挙げられるが、光触媒層12aの損傷の可能性が低い点や、第1基板20の再利用が行えるという点で、第1基板20を機械的に剥離する方法が好ましい。

第1基板20の機械的に剥離する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば吸引機構（吸引キャップなど）を備えた吸引装置（真空ポンプなど）を用いて、第1基板20と光触媒層12aとを剥離する方法が挙げられる。

[0039] ＜コンタクト層工程＞

本発明の水分解用光触媒電極の製造方法は、さらにコンタクト層形成工程を含んでいてもよい。コンタクト層形成工程は、上記光触媒層形成工程の後であって上記集電層形成工程の前に、上記光触媒層の上記第1基板と反対側に、半導体または良導体を含むコンタクト層を形成する工程である。

コンタクト層は、上記光触媒層と上記集電層との間に配置してもよい任意の層である。

コンタクト層は、オーミック接合をとるような金属を選択して用いることで、ショットキー障壁の発生を防止したり、ショットキー障壁が発生した場合であってもこれを低減させて、電子伝導を速やかに行わせたりするなどの特性を有する。

なお、コンタクト層は、上記特性以外にも、集電層の強度補強層としての役割を持つ場合もあり、例えば、集電層として錫を用いた場合、その効果が大きい。

[0040] 図2(A)は、コンタクト層14の形成状態の一例を模式的に示す部分断面図であり、コンタクト14が光触媒層12a上(直上)であって集電層16の下に形成された状態を示す。

[0041] コンタクト層14の形成方法は、特に限定されるものではないが、集電層16と同様の理由から、気相成膜法により行われることが好ましく、物理的気相成膜法により行われることがより好ましく、蒸着法を用いることがさらに好ましい。

コンタクト層14の形成時の条件(成膜レート、温度など)は、使用する材料によって適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

[0042] 図2(B)は、コンタクト層14を有する場合における、第1基板20と光触媒層12aとの剥離後の状態の一例を示す模式的に示す部分断面図であり、第1基板20と、光触媒層12a(および集電層16)と、が分離して、水分解用光触媒電極200が得られた様子を示す。

図2(B)の例では、剥離工程が集電層16の形成後(集電層形成工程後)に行われているが、これに限定されず、剥離工程はコンタクト層14の形成後(コンタクト形成工程後)であって、集電層16の形成前(集電層形成工程前)に行われてもよい。

[0043] コンタクト層の厚みは特に制限されないが、剥離工程時の光触媒層を補強する機能をより向上する等の観点から、例えば、0.3nm以上が好ましく

、1 nm以上がより好ましく、5 nm以上がより一層好ましく、10 nm以上がさらに好ましく、20 nm以上が特に好ましく、1 mm以下の場合が多い。

なお、コンタクト層14の形成後であって、集電層16の形成前に上記剥離工程を実施する場合には、剥離時の光触媒層12aの強度を保つという観点から、コンタクト層14の厚みは、2 μ m以上（好ましくは3 μ m以上5 mm以下）であることが好ましい。

[0044] コンタクト層14は、半導体または良導体を含む層である。半導体または良導体としては、良好な電気伝導性を示し、かつ、水分解反応の逆反応や光触媒の水分解反応の対となる反応を触媒しない材料を使用することが好ましい。

コンタクト層14を構成する材料としては、Au、Al、Cu、Cd、Co、Cr、Fe、Ga、Ge、Hg、Ir、In、Mn、Mo、Nb、Ni、Pb、Pd、Pt、Ru、Re、Rh、Sb、Sn、Ta、Ti、V、W、Zn、TiN、TiO₂、Ta₃N₅、TaON、ZnO、SnO₂、Indium Tin Oxide (ITO)、SnO、TiO₂ (:Nb)、SrTiO₃ (:Nb)、フッ素ドープ酸化錫 (FTO)、CuAlO₂、CuGaO₂、CuInO₂、ZnO (:Al)、ZnO (:Ga)、ZnO (:In)、GaN、GaN (:C)、GaN (:Si)、GaN (:Sn)、C、並びに、これらの合金および混合物が挙げられる。

[0045] <その他の工程>

本発明の水分解用光触媒電極の製造方法は、さらに、上記以外の工程を含んでいてもよい。このような工程としては、例えば、第2基板積層工程、助触媒担持工程などが挙げられる。

[0046] (第2基板積層工程)

第2基板積層工程は、上記集電層形成工程の後であって上記剥離工程の前に実施され、上記集電層の上記光触媒層と反対側に、第2基板を積層する工程である。

第2基板は、光触媒層および集電層の補強や、剥離工程における剥離を容易に行う等の観点から形成される。

[0047] 図3（A）は、第2基板22の形成状態の一例を模式的に示す部分断面図であり、第2基板が集電層16層上（直上）に形成された状態を示す。

図3（A）の例では、上述したコンタクト層14が設けられていないが、これに限定されず、コンタクト層14および第2基板22の両方を有していてもよい。これにより、光触媒層12aおよび集電層16を補強する力がより向上する。

[0048] 図3（B）は、第2基板22を有する場合における、第1基板20と光触媒層12aとの剥離後の状態の一例を模式的に示す部分断面図であり、第1基板20と、光触媒層12a（および集電層16、第2基板22）と、が分離して、水分解用光触媒電極300が得られた様子を表す。

図3（B）の例では、剥離工程が第2基板22の積層後（第2基板積層工程後）に行われているが、これに限定されず、剥離工程は第2基板積層工程前に行われてもよい。

[0049] 第2基板22を設ける方法は特に制限されないが、例えば、カーボンテープ（例えば、日新EM株式会社の商品名「SEM用カーボン両面テープ（アルミ基材）」）などの接着剤を用いて、集電層16と第2基板22とを接着する方法が挙げられる。

第2基板22の厚みは、特に限定されるものではないが、例えば1～30mmである。

第2基板22としては、例えば、ガラス板、Ti板、Cu板を用いることができる。

[0050] （助触媒担持工程）

助触媒担持工程は、上記剥離工程後において、上記光触媒層に助触媒を担持させる工程である。すなわち、本工程により、光触媒層の表面（すなわち、剥離工程前に第1基板が形成されていた面側）に助触媒が付与される。

このように、光触媒層に助触媒を担持させることにより、得られる水分解

用光触媒電極の光電流密度をより向上することができる。

[0051] 助触媒を担持させる方法としては、これに限定されないが、例えば含浸法、光電着法などの一般的な方法を用いることができる。

[0052] 助触媒としては、好ましくは、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, In, W, IrもしくはPtの金属、またはこれらの水酸化物であり、より好ましくは、Mn, Co, Ni, Ru, RhもしくはIrの金属、またはこれらの水酸化物であり、さらに好ましくは、 $\text{Co}(\text{OH})_x$ ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_3$)などが挙げられる。

[0053] (その他)

従来の水分解用光触媒電極の製造方法においては、第1基板を剥離した後に、光触媒層の表面に付着した第1基板に由来する成分を除去する等の目的で、所望の溶剤（例えば、フッ酸、硝酸および水の混合溶剤、各種有機溶媒、水など）を用いて洗浄工程が行われることがある。

しかしながら、本発明の水分解用光触媒電極の製造方法では、第1基板と光触媒層との剥離性に優れているため、洗浄工程を行わなくてもその表面に第1基板に由来する成分の付着が少ない。

そのため、本発明の水分解用光触媒電極の製造方法は、光触媒層を洗浄する洗浄工程を行わなくてもよい（言い換えると、洗浄工程を省略できる）。これにより、光触媒層が洗浄によってダメージを受けなくなるため、水分解用光触媒電極の光電流密度がより向上するという利点がある。

[0054] 本発明の水分解用光触媒電極の製造方法により得られた水分解用光触媒電極は、上述した優れた効果を生じる。さらに、第1基板と光触媒層との剥離性が優れているため、第1基板を再利用できるという利点もある。

また、本発明の水分解用光触媒電極の製造方法によれば、剥離工程後に光触媒層の一部が基板に残留しにくい。そのため、剥離工程後の光触媒層の厚みは、設定時の値に近いものとなる。つまり、本発明の水分解光触媒電極の製造方法によれば、光触媒層の厚みの制御が容易になるため、光触媒に固有の侵入長に合せた設計が容易になるという利点がある。

このようにして得られた水分解用光触媒電極と水とを接触させ、光を照射することにより、水の分解が進行し、酸素または水素が生成される。

なお、照射される光としては、光分解反応を生じさせうる光であればよく、具体的には、太陽光などの可視光、紫外光、赤外光などが利用でき、そのなかでも、その量が無尽蔵である太陽光が好ましい。

また、上記水分解用光触媒電極を備える水分解装置は、優れた特性を示し、水分解用光触媒電極以外の構成（例えば、対極など）は公知の構成を使用することができる。

実施例

[0055] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0056] <実施例 1 ～ 6>

（金属層形成工程（Ta/Siの製造））

1×1 cm²にカットしたSi基板（株式会社ニラコ製 低抵抗型 方位（100）N-type）をアセトン、2-プロパノール、純水の各溶媒を用いて、溶媒毎に10分間の超音波洗浄を行った。

洗浄したSi基板上に、RFスパッタ（ULVAC, MNS-2000-RFG3）で、膜厚が250 nmとなるようにTa薄膜（Ta層）を作製し、Ta層をSi基板上に得た（Ta/Si）。

ターゲットは、高純度化学製（99.95%）のTaを用い、出力は100 W、スパッタレートは25 nm/分とした。圧力（背圧）は 2.0×10^{-5} Paとし、Ar導入時の圧力は 1.0×10^{-1} Paとした。また、Si基板（サンプル）-Taターゲット間の距離は10 cmとし、基板温度は500℃とした。

Ta層の同定には、XRD（X-ray diffraction）測定装置（株式会社リガク製、製品名「試料水平型多目的X線回折装置 Ultimate III」）を用いた。XRD測定の結果、実施例1～6の金属層形成工程により、Si基板上にTaが形成されていることが確認できた。

[0057] (光触媒層形成工程 ($\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Si}$ の製造))

次に、 Ta/Si 基板を大気下で、 500°C 、 700°C 、 900°C 、 1000°C のいずれかの温度条件で、2時間焼成 (加熱) して、 Ta_2O_5 薄膜 (Ta_2O_5 層) を得た (酸化処理)。

さらに、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ をアンモニア気流下 (100 sccm ($1.69 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)) で、 800°C 、 900°C 、 1000°C のいずれかの温度条件で2時間焼成 (加熱) して、 Ta_3N_5 薄膜 (Ta_3N_5 層) を Si 基板上に得た (窒化処理、 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Si}$)。

実施例1～6について、上記の酸化処理時の焼成温度、および窒化処理時の焼成温度を第1表に示す。

[0058] Ta_2O_5 と Ta_3N_5 の同定には、XRD (X-ray diffraction) 測定 (株式会社リガク、試料水平型多目的X線回折装置Ultima III) を用いた。XRD 測定の結果、実施例1～6の各処理後において、 Ta_2O_5 および Ta_3N_5 が形成されていることが確認できた。

[0059] (コンタクト層形成工程 ($\text{Ta}/\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Si}$ の製造))

上記のようにして得られた Ta_3N_5 層の上 (直上) にRFスパッタ (ULVAC, MNS-2000-RFG3) にて、膜厚 100 nm の Ta 層を形成した ($\text{Ta}/\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Si}$)。

[0060] (集電層形成工程 ($\text{Ti}/\text{Ta}/\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Si}$ の製造))

続いて、 Ta 層の上 (直上) にRFスパッタ (ULVAC, MNS-2000-RFG3) にて、膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ の Ti 層を形成し ($\text{Ti}/\text{Ta}/\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Si}$)、後述する剥離用サンプルとした。

[0061] (剥離工程 ($\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}/\text{Ti}$))

上記のようにして得られた剥離用サンプルについて、一方のピンセットで Si 基板をつかみ、もう一方のピンセットでこれ以外の層をつかみ、 Si 基板とこれ以外の層とを剥離し (剥離工程)、これを反転させて $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}/\text{Ti}$ 薄膜を得た。

なお、実施例3について、剥離工程後の光触媒層 (Ta_3N_5) の表面の形

態観察を行った。具体的には、SEM (Scanning electron microscope、株式会社日立ハイテクノロジーズ、FE-SEM, S-4700) を用いた。このようにして得られた実施例3における剥離工程後の光触媒層の表面の画像を図4に示す。

[0062] (水分解用光触媒電極の形成)

得られた $Ta_3N_5/Ta/Ti$ 薄膜は、カーボンテープ (日新EM株式会社製、SEM用カーボン両面テープ (アルミ基材)) を用いて、ガラス基板上に固定した (第2基板積層工程、 $Ta_3N_5/Ta/Ti$ /接着層 (カーボンテープ)/ガラス)。

その後、導電層 (Ta/Ti) との導通をとる為に、アルミナ線と $Ta_3N_5/Ta/Ti$ の Ti 層とを In を用いて接合した。そして、PEC (光電気化学) 測定をする為、金属露出部分 (In 接合部、アルミナ線の露出部分、 Ta 層および Ti 層の側面) をエポキシ樹脂で被覆して、水分解用光触媒電極として Ta_3N_5 薄膜電極を得た。

なお、 Ta_3N_5 光触媒層の露出面積は、およそ 0.2 cm^2 であった。

[0063] (助触媒担持工程)

10 mL の $Co(NO_3)_2$ 溶液 (6.3 mM)と、 2.5 mL の $NaOH$ (50 mM)と、を混合した水溶液に、 Ta_3N_5 薄膜電極を1時間浸漬し、溶液が黄色のコロイドになったところで、電極を引き上げた。これにより、 $Co(OH)_x$ のコロイドが助触媒として Ta_3N_5 層 (光触媒層) 表面に担持された実施例1～6の Ta_3N_5 薄膜電極を得た。

[0064] <実施例7>

上記の剥離工程後であって水分解用光触媒電極の形成前に、 $Ta_3N_5/Ta/Ti$ 薄膜を、 HF 、 HNO_3 水溶液に10秒間浸漬して、 Ta_3N_5 の表面を洗浄した (洗浄工程)。これ以外の工程は実施例3と同様にして、実施例7の Ta_3N_5 薄膜電極を得た。

[0065] <比較例1>

上記の金属層形成工程 (Ta/Si の製造) において、RFスパッタ時の A

r 導入時の圧力を $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ で保持したまま、酸素ガス (O_2) を導入した。なお、 O_2 導入時の圧力は、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とした。これにより、Si 基板上にアモルファス状の TaOx 層が形成された TaOx/Si を得た。

その後、上記の光触媒層形成工程における酸化工程を実施しなかった以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 1 の水分解用光触媒電極を得た。

比較例 1 の態様は、金属層を形成する金属層形成工程を実施した後、酸化処理を行って光触媒層を形成する光触媒層形成工程を実施する態様ではなく、金属層の酸化処理を行わず Si 基板上に直接 TaOx 層を形成する態様に該当する。そして、その後に窒化処理、コンタクト層形成工程、集電層形成工程、剥離工程、水分解用光電極の形成、を行うことは、実施例 3 と同様である。

なお、比較例 1 について、剥離工程後の光触媒層の表面の形態観察を、実施例 3 と同様の装置を用いて行った。このようにして得られた比較例 1 における剥離工程後の光触媒層の表面の画像を図 5 に示す。

実施例 3 と同様の条件・装置を用いて、 TaOx 層の作製後であって窒化処理前に XRD (X-ray diffraction) 測定を行ったところ、Si 基板上にアモルファス状の TaOx 層が形成されていることが確認された。

[0066] <評価試験>

(剥離性の評価)

上記の剥離工程において、剥離の容易さと、目視により確認された光触媒層 (Ta_3N_5) の Si 基板が設けられていた表面状態と、に基づいて、以下の基準により評価をした。評価結果を第 1 表に示す。

A：容易に剥離し、かつ、剥離後の光触媒層の表面が平滑で光触媒層に由来する成分の残存が確認できなかった。

B：容易に剥離しなかった（もしくは剥離できなかった）、または、剥離後の光触媒層の表面状態に凹凸がみられ光触媒層に由来する成分の残存が確認できた。

[0067] (光電流密度の評価)

上記のようにして得られた水分解用光触媒電極の光電流密度の評価は、ポテンシostat (北斗電工株式会社, HSV-110) を用いた 3 電極系での電流-電位測定によって行った。

平面窓付きのセパラブルフラスコを電気化学セルに用い、参照極に Ag / AgCl 電極、対極に Pt ワイヤを用いた。電解液には、 $0.5 \text{ M } \text{K}_2\text{HPO}_4$ 水溶液を作製して、これを KOH 水溶液で $\text{pH } 13.0$ に調整することで得られた緩衝液を用いた。電気化学セル内部はアルゴンで満たし、かつ、測定前に十分にバブリングを行うことによって溶存する酸素、二酸化炭素を除去した。光電気化学測定には、ソーラーシミュレータ (株式会社 三永電機製作所, XES-40S2-CE、 $\text{AM } 1.5 \text{ G}$) を光源として用いた。

そして、実施例および比較例にて作製した水分解用光触媒電極について、 1.23 V (vs. RHE) における光電流密度 (mA / cm^2) を測定した。なお、RHE は、reversible hydrogen electrode (可逆水素電極) の略である。

[0068] <評価結果>

以上の評価結果を第 1 表に示す。

[0069] [表1]

第1表	金属層形成工程後の層構成	酸化処理後の層構成	窒化処理後の層構成	焼成温度 (°C)	窒化温度 (°C)	光触媒層の洗浄工程	評価結果	
							剥離性	光電流密度 (mA / cm^2)
実施例1	Ta/Si	Ta ₂ O ₅ /Si	Ta ₃ N ₅ /Si	500	900	無	A	0.85
実施例2	Ta/Si	Ta ₂ O ₅ /Si	Ta ₃ N ₅ /Si	700	900	無	A	1.9
実施例3	Ta/Si	Ta ₂ O ₅ /Si	Ta ₃ N ₅ /Si	900	900	無	A	2.2
実施例4	Ta/Si	Ta ₂ O ₅ /Si	Ta ₃ N ₅ /Si	1000	900	無	A	1.4
実施例5	Ta/Si	Ta ₂ O ₅ /Si	Ta ₃ N ₅ /Si	900	800	無	A	0.38
実施例6	Ta/Si	Ta ₂ O ₅ /Si	Ta ₃ N ₅ /Si	900	1000	無	A	0.68
実施例7	Ta/Si	Ta ₂ O ₅ /Si	Ta ₃ N ₅ /Si	900	900	有	A	1.85
比較例1	TaOx/Si	—	Ta ₃ N ₅ /Si	900	900	無	B	0.1

[0070] 上記第 1 表に示すように、金属層を気相成膜法で形成した後に、得られた金属層について酸化処理等の処理を経て水分解用光触媒電極を製造することで、光触媒層と基板 (Si 基板) との剥離性に優れ、光電流密度に優れた水

分解用光触媒電極が得られることがわかった（実施例 1 ～ 7）。

実施例 1 ～ 4 の対比において、酸化処理時の焼成温度を 700 ～ 1000℃の範囲とすることで（実施例 2 ～ 4）、光電流密度により優れた水分解用光触媒電極が得られることが示された。

実施例 3、5 および 6 の対比において、窒化処理時の焼成温度を 900 ～ 1000℃の範囲とすることで（実施例 3、6）、光電流密度により優れた水分解用光触媒電極が得られることが示された。

実施例 3 および 7 との対比において、剥離工程後に光触媒層の洗浄工程を実施しないことで（実施例 3）、光電流密度により優れた水分解用光触媒電極が得られることが示された。

一方、比較例 1 では、金属層を形成する工程を経ずに、Si 基板上に直接 TaO_x 層（金属酸化物層）を形成した。その結果、窒化処理を行っても、剥離工程時に Si 基板が容易に剥離しなかった。金属層を形成していないため、密度変化が不十分となったことが原因と推測される。また、得られた水分解用光触媒電極の光電流密度が低下した。

また、図 4 に示す画像を確認したところ、実施例 3 の光触媒層の表面では、光触媒層の脱離が認められず、平坦な連続した膜が形成されていた。一方、図 5 の示す画像を確認したところ、比較例 1 では、剥離性が不十分であったため、Si 基板上に光触媒層が残り、光触媒層の一部が Ta/Ti 層側に転写されず、平坦な連続した膜が形成されていなかった。

[0071] なお、表では示さなかったが、金属層形成工程において Si 基板に代えて、SiO₂ 基板または Si₃N₄ 基板を用いた以外は、実施例 3 と同様にして、上記評価を行った。その結果、実施例 3（Si 基板を用いる場合）が剥離性および光電流密度ともに最も優れることがわかった。

符号の説明

[0072]	1 2	金属層
	1 2 a	光触媒層
	1 4	コンタクト層

1 6	集電層
2 0	第 1 基板
2 2	第 2 基板
1 0 0、2 0 0、3 0 0	水分解用光触媒電極

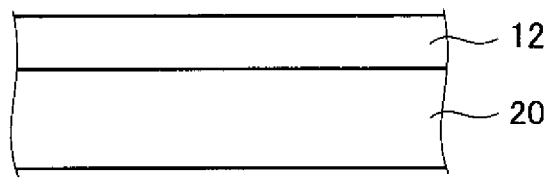
請求の範囲

- [請求項1] 気相成膜法または液相成膜法によって、第1基板の一方の面に金属層を形成する金属層形成工程と、
- 前記金属層に対して、酸化処理、窒化処理、硫化処理およびセレン化処理から選択される少なくとも一つの処理を行って、光触媒層を形成する光触媒層形成工程と、
- 前記光触媒層の前記第1基板と反対側に、集電層を形成する集電層形成工程と、
- 前記第1基板を前記光触媒層から剥離する剥離工程と、
- を含む、水分解用光触媒電極の製造方法。
- [請求項2] 前記光触媒層形成工程が、前記酸化処理を行った後に、前記窒化処理、前記硫化処理および前記セレン化処理から選択される少なくとも一つの処理を行う工程である、請求項1に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。
- [請求項3] 前記金属層を構成する金属が、Ta、Nb、Ti、W、Ba、La、Sr、Ca、Fe、Bi、V、Zn、Cu、Ni、Pb、Ag、Cd、Ga、In、SmおよびMgからなる群から選択される少なくとも1種の金属である、請求項1または2に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。
- [請求項4] さらに、前記光触媒層形成工程の後であって前記集電層形成工程の前に、
- 前記光触媒層の前記第1基板と反対側に、半導体または良導体を含むコンタクト層を形成するコンタクト層形成工程を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。
- [請求項5] さらに、前記集電層形成工程の後であって前記剥離工程の前に、
- 前記集電層の前記光触媒層と反対側に、第2基板を積層する第2基板積層工程を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

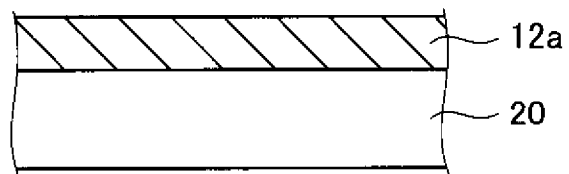
- [請求項6] 前記光触媒層の厚みが、100nm～1200nmである、請求項1～5のいずれか1項に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。
- [請求項7] 前記第1基板が、シリコン基板である、請求項1～6のいずれか1項に記載の水分解用光触媒電極の製造方法。

[図1]

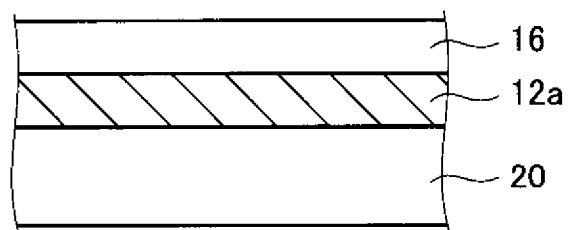
(A)



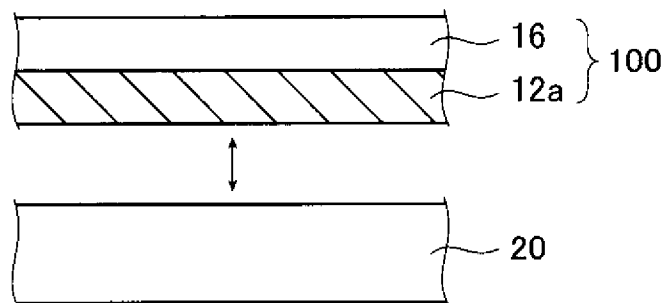
(B)



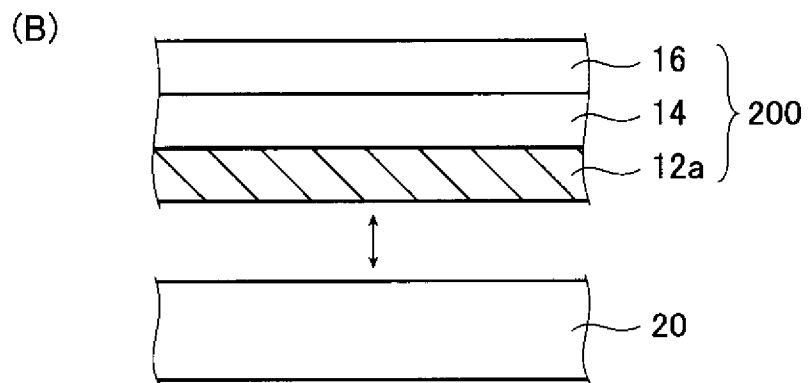
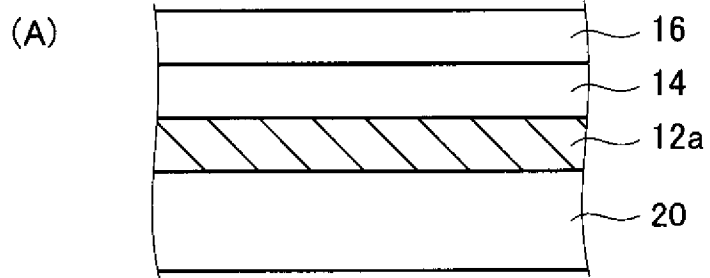
(C)



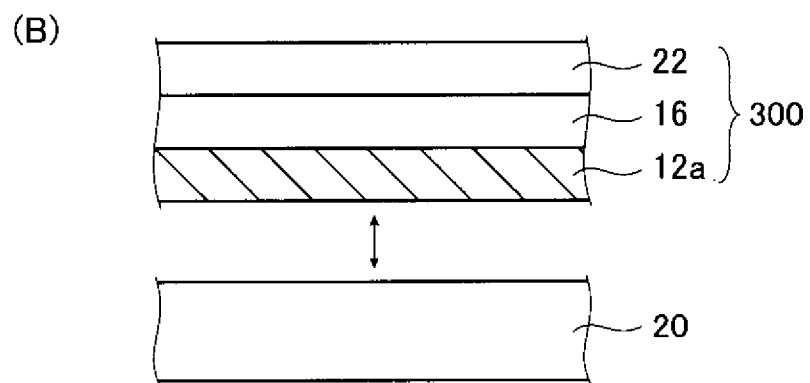
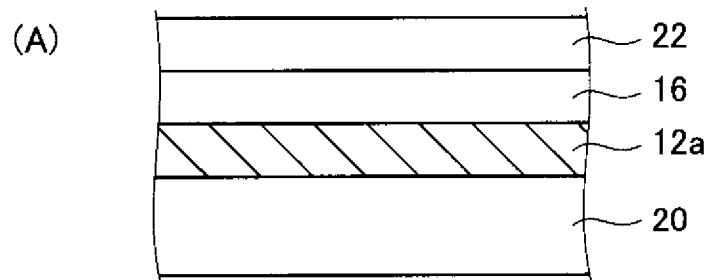
(D)



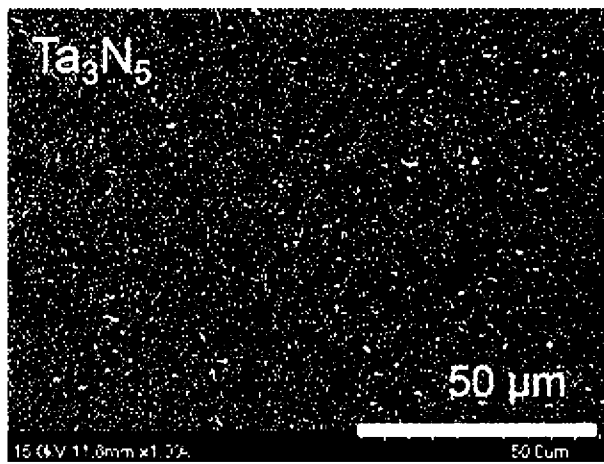
[図2]



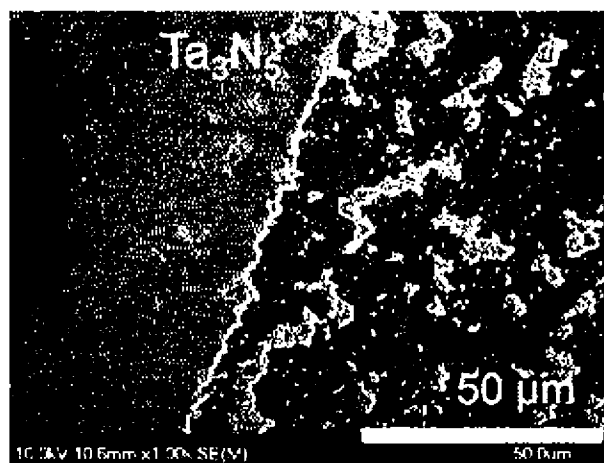
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J37/12(2006.01)i, B01J37/20(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i, C25B11/06(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, B01J27/24, B01J37/12, B01J37/20, C01B3/04, C25B11/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (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 2013/133338 A1 (The University of Tokyo), 12 September 2013 (12.09.2013), & US 2014/0374270 A1 & CN 104159669 A	1-7
A	JP 2013-91048 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 16 May 2013 (16.05.2013), (Family: none)	1-7
A	WO 2012/157193 A1 (Panasonic Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), & US 2014/0004435 A1 & CN 103534387 A	1-7
A	JP 2007-45645 A (The Kansai Electric Power Co., Inc.), 22 February 2007 (22.02.2007), (Family: none)	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

"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
25 April 2016 (25.04.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, B01J37/12(2006.01)i, B01J37/20(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i, C25B11/06(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, B01J27/24, B01J37/12, B01J37/20, C01B3/04, C25B11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/133338 A1 (国立大学法人東京大学) 2013.09.12, & US 2014/0374270 A1 & CN 104159669 A	1-7
A	JP 2013-91048 A (昭和シェル石油株式会社) 2013.05.16, (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2012/157193 A1 (パナソニック株式会社) 2012.11.22, & US 2014/0004435 A1 & CN 103534387 A	1-7

☑ 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

25.04.2016

国際調査報告の発送日

17.05.2016

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)

吉野 涼

4G

5371

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-45645 A (関西電力株式会社) 2007.02.22, (ファミリーなし)	1-7