(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
2018年8月2日(02.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/139579 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01)　*B01J 37/02* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)　*B01J 37/34* (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/002459

(22) 国際出願日：　2018年1月26日(26.01.2018)

(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 2017-013478　2017年1月27日(27.01.2017)　JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(**JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY**) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目１番８号 Saitama (JP).

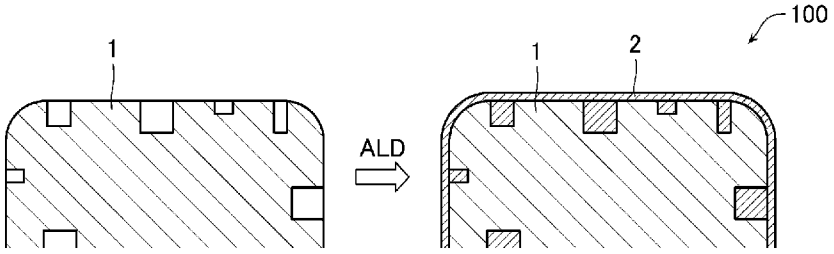
(72) 発明者: 山方　啓 (**YAMAKATA Akira**); 〒4688511 愛知県名古屋市天白区久方二丁目１２番地１ 学校法人トヨタ学園豊田工業大学内 Aichi (JP). ジュニー ジョン マグダロ ベッキーゾ (**Junie Jhon Magdadaro Vequizo**); 〒4688511 愛知県名古屋市天白区久方二丁目１２番地１ 学校法人トヨタ学園豊田工業大学内 Aichi (JP). チャンダナ サンパス クマラ ラナシンゲ(**Chandana Sampath Kumara Ranasinghe**); 〒4688511 愛知県名古屋市天白区久方二丁目１２番地１ 学校法人トヨタ学園豊田工業大学内 Aichi (JP).

(74) 代理人: きさらぎ国際特許業務法人(**KISARAGI ASSOCIATES**); 〒1020084 東京都千代田区二番町５番地６ あいおいニッセイ同和損保二番町ビル８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,

(54) **Title:** STRUCTURE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 構造物及びその製造方法



(57) **Abstract:** Provided are: a structure with high photocatalytic activity; and a production method therefor. The structure of an embodiment is characterized in that: the structure is provided with a first metal compound with a first crystal structure and a second metal compound layer which is located on the surface of the first metal compound and has a second structure that differs from the first crystal structure; and, in time-resolved spectroscopy measured 5 μs after laser pulse irradiation, the maximum value of super-absorption intensity for the first metal compound, which has the second metal compound layer on the surface thereof, in the 1000 cm^{-1} to 20000 cm^{-1} wavenumber range is in the 1000 cm^{-1} to 8000 cm^{-1} wavenumber range and the ratio of said maximum super-absorption intensity with respect to the super-absorption intensity at wavenumber 15000 cm^{-1} is at least 10 fold.

(57) 要約：高い光触媒活性を有する構造物及びその製造方法を提供する。一の実施形態に係る構造物は、第１の結晶構造を有する第１の金属化合物と、前記第１の金属化合物の表面に位置し、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層と、を備え、表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定において、１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲内における過渡吸収強度の最大値が、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に存在し、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する前記最大値の過渡吸収強度の比が１０倍以上であることを特徴とする。

WO 2018/139579 A1

［続葉有］

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, 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))

明　細　書

発明の名称 ： 構造物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光触媒活性を有する構造物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化チタン（ＴｉＯ$_2$）は、励起光を照射することにより光触媒活性を発現することが知られている。酸化チタンをはじめとする金属酸化物や金属酸窒化物、金属窒化物、金属硫化物などの光触媒活性を有する金属化合物は、様々な分野において用いられている。

[0003] このような金属化合物の表面には、酸素欠陥や窒素欠陥、硫黄欠陥、金属欠損、金属挿入欠陥などが存在する。欠陥の周辺にある原子は、励起された電子や正孔などの光励起キャリアーを捕捉し、電子と正孔が有する反応活性を低下させる。また、電子と正孔との再結合速度が速くなることで、光触媒活性が低下するという問題がある。

[0004] 光触媒活性を向上するために種々の提案がなされており、例えば特許文献１には、水分解用光電極において、ｎ型半導体を含む光触媒層の表面に、ｐ型半導体を含む被覆層を設けた電極とすることで、オンセットポテンシャルを向上させることが記載されている。

[0005] 特許文献２には、半導体の表面に２種類の異なるナノクラスター（アモルファス状酸化物のナノクラスター（Ａ）及び酸化物ナノクラスター（Ｂ））を担持させることにより、顕著な光触媒作用を発現する光触媒材料とすることが記載されている。

[0006] 非特許文献１には、光触媒の構造上の欠陥によって光励起キャリアーのトラップ準位が深くなり、光触媒活性が小さくなること、光励起キャリアーのトラップ準位は過渡吸収スペクトルによって評価できることが記載されている。また、チタン酸ストロンチウム（ＳｒＴｉＯ$_3$）粒子を溶融塩（塩化ストロンチウム（ＳｒＣｌ$_2$））の中で加熱（フラックス処理）し、再結晶化させ

、チタン酸ストロンチウム粒子の結晶欠陥を低減することで、キャリアーのトラップ準位が浅くなり、光触媒活性を向上できたことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１５－２０００１６号公報

特許文献2：特開２０１３－２３７０２２号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Akira Yamakata, Ham Yeilin, Masayuki Kawaguchi, Takashi Hisatomi, Jun Kubota, Yoshihisa Sakata, and Kazunari Domen. Morphology-sensitive Trapping States of Photogenerated Charge Carriers on SrTiO3 Particles Studied by Time-resolved Visible to Mid-IR Absorption Spectroscopy: the Effects of Molten Salt Flux Treatments. J. PhotoChem. Photobiol. A - chem. 313, 168-175 (2015).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、特許文献１に記載の光電極は、表１に示されるように、基準電圧１．２Ｖにおける光電流密度が最大でも４ｍＡ／ｃｍ^2（実施例２の窒化タンタル電極）であり、被覆層を有しない光電極（比較例１の窒化タンタル電極等）と比較して、触媒活性が有意に向上したとはいえない。また、特許文献１においては、光電極の活性が向上するメカニズムについての検討が全くなされていない。特許文献２に記載の光触媒材料は、可視光の照射による光触媒活性を向上させているが、さらなる改善の余地がある。

[0010] 非特許文献１に記載のフラックス処理は、光触媒の構造上の欠陥をナノオーダーで被覆することが難しく、キャリアーのトラップ準位を浅くすることによる光触媒活性の向上には限界がある。さらに、溶融塩の陽イオンが光触媒の金属化合物と結合して組成や構造が変化してしまい、光触媒活性が低下する場合がある。

[0011] そこで、本発明は、光励起キャリアーのトラップ準位が浅く、高い光触媒活性を有する構造物及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

[0012] 本発明者らは、光触媒の結晶構造と異なる構造を有する金属化合物のナノ皮膜によって、光触媒の表面に存在する構造上の欠陥を被覆することで、トラップ準位を浅くすることができ、自由電子が増加することにより光触媒活性が改善されることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明の構造物は、第１の結晶構造を有する第１の金属化合物と、前記第１の金属化合物の表面に位置し、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層と、を備え、表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定において、１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲内における過渡吸収強度の最大値が、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に存在し、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する前記最大値の過渡吸収強度の比が１０倍以上であることを特徴とする。

[0014] あるいは、本発明の構造物は、第１の結晶構造を有する第１の金属化合物と、前記第１の金属化合物の表面に位置し、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層と、を備え、前記第２の金属化合物層は、厚さが１０ｎｍ以下であり、表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、時間分解分光測定において第１の波数未満の波数範囲に吸収ピークを有することを特徴とする。

[0015] 上記いずれかの場合において、前記第２の金属化合物層は、厚さが１０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0016] 上記いずれかの場合において、前記第２の金属化合物層の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第３の構造を有する保護層をさらに備えることが好ましい。

[0017] 上記の場合において、前記第２の構造がアモルファス構造であることが好

適である。

[0018] 上記の場合において、前記第３の構造がアモルファス構造であることが好適である。

[0019] 上記の場合において、前記過渡吸収強度の比が１００倍以上であることが好ましい。

[0020] 上記の場合において、前記第１の金属化合物が光触媒であることが好ましい。

[0021] 上記の場合において、前記第１の金属化合物及び前記第２の金属化合物が金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属硫化物及び金属酸硫化物のいずれかであることが好ましい。

[0022] さらに、前記第１の金属化合物は、励起光により励起したときの発光スペクトルの発光ピークを第１の波長域に有し、表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、前記発光スペクトルの発光ピークを前記第１の波長域よりも小さい第２の波長域に有し、且つ前記第２の波長域における前記第２の金属化合物層の発光強度が、前記第２の波長域における前記第１の金属化合物の発光強度よりも大きいことが好ましい。

[0023] また、本発明の構造物の製造方法は、第１の結晶構造を有する第１の金属化合物の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層を形成する工程を備え、前記第２の金属化合物層は、原子層堆積装置により形成され、表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定において、１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲内における過渡吸収強度の最大値が、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に存在し、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する前記最大値の過渡吸収強度の比が１０倍以上であることを特徴とする。

[0024] あるいは、本発明の構造物の製造方法は、第１の結晶構造を有する第１の金属化合物の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層を形成する工程を備え、表面に前記第２の金属化合物層を有

する前記第１の金属化合物は、時間分解分光測定において第１の波数未満の波数範囲に吸収ピークを有し、前記第２の金属化合物層は、原子層堆積装置により厚さが１０ｎｍ以下となるように形成されることを特徴とする。

[0025] 上記いずれかの場合において、前記第２の金属化合物層は、厚さが１０ｎｍ以下となるように形成されることが好ましい。

[0026] 上記いずれかの場合において、前記第２の金属化合物層の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第３の構造を有する保護層を形成する工程をさらに備えることが好ましい。

[0027] 上記の場合において、前記第２の構造がアモルファス構造であることが好適である。

[0028] 上記の場合において、前記第３の構造がアモルファス構造であることが好適である。

[0029] 上記の場合において、前記第１の金属化合物が光触媒であることが好ましい。

[0030] 上記の場合において、前記第１の金属化合物及び前記第２の金属化合物が金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属硫化物及び金属酸硫化物のいずれかであることが好ましい。

発明の効果

[0031] 以上のように、本発明に係る構造物及びその製造方法によれば、光触媒の結晶構造と異なる構造を有する金属化合物のナノ皮膜を有することで、光励起キャリアーのトラップ準位を浅くすることができ、光触媒活性を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]第１の実施形態に係る構造物１００の概略構成を示す断面図である。

[図2]第１の実施形態に係る金属化合物１のエネルギーバンドを示す模式図である。

[図3]第１の実施形態に係る構造物１００の一例を示す模式図である。

[図4]第１の実施形態に係る構造物１００の一例を示す模式図である。

[図5A]実験例１に係る酸化チタン電極２０１を示す模式図である。

[図5B]実験例１に係る酸化チタン電極１０１を示す模式図である。

[図6A]実験例１に係るルチル型酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｉ及び２０１ａの水の分解活性を示すグラフである。

[図6B]基準電圧１．０Ｖにおけるルチル型酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｉ及び２０１ａの電流密度を示すグラフである。

[図7A]実験例１に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｒ及び２０１ｂの水の分解活性を示すグラフである。

[図7B]基準電圧１．０Ｖにおけるアナターゼ型酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｒ及び２０１ｂの電流密度を示すグラフである。

[図8A]実験例２に係る酸化タングステン電極２０２を示す模式図である。

[図8B]実験例２に係る酸化タングステン電極１０２を示す模式図である。

[図9A]実験例２に係る酸化タングステン電極１０２ａ～１０２ｆ及び２０２の水の分解活性を示すグラフである。

[図9B]基準電圧１．０Ｖにおける酸化タングステン電極１０２ａ～１０２ｆ及び２０２の電流密度を示すグラフである。

[図10A]実験例２に係る酸化タングステン電極１０２ｇ～１０２ｌ及び２０２の水の分解活性を示すグラフである。

[図10B]基準電圧１．０Ｖにおける酸化タングステン電極１０２ｇ～１０２ｌ及び２０２の電流密度を示すグラフである。

[図11A]実験例３に係るアナターゼ型酸化チタン構造物２０３を示す模式図である。

[図11B]実験例３に係るアナターゼ型酸化チタン構造物１０３を示す模式図である。

[図12]実験例３に係るアナターゼ型酸化チタン構造物１０３及び２０３の有機物分解活性を示すグラフである。

[図13]実験例４に係るルチル型酸化チタン１０４及び２０４の発光スペクトルを示す図である。

[図14]時間分解分光測定について説明する図である。

[図15]時間分解分光測定について説明する図である。

[図16]時間分解分光測定について説明する図である。

[図17]実験例５に係るルチル型酸化チタン２０５の過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図18]実験例５に係るルチル型酸化チタン１０５の過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図19]実験例５に係るルチル型酸化チタン１０５の過渡吸収強度を示すグラフである。

[図20]実験例６に係るアナターゼ型酸化チタン２０６の過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図21]実験例６に係るアナターゼ型酸化チタン１０６の過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図22]実験例７に係るルチル型酸化チタン電極１０７ａ及び２０７ａの水の分解活性を示すグラフである。

[図23]実験例７に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂ及び２０７ｂの水の分解活性を示すグラフである。

[図24]実験例７に係るルチル型酸化チタン電極１０７ａ及び２０７ａの過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図25]実験例７に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂ及び２０７ｂの過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図26]実験例８に係るルチル型酸化チタン電極１０８ａ～１０８ｃ及び２０８の水の分解活性を示すグラフである。

[図27]実験例８に係るルチル型酸化チタン電極１０８ｃ及び２０８の水の分解活性を示すグラフである。

[図28]実験例９に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａ～１０９ｃ及び２０９の水の分解活性を示すグラフである。

[図29]実験例９に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｃ及び２０９の水

の分解活性を示すグラフである。

[図30]実験例８に係るルチル型酸化チタン電極１０８ａ～１０８ｃ及び２０８に可視光を照射した場合の水の分解活性を示すグラフである。

[図31]実験例８に係るルチル型酸化チタン電極１０８ａ～１０８ｃ及び２０８の過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図32]実験例９に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａ～１０９ｃ及び２０９に可視光を照射した場合の水の分解活性を示すグラフである。

[図33]実験例９に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａ～１０９ｃ及び２０９の過渡吸収スペクトルを示す図である。

[図34]実験例１０に係るアナターゼ型酸化チタン電極１１０ａ～１１０ｅの水の分解活性を示すグラフである。

[図35]実験例１１に係るルチル型酸化チタン電極１１１ａ～１１１ｅの水の分解活性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、図面を参照して本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0034] ［第１の実施形態］

図１～４を参照して、第１の実施形態に係る構造物１００について説明する。図１は、第１の実施形態に係る構造物１００の概略構成を示す断面図である。図２は、本実施形態に係る金属化合物１のエネルギーバンドを示す模式図である。図３及び図４は、本実施形態に係る構造物１００の一例を示す模式図である。

[0035] 図１の右側に示すように、本実施形態に係る構造物１００は、金属化合物１（第１の金属化合物）及び金属化合物１の表面に配置された被覆層２（第２の金属化合物層）を備える。

[0036] 金属化合物１としては、励起光（紫外線、可視光、又は近赤外線）の照射により光触媒活性を発現するものを使用することができ、例えば酸化チタン（TiO_2）や酸化タングステン（WO_3）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化ガリウム（Ga_2O_3）などの金属酸化物、窒化タンタル（ＴａＮ）や窒化

ガリウム（ＧａＮ）などの金属窒化物、酸窒化タンタル（ＴａＯＮ）やランタンチタン酸窒化物（$LaTiO_2N$）などの金属酸窒化物、硫化亜鉛（ＺｎＳ）や硫化カドミウム（ＣｄＳ）、硫化水銀（ＨｇＳ）、硫化モリブデン（MoS_2）などの金属硫化物、$Sm_2Ti_2S_2O_5$などの金属酸硫化物等の金属化合物が挙げられる。これらの金属化合物のうち、１種を単独で用いることも、２種以上を併用して２種以上の金属元素を有する複合金属化合物とすることもできる。これらのうち、光触媒として広く用いられていることなどから、酸化チタン、酸化タングステンが特に好ましい。なお、金属化合物１の結晶構造（本発明における第１の結晶構造）は、非晶質（アモルファス）構造以外の構造である。

[0037] 図１の左側や図３に示すように、金属化合物１の表面構造は均一ではなく、酸素欠陥や窒素欠陥、硫黄欠陥、金属欠損、金属挿入欠陥等の表面欠陥が存在する。図２に示すように、金属化合物１にバンドギャップ以上の光エネルギー（ｈν）を照射すると、励起された電子e^-は価電子帯ＶＢから伝導帯ＣＢに移動するが、その後数ピコ秒のうちに、表面欠陥によるトラップ準位ＴＢにトラップされる。この表面欠陥によるトラップ準位ＴＢが深いことにより、金属化合物１の光触媒活性が落ちてしまう。以下、トラップ準位ＴＢにトラップされた電子を「トラップ電子」ということがある。

[0038] 金属触媒である金属化合物１の形状や大きさとして特に限定はなく、層状、粒子状、柱状など、任意の形状とすることができる。なお、図示は省略しているが、金属化合物１は、石英ガラス基板、ＦＴＯガラス基板、CaF_2基板等の各種基板や、その他の支持体上に設けられていてもよい。

[0039] 被覆層２は、金属化合物１の表面欠陥を埋めるように堆積された層である。構造物１００の最外部に位置してもよく、さらにその表面の保護層を備えていてもよい。被覆層２の堆積方法として、種々の公知の方法を採用することができ、特に、後述する原子層堆積装置（Ａｔｏｍｉｃ　Ｌａｙｅｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ（ＡＬＤ）装置）を用いて堆積することが好ましい。被覆層２は、金属化合物１の表面全体に堆積されていてもよいし、金属化合物

１の表面の一部のみに堆積されていてもよい。また、被覆層２は、金属化合物１の欠陥上にのみ堆積されていてもよい。

[0040] 被覆層２は、金属化合物１の結晶構造と異なる構造（本発明の第２の構造）の金属化合物から構成される。ここで、異なる構造とは、金属化合物１とは異なる結晶構造、非晶質構造、結晶・非晶質の混合構造を意味する。被覆層２の構造としては、例えば結晶構造であればアナターゼ型、ルチル型などを挙げることができる。被覆層２の構造としては、金属化合物１の表面欠陥に起因する構造的ひずみを抑制でき、自身に欠陥が少ないものが好ましい。この観点から、被覆層２としては、特に非晶質（アモルファス）構造が最も好ましい。この場合において、アモルファス構造には、ルチル型及び／又はアナターゼ型の結晶構造が一部に含まれていてもよい。また、被覆層２が結晶構造の場合、ルチル型よりもアナターゼ型が好ましい。

[0041] 被覆層２を構成する金属化合物として、金属化合物１と同様のものを使用することができ、例えば酸化チタン（TiO_2）や酸化タングステン（WO_3）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸化ガリウム（Ga_2O_3）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）などの金属酸化物、窒化タンタル（ＴａＮ）や窒化ガリウム（ＧａＮ）などの金属窒化物、酸窒化タンタル（ＴａＯＮ）やランタンチタン酸窒化物（$LaTiO_2N$）などの金属酸窒化物、硫化亜鉛（ＺｎＳ）や硫化カドミウム（ＣｄＳ）、硫化水銀（ＨｇＳ）、硫化モリブデン（MoS_2）などの金属硫化物、$Sm_2Ti_2S_2O_5$などの金属酸硫化物等の金属化合物が挙げられる。これらの金属化合物のうち、１種を単独で用いることも、２種以上を併用して２種以上の金属元素を有する複合金属化合物とすることもできる。これらのうち、酸化チタン、酸化タングステン、酸化タンタルが特に好ましい。金属化合物１と被覆層２との組み合わせとして、被覆層２の金属カチオンの価数が、金属化合物１の金属カチオンの価数と同じか、それよりも小さな価数であることが好ましい。例えば、金属化合物１が酸化チタンである場合、Ｔｉの価数は４＋であるため、被覆層２の金属カチオンはTi^{4+}、Si^{4+}、Zr^{4+}、Ga^{3+}、Al^{3+}、Ｚｎ

$^{2+}$などであることが好ましく、Cr^{6+}やW^{6+}などは好ましくない。これは、原子価が大きくなると被覆層２自体が電子を引きつけて捕捉する傾向にあるためである。

[0042] 被覆層２の厚さは特に制限はないが、通常は２０ｎｍ以下であり、０．１ｎｍ～１０ｎｍであることが好ましく、０．２ｎｍ～７ｎｍであることがより好ましい。被覆層２の厚さが２０ｎｍ以下であれば、被覆層２によって吸収される光が少なく、また、金属化合物１の励起された電子の移動が阻害されにくいため、金属化合物１による光触媒活性を高くすることができる。なお、０．１ｎｍより小さい、あるいは１０ｎｍより大きいと、光触媒活性を向上させることが困難になりやすい。なお、本実施形態において、被覆層２は金属化合物１と同様の金属化合物から構成されるが、その厚さが０．１ｎｍ～１０ｎｍであることにより、光触媒活性を有しないか、低くなる。

[0043] 図３において、金属化合物１がルチル型又はアナターゼ型酸化チタンであり、被覆層２がアモルファス酸化チタンである例を示している。また、図４において、金属化合物１がルチル型又はアナターゼ型酸化チタンであり、被覆層２がアモルファス酸化ガリウム及びアモルファス酸化タンタルである例を示している。このように、金属化合物１の表面に配置される被覆層２は、当該金属化合物１と異なる結晶構造を有し、且つ当該金属化合物１と同一又は異なる組成の金属化合物とすることができる。また、図４に示す例のように、異なる組成の複数の金属化合物を用いて、被覆層２として、２種以上の金属元素を有する複合金属化合物とすることができる。なお、図３及び図４において、金属化合物１及び被覆層２の結晶構造（原子配置）は模式的に示したものであり、実際のものとは異なっている場合がある。

[0044] 被覆層２の表面には、保護層（不図示）を設けてもよい。保護層は、被覆層２の表面を保護する目的の層であり、光触媒活性の向上と耐久性の増加に寄与する。保護層を構成する化合物としては、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、二酸化ケイ素（シリカ）などを挙げることができる。保護層は、金属化合物１の結晶構造と異なる構造（第３の構造）を有する化

合物から構成される。保護層の構造と被覆層２の構造は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。保護層の構造としては、非晶質（アモルファス）構造が最も好ましい。保護層の厚さは、通常は５ｎｍ以下であり、０．１～３ｎｍの範囲が好ましい。保護層の厚さが厚すぎると、保護層による光の吸収や、金属化合物１の励起された電子の移動が阻害されることによって構造物の光触媒活性が低くなりやすい。保護層は、被覆層２の表面の全体に設けられていてもよいし、表面の一部に設けられていてもよい。また、被覆層２が金属化合物１の表面の一部に設けられている場合、金属化合物１の表面にも保護層が配置されていてもよい。

[0045] 本発明の構造物１００（表面に第２の金属化合物層を有する第１の金属化合物）は、レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定において、１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲内における過渡吸収強度の最大値が、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に存在し、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対するこの最大値の過渡吸収強度の比が１０倍以上である。ここで、過渡吸収強度の最大値は、後述する図１８のように過渡吸収強度の吸収ピークを示す位置における過渡吸収強度の値である場合と、後述する図２１のように吸収ピークを示さないが吸収を示す位置における過渡吸収強度の値である場合とを含む。

[0046] ここで、本発明の構造物１００が高い光触媒活性を有する点について説明する。金属化合物１の自由電子（Ｆｒｅｅ　ｅ$^{-}$）は光触媒活性に寄与しており、その数が多いほど光触媒活性が高くなる。表面に被覆層２を備えていない金属化合物１は、表面欠陥を有しており、この表面欠陥は金属化合物１の電荷のバランスなどにひずみを引き起こす。これにより、金属化合物１には、深い欠陥準位に捕捉された電子（ｔｒａｐｐｅｄ　ｅ$^{-}$）や正孔（ｔｒａｐｐｅｄ　ｈ$^{+}$）が多く含まれる。光の照射によって励起された電子は、この捕捉された電子や正孔にトラップされ、その結果、光触媒活性が低下する。

[0047] これに対して、金属化合物１の表面に被覆層２を形成すると、金属化合物１の表面欠陥が埋まり、欠陥構造が変化し、電荷のバランスなどのひずみが

低減され、欠陥準位の深さが浅くなる。これにより、電子と正孔の反応性が上がり、光触媒活性が向上する。被覆層２は、金属化合物１のひずみを低減する構造のものであればどのような構造でもよいが、金属化合物１と同じ結晶構造の場合はひずみを低減できないため、金属化合物１とは異なる構造である必要がある。

[0048] 一般に、自由電子（Ｆｒｅｅ　ｅ$^{-}$）は、中赤外からマイクロ波領域に強い吸収を与えるため、時間分解分光測定による過渡吸収スペクトルにおいて波数が０ｃｍ$^{-1}$に向かうにつれて吸収強度が高くなり、０ｃｍ$^{-1}$近傍に吸収ピークを有する（後述する図１５参照）。一方、深い欠陥準位に捕捉された電子（ｔｒａｐｐｅｄ　ｅ$^{-}$）や正孔（ｔｒａｐｐｅｄ　ｈ$^{+}$）は、可視光～近赤外領域に吸収を与える。したがって、電子を捕捉するトラップ準位ＴＢが浅くなれば、トラップ電子が与える吸収波長は長波長側にシフトするため、時間分解分光測定による過渡吸収スペクトルにおいて波数１００００ｃｍ$^{-1}$～１５０００ｃｍ$^{-1}$の吸収強度が高くなる。したがって、時間分解分光測定による過渡吸収スペクトルを測定すれば、自由電子、捕捉された電子、正孔の挙動を独立に評価することができる。

[0049] 本発明の構造物１００は、例えば図１８に示すように、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に吸収ピークを有し、吸収ピークにおける過渡吸収強度は、波数が１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の範囲内における過渡吸収強度の最大値を示す。これは、捕捉された電子や正孔に起因する吸収が小さく、光によって励起された自由電子に起因する吸収が大きいことを意味する。すなわち、被覆層２を備えることで、金属化合物１の表面欠陥が埋まり、捕捉された電子や正孔の欠陥準位が浅くなっていることを意味する。この結果、表面欠陥によってトラップされる励起電子が少なくなり、光触媒活性が向上する。仮に捕捉された電子や正孔が全くなくなった場合、励起された自由電子のみとなるため、過渡吸収強度の最大値を示す波数は０ｃｍ$^{-1}$近傍となる。上記のメカニズムは、酸化チタンや酸化タングステンといった特定の光触媒化合物に限定されるものではなく、他の様々な光触

媒化合物にも当てはまる。

[0050] 本発明の構造物１００は、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する上記の最大値の比（過渡吸収強度比）が１０倍以上であり、１５倍以上であることが好ましく、３０倍以上であることがより好ましく、１００倍以上であることが特に好ましい。波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対して上記の最大値が１０倍以上であることで、自由電子の数や浅い欠陥準位に捕捉された電子の数が十分多く、光触媒活性が高くなっているといえる。

[0051] 本実施形態に係る金属化合物１は、時間分解分光測定による過渡吸収スペクトルにおいて、第１の波数（例えば、７０００ｃｍ$^{-1}$）以上の波数範囲に吸収ピークを有する。また、金属化合物１の表面に被覆層２を有する構造物１００は、時間分解分光測定による過渡吸収スペクトルにおいて、第１の波数（例えば７０００ｃｍ$^{-1}$）未満の波数範囲に吸収ピークを有する。このように、構造物１００の過渡吸収スペクトルは、金属化合物１のみの過渡吸収スペクトルと比較して、より低波数側に吸収ピークを有する。また、構造物１００の過渡吸収スペクトルは、金属化合物１の過渡吸収スペクトルと比較して、低波数側において吸収強度が大きくなる。

[0052] 一般に、光触媒として用いられる金属化合物のトラップ準位は、発光スペクトル測定を行い、トラップに捕捉されたキャリアーの再結合による発光ピークの位置により見積もることができる。金属化合物１の発光スペクトルにおいて、７００ｎｍ以上の長波長側に現れる発光ピークは、深いトラップ準位に落ち込んだトラップ電子に由来する。また、７００ｎｍ未満の短波長側に現れる発光ピークは、浅いトラップ準位に落ち込んだトラップ電子又は自由電子に由来する。このことは、非特許文献（Xiuli Wang, Zhaochi Feng, Jianying Shi, Guoqing Jia, Shuai Shen, Jun Zhou and Can Li. Trap states and carrier dynamics of TiO2 studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition. Phys. 2010, 12, 7083?7090.）に記載されている。従って、発光スペクトル測定における発光ピークが７００ｎ

ｍ未満の波長領域にある場合、光触媒活性が高いといえる。

[0053] 金属化合物１は、励起光により励起したときの発光スペクトルにおいて、第１の波長（例えば、７００ｎｍ）より長波長側の第１の波長域（例えば、７００ｎｍ以上の波長域）に発光ピークを有する。一方、本発明の構造物１００は、励起光により励起したときの発光スペクトルにおいて、第１の波長（例えば、７００ｎｍ）より短波長側の第２の波長域（例えば、７００ｎｍ未満の波長域）に発光ピークを有する。例えば、後述する図１３に示すように、金属化合物１がルチル型酸化チタン２０４である場合、該ルチル型酸化チタン２０４は、励起光により励起したときの発光スペクトルにおいて、発光ピークを８４０ｎｍに有する。一方、ルチル型酸化チタンの表面にアモルファス酸化チタン層を有する構造物１０４は、発光ピークを５００ｎｍに有する。

また、金属化合物１の表面に被覆層２を有する構造物１００は、第２の波長域における発光強度が、金属化合物１の発光強度よりも大きい。このように、構造物１００の発光スペクトルは、金属化合物１のみの発光スペクトルと比較して、第１の波長より短波長側の波長域（第２の波長域）に発光ピークを有する。また、構造物１００の発光強度は、金属化合物１の発光強度と比較して、第１の波長より短波長側の波長域（第２の波長域）において大きくなる。例えば図１３に示すように、表面にアモルファス酸化チタン層を有する構造物１０４は、７００ｎｍ未満の波長域において、ルチル型酸化チタン２０４よりも発光強度が大きくなっている。

[0054] 本実施形態に係る構造物１００は、光触媒材料としてあらゆる分野における各種用途に用いることができ、例えば、光触媒電極、金属酸化物薄膜透明電極、色素増感太陽電池、ペロブスカイト太陽電池、防曇・防汚材料、抗菌材料等に応用することができる。

[0055] ［製造方法］

次に、第１の実施形態に係る構造物１００の製造方法について説明する。本実施形態に係る構造物１００の製造方法は、図１に示すように、表面欠陥

を有する金属化合物１の表面に、原子層堆積装置（ＡＬＤ装置）を用いて、厚さが０．１ｎｍ～１０ｎｍとなるように被覆層２を形成する工程を有する。

[0056] 原子層堆積装置は、原子層毎の成膜を可能とするため、非常に薄い膜を形成する場合に適している。原子層堆積法（ＡＬＤ法）は一般に、２種類以上のガス状の原料を反応室に交互に供給し、膜形成面で化学反応を起こして成膜する方法であり、１サイクルで原子層相当レベルの厚みを高精度に形成することができる。原子層堆積装置として、公知の装置を用いることができる。なお、被覆層２の形成方法として、ゾルゲル法やＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法は、被覆層２の厚さを制御することが困難となり、光触媒活性が低下する場合がある。

[0057] 原子層堆積装置による被覆層２の形成は、８０℃～４００℃の条件下で行われることが好ましく、８０℃～３００℃がより好ましい。被覆層２を形成する温度によって、被覆層２の構造を変えることが可能である。例えば、被覆層２が酸化チタンの場合、被覆層２の形成温度が３００℃以下であればアモルファス構造となり、これを超えると一部にアナターゼ型の結晶構造が混じり、５００℃以上ではほぼアナターゼ型の結晶構造となる。

[0058] なお、金属化合物１の表面に被覆層２を形成する工程の前に、金属化合物１を、ＦＴＯガラス基板やＣａＦ$_2$基板等の各種支持体上に固定する工程を有していてもよい。支持体上に金属化合物１を固定する方法として特に限定はなく、金属化合物１の粉末を塗布して焼結する方法など、任意の方法を採用することができる。

[0059] また、金属化合物１の表面に被覆層２を形成する工程の前に、前処理として金属化合物１の表面をＵＶ（紫外線）オゾン処理する工程を有していてもよい。ＵＶオゾン処理の条件は特に制限されないが、供給される酸素の流量は１～１０ｍｌ／ｍｉｎが好ましい。また、処理時間は、３～２０分間が好ましい。また、照射されるＵＶの波長領域は、１８５ｎｍ～２５４ｎｍが好ましく、出力は２０～４５Ｗが好ましく、照射強度は２０００～３５００μ

W／ｃｍ^{2}が好ましい。

[0060] また、被覆層２を形成した後、必要に応じて、アニール処理工程を実施してもよい。アニール処理の条件は特に制限されないが、加熱温度は１００℃～８００℃が好ましく、１００℃～５００℃がより好ましい。また、加熱時間は０．２５時間～１．５時間が好ましく、０．５時間～１時間がより好ましい。なお、アニール処理の方法は特に制限されず、公知のオーブンなどを使用できる。ただし、アニール処理を行わなかった場合と比較して、アニール処理を行うことにより、光触媒活性が低下する場合がある。これは、アニール処理を行うことによって被覆層２の構造が変化し、金属化合物１の結晶構造と同様の構造となる場合があるためであると考えられる。例えば、被覆層２の構造がアモルファス構造である場合、アニール処理により結晶化が促進され、金属化合物１と同じ結晶構造に変化する場合がある。

[0061] ［実施例］

以下、図５Ａ～図３５を参照して、実験例１～１１に基づき、従来例及び本発明に係る構造物について具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0062] ＜実験例１＞

（酸化チタン電極における水の分解活性）

図５Ａ～図７Ｂを参照して、実験例１に係る酸化チタン電極の水の分解活性について説明する。

[0063] 図５Ａは、従来例に係る酸化チタン電極２０１を示す模式図である。図５Ｂは、表面に被覆層２１を有する酸化チタン電極１０１を示す模式図である。図５Ａに示すように、従来例に係る酸化チタン電極２０１は、ＦＴＯガラス基板３１上に酸化チタン層１１を有する電極であるが、被覆層２１を有しない。ここで、酸化チタン層１１がルチル型酸化チタン層であるものをルチル型酸化チタン電極２０１ａ、酸化チタン層がアナターゼ型酸化チタン層であるものをアナターゼ型酸化チタン電極２０１ｂとする。

[0064] 図５Ｂに示すように、本発明に係る酸化チタン電極１０１は、図５Ａに示

した酸化チタン電極２０１の酸化チタン層１１（第１の金属化合物）の表面に被覆層としてのアモルファス酸化チタン層２１（第２の金属化合物層）を形成して得られる電極である。第２の金属化合物層であるアモルファス酸化チタン層２１を、電子層堆積装置（Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ　Ｎａｎｏｔｅｃｈ社製、Ｓａｖａｎｎａｈ　Ｇ２　Ｓ１００）を用いて１００℃の温度条件下において酸化チタン層１１上に形成し、被覆層２１を有する酸化チタン電極１０１を得た。ここで、ルチル型酸化チタン電極２０１ａの表面に、厚さ１ｎｍ、２ｎｍ、３ｎｍ、４ｎｍ、５ｎｍ、６ｎｍ、７ｎｍ、１０ｎｍ又は２０ｎｍのアモルファス酸化チタン層２１をそれぞれ形成し、ルチル型酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｉとした。また、アナターゼ型酸化チタン電極２０１ｂの表面に、厚さ１ｎｍ、２ｎｍ、３ｎｍ、４ｎｍ、５ｎｍ、６ｎｍ、７ｎｍ、１０ｎｍ又は２０ｎｍのアモルファス酸化チタン層２１をそれぞれ形成し、アナターゼ型酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｒとした。

[0065] 酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｒ、２０１ａ及び２０１ｂのそれぞれについて、基準電極として銀／塩化銀電極、電解液として０．１ＭのNa_2SO_4水溶液を用い、ＬＥＤランプ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製、Ｍ３７５Ｌ３）を用いて３７５ｎｍの紫外線を０．１Ｈｚで断続的に照射して（２００ｍＷ／cm^2）水の分解を行い、電流密度を測定して水の分解活性について評価を行った。電流密度の測定は、ポテンショ・ガルバノスタット（東方技研社製、ＰＳ－１４）を用いて、印加電位を基準電極に対して－０．５Ｖから１．０Ｖまで１０ｍＶ／ｓの速度で変化させながら、水の酸化による酸化電流を測定することにより行った。

[0066] 図６Ａは、酸化チタン層１１がルチル型である酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｉ及び２０１ａの水の分解活性を示すグラフである。図６Ｂは、基準電圧１．０Ｖにおけるルチル型酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｉ及び２０１ａの電流密度を示すグラフである。図７Ａは、酸化チタン層１１がアナターゼ型である酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｒ及び２０１ｂの水の分解活性を示すグラフである。図７Ｂは、基準電圧１．０Ｖにおけるアナターゼ型

酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｒ及び２０１ｂの電流密度を示すグラフである。なお、図６Ａ及び７Ａにおいて、水の分解活性の差異を明瞭にするため、ベースラインをずらして図示している。また、基準電圧１．０Ｖにおけるルチル型酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｉ及び２０１ａの電流密度を表１に示し、基準電圧１．０Ｖにおけるアナターゼ型酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｒ及び２０１ｂの電流密度を表２に示した。

[0067] 図６Ａ及び表１に示すように、被覆層２１を有しないルチル型酸化チタン電極２０１ａによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖ、紫外線照射時において０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}である。また、被覆層２１を有するルチル型酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｈによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいてそれぞれ０．４ｍＡ／ｃｍ^2～１３ｍＡ／ｃｍ^{2}である。被覆層２１の厚さが２０ｎｍであるルチル型酸化チタン電極１０１ｉによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいて０．０２ｍＡ／ｃｍ^{2}である。図６Ａ及び表１に示すように、ルチル型酸化チタン電極の水の分解活性は、アモルファス酸化チタン層２１の厚さが１ｎｍ～５ｎｍと増加するにつれて増加し、５ｎｍである場合（ルチル型酸化チタン電極１０１ｅ）において最大となることがわかる。

[0068] [表1]

ルチル型酸化チタン電極	アモルファスTiO_2膜厚(nm)	1.0Vにおける電流密度(mA/cm^2)
201a	0	0.2
101a	1	0.4
101b	2	1.6
101c	3	4.5
101d	4	10.5
101e	5	13
101f	6	10
101g	7	9
101h	10	1.5
101i	20	0.02

[0069] また、図７Ａ及び表２に示すように、被覆層２１を有しないアナターゼ型酸化チタン電極２０１ｂによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいて０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}である。また、被覆層２１を有するアナター

ゼ型酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｑによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいてそれぞれ０．５ｍＡ／ｃｍ^2～６．５ｍＡ／ｃｍ^{2}である。被覆層２１の厚さが２０ｎｍであるアナターゼ型酸化チタン電極１０１ｒによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいて０．３ｍＡ／ｃｍ^{2}である。図７Ｂ及び表２に示すように、アナターゼ型酸化チタン電極の水の分解活性は、アモルファス酸化チタン層２１の厚さが１ｎｍ～５ｎｍと増加するにつれて増加し、５ｎｍである場合（アナターゼ型酸化チタン電極１０１ｎ）において最大となり、その後厚さが増加するにつれて減少することがわかる。

[0070] [表2]

アナターゼ型酸化チタン電極	アモルファス TiO_2膜厚(nm)	1.0Vにおける電流密度(mA/cm^2)
201b	0	0.2
101j	1	0.5
101k	2	1.6
101l	3	3.5
101m	4	6
101n	5	6.5
101o	6	6
101p	7	5.5
101q	10	5
101r	20	0.3

[0071] このように、厚さ１ｎｍ～１０ｎｍの被覆層２１を有するルチル型酸化チタン電極１０１ａ～１０１ｈ及びアナターゼ型酸化チタン電極１０１ｊ～１０１ｑは、酸化チタン電極２０１ａ及び２０１ｂ、厚さ２０ｎｍの被覆層２１を有する酸化チタン電極１０１ｉ及び１０１ｒと比較して、水の分解によって生じる電流密度が大きくなることがわかる。

[0072] ＜実験例２＞

（酸化タングステン電極における水の分解活性）

図８Ａ～図１０Ｂを参照して、実験例２に係る酸化タングステン電極の水の分解活性について説明する。

[0073] 図８Ａは、従来例に係る酸化タングステン電極２０２を示す模式図である。図８Ｂは、表面に被覆層２２を有する酸化タングステン電極１０２を示す

模式図である。従来例に係る酸化タングステン電極２０２は、ＦＴＯガラス基板３２上に酸化タングステン層１２を有するが、被覆層２２を有しない。

[0074] 図８Ｂに示す酸化タングステン電極１０２は、図８Ａに示した従来の酸化タングステン電極２０２の酸化タングステン層１２（第１の金属化合物）の表面に被覆層２２（第２の金属化合物層）を形成した電極である。被覆層２２は、電子層堆積装置（ＡＬＤ）（Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ Ｎａｎｏｔｅｃｈ社製、Ｓａｖａｎｎａｈ Ｇ２ Ｓ１００）を用いて１００℃の温度条件下において酸化タングステン層１２上に形成し、被覆層を有するタングステン電極１０２を得た。ここで、従来の酸化タングステン電極２０２の表面に、厚さ０．２ｎｍ、０．４ｎｍ、０．６ｎｍ、０．８ｎｍ、１ｎｍ又は２ｎｍのアモルファス酸化チタンを被覆層２２としてそれぞれ形成し、酸化タングステン電極１０２ａ～１０２ｆとした。また、酸化タングステン電極２０２の表面に、厚さ０．２ｎｍ、０．４ｎｍ、０．６ｎｍ、０．８ｎｍ、１ｎｍ又は２ｎｍのアモルファス酸化タンタルを被覆層２２としてそれぞれ形成し、酸化タングステン電極１０２ｇ～１０２ｌとした。

[0075] 酸化タングステン電極１０２ａ～１０２ｌ及び２０２のそれぞれについて、基準電極として銀／塩化銀電極、電解液として０．１ＭのNa_2SO_4水溶液を用い、ＬＥＤランプ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製、Ｍ４５５Ｌ３）を用いて４５５ｎｍの可視光を０．２Ｈｚで断続的に照射して（２００ｍＷ／cm^2）水の分解を行い、電流密度を測定して水の分解活性について評価を行った。電流密度の測定は、ポテンショ・ガルバノスタット（東方技研社製、ＰＳ－１４）を用いて、印加電位を基準電極に対して０．５Ｖから１．０Ｖまで１０ｍＶ／ｓの速度で変化させながら水の酸化による酸化電流を測定することにより行った。

[0076] 図９Ａは、被覆層２２がアモルファス酸化チタンである場合の水の分解活性を示すグラフである。図９Ｂは、基準電圧１．０Ｖにおける酸化タングステン電極１０２ａ～１０２ｆ及び２０２の電流密度を示すグラフである。図１０Ａは、被覆層２２がアモルファス酸化タンタルである場合の水の分解活

性を示すグラフである。図１０Ｂは、基準電圧１．０Ｖにおける酸化タングステン電極１０２ｇ～１０２Ｉ及び２０２の電流密度を示すグラフである。なお、図９Ａ及び１０Ａにおいて、水の分解活性の差異を明瞭にするため、ベースラインをずらして図示している。

[0077] 図９Ａ及び９Ｂ、図１０Ａ及び１０Ｂに示すように、被覆層２２を有しない酸化タングステン電極２０２による水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいて０．８５ｍＡ／ｃｍ^{2}である。また、図９Ａに示すように、酸化タングステン電極１０２ｂ～１０２ｅによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいて１．５ｍＡ／ｃｍ^2～３．８ｍＡ／ｃｍ^{2}である。また、酸化タングステン電極１０２ａ及び１０２ｆによる水の分解で生じた電流密度は、基準電圧１．０Ｖにおいてそれぞれ０．６ｍＡ／ｃｍ^2、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}である。

[0078] 図９Ａに示すように、被覆層２２として厚さ０．４ｎｍ～１ｎｍのアモルファス酸化チタン層を有する酸化タングステン電極１０２ｂ～１０２ｅは、酸化タングステン電極２０２、厚さ０．２ｎｍ、２ｎｍのアモルファス酸化チタン層を有する酸化タングステン電極１０２ａ及び１０２ｆと比較して、水の分解によって生じる電流密度が大きくなることがわかる。

[0079] 図９Ｂに示すように、酸化タングステン電極の水の分解活性は、被覆層２２としてのアモルファス酸化チタン層の厚さが０．２ｎｍ～１ｎｍと増加するにつれて増加し、１ｎｍ（酸化タングステン電極１０２ｅ）の場合に最大となることがわかる。

[0080] また、図１０Ａに示すように、厚さ０．４ｎｍ～２ｎｍのアモルファス酸化タンタル層を有する酸化タングステン電極１０２ｈ～１０２Ｉは、酸化タングステン電極２０２、及び厚さ０．２ｎｍのアモルファス酸化タンタル層を有する酸化タングステン電極１０２ｇと比較して、水の分解によって生じる電流密度が大きくなることがわかる。

[0081] 図１０Ｂに示すように、酸化タングステン電極の水の分解活性は、被覆層２２としてのアモルファス酸化タンタル層の厚さが０．２ｎｍ～１ｎｍと増

加するにつれて増加し、１ｎｍ（酸化タングステン電極１０２ｋ）の場合に最大となることがわかる。

[0082] ＜実験例３＞

（アナターゼ型酸化チタン構造物における有機物分解活性）

図１１Ａ～図１２を参照して、実験例３に係るアナターゼ型酸化チタン構造物の有機物分解性について説明する。

[0083] 図１１Ａは、従来例に係るアナターゼ型酸化チタン構造物２０３を示す模式図である。図１１Ｂは、表面にアモルファス酸化チタン層２３を有するアナターゼ型酸化チタン構造物１０３を示す模式図である。図１２は、アナターゼ型酸化チタン構造物１０３及び２０３における酢酸分解時間と二酸化炭素生成量との関係を示すグラフである。

[0084] 図１１Ａに示すアナターゼ型酸化チタン構造物２０３は、５ｃｍ^{2}のＦＴＯガラス基板３３上にアナターゼ型酸化チタンの粒子２０ｍｇを塗布して固定、焼結させることによりアナターゼ型酸化チタン薄膜２３を形成して得られる。図１１Ｂに示すアナターゼ型酸化チタン構造物１０３は、図１１Ａに示したアナターゼ型酸化チタン薄膜１３（第１の金属化合物）上に、電子層堆積装置（ＡＬＤ）（Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ　Ｎａｎｏｔｅｃｈ社製、Ｓａｖａｎｎａｈ　Ｇ２　Ｓ１００）を用いて１００℃の温度条件下においてアモルファス酸化チタン層２３（第２の金属化合物層）を形成し得られたものである。アモルファス酸化チタン層２３の厚さは０．１ｎｍとした。

[0085] アナターゼ型酸化チタン構造物１０３及び２０３のそれぞれについて、容積１００ｍｌの硬質ガラス製反応容器に設置し、大気中で酢酸１０ｍｇ（約１６．７μモル）を十分に気化させた後、酢酸雰囲気下において、ＬＥＤランプ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製、Ｍ３７５Ｌ３）を用いて３７５ｎｍの紫外線を連続的に照射して（２００ｍＷ／ｃｍ^2）酢酸の分解を行い、二酸化炭素の生成量を測定した。二酸化炭素生成量の測定は、マイクロＧＣ（アジレント・テクノロジー社製、４９０－ＧＣ）を用いて行った。結果を図１２に示す。

[0086] 図１２のグラフにおいて、丸で示したプロットは、アナターゼ型酸化チタン構造物１０３による酢酸の分解によって生じた二酸化炭素の生成量を示し、四角で示したプロットは、アナターゼ型酸化チタン構造物２０３による酢酸の分解によって生じた二酸化炭素の生成量を示す。

[0087] 図１２に示すように、アナターゼ型酸化チタン構造物１０３による酢酸の分解で生じた二酸化炭素発生量は、分解開始から１５分経過後において約３μモルであり、アナターゼ型酸化チタン構造物２０３の約２倍である。このように、アモルファス酸化チタン層２３を有するアナターゼ型酸化チタン構造物１０３は、アナターゼ型酸化チタン構造物２０３と比較して、酢酸の分解速度が大きくなることがわかる。

[0088] ＜実験例４＞

（発光スペクトルの測定）

上述のように、光触媒として用いられる金属化合物のトラップ準位は、発光スペクトル測定を行い、トラップに捕捉されたキャリアーの再結合による発光ピークの位置により見積もることができる。金属化合物の発光スペクトルにおいて、７００ｎｍ以上の長波長側に現れる発光ピークは、深いトラップ準位に落ち込んだトラップ電子に由来する。また、７００ｎｍ未満の短波長側に現れる発光ピークは、浅いトラップ準位に落ち込んだトラップ電子又は自由電子に由来する。従って、発光スペクトル測定における発光ピークが７００ｎｍ未満の波長領域にある場合、光触媒活性が高いといえる。

[0089] 図１３を参照して、実験例４に係る構造物の光触媒活性を発光スペクトルにより評価した例について説明する。図示は省略しているが、従来例として粉末状のルチル型酸化チタン３ｍｇを１．５ｃｍ^{2}のＣａＦ$_2$基板に塗布し、ルチル型酸化チタン２０４（第１の金属化合物）を用意した。また、ルチル型酸化チタン２０４の表面に、原子層堆積装置を用いて１００℃の温度条件下において厚さ２ｎｍのアモルファス酸化チタン層（第２の金属化合物層）を形成し、被覆層を有するルチル型酸化チタン１０４を作成した。ルチル型酸化チタン１０４及び２０４に半導体レーザー（Ｔｏｐｔｉｃａ　Ｐｈｏｔ

ｏｎｉｃｓ社製、ｉＢｅａｍ　ｓｍａｒｔ：５ｍW、ビーム径３ミリ）を用いて、室温、大気中で３７５ｎｍの紫外線を照射して励起し、分光器（Ａｃｔｏｎ社製、ＳＰ２３００）及びＣＣＤ検出器（Ｐｒｉｎｃｅｔｏｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製、ＰＩＸＩＳ：１００Ｆ）を用いて露光時間を１５秒として発光スペクトルを測定した。結果を図１３に示す。

[0090] 図１３は、ルチル型酸化チタン１０４及び２０４の発光スペクトルを示す図である。図１３において、ルチル型酸化チタン２０４の発光スペクトルを実線で示し、ルチル型酸化チタン１０４の発光スペクトルを点線で示した。

[0091] 図１３に示すように、ルチル型酸化チタンの表面にアモルファス酸化チタン層を形成することで、８４０ｎｍを中心とするブロードな発光ピークは消失し、４５０～７００ｎｍ付近の発光強度が増加して、新たにブロードな発光帯が観測された。７００ｎｍ未満の波長領域における発光強度について、ルチル型酸化チタン２０４と比較して、アモルファス酸化チタン層を形成したルチル型酸化チタン１０４の方が大きくなっている。なお、７５０ｎｍ付近に観測された発光ピークは、上記半導体レーザーによる３７５ｎｍの紫外線がノイズ（２倍波）として検出されたものである。このように、第１の金属化合物の表面に、表面欠陥を覆うように構造の異なる第２の金属化合物層を形成したことで、浅いトラップ準位に落ち込んだトラップ電子又は自由電子を増加させることができた。実験例１～３において、被覆層を形成した場合に、光触媒活性が向上しているのはこのためであることがわかる。

[0092] ＜実験例５＞

（ルチル型酸化チタンにおける時間分解分光測定）

図１４～１６を参照して、時間分解分光測定による過渡吸収スペクトルについて説明する。図１４は、ある金属化合物の電子のエネルギー準位を示す模式図である。図１５及び１６は、ある金属化合物における過渡吸収スペクトルの各ピークの意味を説明するための図である。

[0093] 上述のように、金属化合物１の表面に被覆層２を設けることで、光励起電子や正孔を捕捉する欠陥構造が変化し、欠陥準位の深さが浅くなることで電

子と正孔の反応性が上がるので、光触媒活性が向上する。欠陥準位が浅くなったことを確認するためには、バンドギャップをパルスレーザーで励起し、可視光～遠赤外領域、又はマイクロ波領域の過渡吸収を測定すればよい。

[0094] 図１４及び１５に示すように、例えば伝導帯ＣＢ中の自由電子（Ｆｒｅｅ$^{-}$）は、中赤外からマイクロ波領域に強い吸収を与える。一方、深い欠陥準位に捕捉された電子（ｔｒａｐｐｅｄ　ｅ$^{-}$）や正孔（ｔｒａｐｐｅｄ　ｈ$^{+}$）は、可視光～近赤外領域に吸収を与える。従って、電子を捕捉するトラップ準位ＴＢが浅くなれば、トラップ電子が与える吸収波長は長波長側にシフトする。

[0095] また、図１６に示すように、再結合が抑制されると、吸収強度が増加する。よって、過渡吸収スペクトルを測定し、吸収波長の変化や固定波長における吸収強度の変化を観察することで、光触媒活性を評価することができる。

[0096] 次に、図１７及び１８を参照して、実験例５に係るルチル型酸化チタン構造物の過渡吸収スペクトルについて説明する。

[0097] まず、１．５ｃｍ^{2}のＣａＦ$_{2}$基板上に粉末状のルチル型酸化チタン３ｍｇを塗布して薄膜を形成し、従来例に係るルチル型酸化チタン構造物２０５とした。また、ルチル型酸化チタン２０５（第１の金属化合物）の表面に、１００℃の温度条件下において、厚さ２ｎｍのアモルファス酸化チタン層（第２の金属化合物層）を原子層堆積装置（Ｃａｍｂｒｉｄｇｅ　Ｎａｎｏｔｅｃｈ社製、Ｓａｖａｎｎａｈ　Ｇ２　Ｓ１００）により形成し、本発明に係るルチル型酸化チタン構造物１０５を得た。ルチル型酸化チタン構造物１０５及び２０５に対し、真空中で３５５ｎｍのレーザーパルス（Ｃｏｎｔｉｎｕｕｍ社製、Ｓｕｒｅｌｉｔｅ　Ｉ：強度０．５ｍＪ）を６ｎｓ、５Ｈｚで照射してバンドギャップを励起し、時間分解分光測定を行い、可視光～遠赤外領域、マイクロ波領域（２５０００ｃｍ$^{-1}$～１０００ｃｍ$^{-1}$の波数範囲）の過渡吸収スペクトルを得た。時間分解分光測定は、公知の装置、方法により行った（Ａｋｉｒａ　Ｙａｍａｋａｔａ，　Ｊｕｎｉｅ　Ｊｈｏｎ　Ｍ．Ｖｅｑｕｉｚｏ，　ａｎｄ　Ｈｉｒｏｎｏｒｉ　Ｍａｔｓｕｎａｇａ　（

２０１５）．Ｄｉｓｔｉｎｃｔｉｖｅ Ｂｅｈａｖｉｏｒ ｏｆ Ｐｈｏｔｏｇｅｎｅｒａｔｅｄ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｓ ａｎｄ Ｈｏｌｅｓ ｉｎ Ａｎａｔａｓｅ ａｎｄ Ｒｕｔｉｌｅ TiO_2 Ｐｏｗｄｅｒｓ，Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．Ｃ １１９，２４５３８－２４５４５）。結果を図１７及び図１８に示す。

[0098] 図１７は、ルチル型酸化チタン構造物２０５の時間分解分光測定における過渡吸収スペクトルを示す図である。図１８は、ルチル型酸化チタン構造物１０５の時間分解分光測定における過渡吸収スペクトルを示す図である。図１９は、波数２０００ｃｍ$^{-1}$及び６０００ｃｍ$^{-1}$における吸収強度と、ルチル型酸化チタン構造物１０５のアモルファス酸化チタン層の膜厚との関係を示すグラフである。

[0099] 図１７に示すように、ルチル型酸化チタン構造物２０５は、波数８０００ｃｍ$^{-1}$より大きい波数範囲において、正孔による吸収ピークａ、トラップ電子による過渡吸収ピークｂを有する。一方、表面にアモルファス酸化チタン層を有するルチル型酸化チタン構造物１０５は、図１８に示すように、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、反応性の高い電子による過渡吸収ピークｃを有し、ルチル型酸化チタンのみの場合と比較して、長波長側にピークの位置がシフトしていることがわかる。このことから、アモルファス酸化チタン層を形成することにより、電子のトラップ準位が浅くなり、光触媒活性が向上したことがわかる。

[0100] また、ルチル型酸化チタン構造物２０５（第１の金属化合物）の表面に、厚さ１ｎｍ、２ｎｍ、３ｎｍ、１０ｎｍ、２０ｎｍのアモルファス酸化チタン層（第２の金属化合物層）をそれぞれ形成した構造物を作成し、過渡吸収スペクトルを測定した。波数２０００ｃｍ$^{-1}$及び６０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度を図１９に示す。

[0101] 図１９に示すように、波数２０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度は、アモルファス酸化チタン層の厚さが１０ｎｍの場合に最大となることがわかる。また、波数６０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度は、アモルファス酸化チタ

ン層の厚さが３ｎｍの場合に最大となることがわかる。

[0102] （吸収ピークにおける過渡吸収強度の評価）

図１８に示すように、ルチル型酸化チタン構造物１０５は、時間分解分光測定においてレーザーパルス照射の５μｓ後に測定した場合の吸収ピークを波数６６００ｃｍ$^{-1}$に有し、該吸収ピークは、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲における過渡吸収強度の最大値を示す。時間分解分光測定においてレーザーパルス照射の５μｓ後に測定した場合の波数６６００ｃｍ$^{-1}$、２０００ｃｍ$^{-1}$、１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度と、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度との比をそれぞれ表３に示した。

[0103] 表３に示すように、アモルファス酸化チタンの被覆層を備えるルチル型酸化チタン構造物１０５は、吸収ピーク（波数６６００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約１１０倍であることがわかる。また、ルチル型酸化チタン構造物１０５は、波数１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約３１倍であることがわかる。このように、ルチル型酸化チタン１０５は、吸収ピーク（波数６６００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度に対する波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度の比が１０倍以上であることから、光触媒活性が高いといえる。

[0104] [表3]

波数 (cm^{-1})	アモルファス酸化チタン被覆ルチル型酸化チタン構造物105の過渡吸収強度(at 5.1μs)	波数15000cm^{-1}との比
20000	2.1×10^{-5}	6.6
15000	3.2×10^{-6}	–
6600	3.4×10^{-4}	110
2000	4.7×10^{-5}	15
1000	9.8×10^{-5}	31

[0105] 一方、被覆層を有しない従来例に係るルチル型酸化チタン構造物２０５は、図１７に示すように、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数

範囲において、吸収ピークを波数５８００ｃｍ$^{-1}$に有する。また、ルチル型酸化チタン構造物２０５は、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、過渡吸収強度の最大値を波数２００００ｃｍ$^{-1}$に有する。ルチル型酸化チタン構造物２０５についても同様に、時間分解分光測定においてレーザーパルス照射の５μｓ後に測定した場合の波数２００００ｃｍ$^{-1}$、５８００ｃｍ$^{-1}$、２０００ｃｍ$^{-1}$、１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度と、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度との比をそれぞれ表４に示した。

[0106] 表４に示すように、ルチル型酸化チタン構造物２０５は、吸収ピーク（波数５８００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約０．４３倍であることがわかる。このように、ルチル型酸化チタン構造物２０５は、吸収ピーク（波数５８００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度に対する波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度の比が１０倍未満であることから、光触媒活性が低いといえる。

[0107] [表4]

波数 (cm^{-1})	ルチル型酸化チタン構造物205 の過渡吸収強度(at 5μs)	波数15000cm^{-1} との比
20000	1.9×10^{-3}	2.5
15000	7.5×10^{-4}	–
5800	3.2×10^{-4}	0.43
2000	3.7×10^{-5}	0.049
1000	4.6×10^{-5}	0.061

[0108] ＜実験例６＞

（アナターゼ型酸化チタンにおける時間分解分光測定）

図２０及び２１を参照して、実験例６に係るアナターゼ型酸化チタン構造物の過渡吸収スペクトルについて説明する。

[0109] まず、ＣａＦ$_2$基板上にアナターゼ型酸化チタンの薄膜を形成し、従来例に係るアナターゼ型酸化チタン構造物２０６とした。また、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６（第１の金属化合物）の表面に、１００℃の温度条件下

において、厚さ２ｎｍのアモルファス酸化チタン層（第２の金属化合物層）を原子層堆積装置により形成し、本発明に係るアナターゼ型酸化チタン構造物１０６を得た。アナターゼ型酸化チタン構造物１０６及び２０６について、実験例５と同様にして時間分解分光測定を行い、過渡吸収スペクトルを得た。

[0110] 図２０は、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６の時間分解分光測定における過渡吸収スペクトルを示す図である。図２１は、アナターゼ型酸化チタン構造物１０６の時間分解分光測定における過渡吸収スペクトルを示す図である。なお、図２０において、波数６０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲における過渡吸収強度は、右側の縦軸を参照する。また、図２１において、波数５８００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲における過渡吸収強度は、右側の縦軸を参照する。

[0111] 図２０に示すように、従来例に係るアナターゼ型酸化チタン構造物２０６は、波数５８００ｃｍ$^{-1}$において自由電子又は浅くトラップされたトラップ電子による過渡吸収ピークを有する。一方、図２１に示すように、表面にアモルファス酸化チタン層を有する本発明のアナターゼ型酸化チタン構造物１０６は、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６と比較して、吸収ピークの位置に変化はないが、吸収強度が増加していることがわかる。よって、アナターゼ型酸化チタンの表面にアモルファス酸化チタン層を形成することによって、反応活性が高い電子の数が増加することがわかる。

[0112]（吸収ピークにおける過渡吸収強度の評価）

図２１に示すように、アモルファス酸化チタンの被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン構造物１０６は、時間分解分光測定においてレーザーパルス照射の５μｓ後に測定した場合、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、過渡吸収強度の最大値を波数１０００ｃｍ$^{-1}$に有する。また、アナターゼ型酸化チタン構造物１０６は、吸収ピークを波数５８００ｃｍ$^{-1}$に有する。波数２００００ｃｍ$^{-1}$、５８００ｃｍ$^{-1}$、２０００ｃｍ$^{-1}$、１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度と、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$に

おける過渡吸収強度との比をそれぞれ算出し、結果を表５に示した。

[0113] 表５に示すように、アナターゼ型酸化チタン構造物１０６は、吸収ピーク（波数５８００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約２５倍であることがわかる。このように、アナターゼ型酸化チタン構造物１０６は、吸収ピーク（波数５８００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度に対する波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度の比が１０倍以上であることから、光触媒活性が高いといえる。また、アナターゼ型酸化チタン構造物１０６は、過渡吸収強度が最大となる波数１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約１５０倍であることがわかる。このことから、アナターゼ型酸化チタン構造物１０６は、自由電子の数が多く、光触媒活性が高いといえる。

[0114] [表5]

波数（cm^{-1}）	アモルファス酸化チタン被覆アナターゼ型酸化チタン構造物106の過渡吸収強度（at 5μs）	波数15000cm^{-1}との比
20000	5.6×10^{-5}	0.88
15000	6.4×10^{-5}	–
5800	1.6×10^{-3}	25
2000	4.3×10^{-3}	67
1000	9.7×10^{-3}	150

[0115] 一方、被覆層を有しないアナターゼ型酸化チタン構造物２０６は、図２０に示すように、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、吸収ピークを波数６０００ｃｍ$^{-1}$に有する。また、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６は、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、過渡吸収強度の最大値を波数１０００ｃｍ$^{-1}$に有する。アナターゼ型酸化チタン構造物２０６についても同様に、時間分解分光測定においてレーザーパルス照射の５μｓ後に測定した場合の波数２００００ｃｍ$^{-1}$、５８００ｃｍ$^{-1}$、２０００ｃｍ$^{-1}$、１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度と、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度との比をそれぞれ表６に示した。

[0116] 表６に示すように、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６は、吸収ピーク（波数６０００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約１．１倍であることがわかる。このように、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６は、吸収ピーク（波数６０００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度に対する波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度の比が１０倍未満であることから、光触媒活性が低いといえる。また、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６は、波数１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約５．０倍であることがわかる。このことから、アナターゼ型酸化チタン構造物２０６は、自由電子の数が少なく、光触媒活性が低いといえる。

[0117] [表6]

波数 (cm^{-1})	アナターゼ型酸化チタン構造物206の過渡吸収強度(at 5μs)	波数15000cm^{-1}との比
20000	1.5×10^{-3}	1.1
15000	1.0×10^{-3}	–
6000	1.1×10^{-3}	1.1
2000	3.2×10^{-3}	3.2
1000	5.0×10^{-3}	5.0

[0118] ［比較例］

次に、図２２及び２３を参照して、比較例に係る構造物の製造方法について説明する。比較例に係る構造物の製造方法は、第１の実施形態に係る構造物１００の製造方法と比較して、被覆層の形成方法が異なっている。第１の実施形態に係る構造物１００において、被覆層２は、原子層堆積装置を用いて形成されるのに対し、比較例に係る構造物においては、ゾルゲル法により被覆層が形成される。

[0119] ＜実験例７＞

（ゾルゲル法による被覆層の形成）

ＦＴＯガラス基板上にルチル型酸化チタン及びアナターゼ型酸化チタンを固定し、ルチル型酸化チタン電極２０７ａ及びアナターゼ型酸化チタン電極

２０７ｂを得た。それぞれ酸化チタン濃度に換算して２００ｇ／Ｌのイソプロピルアルコール分散液１００ｍＬを調整した。別に、酸化チタン濃度に換算して１０ｇ／Ｌのチタンテトライソプロポキシド・イソプロピルアルコール分散液を調整し、先の酸化チタンのイソプロピルアルコール分散液に添加し、２時間撹拌後、純水を０．２２５ｇ添加し、３０分熟成後、溶剤を蒸発させ、アモルファス表面処理されたルチル型酸化チタン電極１０７ａ及びアナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂを得た。このようにして得られたアモルファス表面処理酸化チタン電極１０７ａ及び１０７ｂにおける被覆層の厚さは、それぞれ９０ｎｍ及び５０ｎｍであった。

[0120] ゾルゲル法によりアモルファス表面処理されたルチル型酸化チタン電極１０７ａ及びアナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂについて、実験例１と同様にして、水の分解活性を測定した。結果を図２２及び２３に示す。図２２は、アモルファス表面処理されたルチル型酸化チタン１０７ａにおける水の分解活性を示すグラフであり、図２３は、アモルファス表面処理されたアナターゼ型酸化チタン１０７ｂにおける水の分解活性を示すグラフである。図２２及び２３において、アモルファス表面処理していない酸化チタン電極２０７ａ及び２０７ｂの水の分解活性を実線、アモルファス表面処理された酸化チタン電極１０７ａ及１０７ｂの水の分解活性を破線で示した。

[0121] 図２２及び２３に示すように、上述のアモルファス表面処理方法で得られた酸化チタン電極１０７ａ及１０７ｂは、被覆層を有しない酸化チタン電極２０７ａ及び２０７ｂと比較して、水の分解活性が低いことがわかる。よって、実験例１、２、及び７の結果から、被覆層をゾルゲル法により形成して得られた構造物と比較して、原子層堆積装置により被覆層を形成した構造物は、水の分解活性が高く、光触媒活性が高いといえる。

[0122] （ゾルゲル法による被覆層を有する酸化チタン電極の時間分解分光測定）

図２４及び２５を参照して、実験例７に係る酸化チタン電極の過渡吸収スペクトルについて説明する。ゾルゲル法によりアモルファス表面処理されたルチル型酸化チタン電極１０７ａ及びアナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂ

について、実験例１と同様にして時間分解分光測定を行い、過渡吸収スペクトルを得た。それぞれ結果を図２４、図２５に示す。

[0123] 図２４に示すように、ゾルゲル法によりアモルファス表面処理されたルチル型酸化チタン電極１０７ａは、表面処理されていないルチル型酸化チタン電極２０７ａ（実験例１におけるルチル型酸化チタン電極２０１ａと同様であるため、図１７参照）と比較して、全体的に過渡吸収強度が低下したことがわかる。

[0124] 図２５に示すように、ゾルゲル法によりアモルファス表面処理されたアナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂは、表面処理されていないアナターゼ型酸化チタン電極２０７ｂ（実験例１におけるアナターゼ型酸化チタン電極２０１ｂと同様であるため、図２０参照）と比較して、全体的に過渡吸収強度が低下したことがわかる。

[0125] （吸収ピークにおける過渡吸収強度の評価）

ルチル型酸化チタン電極１０７ａは、図２４に示すように、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、吸収ピークを波数５８００ｃｍ$^{-1}$に有する。また、波数１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、過渡吸収強度の最大値を波数２００００ｃｍ$^{-1}$に有する。レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定における波数２００００ｃｍ$^{-1}$、５８００ｃｍ$^{-1}$、２０００ｃｍ$^{-1}$、１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度と、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度との比をそれぞれ表７に示した。

[0126] 表７に示すように、ルチル型酸化チタン電極１０７ａは、吸収ピーク（波数５８００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約０．３５倍であることがわかる。このように、ゾルゲル法によりアモルファス表面処理されたルチル型酸化チタン電極１０７ａは、吸収ピーク（波数５８００ｃｍ$^{-1}$）における過渡吸収強度に対する波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度の比が１０倍未満であることから、光触媒活性が低いといえる。また、ルチル型酸化チタン電極１０７ａは、波

数１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約０．０４９倍であることがわかる。

[0127] [表7]

波数 (cm^{-1})	アモルファス酸化チタン被覆ルチル型酸化チタン電極107aの過渡吸収強度(at 5μs)	波数15000cm^{-1}との比
20000	1.2×10^{-3}	2.5
15000	4.9×10^{-4}	–
5800	1.7×10^{-4}	0.35
2000	2.0×10^{-5}	0.041
1000	2.4×10^{-5}	0.049

[0128] 一方、アナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂは、図２５に示すように、波数２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲において、過渡吸収強度の最大値を波数１０００ｃｍ$^{-1}$に有する。レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定における波数２００００ｃｍ$^{-1}$、５８００ｃｍ$^{-1}$、２０００ｃｍ$^{-1}$、１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度と、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度との比をそれぞれ表８に示した。

[0129] 表８に示すように、アナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂは、過渡吸収強度の最大値を示す波数１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度が、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対し約７．３倍であることがわかる。このように、ゾルゲル法によりアモルファス表面処理されたアナターゼ型酸化チタン電極１０７ｂは、過渡吸収強度の最大値を示す波数１０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度の比が１０倍未満であることから、光触媒活性が低いといえる。

[0130] [表8]

波数 (cm^{-1})	アモルファス酸化チタン被覆アナターゼ型酸化チタン電極107bの過渡吸収強度(at 5μs)	波数15000cm^{-1}との比
20000	6.7×10^{-4}	1.0
15000	6.6×10^{-4}	–
5800	2.2×10^{-4}	0.33
2000	1.6×10^{-3}	2.4
1000	4.8×10^{-3}	7.3

[0131] ［変形例］

＜実験例８＞

（アモルファス酸化アルミニウムからなる保護層の形成：ルチル型酸化チタン）

まず、実験例１と同様にして、ルチル型酸化チタン電極２０８（第１の金属化合物）の表面に、被覆層として、原子層堆積装置を用いて１００℃の温度条件下で厚さ４ｎｍのアモルファス酸化チタン層（第２の金属化合物層）を形成し、本発明のルチル型酸化チタン電極１０８ａを得た。その後、保護層として、アモルファス酸化チタン層の表面に、原子層堆積装置により、１００℃の温度条件下で厚さ１ｎｍのアモルファス酸化アルミニウム（Al_2O_3）層を形成し、被覆層及び保護層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｂを得た。

[0132] （水の分解における電流密度の測定：紫外線の照射）

ルチル型酸化チタン電極２０８、被覆層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ａ、被覆層及び保護層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｂのそれぞれについて、以下のようにして水の分解を行い、その際に生じた電流密度を測定した。すなわち、基準電極として銀／塩化銀電極を用い、電解液として０．１ＭのNa_2SO_4水溶液を用いて、電圧を１．０Ｖに固定して、ＬＥＤランプ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製、Ｍ３７５Ｌ３）を用いて波長３７５ｎｍの紫外線（５０ｍＷ／ｃｍ^2）を連続的に照射し、水の分解を行った。紫外光の照射開始０秒～２０００秒の間において電流密度を測定した。電流密度の測定は、ポテンショ・ガルバノスタット（東方技研社製、ＰＳ－１４）を用いて行った。それぞれ結果を図２６に示す。

[0133] 図２６に示すように、被覆層及び保護層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｂは、被覆層のみを備えるルチル型酸化チタン電極１０８ａと比較して、電流密度が大きく、減衰も緩やかであり耐久性に優れていた。このことから、アモルファス酸化アルミニウムの保護層は、アモルファス酸化チタンの被覆層を保護することにより触媒活性をさらに向上させる効果があると考

えられる。

[0134] （アモルファス酸化アルミニウムからなる被覆層の形成）

ルチル型酸化チタン電極２０８（第１の金属化合物）の表面に、原子層堆積装置により、１００℃の温度条件下で厚さ４ｎｍのアモルファス酸化アルミニウム層（第２の金属化合物層）を形成し、ルチル型酸化チタン電極１０８ｃを得た。ルチル型酸化チタン電極１０８ｃについても同様に、紫外線を照射して水の分解を行い、電流密度を測定した。結果を図２７に示す。

[0135] 図２７に示すように、アモルファス酸化アルミニウム層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｃは、ルチル型酸化チタン電極２０８と比較して、電流密度が同等であり、活性が維持されていたことがわかる。

[0136] （水の分解における電流密度の測定：可視光の照射）

ルチル型酸化チタン電極２０８、被覆層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ａ、被覆層及び保護層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｂ、アモルファス酸化アルミニウムの被覆層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｃのそれぞれについて、基準電極として銀／塩化銀電極を用い、電解液として０．１ＭのNa_2SO_4水溶液を用いて、ＬＥＤランプ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製、Ｍ４５５Ｌ３）を用いて、波長４５５ｎｍの可視光を断続的に照射（２００ｍＷ／ｃｍ^2）して水の分解を行い、電流密度を測定して水の分解活性について評価を行った。電流密度の測定は、ポテンショ・ガルバノスタット（東方技研社製、ＰＳ－１４）を用いて行った。それぞれ結果を図３０に示した。

[0137] 図３０に示すように、被覆層及び保護層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｂは、可視光の照射によって高い触媒活性を発現することがわかる。また、ルチル型酸化チタン電極１０８ｂは、ルチル型酸化チタン電極１０８ａと比較して電流密度が高かったことから、被覆層の表面に保護層を備えることにより、より触媒活性が向上することがわかる。

[0138] （吸収スペクトル）

ルチル型酸化チタン電極２０８、被覆層を備えるルチル型酸化チタン電極

１０８ａ、被覆層及び保護層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｂ、アモルファス酸化アルミニウムの被覆層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｃのそれぞれについて、吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定は、紫外可視分光装置（日本分光株式会社製、Ｖ－６７０）に積分球（日本分光株式会社製、ＰＩＮ－７５７）を設置し、反射配置により行った。結果を図３１に示す。

[0139] 図３１に示すように、被覆層及び保護層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｂは、可視光領域に吸収が出現しており、可視光の照射により光触媒活性を発現することがわかる。また、ルチル型酸化チタン電極１０８ｂは、ルチル型酸化チタン電極１０８ａと比較して全体的に吸収強度が高いことから、アモルファス酸化アルミニウムの保護層を有することにより、より高い触媒活性が得られることがわかる。

[0140] また、図３０及び図３１に示すように、アモルファス酸化チタンの被覆層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ａは、アモルファス酸化アルミニウムの被覆層を備えるルチル型酸化チタン電極１０８ｃと比較して、触媒活性が高くなっている。このことから、被覆層として、その金属カチオンの価数が、光触媒の金属カチオンの価数と同等以下であることで、活性が向上しやすくなることがわかる。

[0141] ＜実験例９＞

（アモルファス酸化アルミニウムからなる保護層の形成：アナターゼ型酸化チタン）

まず、実験例１と同様にして、アナターゼ型酸化チタン電極２０９（第１の金属化合物）の表面に、被覆層として、原子層堆積装置を用いて１００℃の温度条件下で厚さ４ｎｍのアモルファス酸化チタン層（第２の金属化合物層）を形成し、本発明に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａを得た。その後、保護層として、アモルファス酸化チタン層の表面に、原子層堆積装置を用いて１００℃の温度条件下で厚さ１ｎｍのアモルファス酸化アルミニウム（Al_2O_3）層を形成し、被覆層及び保護層を備えるアナターゼ型酸化

チタン電極１０９ｂを得た。

[0142]（水の分解における電流密度の測定：紫外線の照射）

アナターゼ型酸化チタン電極２０９、被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａ、被覆層及び保護層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂについて、実験例８と同様にして、波長３７５ｎｍの紫外線を連続的に照射して水の分解を行い、電流密度を測定した。それぞれ結果を図２８に示す。

[0143] 図２８に示すように、被覆層及び保護層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂは、被覆層のみを備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａと比較して、電流密度の減衰が緩やかであり耐久性に優れていた。このことから、アモルファス酸化アルミニウムの保護層は、アモルファス酸化チタンの被覆層を保護することにより触媒活性をさらに向上させる効果があると考えられる。

[0144]（アモルファス酸化アルミニウムからなる被覆層の形成）

まず、アナターゼ型酸化チタン電極２０９（第１の金属化合物）の表面に、原子層堆積装置により、１００℃の温度条件下で厚さ４ｎｍのアモルファス酸化アルミニウム層（第２の金属化合物層）を形成し、本発明に係るアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｃを得た。アナターゼ型酸化チタン電極１０９ｃについて、実験例８と同様にして、紫外線を照射して水の分解を行い、電流密度を測定した。結果を図２９に示す。

[0145] 図２９に示すように、アモルファス酸化アルミニウム層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｃは、アナターゼ型酸化チタン電極２０９と比較して、電流密度が大きく、活性が向上したことがわかる。

[0146]（水の分解における電流密度の測定：可視光の照射）

アナターゼ型酸化チタン電極２０９、被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａ、被覆層及び保護層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂ、アモルファス酸化アルミニウムの被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｃについて、実験例８と同様にして、波長４５５ｎｍの

可視光を断続的に照射して水の分解を行い、電流密度を測定した。それぞれ結果を図３２に示した。

[0147] 図３２に示すように、被覆層及び保護層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂは、可視光の照射によって高い触媒活性を発現することがわかる。また、アナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂは、アナターゼ型酸化チタン電極１０９ａと比較して電流密度が高かったことから、被覆層の表面に保護層を備えることにより、より触媒活性が向上することがわかる。

[0148] （吸収スペクトル）

アナターゼ型酸化チタン電極２０９、被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａ、被覆層及び保護層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂ、アモルファス酸化アルミニウムの被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｃについて、実験例８と同様にして、吸収スペクトルを測定した。結果を図３３に示す。

[0149] 図３３に示すように、被覆層及び保護層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂは、可視光領域に吸収が出現しており、可視光の照射により光触媒活性を発現することがわかる。また、アナターゼ型酸化チタン電極１０９ｂは、アナターゼ型酸化チタン電極１０９ａと比較して全体的に吸収強度が高いことから、アモルファス酸化アルミニウムの保護層を有することにより、より高い触媒活性が得られることがわかる。

[0150] また、図３２及び図３３に示すように、アモルファス酸化チタンの被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ａは、アモルファス酸化アルミニウムの被覆層を備えるアナターゼ型酸化チタン電極１０９ｃと比較して、触媒活性が高くなっている。このことから、被覆層として、その金属カチオンの価数が、光触媒の金属カチオンの価数と同等以下であることで、活性が向上しやすくなることがわかる。

[0151] ＜実験例１０＞

（被覆層形成後にアニール処理の実施：アナターゼ型酸化チタン）

図３４を参照して、実験例１０に係るアナターゼ型酸化チタン電極１１０

ａ～１１０ｅについて説明する。まず、実験例１と同様にして、アナターゼ型酸化チタン（第１の金属化合物）の表面に、原子層堆積装置を用いて厚さ４ｎｍのアモルファス酸化チタンの被覆層（第２の金属化合物層）を形成し、本発明に係るアナターゼ型酸化チタン電極１１０ａを得た。被覆層を形成後、２００℃の温度条件で、大気中で１時間アニール処理を行い、アナターゼ型酸化チタン電極１１０ｂを得た。また、アニール処理の温度を３００℃、４００℃、５００℃に変更したこと以外はアナターゼ型酸化チタン電極１１０ｂと同様にして、アナターゼ型酸化チタン電極１１０ｃ～１１０ｅを作製した。

[0152] （水の分解における電流密度の測定）

アナターゼ型酸化チタン電極１１０ａ～１１０ｅのそれぞれについて、基準電極として銀／塩化銀電極、電解液として０．１ＭのNa_2SO_4水溶液を用い、ＬＥＤランプ（Ｔｈｏｒｌａｂｓ社製、Ｍ３７５Ｌ３）を用いて３７５ｎｍの紫外線を０．１Ｈｚで断続的に照射して（５０ｍＷ／ｃｍ^2）水の分解を行い、電流密度を測定して水の分解活性について評価を行った。電流密度の測定は、ポテンショ・ガルバノスタット（東方技研社製、ＰＳ－１４）を用いて、印加電位を基準電極に対して－０．８Ｖから１．０Ｖまで１０ｍＶ／ｓの速度で変化させながら水の酸化による酸化電流を測定することにより行った。結果を図３４に示す。

[0153] 図３４に示すように、被覆層の形成後にアニール処理を行ったアナターゼ型酸化チタン電極１１０ｂ～１１０ｅは、アニール処理を行わなかったアナターゼ型酸化チタン電極１１０ａと比較して、電流密度が小さかったことから、触媒活性が低下することがわかる。

[0154] ＜実験例１１＞

（被覆層形成後にアニール処理の実施：ルチル型酸化チタン）

図３５を参照して、実験例１１に係るルチル型酸化チタン電極１１１ａ～１１１ｅについて説明する。まず、実験例１と同様にして、ルチル型酸化チタン（第１の金属化合物）の表面に、原子層堆積装置を用いて厚さ４ｎｍの

アモルファス酸化チタンの被覆層（第２の金属化合物層）を形成し、本発明に係るルチル型酸化チタン電極１１１ａを得た。被覆層を形成後、２００℃の温度条件で、大気中で１時間アニール処理を行い、ルチル型酸化チタン電極１１１ｂを得た。また、アニール処理の温度を３００℃、４００℃、５００℃に変更したこと以外はルチル型酸化チタン電極１１１ｂと同様にして、ルチル型酸化チタン電極１１１ｃ～１１１ｅを作製した。

[0155] （水の分解における電流密度の測定）

ルチル型酸化チタン電極１１１ａ～１１１ｅのそれぞれについて、実験例１０と同様にして水の分解を行い、電流密度を測定した。結果を図３５に示す。

[0156] 図３５に示すように、被覆層の形成後にアニール処理を行ったルチル型酸化チタン電極１１１ｂ～１１１ｅは、アニール処理を行わなかったルチル型酸化チタン電極１１１ａと比較して、電流密度が小さかったことから、触媒活性が低下することがわかる。

[0157] 以上、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施の形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施の形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

[0158] １００・・・構造物

１、１１、１２、１３・・・金属化合物

２、２１、２２、２３・・・被覆層

３１、３２、３３・・・ＦＴＯガラス基板

請求の範囲

[請求項1] 第１の結晶構造を有する第１の金属化合物と、

前記第１の金属化合物の表面に位置し、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層と、

を備え、

表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定において、１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲内における過渡吸収強度の最大値が、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に存在し、

波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する前記最大値の過渡吸収強度の比が１０倍以上である

ことを特徴とする構造物。

[請求項2] 第１の結晶構造を有する第１の金属化合物と、

前記第１の金属化合物の表面に位置し、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層と、

を備え、

前記第２の金属化合物層は、厚さが１０ｎｍ以下であり、

表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、時間分解分光測定において第１の波数未満の波数範囲に吸収ピークを有する

ことを特徴とする構造物。

[請求項3] 前記第２の金属化合物層は、厚さが１０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１又は２記載の構造物。

[請求項4] 前記第２の金属化合物層の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第３の構造を有する保護層をさらに備えることを特徴とする請求項１乃至３いずれか１項記載の構造物。

[請求項5] 前記第２の構造がアモルファス構造であることを特徴とする請求項

１乃至３いずれか１項記載の構造物。

[請求項6] 前記第３の構造がアモルファス構造であることを特徴とする請求項４又は５記載の構造物。

[請求項7] 前記過渡吸収強度の比が１００倍以上であることを特徴とする請求項１記載の構造物。

[請求項8] 前記第１の金属化合物が光触媒であることを特徴とする請求項１乃至７いずれか１項記載の構造物。

[請求項9] 前記第１の金属化合物及び前記第２の金属化合物が金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物、金属硫化物及び金属酸硫化物のいずれかであることを特徴とする請求項１乃至８いずれか１項記載の構造物。

[請求項10] 第１の結晶構造を有する第１の金属化合物の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層を形成する工程を備え、

前記第２の金属化合物層は、原子層堆積装置により形成され、

表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定において、１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲内における過渡吸収強度の最大値が、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に存在し、

波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する前記最大値の過渡吸収強度の比が１０倍以上である

ことを特徴とする構造物の製造方法。

[請求項11] 第１の結晶構造を有する第１の金属化合物の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層を形成する工程を備え、

表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、時間分解分光測定において第１の波数未満の波数範囲に吸収ピークを有し、

前記第２の金属化合物層は、原子層堆積装置により厚さが１０ｎｍ以下となるように形成される

ことを特徴とする構造物の製造方法。

[請求項12] 前記第２の金属化合物層は、厚さが１０ｎｍ以下となるように形成されることを特徴とする請求項１０又は１１記載の構造物の製造方法。

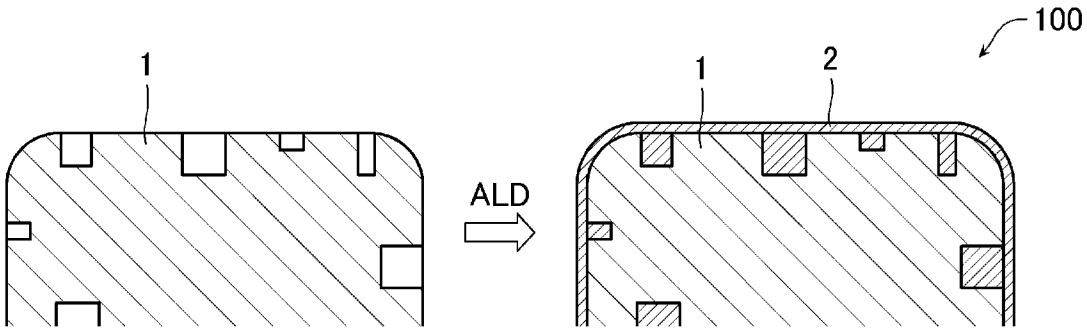
[請求項13] 前記第２の金属化合物層の表面に、前記第１の結晶構造と異なる第３の構造を有する保護層を形成する工程をさらに備えることを特徴とする請求項１０乃至１１いずれか１項記載の構造物の製造方法。

[請求項14] 前記第２の構造がアモルファス構造であることを特徴とする請求項１０乃至１３いずれか１項記載の構造物の製造方法。

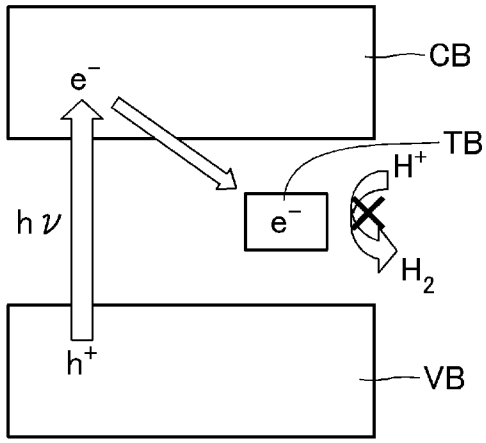
[請求項15] 前記第３の構造がアモルファス構造であることを特徴とする請求項１３又は１４記載の構造物の製造方法。

[請求項16] 前記第１の金属化合物が光触媒であることを特徴とする請求項１０乃至１５いずれか１項記載の構造物の製造方法。

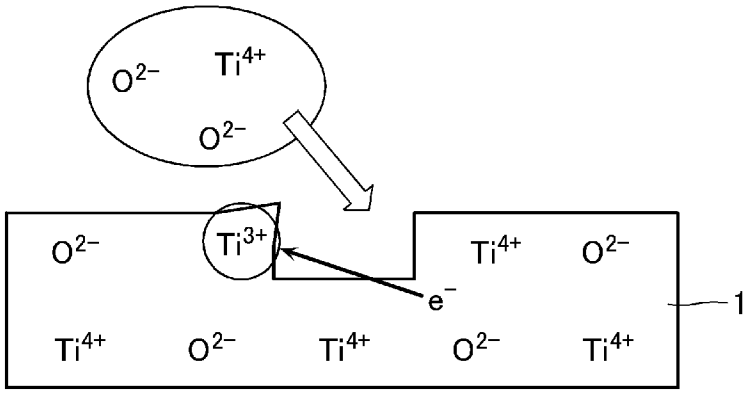
[図1]


100
1
1
2
ALD

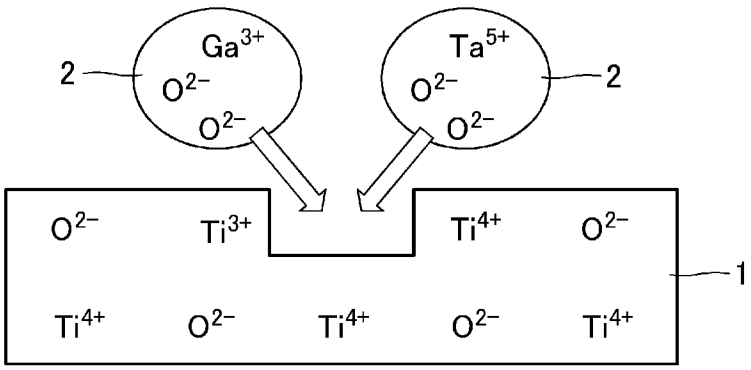
[図2]


CB
e⁻
TB
H⁺
e⁻
hν
H₂
h⁺
VB

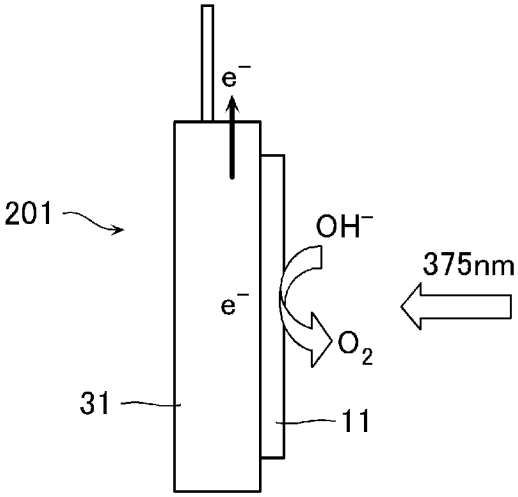
[図3]


O2−
Ti4+
O2−
O2−
Ti3+
Ti4+
O2−
e⁻
1
Ti4+
O2−
Ti4+
O2−
Ti4+

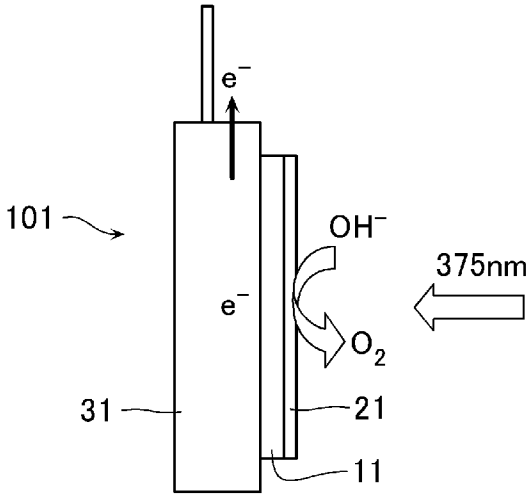
[図4]


Ga3+
O2−
O2−
2
Ta5+
O2−
O2−
2
O2−
Ti3+
Ti4+
O2−
1
Ti4+
O2−
Ti4+
O2−
Ti4+

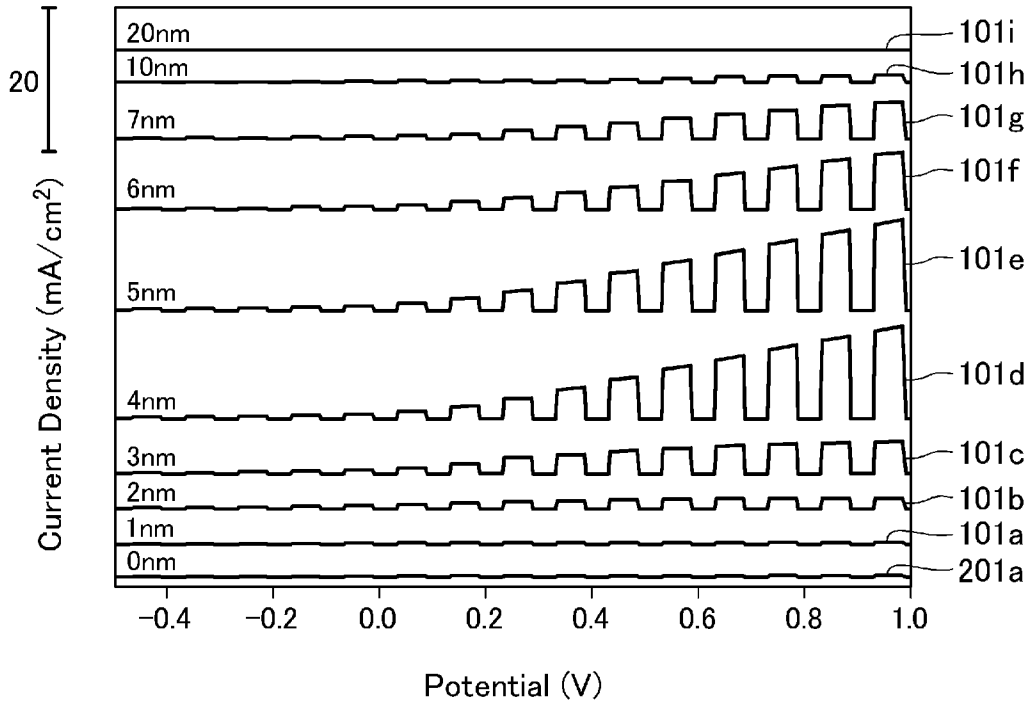
[図5A]


e−
201
OH−
375nm
e−
O2
31
11

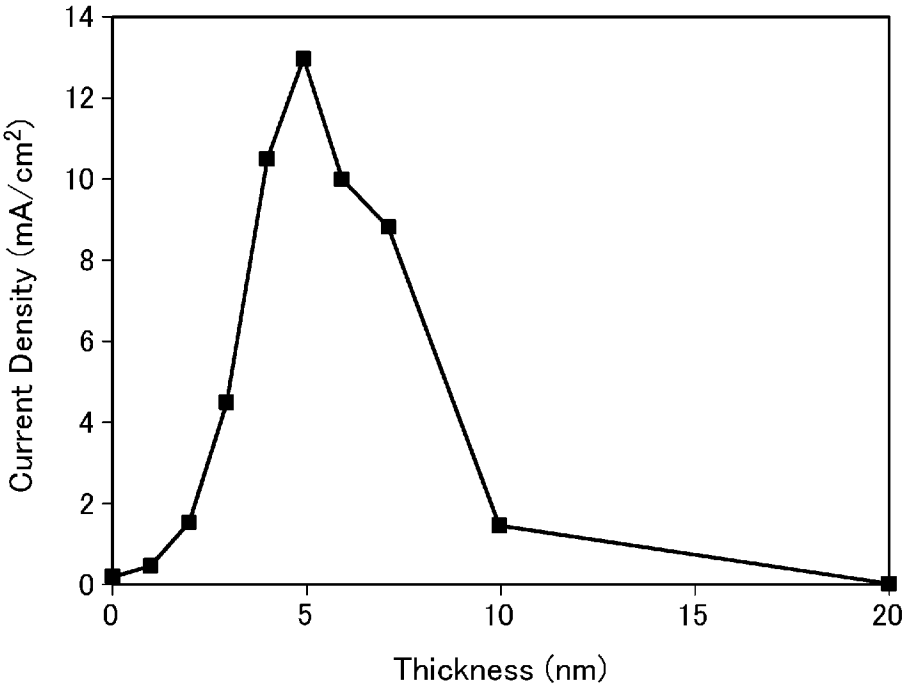
[図5B]


e−
101
OH−
375nm
e−
O2
31
21
11

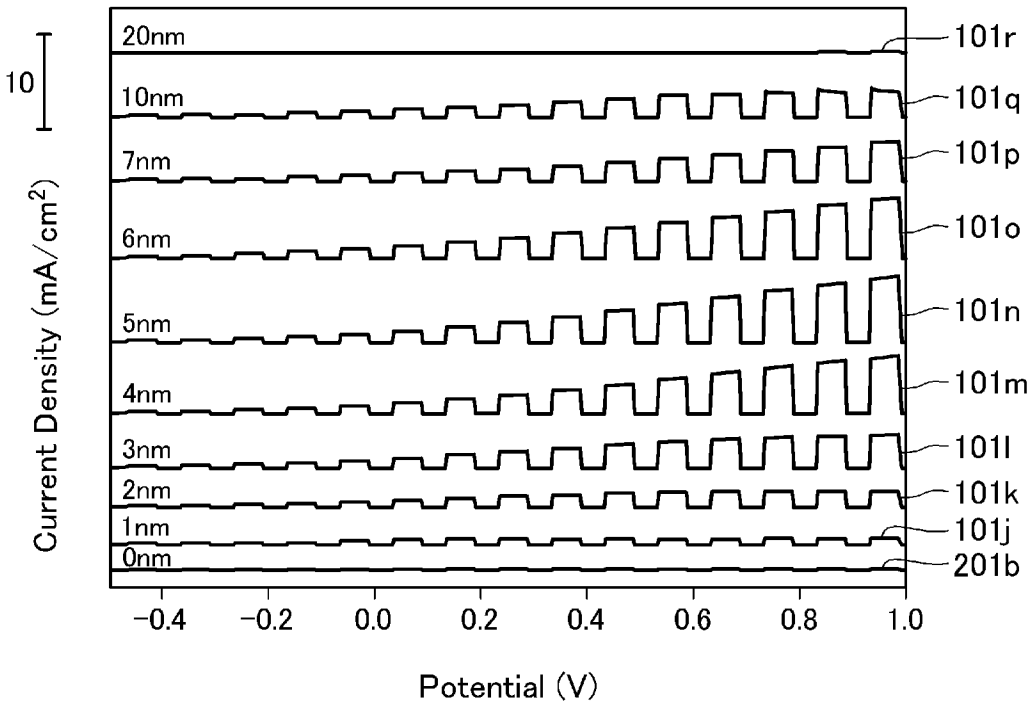
[図6A]


20
Current Density (mA/cm2)
20nm
10nm
7nm
6nm
5nm
4nm
3nm
2nm
1nm
0nm
101i
101h
101g
101f
101e
101d
101c
101b
101a
201a
−0.4
−0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V)

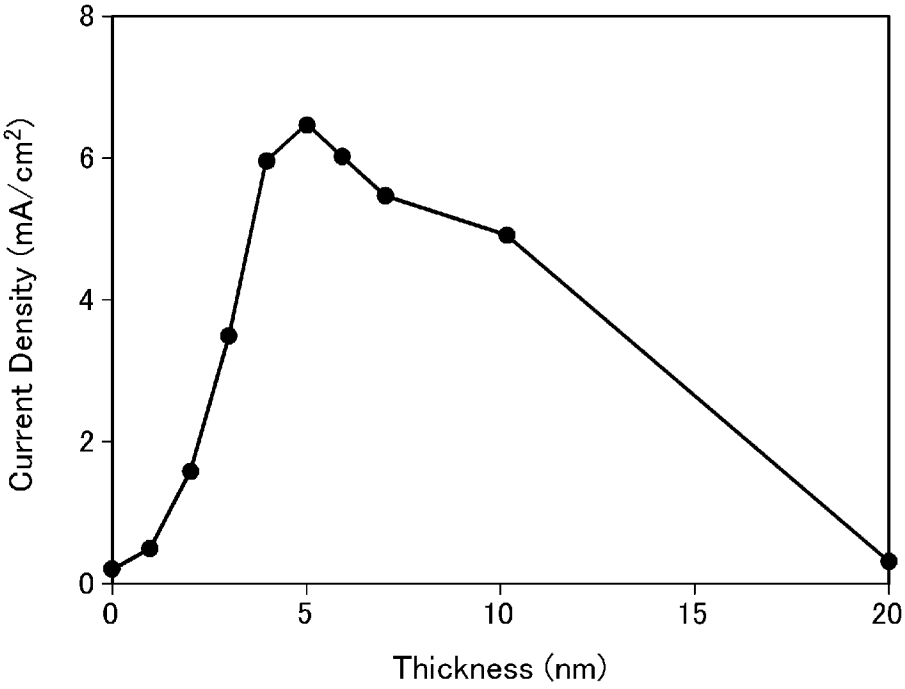
[図6B]


Current Density (mA/cm2)
14
12
10
8
6
4
2
0
0
5
10
15
20
Thickness (nm)

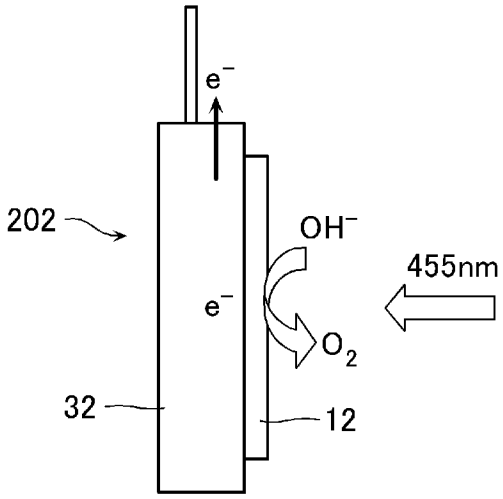
[図7A]


10
20nm
10nm
7nm
6nm
5nm
4nm
3nm
2nm
1nm
0nm
101r
101q
101p
101o
101n
101m
101l
101k
101j
201b
Current Density (mA/cm2)
−0.4
−0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V)

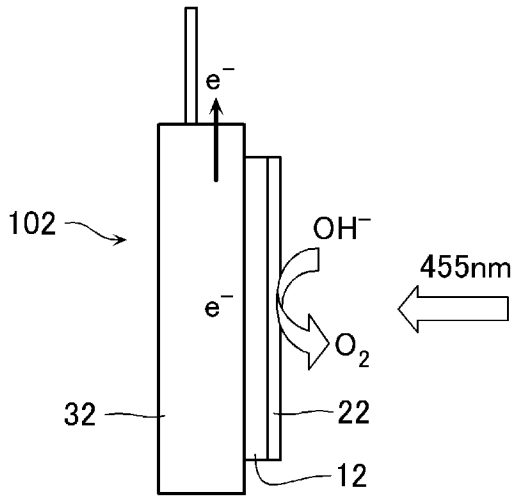
[図7B]


8
6
4
2
0
Current Density (mA/cm2)
0
5
10
15
20
Thickness (nm)

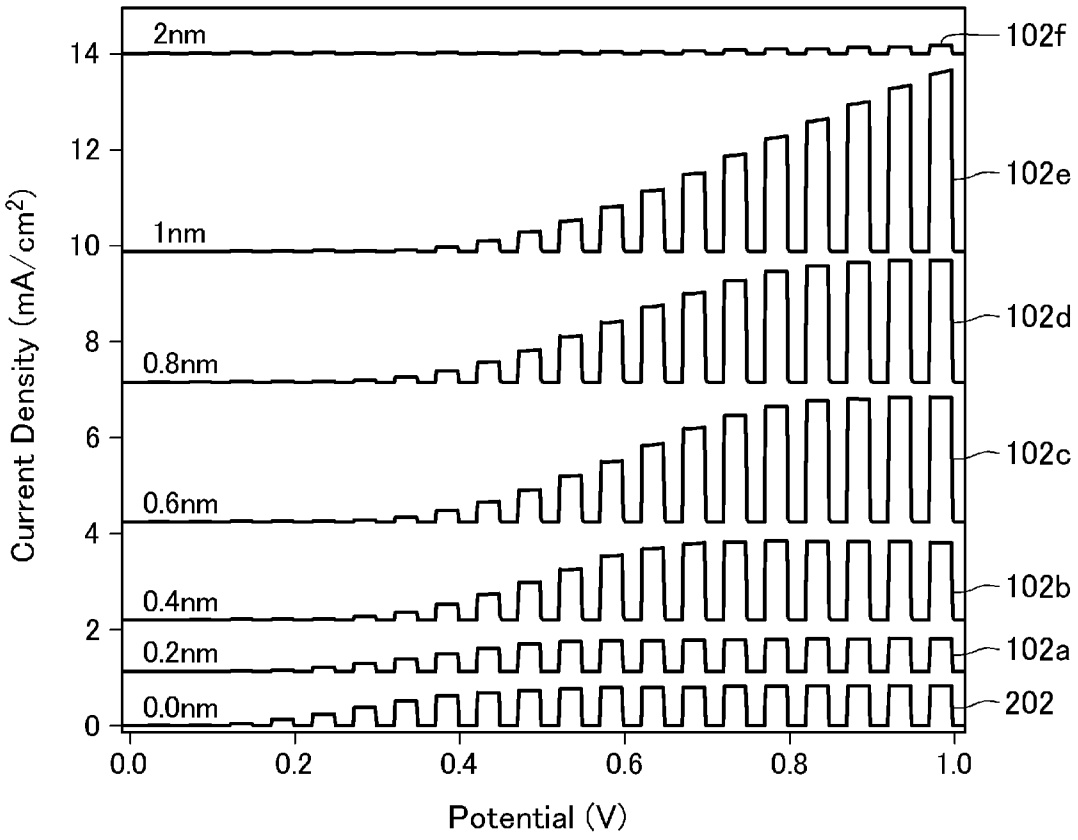
[図8A]



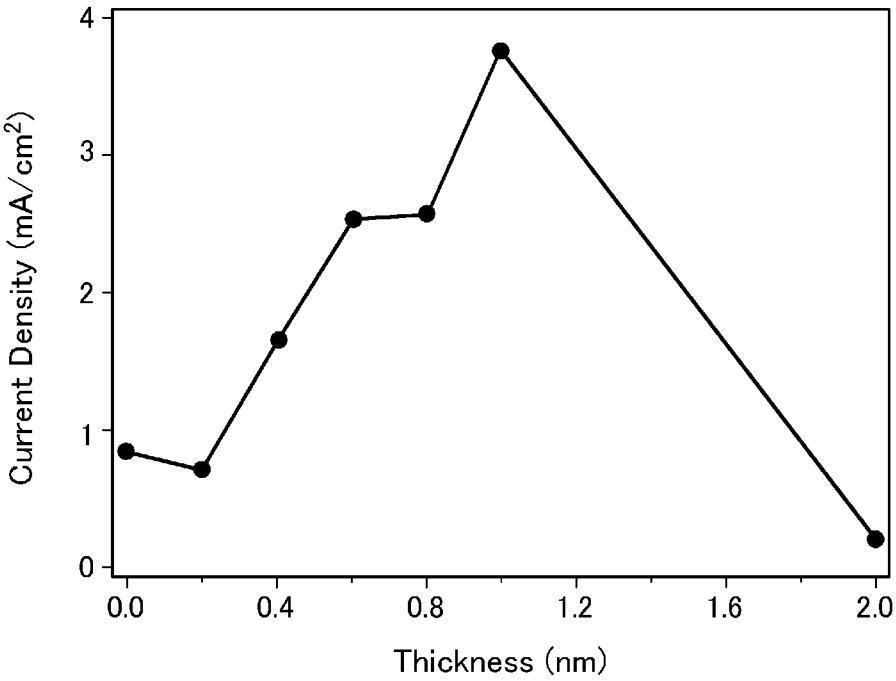
[図8B]



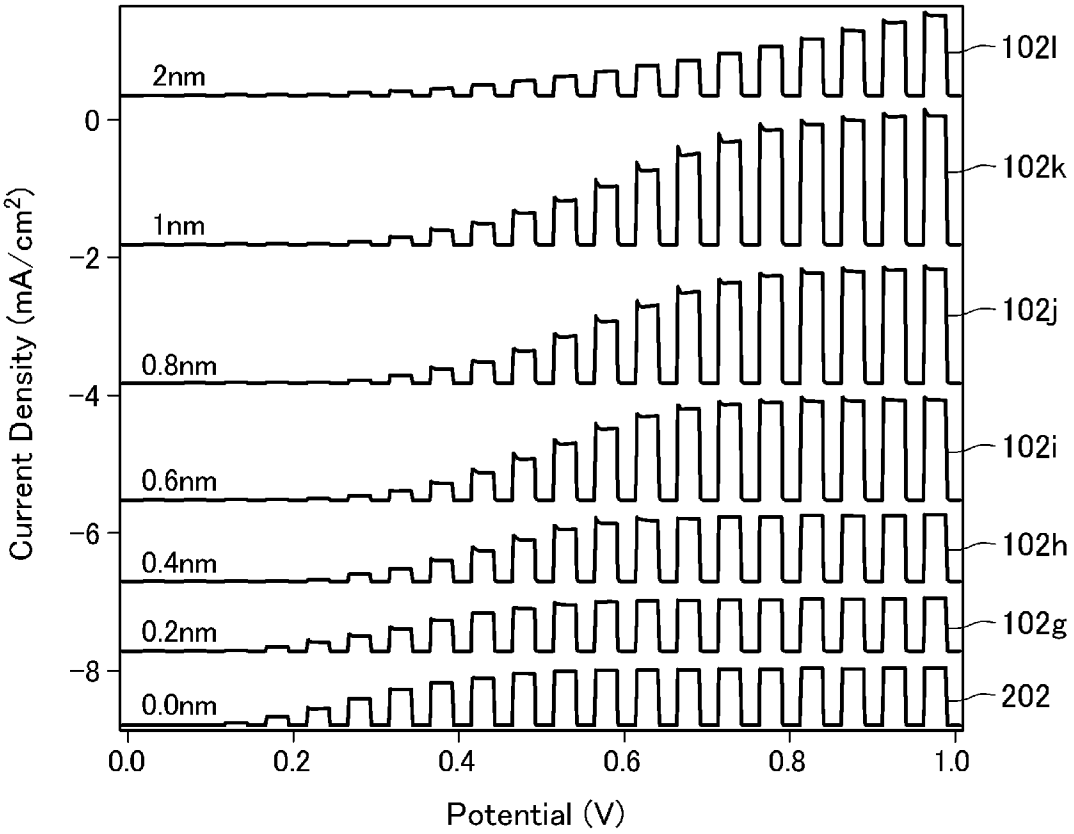
[図9A]


2nm
1nm
0.8nm
0.6nm
0.4nm
0.2nm
0.0nm
102f
102e
102d
102c
102b
102a
202
Current Density (mA/cm2)
Potential (V)
0
2
4
6
8
10
12
14
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

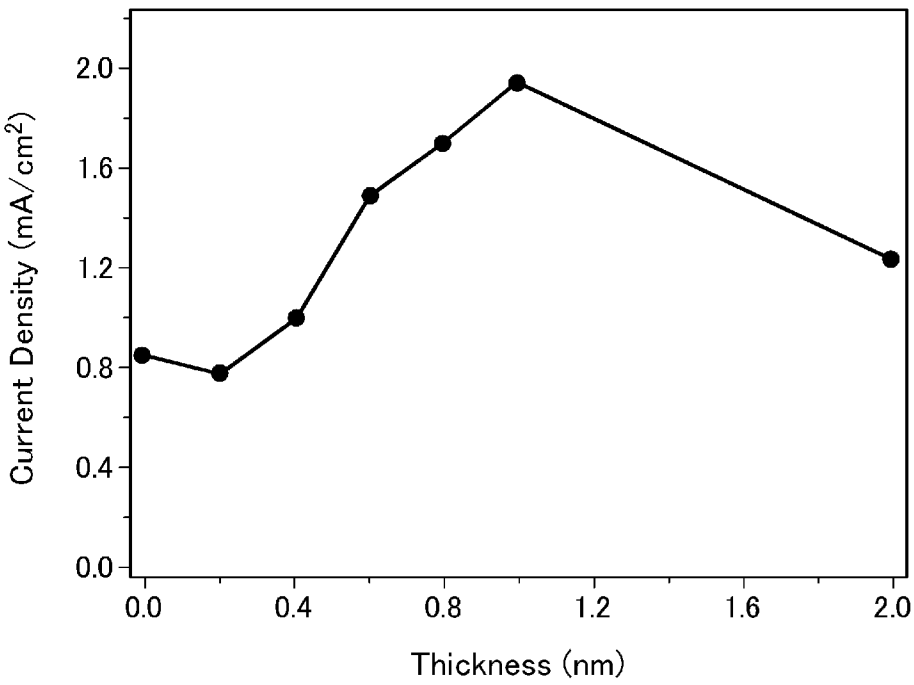
[図9B]


Current Density (mA/cm2)
Thickness (nm)
0
1
2
3
4
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0

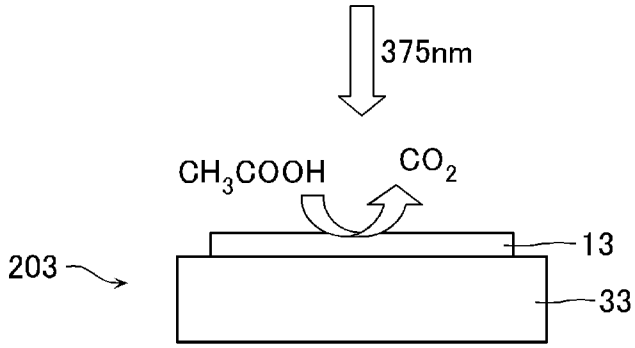
[図10A]


2nm
1nm
0.8nm
0.6nm
0.4nm
0.2nm
0.0nm
102l
102k
102j
102i
102h
102g
202
Current Density (mA/cm2)
Potential (V)
0
−2
−4
−6
−8
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

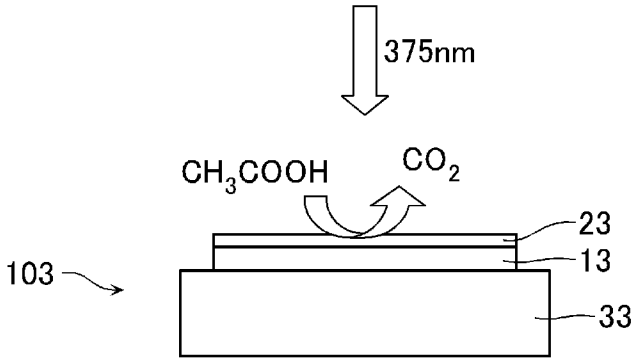
[図10B]


Current Density (mA/cm2)
Thickness (nm)
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0

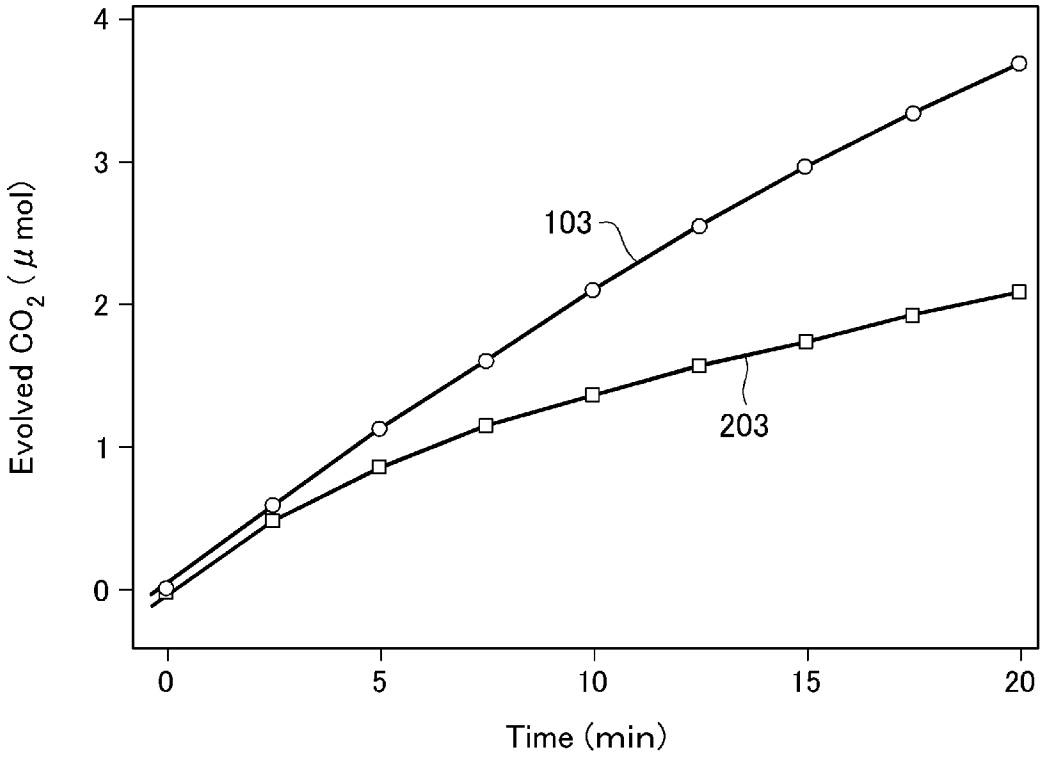
[図11A]



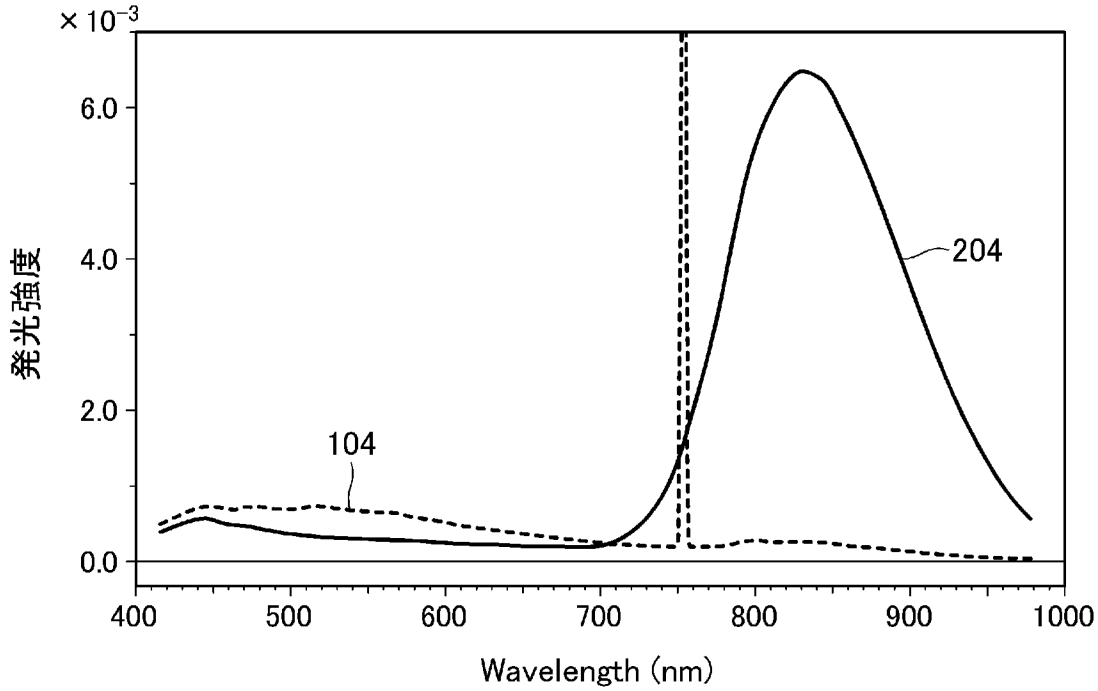
[図11B]



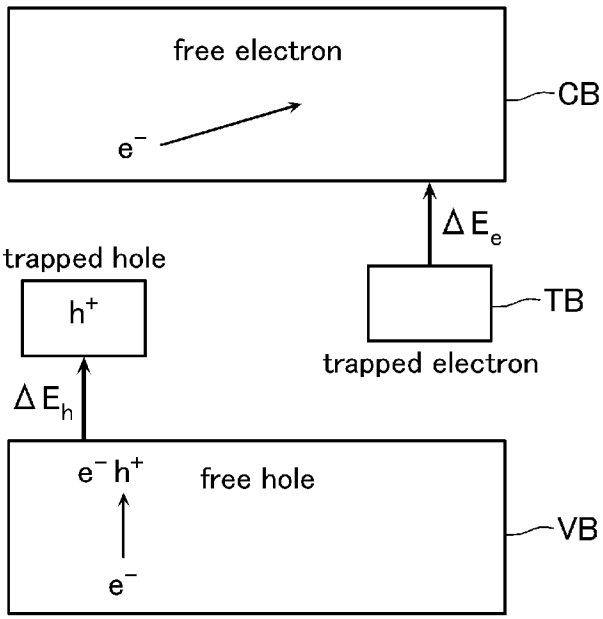
[図12]



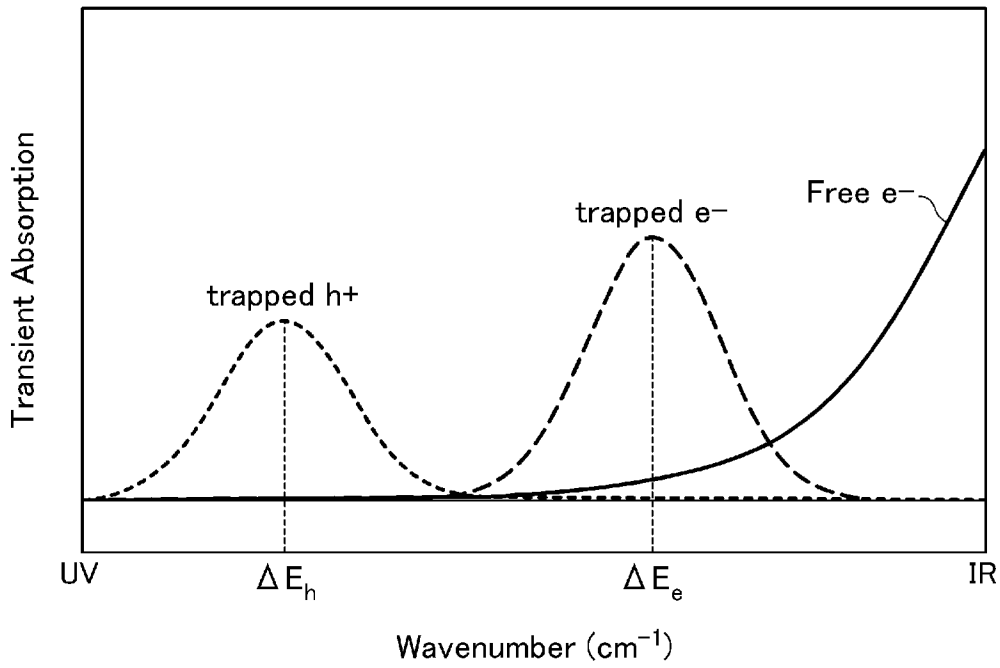
[図13]


× 10⁻³
6.0
4.0
2.0
0.0
発光強度
104
204
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength (nm)

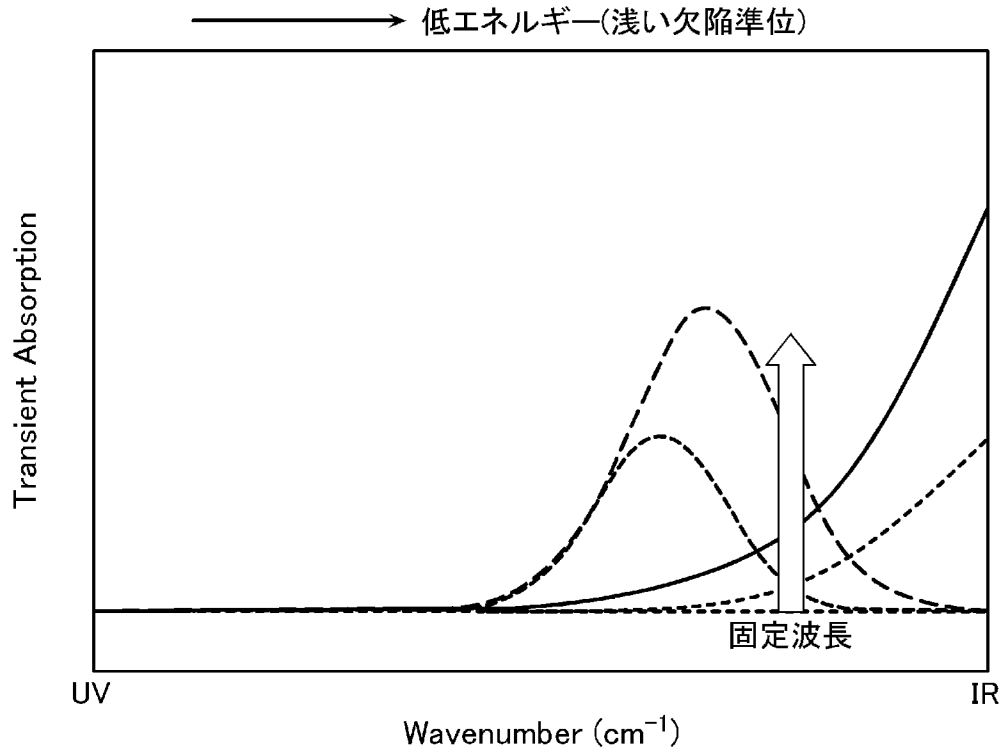
[図14]


free electron
e⁻
CB
ΔEe
trapped hole
h⁺
TB
trapped electron
ΔEh
e⁻ h⁺
free hole
VB
e⁻

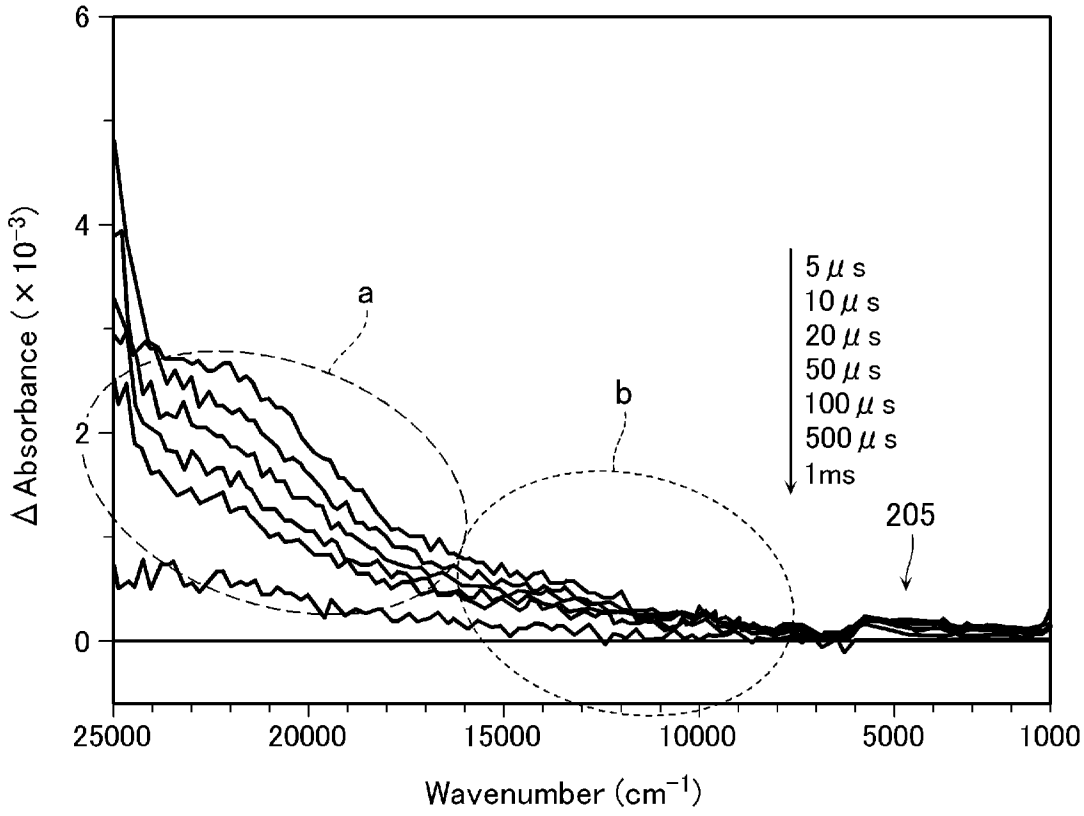
[図15]


Transient Absorption
trapped h+
trapped e−
Free e−
UV
ΔE_h
ΔE_e
IR
Wavenumber (cm^−1)

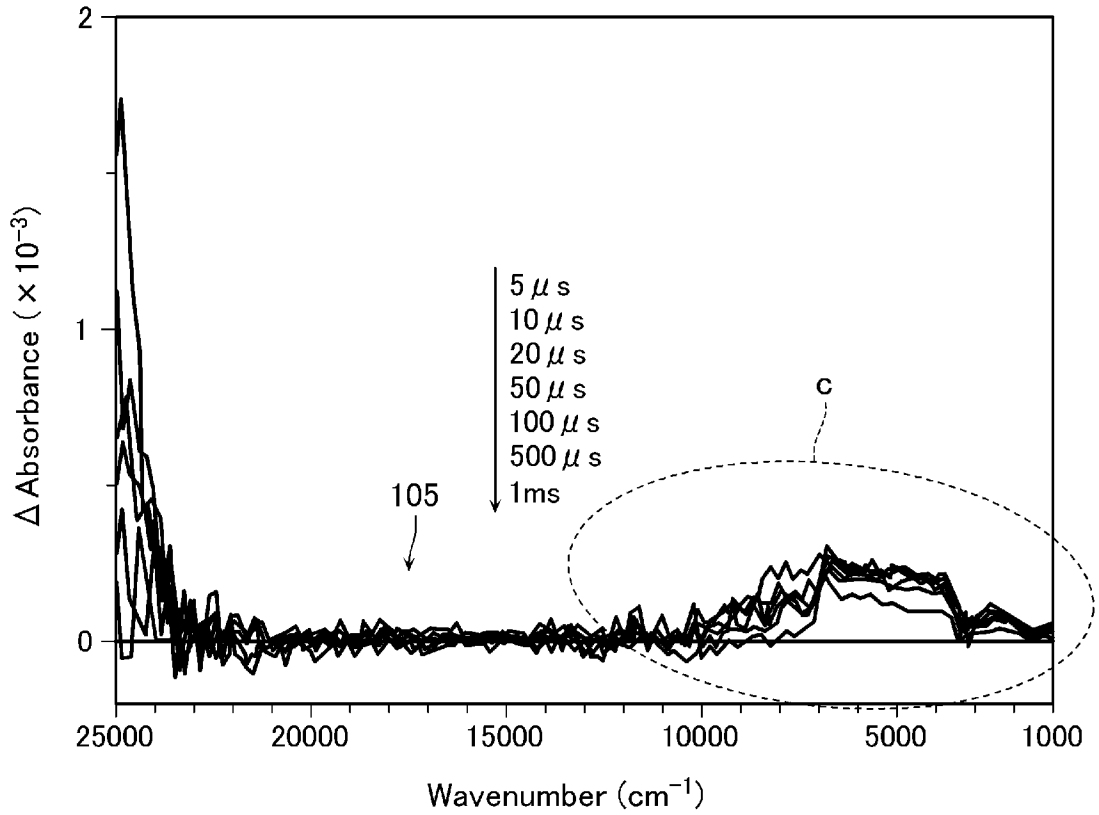
[図16]


低エネルギー(浅い欠陥準位)
Transient Absorption
固定波長
UV
IR
Wavenumber (cm^−1)

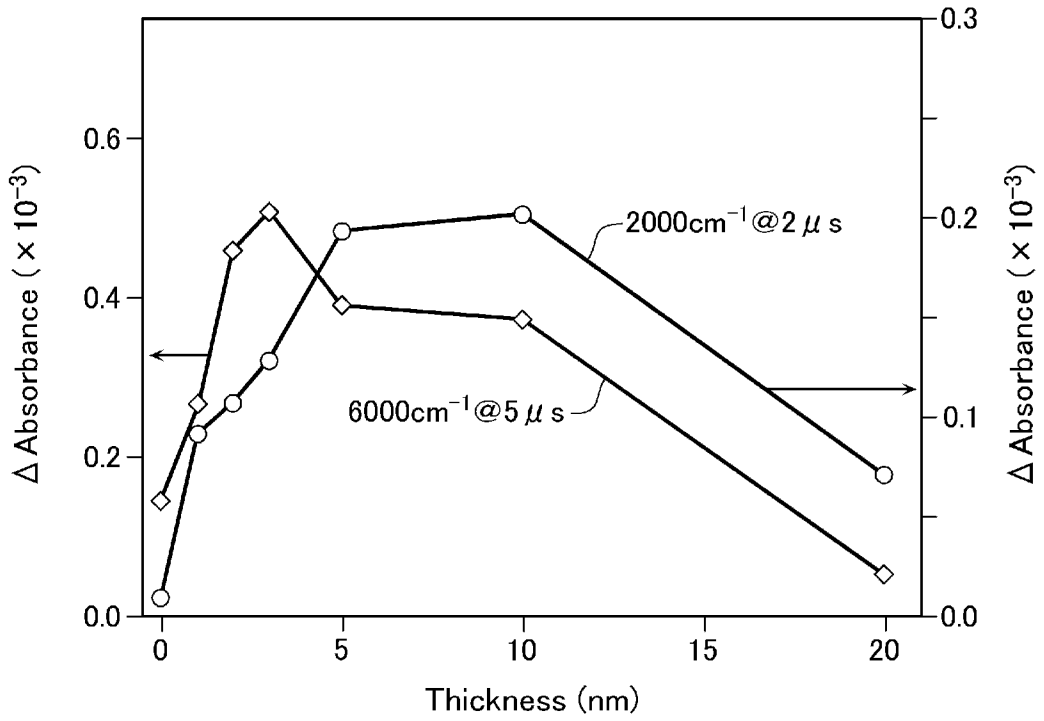
[図17]


6
4
2
0
Δ Absorbance (× 10⁻³)
a
b
5 μ s
10 μ s
20 μ s
50 μ s
100 μ s
500 μ s
1ms
205
25000
20000
15000
10000
5000
1000
Wavenumber (cm⁻¹)

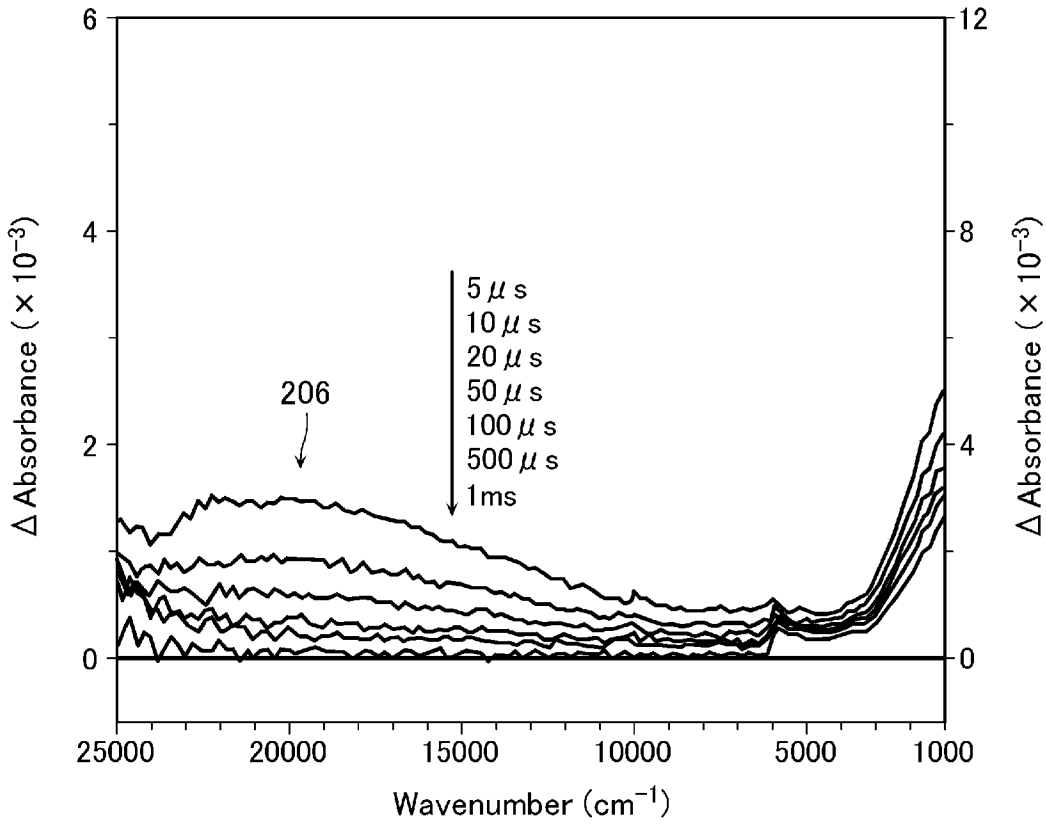
[図18]


2
1
0
Δ Absorbance (× 10⁻³)
5 μ s
10 μ s
20 μ s
50 μ s
100 μ s
500 μ s
1ms
c
105
25000
20000
15000
10000
5000
1000
Wavenumber (cm⁻¹)

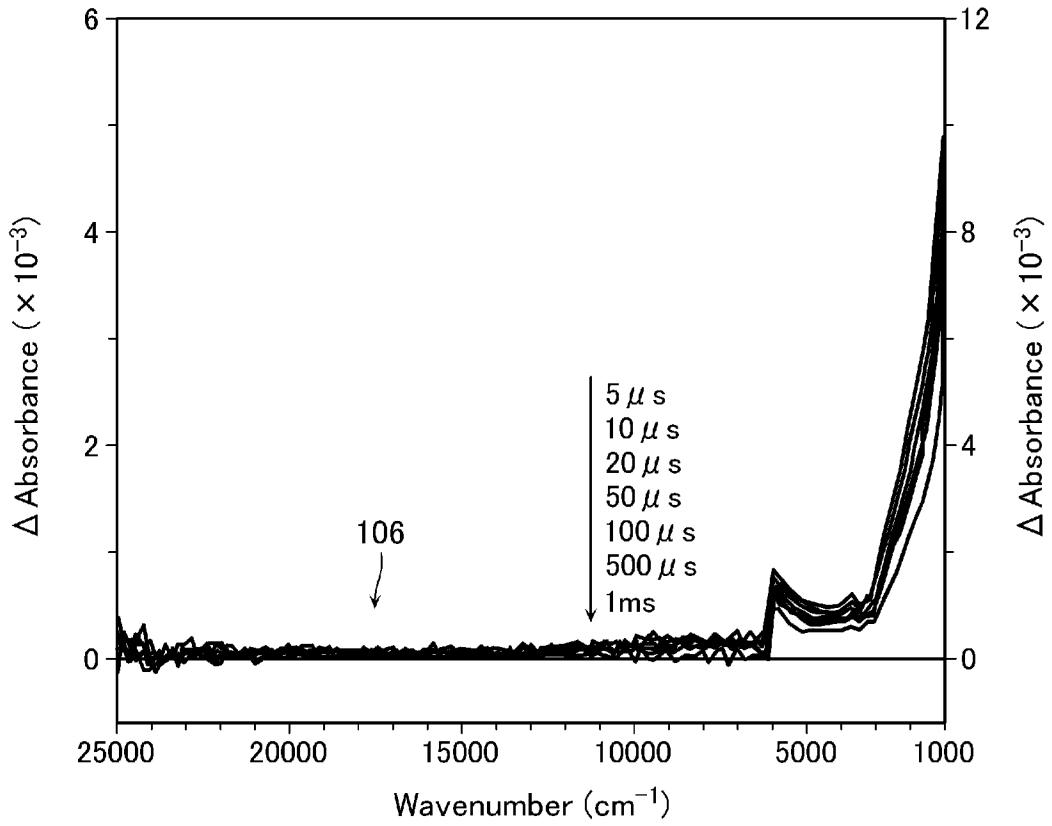
[図19]


0.3
0.6
0.2
0.4
0.1
0.0
0.0
0
5
10
15
20
Thickness (nm)
Δ Absorbance (× 10⁻³)
Δ Absorbance (× 10⁻³)
2000cm⁻¹@2 μ s
6000cm⁻¹@5 μ s

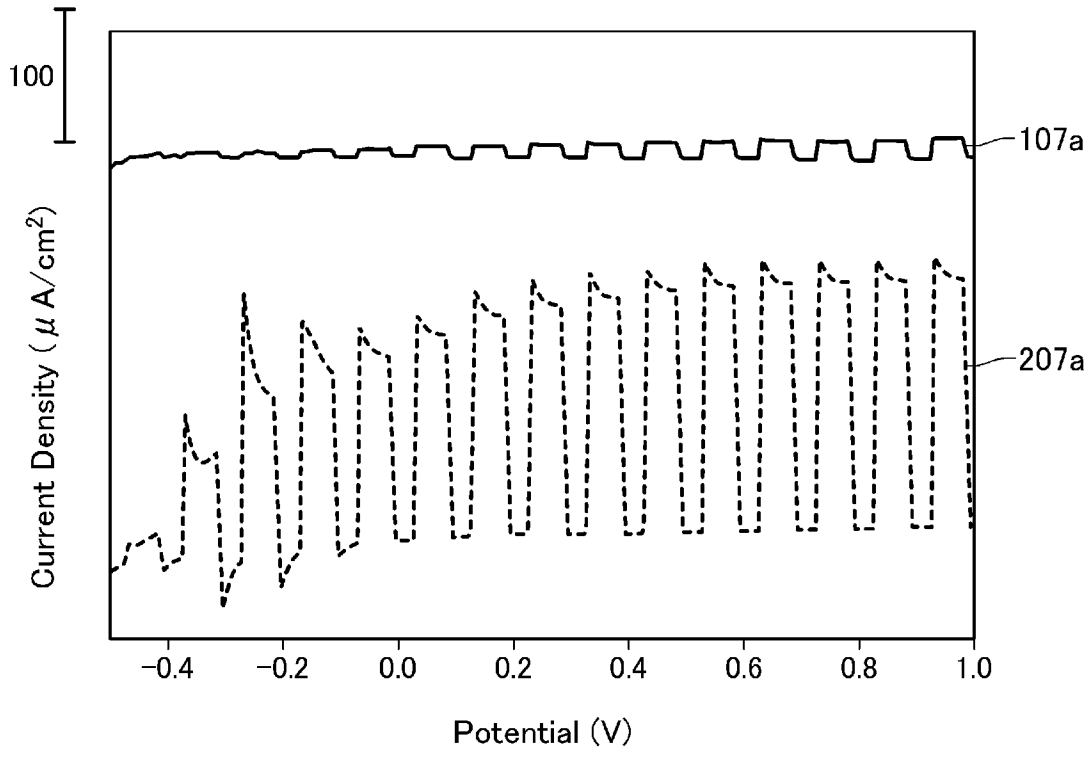
[図20]


6
12
4
8
2
4
0
0
25000
20000
15000
10000
5000
1000
Wavenumber (cm⁻¹)
Δ Absorbance (× 10⁻³)
Δ Absorbance (× 10⁻³)
206
5 μ s
10 μ s
20 μ s
50 μ s
100 μ s
500 μ s
1ms

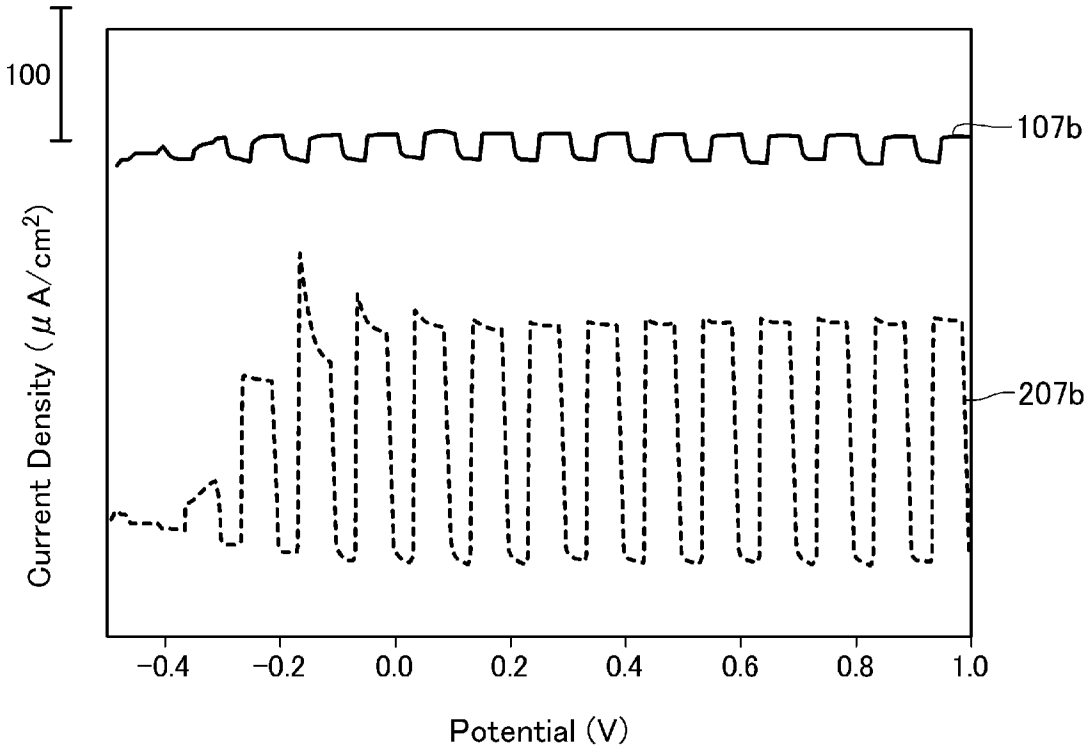
[図21]


6
4
2
0
12
8
4
0
Δ Absorbance (×10^{-3})
Δ Absorbance (×10^{-3})
5 μs
10 μs
20 μs
50 μs
100 μs
500 μs
1ms
106
25000
20000
15000
10000
5000
1000
Wavenumber (cm^{-1})

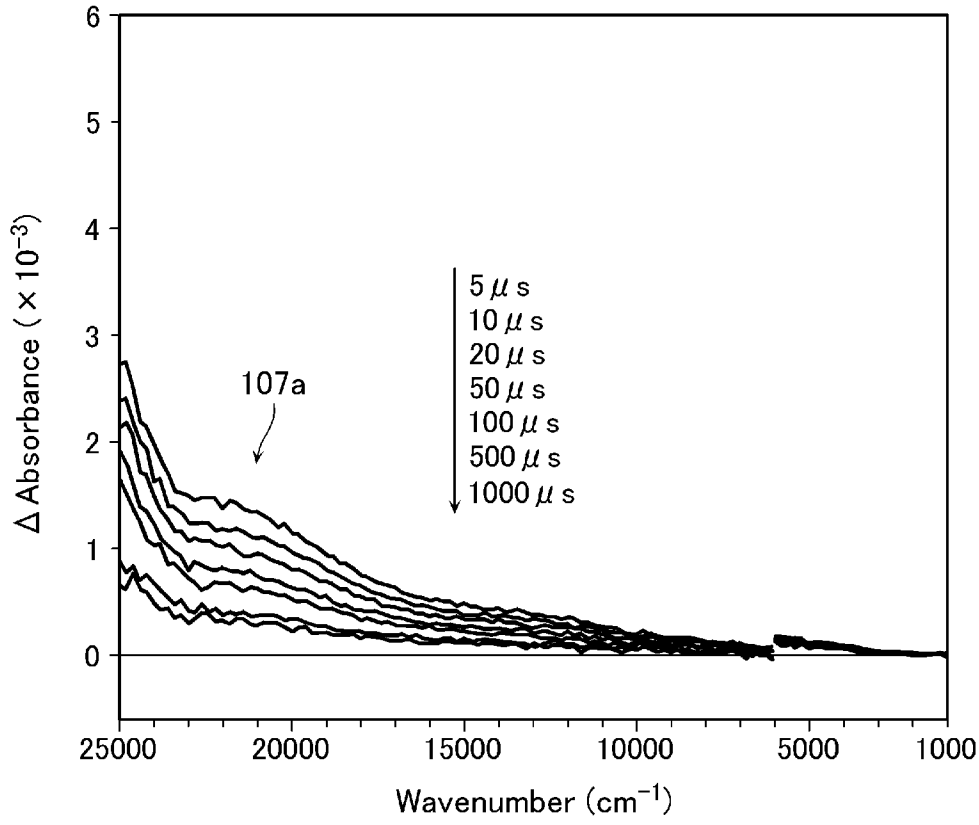
[図22]


100
107a
207a
Current Density (μA/cm^2)
−0.4
−0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V)

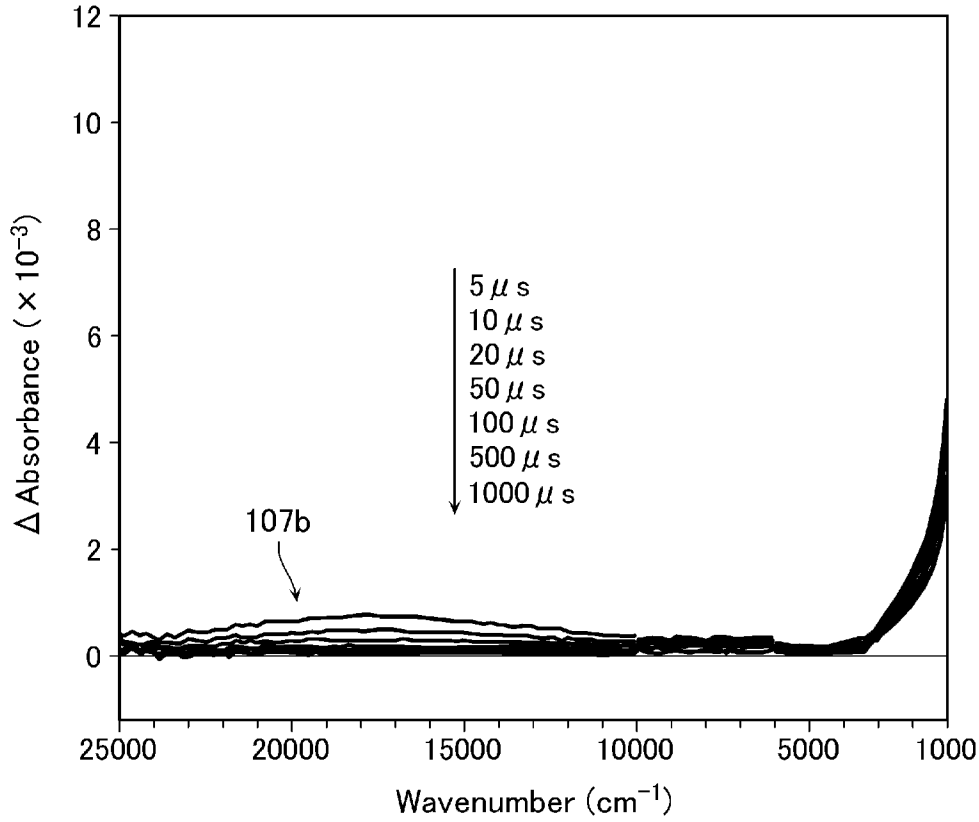
[図23]


100
107b
207b
Current Density (μA/cm²)
−0.4
−0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Potential (V)

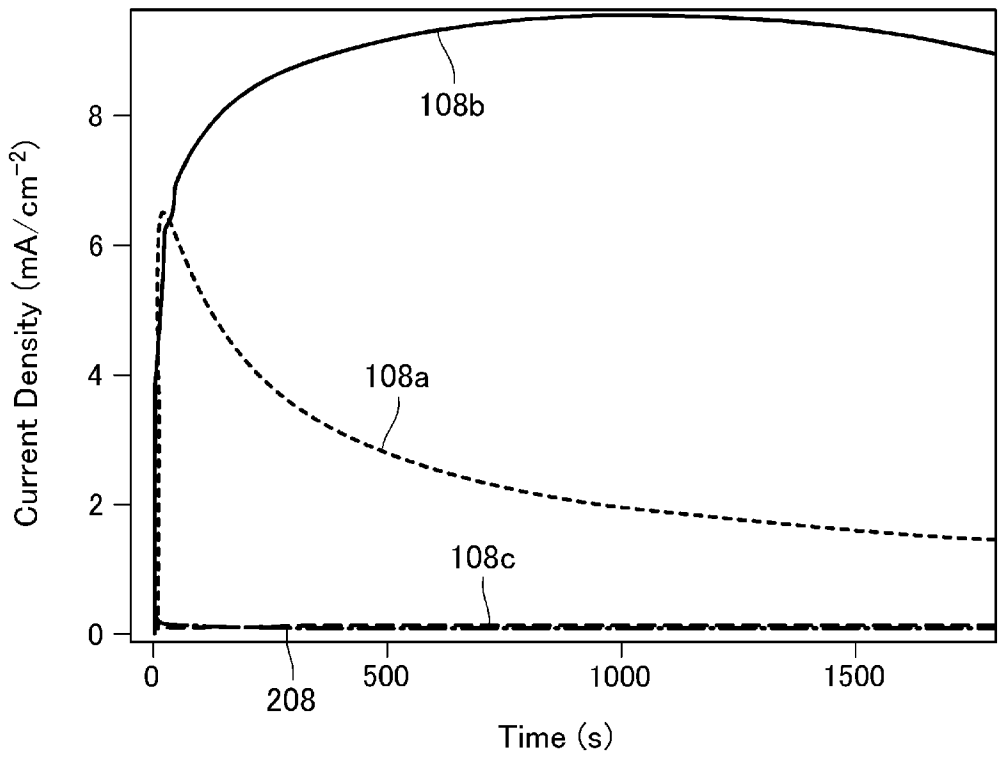
[図24]


6
5
4
3
2
1
0
ΔAbsorbance (×10⁻³)
107a
5μs
10μs
20μs
50μs
100μs
500μs
1000μs
25000
20000
15000
10000
5000
1000
Wavenumber (cm⁻¹)

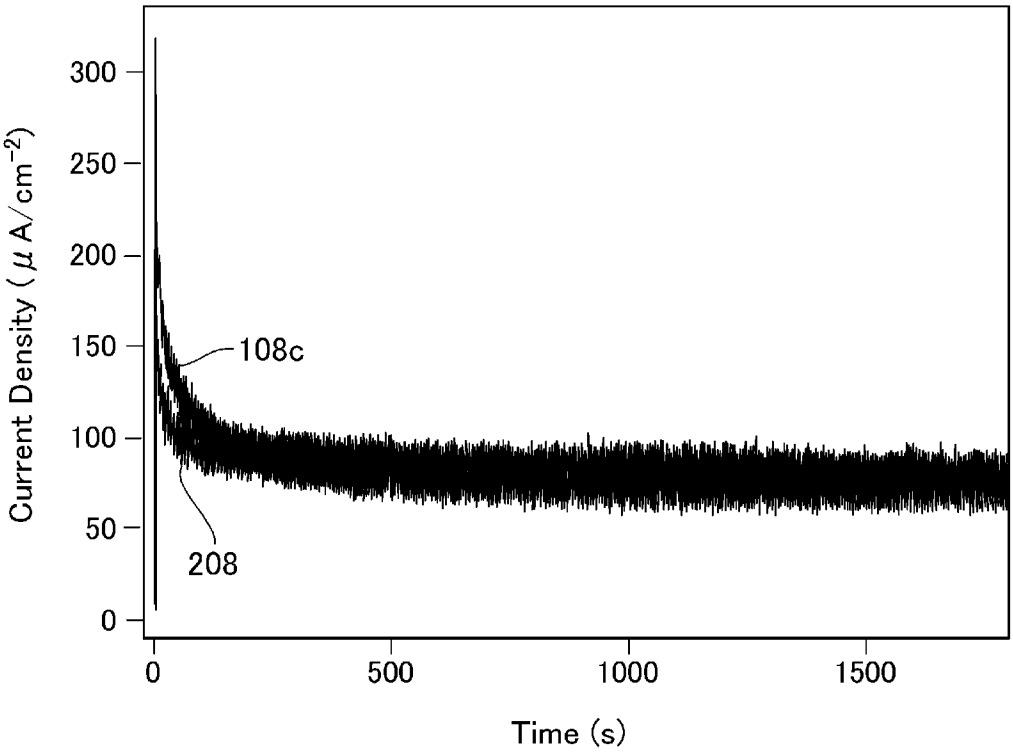
[図25]


12
10
8
6
4
2
0
Δ Absorbance (×10^{-3})
5 μ s
10 μ s
20 μ s
50 μ s
100 μ s
500 μ s
1000 μ s
107b
25000
20000
15000
10000
5000
1000
Wavenumber (cm^{-1})

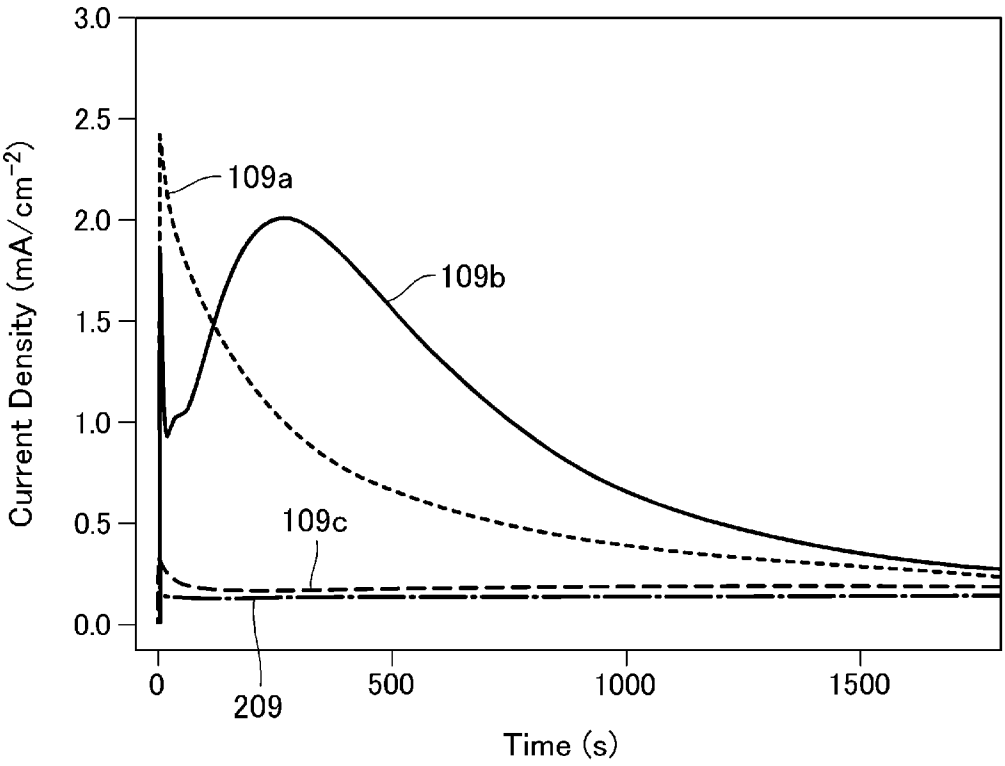
[図26]


8
6
4
2
0
Current Density (mA/cm^{-2})
108b
108a
108c
0
208
500
1000
1500
Time (s)

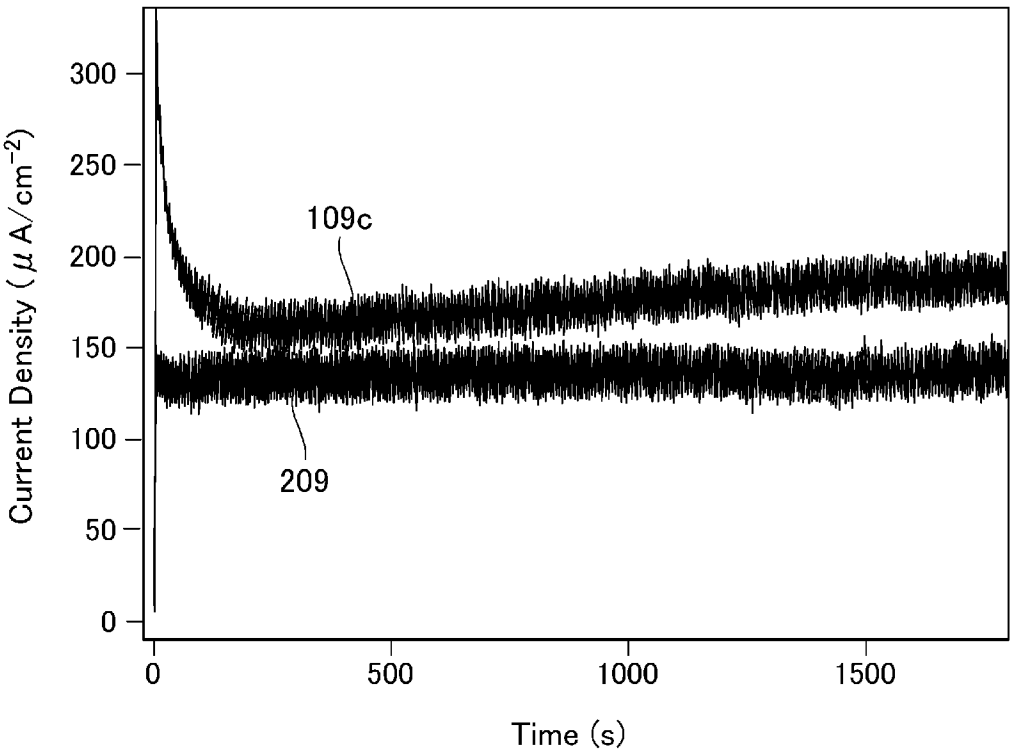
[図27]


Current Density (μ A/cm^{-2})
300
250
200
150
100
50
0
108c
208
0
500
1000
1500
Time (s)

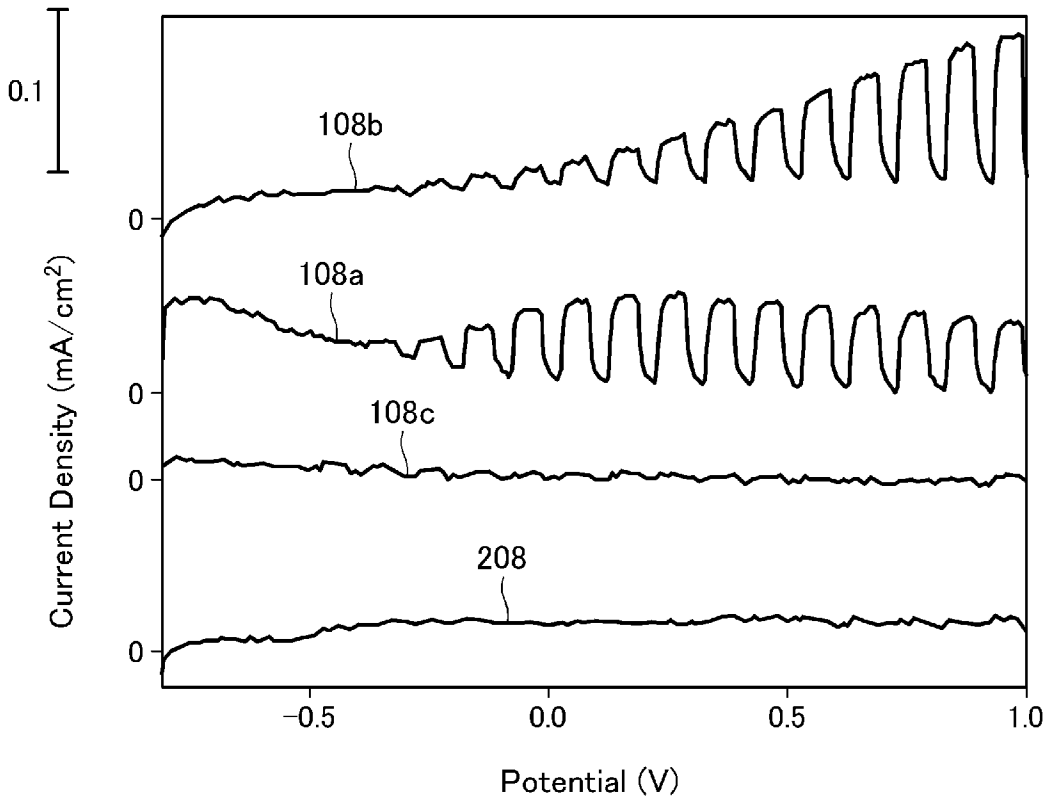
[図28]


Current Density (mA/cm^{-2})
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
109a
109b
109c
209
0
500
1000
1500
Time (s)

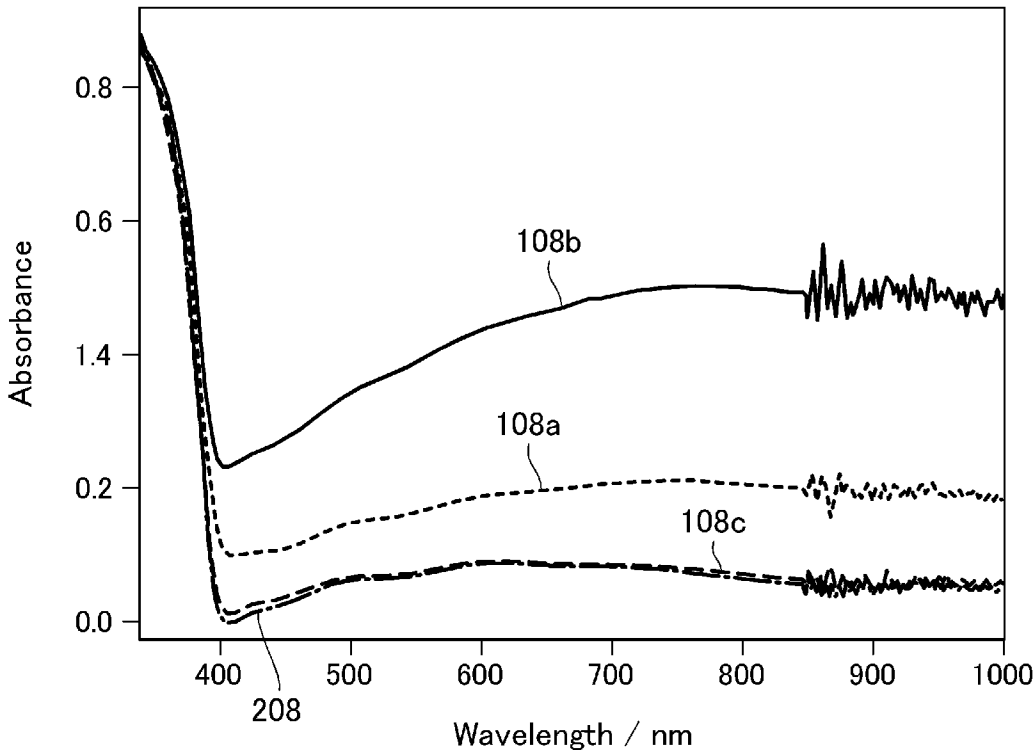
[図29]


300
250
200
150
100
50
0
Current Density (μ A/cm^{-2})
109c
209
0
500
1000
1500
Time (s)

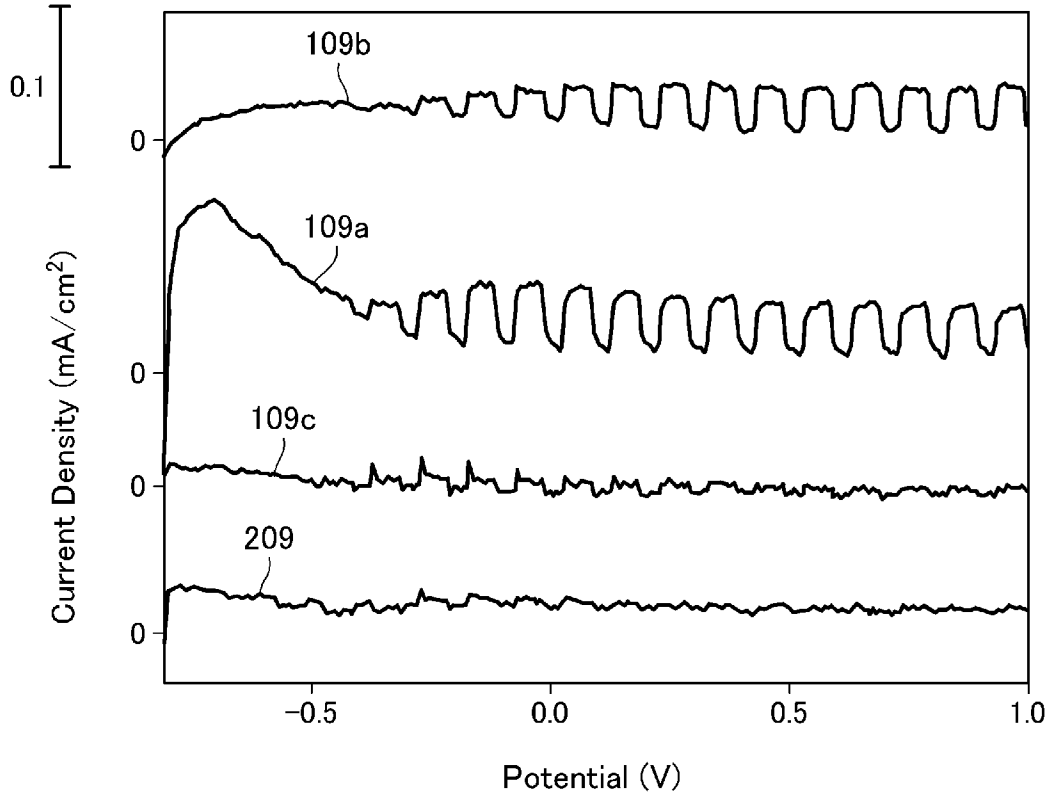
[図30]


0.1
108b
0
108a
0
108c
0
208
0
Current Density (mA/cm^2)
−0.5
0.0
0.5
1.0
Potential (V)

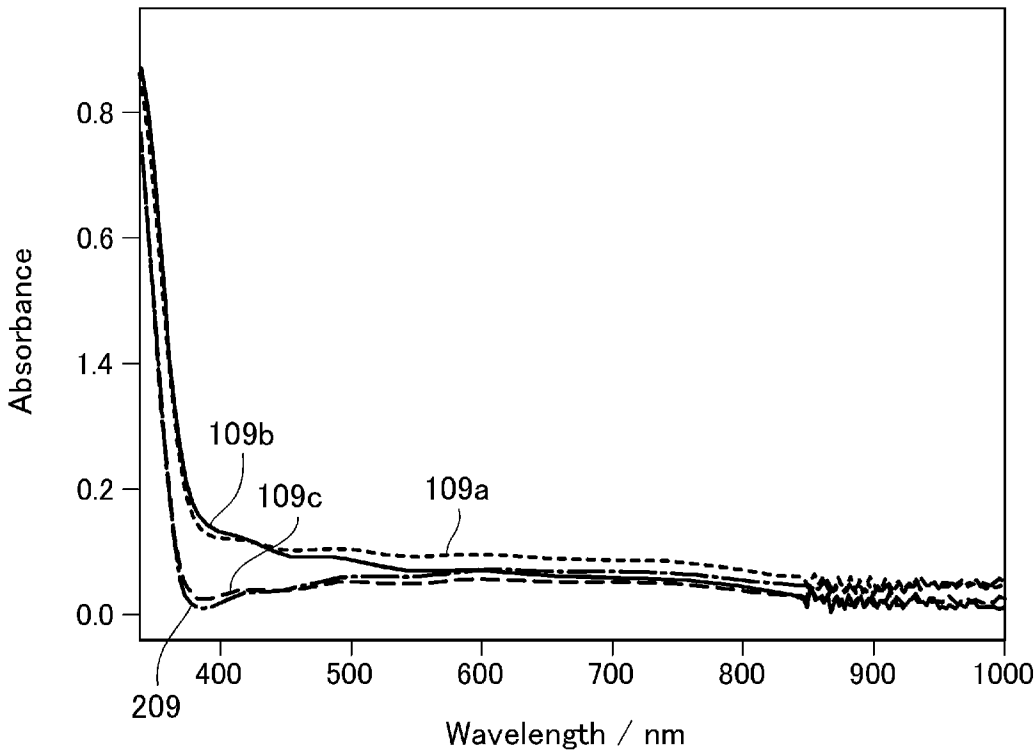
[図31]


Absorbance
0.8
0.6
1.4
0.2
0.0
108b
108a
108c
208
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength / nm

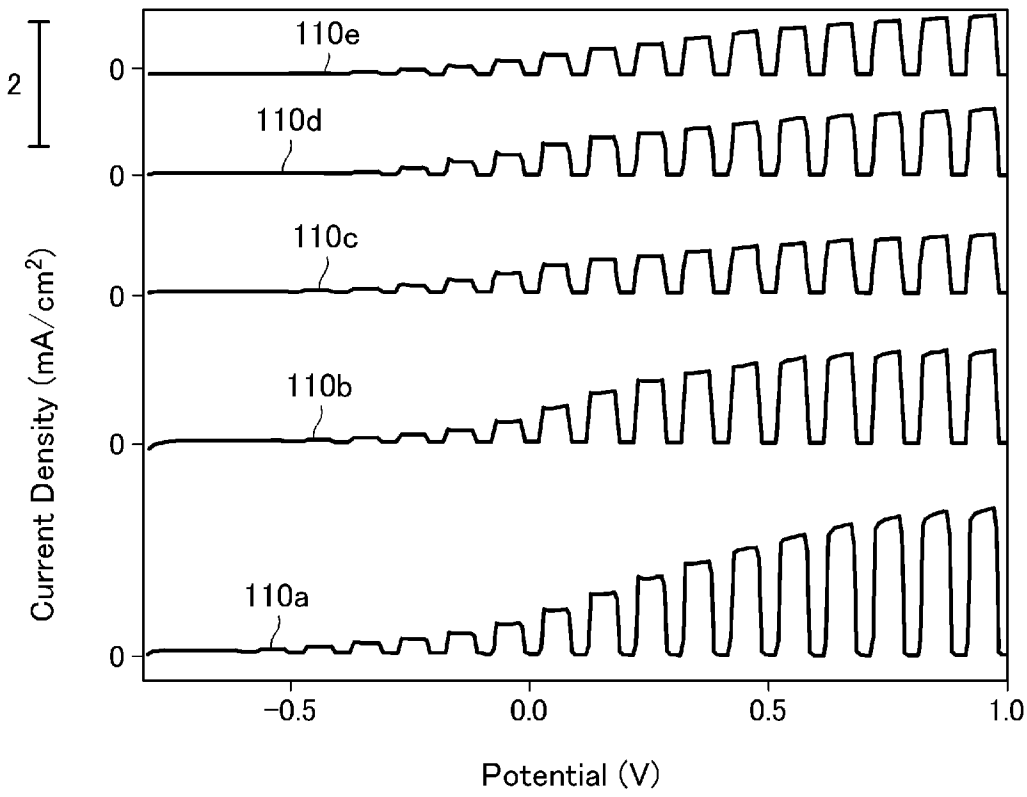
[図32]


0.1
109b
0
109a
0
109c
0
209
0
Current Density (mA/cm2)
-0.5
0.0
0.5
1.0
Potential (V)

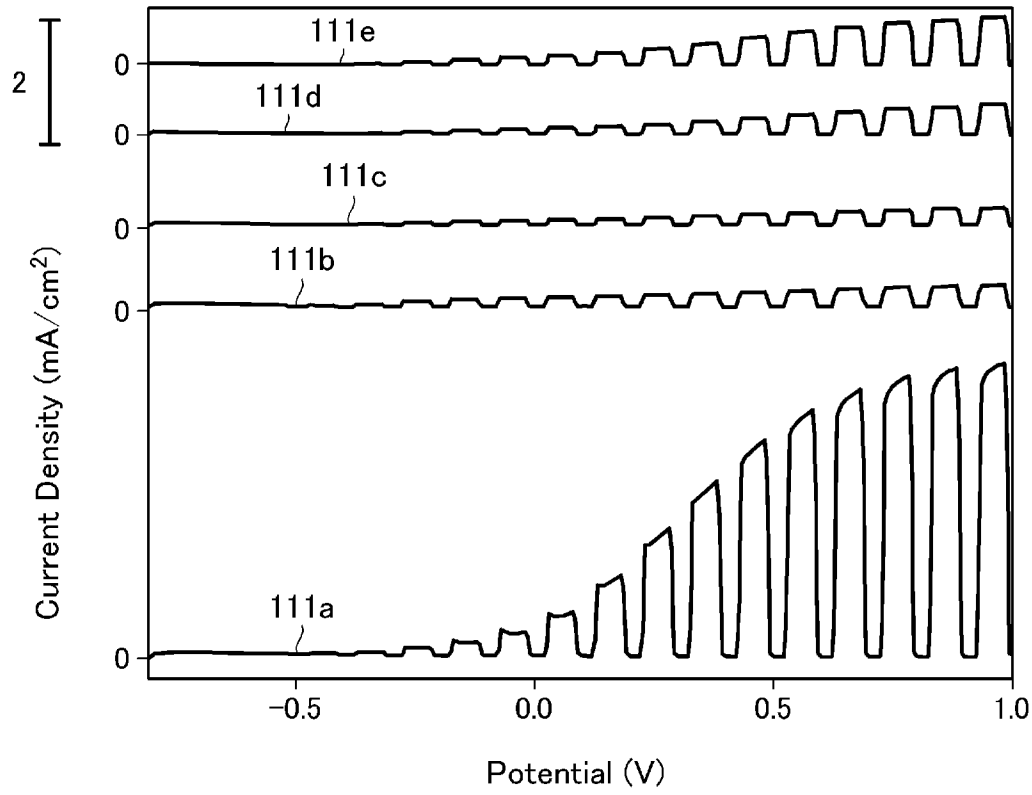
[図33]


Absorbance
0.8
0.6
1.4
0.2
0.0
109b
109c
109a
209
400
500
600
700
800
900
1000
Wavelength / nm

[図34]


2
110e
110d
110c
110b
110a
0
0
0
0
0
Current Density (mA/cm2)
−0.5
0.0
0.5
1.0
Potential (V)

[図35]


2
0
0
0
0
0
111e
111d
111c
111b
111a
Current Density (mA/cm2)
−0.5
0.0
0.5
1.0
Potential (V)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/002459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J21/06(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/34(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)
Int. Cl. B01J35/02, B01J21/06, B01J23/30, B01J37/02, B01J37/34

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103736500 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 23 April 2014, abstract, claims 1, 2, 4, paragraph [0020], embodiments	2-6, 8, 9, 11-16
A	(Family: none)	1, 7, 10
X	CN 104028258 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 10 September 2014, abstract, claim 1, paragraphs [0002], [0006],	2-6, 8, 9, 11-16
A	embodiments (Family: none)	1, 7, 10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02.03.2018	20.03.2018
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/JP2018/002459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-200016 A (FUJIFILM CORP.) 12 November 2015, claims 1, 4, paragraphs [0001], [0013]-[0015], [0022], [0024], [0026], embodiments, table 1, fig. 1 & WO 2015/151775 A1	2-6, 8, 9, 11-16 1, 7, 10
A	RANASINGHE, C.S.K. et al. Transient Absorption Study of Photogenerated Charge Carriers in Electrochemical Systems, 118th Meeting of the Catalysis Society of Japan (118th CATSJ Meeting)	1-16
A	YAMAKATA, A. et al. Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO2 Powders, J. Phys. Chem. C, 08 October 2015, vol. 119, no. 43, pp. 24538-24545, DOI:10.1021/acs.jpcc.5b09236	1-16
A	JP 2014-221438 A (JITSUNO, Takahisa et al.) 27 November 2014, paragraphs [0033]-[0040] (Family: none)	1-16
A	WO 2013/133338 A1 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 12 September 2013, embodiment 9 & US 2014/0374270 A1 & CN 104159669 A	1-16
A	JP 2004-205256 A (KANAGAWA KAGAKU GIJUTSU AKAD) 22 July 2004, entire text (Family: none)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/002459

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:

[see 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/JP2018/002459

[continuation of Box No. III]

CN 103736500 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 23 April 2014, abstract, claims 1, 2, 4, paragraph [0020], embodiments (Family: none)

The claims are identified as the two inventions below.

(Invention 1) Claim 1 and claims 3-9 (the portions citing claim 1), claim 10 and claims 12-16 (the portions citing claim 10)

Claim 1 and claims 3-9 (the portions citing claim 1) and claim 10 and claims 12-16 (the portions citing claim 10) are identified as Invention 1 due to having the following special technical features: "In a time resolution spectrometry measured 5μs after laser pulse irradiation, the first metal compound having the second metal compound layer on the surface has a maximum value, of transient absorption intensity within a wavenumber range of $1000cm^{-1}$ to $20000cm^{-1}$, existing within a wavenumber range of $1000cm^{-1}$ to $8000cm^{-1}$, and the ratio of transient absorption intensity of the maximum value to the transient absorption intensity at a wavenumber of $15000cm^{-1}$ is 10 times or greater."

(Invention 2) Claim 2 and claims 3-6, 8, 9 (the portions citing claim 2), and claim 11 and claims 12-16 (the portions citing claim 11)

Claim 2 and claims 3-6, 8, 9 (the portions citing claim 2) and claim 11 and claims 12-16 (the portions citing claim 11) share the following technical features with claim 1 identified as Invention 1: "A structure, comprising: a first metal compound having a first crystal structure; and a second metal compound layer positioned on a surface of the first metal compound and having a second structure differing from the first crystal structure." However, in consideration of the content disclosed in document 1, the aforementioned technical features do not make a contribution over the prior art, and thus such technical features cannot be said to be special technical features. Furthermore, there are no other identical or corresponding special technical features between these inventions.

Moreover, claim 2 and claims 3-6, 8, 9 (the portions citing claim 2) and claim 11 and claims 12-16 (the portions citing claim 11) are not dependent claims of claim 1.

Additionally, these claims not have substantially the same or a similar relationship to any of the claims identified as Invention 1.

Accordingly, claim 2 and claims 3-6, 8, 9 (the portions citing claim 2) and claim 11 and claims 12-16 (the portions citing claim 11) cannot be identified as Invention 1.

[see extra sheet]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/002459

[continuation of Box No. III]

Claim 2 and claims 3-6, 8, 9 (the portions citing claim 2) and claim 11 and claims 12-16 (the portions citing claim 11) are identified as Invention 2 due to having the following technical features: "The second metal compound layer has a thickness of 10nm or less, and the first metal compound having the second metal compound layer on the surface has an absorption peak in a wavenumber range less than the first wavenumber range in the time resolution spectrometry."

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００２４５９

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, B01J21/06(2006.01)i, B01J23/30(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/34(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, B01J21/06, B01J23/30, B01J37/02, B01J37/34

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　１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１８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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	CN 103736500 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 2014.04.23, 要約,請求項1,2,4,[0020],実施例（ファミリーなし）	2-6,8,9,11-16
A		1,7,10
X	CN 104028258 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 2014.09.10, 要約,請求項1,[0002],[0006],実施例（ファミリーなし）	2-6,8,9,11-16
A		1,7,10

☑　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	国際調査報告の発送日
０２．０３．２０１８	２０．０３．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｇ	４４８８
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	大城　公孝 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
X	JP 2015-200016 A (富士フイルム株式会社) 2015.11.12, 請求項1,4,[0001],[0013]-[0015],[0022],[0024],[0026],実施例,表1,図1	2-6,8,9,11-16
A	& WO 2015/151775 A1	1,7,10
A	RANASINGHE, C. S. K. et al., Transient Absorption Study of Photogenerated Charge Carriers in Electrochemical Systems, 第118回触媒討論会討論会A予稿集 (118th CATSJ Meeting), 2016.09.14, p.78, ISSN:1343-9936	1-16
A	YAMAKATA, A. et al., Distinctive Behavior of Photogenerated Electrons and Holes in Anatase and Rutile TiO_2 Powders, J. Phys. Chem. C, 2015.10.08, Vol.119, No.43, pp.24538-24545, DOI:10.1021/acs.jpcc.5b09236	1-16
A	JP 2014-221438 A (實野孝久,外) 2014.11.27, [0033]-[0040] (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2013/133338 A1 (国立大学法人東京大学) 2013.09.12, 実施例9 & US 2014/0374270 A1 & CN 104159669 A	1-16
A	JP 2004-205256 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2004.07.22, 全文 (ファミリーなし)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００２４５９

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の国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

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ので、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ので、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。

＜第Ⅲ欄の続き＞
文献１：CN 103736500 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 2014.04.23, 要約,請求項1,2,4,[0020], 実施例（ファミリーなし）

請求の範囲は、以下の２つの発明に区分される。

（発明１）請求項１及び請求項３～９(請求項１を引用する部分）、並びに、請求項１０及び請求項１２～１６(請求項１０を引用する部分)
請求項１及び請求項３～９(請求項１を引用する部分）、並びに、請求項１０及び請求項１２～１６(請求項１０を引用する部分)は「表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、レーザーパルス照射の５μｓ後に測定した時間分解分光測定において、１０００ｃｍ$^{-1}$以上２００００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲内における過渡吸収強度の最大値が、１０００ｃｍ$^{-1}$以上８０００ｃｍ$^{-1}$以下の波数範囲に存在し、波数１５０００ｃｍ$^{-1}$における過渡吸収強度に対する前記最大値の過渡吸収強度の比が１０倍以上である」という特別な技術的特徴を有しているので、発明１に区分する。

（発明２）請求項２及び請求項３～６，８，９(請求項２を引用する部分）、並びに、請求項１１及び請求項１２～１６(請求項１１を引用する部分)
請求項２及び請求項３～６，８，９(請求項２を引用する部分）、並びに、請求項１１及び請求項１２～１６(請求項１１を引用する部分)は、発明１に区分された請求項１と、「第１の結晶構造を有する第１の金属化合物と、前記第１の金属化合物の表面に位置し、前記第１の結晶構造と異なる第２の構造を有する第２の金属化合物層とを備える構造物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
さらに、請求項２及び請求項３～６，８，９(請求項２を引用する部分）、並びに、請求項１１及び請求項１２～１６(請求項１１を引用する部分)は、請求項１の従属請求項ではない。また、当該請求項は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
したがって、請求項２及び請求項３～６，８，９(請求項２を引用する部分）、並びに、請求項１１及び請求項１２～１６(請求項１１を引用する部分)は発明１に区分できない。
そして、請求項２及び請求項３～６，８，９(請求項２を引用する部分）、並びに、請求項１１及び請求項１２～１６(請求項１１を引用する部分)は、「前記第２の金属化合物層は、厚さが１０ｎｍ以下であり、表面に前記第２の金属化合物層を有する前記第１の金属化合物は、時間分解分光測定において第１の波数未満の波数範囲に吸収ピークを有する」という技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。