

(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 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/136374 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) C01B 3/04 (2006.01)
B01J 27/199 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052531
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 28 日(28.01.2016)
- (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 2015-037227 2015 年 2 月 26 日(26.02.2015) 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: ピホシュ ユーリ(PIHOSH, Yuriy); 〒1138656 東京都文京区本郷 7-3-1 国立大学法人東京大学 大学院工学系研究科内 Tokyo (JP). 馬渡 和真(MAWATARI, Kazuma); 〒1138656 東京都文京区本郷 7-3-1 国立大学法人東京大学 大学院工学系研究科内 Tokyo (JP). 嘉副

裕(KAZOE, Yutaka); 〒1138656 東京都文京区本郷 7-3-1 国立大学法人東京大学 大学院工学系研究科内 Tokyo (JP). 北森 武彦(KITAMORI, Takehiko); 〒1138656 東京都文京区本郷 7-3-1 国立大学法人東京大学 大学院工学系研究科内 Tokyo (JP). テウレケウイチ イワン(TURKEYVYCH, Ivan); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

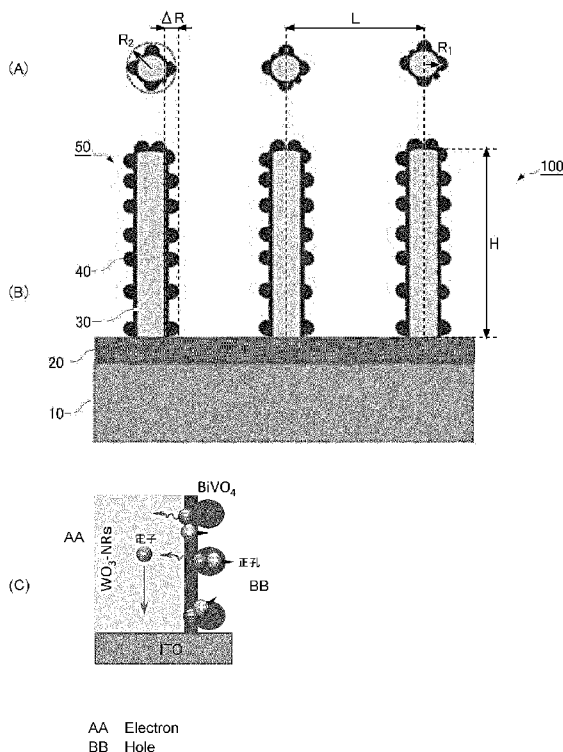
(74) 代理人: 大野 聖二, 外(OHNO, Seiji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 5 号丸の内北口ビル 2 1 階 大野総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYST STRUCTURE AND PHOTOCELL

(54) 発明の名称: 光触媒構造体および光電池



(57) Abstract: In a heterojunction structure (50) employed in the present invention, a photocatalyst such as BiVO_4 serves as a light-absorbing layer (40) and has a relatively small thickness of about several tens of nanometers or less. When a photocatalyst having such a small thickness as mentioned above is used, it becomes possible to collect almost all of electrons generated by the absorption of light with a nanorod (30) having excellent electric conductivity, and therefore the efficiency of collecting photogenerated carriers can be greatly improved. Thus, according to the present invention, it becomes possible to produce an excellent photocell having far superior properties compared with those of conventional photocells which utilize a photocatalyst such as BiVO_4 .

(57) 要約: 本発明で採用するヘテロ接合構造(50)では、 BiVO_4 などの光触媒は光吸収層(40)として作用し、その厚みを数十nm以下といった比較的薄いものとする事ができる。この程度に薄い光触媒であれば、光吸収により発生した電子のほとんどを、電気伝導性に優れたナノロッド(30)で収集可能であるから、光生成キャリアの収集効率は格段に向上する。このように、本発明によれば、 BiVO_4 をはじめとする光触媒を用いた従来の光電池の特性を遥かに凌ぐ優れた光電池を作製することが可能となる。

WO 2016/136374 A1



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：光触媒構造体および光電池

技術分野

[0001] 本発明はナノロッド状の光触媒がアレイ配列された光触媒構造体に関し、より詳細には、水の分解効率に優れる光触媒構造体およびそれをアノードとして備える光電池に関する。

背景技術

[0002] 水素は、化学工業における基幹原料であり、また、クリーンエネルギー源でもある。従来の水素製造技術の殆どは、水蒸気改質（steam reforming）技術（非特許文献1）、石炭ガス化（coal gasification）技術（非特許文献2）、バイオマス熱分解（biomass pyrolysis）技術（非特許文献3）などの従来技術を基礎とするものである。このような技術では、化石燃料が用いられ、水素（ H_2 ）の製造に伴って大量の二酸化炭素（ CO_2 ）が発生することになる。しかし、化石燃料については資源の枯渇という問題があり、 CO_2 排出についても地球温暖化などの環境問題がある。

[0003] これに対し、光触媒作用を利用して太陽光エネルギーを効率的に水分解させることにより水素を得る手法は、クリーンで再生可能な燃料を製造するための最も魅力的な方法のひとつと考えられている。この水素製造技術では、化石燃料を使うことがなく CO_2 排出もないため環境への負荷が少ない。そのため、持続可能でクリーンな、夢の水素製造技術として注目されている。

[0004] このような光触媒作用を利用した水分解システムの最も単純な構成は、光電池と水電解槽の組み合わせである。しかし、光電池と水電解槽の双方のエネルギー損失と設置に要する高いコストが、このようなシステムの実用化の妨げとなっているのが実情である。効率的な水素製造のためのもうひとつの選択として、水素の製造に太陽光エネルギーを直接利用する光電気化学電池（PEC：photoelectrochemical cell）がある。

[0005] 典型的なPEC装置は、光吸収体としての半導体（フォトアノード）とP

tなどの金属から成る対向電極を備え、これらが電解水溶液に浸漬される構成のものである。フォトアノードのバンドギャップよりも高いエネルギーの光子が照射されると、電子-正孔対が生成される。このうち、正孔は、フォトアノードと水の界面で水酸化反応に関与する。一方、電子は、フォトアノードのバックコンタクトから外部回路を通してPt対向電極へと移動する。このようにして、太陽光エネルギーを水分解に利用した水素の製造に寄与することになる。

[0006] 酸化チタン (TiO_2) による水の光触媒分解現象 (非特許文献4) が発見された後、この半導性酸化物は、光触媒作用の技術分野において最も研究対象とされた材料のひとつとなった。しかし、 TiO_2 のバンドギャップは 3.2 eV であり、その光応答は太陽スペクトルの紫外線 (UV) 領域に制限されるため、水分解に利用できる太陽光のエネルギーは僅かに4%程度でしかない。つまり、太陽光エネルギーにより水を分解して水素に変換する効率 (solar-to-hydrogen conversion efficiency) はその広いバンドギャップにより基本的な制限を受けてしまう。このような事情から、太陽スペクトルの可視光領域の利用を可能とする光触媒作用をもつ材料とこれを利用したシステムの開発のために、多くの努力がなされてきた。

[0007] 太陽スペクトルの可視光領域の光を水分解に利用するためには、 $2 \sim 2.4 \text{ eV}$ 程度の相対的にバンドギャップが小さな光触媒材料が求められ、そのような材料としては、 BiVO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TaON などを例示することができる。

[0008] 例えば、ビスマスバナジウム酸塩 (BiVO_4) は、バンドギャップが約 2.4 eV 程度 (単斜晶型の場合) と比較的狭く、光腐食 (photocorrosion) に対する安定性に優れ、しかも安価であるため、光触媒による水素製造のための最も有望視されている物質のひとつである (非特許文献5、6)。 BiVO_4 の理論的なSTH (Solar-to-Hydrogen efficiency)、つまり太陽光エネルギーにより水を分解して水素に変換する効率は、日本付近の緯度の地上における平均的なスペクトルとして用いられるエアマス (AM1.5) の疑

似太陽光照射条件 ($100\text{ mW}/\text{cm}^2$) の下で、概ね $7.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の最大光電流で、略 9.2% にもなる。

[0009] BiVO_4 はこのように光吸収に優れている一方、光吸収により生じた電子と正孔の再結合率が高く、結晶中でのキャリアの拡散長は 70 nm 程度と短くその電気伝導性は低い。そのため、光照射で生じた電子と正孔の再結合による水分解の動力学を妨げるという問題がある。 BiVO_4 に Mo や W をドーピングしてその電気伝導性を高める幾つかの試みもなされたが（非特許文献 7、8）、その結果は何れも十分とは言えず、 BiVO_4 の低い電気伝導性の問題は依然残されたままである。

[0010] $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も有望な材料であり、バンドギャップが 2 eV 程度と小さく、太陽光スペクトルの約 40% の範囲の光を吸収でき、理論的なエネルギー効率は 15% 程度と高い。しかし、結晶中での電子伝導度が低いことや電子と正孔の再結合率が高いなどの理由から、可視光領域の光の水分解への利用効率は大きく制限されてしまうという問題がある。

先行技術文献

非特許文献

[0011] 非特許文献1: Rostrup-Nielsen, J.R.; Sehested, J.; Norskov, J.K.; Hydrogen and Syngas by Steam Reforming, Academic Press, 2002

非特許文献2: David, A., Bell.; Brian, F., Towler.; Maohong Fan.; Coal Gasification and its Applications, Elsevier, 2010

非特許文献3: Nowotny, J., Sorrell, C., Sheppard, L., Bak, T.; Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. Int. J. Hydrogen Energy 30, 521-544 (2005)

非特許文献4: Anpo, P., Kamat, P., V.; Environmentally Benign Photocatalysts, Nanostructure Science and Technology, Springer Science+Business Media, LLC 2010

非特許文献5: Kudo, A., Ueda, K., Mikami, I.; Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution

, Catalysis Letters 53, 229-230 (1998)

非特許文献6: Kudo, A., Omori, K. & Kato, H. Aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic. J. Am. Chem. Soc. 121, 11459-11467 (1999)

非特許文献7: Pilli, S. K. et al. Cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst modified Mo-doped BiVO₄ photoelectrodes for solar water oxidation. Energy Environ. Sci. 4, 5028-5034 (2011)

非特許文献8: Ye, H., Park, H. & Bard, A. Screening of electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation on W-doped BiVO₄ photocatalysts by scanning electrochemical microscopy. J. Phys. Chem. C 115, 12464-12470

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] このような事情を踏まえ、本発明者らは、水の分解効率を飛躍的に向上させる新規な光触媒構造体についての検討を進めてきた。本発明の目的は、可視光領域でも十分に高い光活性を有する光触媒と電気伝導性に優れる材料との組合せにより、水の分解効率に優れる光触媒構造体およびそれをアノードとして備える光電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するために、本発明に係る光触媒構造体は、表面が導電性を有する基体上に、導電性を有する円柱状のナノロッドであって平均半径が R_1 のナノロッドが単位面積 (μm^2) 当たり N 本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられており、前記ナノロッドの表面は、光触媒作用を有する光吸収体膜により、平均表面被覆率 C で80%以上が被覆されて平均半径が R_2 のヘテロ接合ナノロッドを構成しており、前記ナノロッドのバンドギャップ E_g^A は前記光吸収体のバンドギャップ E_g^B より広く ($E_g^A > E_g^B$)、且つ、前記ナノロッドの価電子バンドのエネルギー E_v^A は前記光吸収体の価電子バ

ンドのエネルギー E_c^B よりも低く ($E_c^A < E_c^B$)、前記ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔を L としたときに前記平均半径 R_2 が $R_2 < L/2$ を満足している。

[0014] 好ましくは、前記光吸収体膜の表面はナノ粒子状の凸部を複数有しており、該複数の凸部が前記ヘテロ接合ナノロッドの平均半径 R_2 を規定する。

[0015] また、好ましくは、前記ナノロッドの表面を被覆する前記光吸収体膜の凸部を除く部分の平均厚みは、該光吸収体中における電子および正孔の拡散長よりも薄い。

[0016] また、好ましくは、前記光吸収体膜は、バンドギャップが 3 eV 以下の直接遷移型の半導体材料である。

[0017] 例えば、前記ナノロッドの主成分は、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO の何れかである。

[0018] また、例えば、前記光吸収体の主成分は、 BiVO_4 、 BiFeO_3 、 BiNbO_4 、 BiTaO_4 、 SbVO_4 、 SbNbO_4 、 SbTaO_4 、 CrVO_4 、 CrNbO_4 、 CrTaO_4 、 FeVO_4 、 FeNbO_4 、 FeTaO_4 、 InVO_4 、 InNbO_4 、 InTaO_4 、 LaVO_4 、 LaNbO_4 、 LaTaO_4 、 CeVO_4 、 CeNbO_4 、 CeTaO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TaON の何れかである。

[0019] 好ましくは、前記ナノロッドの主成分は酸化タングステン (WO_3) であり、前記光吸収体の主成分は酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) である。

[0020] また、好ましくは、前記光吸収体はリン酸コバルトを含む。

[0021] 好ましい態様では、前記ヘテロ接合ナノロッドの平均半径 R_2 と前記ナノロッドの平均半径 R_1 の差 ΔR が $25\text{ nm} < \Delta R < 40\text{ nm}$ の範囲にある。

[0022] 好ましくは、前記ナノロッドの平均半径 R_1 は $40\text{ nm} < R_1 < 100\text{ nm}$ の範囲にある。

[0023] また、好ましくは、前記ナノロッドの高さ H は $500\text{ nm} < H < 2500\text{ nm}$ の範囲にある。

[0024] さらに、好ましくは、前記ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔 L は 1

$90\text{ nm} < L < 320\text{ nm}$ の範囲にある。

[0025] また、好ましくは、前記ナノロッドの単位面積 (μm^2) 当たりの本数 N は $10 < N < 30$ の範囲にある。

[0026] 例えば、前記基体の表面は酸化インジウムスズ (ITO) であり、また、前記光吸収体膜は電着膜である。

[0027] 本発明に係る光電池には、上述の光触媒構造体のアノードとして用いられている。

発明の効果

[0028] 本発明で採用するヘテロ接合構造では、光触媒作用を有する BiVO_4 などの光吸収体の膜は光吸収層として作用し、その厚みを数十 nm 以下といった比較的薄いものとすることができる。この程度に薄い光吸収体であれば、光吸収により発生した電子のほとんどを、電気伝導性に優れた WO_3 などの材料から成るナノロッドで収集可能であるから、光生成キャリアの収集効率は格段に向上する。

[0029] また、光吸収体膜の表面にナノ粒子状の凸部を複数設けることとすると、該複数の凸部の存在により光吸収体の表面積が増大するため、光吸収により発生するキャリアの数も増加する。

[0030] このように、本発明によれば、 BiVO_4 をはじめとする光触媒を用いた従来の光電池の特性を遥かに凌ぐ優れた光電池を作製することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明に係る光触媒構造体の構成例を概念的に説明するための図で、図1 (A) は上面図、図1 (B) は断面図、図1 (C) は光吸収により発生した電子がナノロッドにより収集される様子を説明するための概念図である。

[図2]本発明に係る光触媒構造体のエネルギーバンド図の一例である。

[図3]本発明に係る光触媒構造体において、構造パラメータと光電変換効率 (IPCE) との関係を概念的に示す図で、図3 (A) はナノロッドの高さ H 、図3 (B) は第2の材料 (光吸収体) の平均の厚み ΔR 、図3 (C) はヘテロ接合ナノロッドの平均半径 R_2 をパラメータとした図である。

[図4]ナノロッドを酸化タングステン (WO_3) とし第2の材料 (光吸収体) を酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) としてヘテロ接合ナノロッドを形成した光触媒構造体を、種々の高さ H で形成してその光電流値を実測した例を示す図である。

[図5]ナノロッドを酸化タングステン (WO_3) とし第2の材料 (光吸収体) を酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) としてヘテロ接合ナノロッドを形成した光触媒構造体において、種々の第2の材料 (光吸収体) の平均の厚み ΔR で形成してその光電流値を実測した例を示す図である。

[図6]ナノロッドを酸化タングステン (WO_3) とし第2の材料 (光吸収体) を酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) としてヘテロ接合ナノロッドを形成した光触媒構造体において、ヘテロ接合ナノロッドの半径 R_2 を種々の値で形成してその光電流値を実測した例を示す図である。

[図7]本発明に係る光触媒構造体を用いて水分解を行う際の原理を概念的に説明するための図である。

[図8]酸化タングステン (WO_3) からなるナノロッドを基板上にアレイ状に形成するための一手法を説明するための図である。

[図9] WO_3 のナノロッドの表面に第2の材料 (光吸収体) を被覆するための一手法を説明するための図である。

[図10]図5に、 $\Delta R = 30 \text{ nm}$ の条件において、第2の材料 (光吸収体) を BiVO_4 とリン酸コバルトの共光触媒とした場合の光電流および IPCE のデータを付加した図である。

[図11] WO_3 のナノロッドの表面に、光触媒としての第2の材料 (光吸収体) である BiVO_4 と CoPi を被覆させたヘテロ接合ナノロッドを備える光触媒構造体を作製し、その特性を 1 V のバイアス下で評価した結果を説明するための図である。

[図12]本発明に係る光触媒構造体をアノードとして試作したタンデム型の光電池 (PV セル) の特性を評価した結果を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0032] 以下に、図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

[0033] なお、以降では、導電性を有する円柱状のナノロッドが WO_3 からなり、その表面を被覆する光触媒作用を有する光吸収体が BiVO_4 であるものとして本発明を説明するが、これらの材料は WO_3 と BiVO_4 に限定されるものではない。また、以降の説明では、主として、光吸収膜を電着法で蒸着する態様を説明するが、その際の蒸着法に特別な制限はない。

[0034] これらの材料の組合せは、ナノロッドの主成分が導電性を有するものであり、光吸収体の主成分が光触媒作用を有するものであって、ナノロッドのバンドギャップ E_g^A は光吸収体のバンドギャップ E_g^B より広く ($E_g^A > E_g^B$)、且つ、ナノロッドの価電子バンドのエネルギー E_c^A は光吸収体の価電子バンドのエネルギー E_c^B よりも低い ($E_c^A < E_c^B$) という条件のもとで、種々のものがあり得る。

[0035] ナノロッドの主成分としては、 WO_3 の他に、 MoO_3 や ZnO を例示することができる。また、光吸収体の主成分としては、 BiVO_4 の他に、 BiFeO_3 、 BiNbO_4 、 BiTaO_4 、 SbVO_4 、 SbNbO_4 、 SbTaO_4 、 CrVO_4 、 CrNbO_4 、 CrTaO_4 、 FeVO_4 、 FeNbO_4 、 FeTaO_4 、 InVO_4 、 InNbO_4 、 InTaO_4 、 LaVO_4 、 LaNbO_4 、 LaTaO_4 、 CeVO_4 、 CeNbO_4 、 CeTaO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TaON などを例示することができる。もちろん、これらの材料は酸化物に限定されるものではなく、 GaN をはじめとする窒化物等であってもよい。

[0036] 本発明では、光触媒による水素製造のために有望視されながらも、その低い電気伝導性のために本来の触媒特性を十分に生かすことが困難であった光触媒作用を有する材料の弱点を補うための新規な構造を提案する。具体的には、光触媒としての材料と導電性に優れた材料とのヘテロ接合構造を備えた光触媒構造体を提案する。

[0037] 図1は、本発明に係る光触媒構造体の構成例を概念的に説明するための図で、図1(A)は上面図、図1(B)は断面図、そして、図1(C)は光吸収により発生した電子がナノロッドにより収集される様子を説明するための

概念図である。

[0038] この光構造体は、導電性に優れた第1の材料を主成分とするナノロッドの表面を、光触媒作用を有する第2の材料が被覆している。第2の材料が光を吸収して発生したキャリア（電子）は、導電性に優れたナノロッドにより効率的に収集されることとなり、導電性が劣るという第2の材料の弱点を補うことができる。なお、この図に示した例では、ナノロッドは導電性に優れた WO_3 からなり、第2の材料は、光触媒作用に優れた酸化物として広く知られている BiVO_4 を主成分とするものである。

[0039] なお、上述のとおり、ナノロッドのバンドギャップ E_g^A は光吸収体のバンドギャップ E_g^B より広く（ $E_g^A > E_g^B$ ）、且つ、ナノロッドの価電子バンドのエネルギー E_v^A は光吸収体の価電子バンドのエネルギー E_v^B よりも低い（ $E_v^A < E_v^B$ ）という条件のもとで、上記第1および第2の材料の選択がなされる。

[0040] このような光構造体で採用されるヘテロ接合構造では、光触媒作用を有する光吸収体の膜（光吸収膜）は、例えば電着法により形成された膜（電着膜）であるため、その厚みを数十nm以下といった比較的薄いものとしつつ、ナノロッドの表面を高い被覆率で被覆することができる。つまり、ナノロッドの表面を被覆する光吸収体の厚みを、該光吸収体中におけるキャリア（電子もしくは正孔）の拡散長よりも薄くすることができる。

[0041] ナノロッドの表面を被覆する光吸収体の厚みが光吸収体中でのキャリアの拡散長よりも厚い場合には、発生したキャリアはナノロッド表面に拡散する途中で再結合により消滅してしまうが、本願発明では、ナノロッドの表面を被覆する光吸収体の厚みを、該光吸収体中におけるキャリア（電子もしくは正孔）の拡散長よりも薄くすることができる。そして、この程度に薄い光吸収体であれば、光吸収により発生したキャリアのほとんどを、導電性に優れたナノロッドで収集可能となり、光生成キャリアの収集効率は格段に向上する。

[0042] しかも、本願発明の光吸収体膜は、例えば電着法により形成された膜であ

るため、ナノロッドの表面を高い被覆率で被覆することができ、その分だけ光吸収量が増え、その結果、光生成キャリア量が顕著に向上する。

[0043] さらに、光吸収体膜を、例えば電着法により形成された膜とすると、当該電着膜の表面にナノ粒子状の凸部を複数形成することができ、このナノ粒子状の凸部の存在により光吸収体の表面積が増大するため、光吸収により発生するキャリアの数も増加する。

[0044] なお、このようなナノ粒子状の凸部を複数形成する場合には、ナノロッドの表面を被覆する光吸収体膜の凸部を除く部分の平均厚みが、該光吸収体中における電子および正孔の拡散長よりも薄くなるように成膜することになる。

[0045] 図1に例示した光触媒構造体100では、基体としてのガラス基板10の表面に、導電性をもたせるための酸化インジウムスズの膜（ITO膜）20が形成されており、このITO膜20の上に、高さ（長さ）がHの、導電性を有する複数の円柱状のナノロッド30が、単位面積（ μm^2 ）当たりN本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられている。この図に示した例では、ナノロッド30を導電性に優れたものとするために、その主成分は、導電性に優れた酸化タングステン（ WO_3 ）とされている。なお、基板10はガラスに限定されるものではなく、その主面に形成される導電膜もITOに限定されるものではない。

[0046] このナノロッド30の表面を、主成分が BiVO_4 である光触媒作用を有する第2の材料から成る光吸収体40が被覆し、第1の酸化物との間でヘテロ接合を形成している。従って、この光触媒構造体100では、ITO膜20の上に、第1の材料と第2の材料のヘテロ接合が形成されたナノロッド50（ヘテロ接合ナノロッド）が、単位面積（ μm^2 ）当たりN本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられている。

[0047] ナノロッド30の平均半径を R_1 とし、ヘテロ接合ナノロッド50の平均半径を R_2 とすると、両者の差 ΔR が、ナノロッド30の表面を被覆する第2の材料（光吸収体）40の平均厚みとなる。なお、上述のとおり、光吸収体4

0は、例えば電着法により形成された膜であり、ナノロッド30の表面を高い被覆率で被覆している。また、この図に示した態様では、光吸収体40である電着膜の表面はナノ粒子状の凸部を複数有しており、該複数の凸部がヘテロ接合ナノロッド50の平均半径 R_2 を規定している。

[0048] ここで、太陽スペクトルの可視光領域の利用効率を高めるため、光吸収体40は、バンドギャップが3 eV以下の直接遷移型の半導体材料であることが好ましい。このような材料を選択することで、太陽スペクトルの可視光領域の光の吸収効率が高まり、その結果、光エネルギーの利用効率が高まる。

[0049] また、ヘテロ接合ナノロッド50相互は、外部からの光がナノロッド30のガラス基板10側を被覆する第2の材料（光吸収体）40にも十分に到達できるように、離間されている。仮にこのようなヘテロ接合ナノロッド50相互の離間が妨げられると、光はヘテロ接合ナノロッド50の上部に形成された第2の材料（光吸収体）40によってのみ吸収されることとなり、それよりも下部の第2の材料（光吸収体）40は光吸収に寄与できず、光触媒作用を奏することができなくなる。

[0050] よって、本発明に係る光触媒構造体100では、ヘテロ接合ナノロッド50の相互の平均間隔を L としたときに、ヘテロ接合ナノロッド50の平均半径を R_2 が $R_2 < L/2$ を満足するように、アレイ状のナノロッド30の形成ならびに第2の材料（光吸収体）40の被覆がなされている。なお、この第2の材料（光吸収体）40のナノロッド30の平均表面被覆率 C は、80%以上であることが好ましい。

[0051] つまり、本発明に係る光触媒構造体の好ましい態様では、表面が導電性を有する基体上に、導電性を有する円柱状のナノロッドであって平均半径が R_1 のナノロッドが単位面積（ μm^2 ）当たり N 本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられており、前記ナノロッドの表面は、光触媒作用を有する光吸収体膜により、平均表面被覆率 C で80%以上が被覆されて平均半径が R_2 のヘテロ接合ナノロッドを構成しており、前記ナノロッドのバンドギャップ E_g^A は前記光吸収体のバンドギャップ E_g^B より広く（ $E_g^A > E_g^B$ ）、且つ、前記

ナノロッドの価電子バンドのエネルギー E_c^A は前記光吸収体の価電子バンドのエネルギー E_c^B よりも低く ($E_c^A < E_c^B$)、前記ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔を L としたときに前記平均半径 R_2 が $R_2 < L/2$ を満足している。

[0052] なお、図 1 (A) に図示しているように、ナノロッド 30 の表面を被覆する第 2 の材料 (光吸収体) 40 は、厚い部分 (ナノ粒子状の凸部) と薄い部分 (凸部を除く部分) があるが、上述のヘテロ接合ナノロッド 50 の平均半径 R_2 を算出するに際しては、厚い部分の平均的な値を採用している。尤も、薄い部分がナノロッド 30 の表面を被覆していないわけではないから、当該薄く被覆した第 2 の材料 (光吸収体) 40 も光触媒作用を奏することは言うまでもないが、光触媒作用は主として、第 2 の材料 (光吸収体) 40 の厚い部分によりもたらされる。

[0053] 上述のとおり、図 1 に例示した構成のヘテロ接合構造では、 $BiVO_4$ は光吸収層として作用し、その厚みを数十 nm 以下といった比較的薄いものとすることができる。この程度に薄い $BiVO_4$ であれば、光吸収により発生した電子のほとんどを、電気伝導性に優れた WO_3 を主成分とするナノロッドで収集可能であるから、光生成キャリアの収集効率は格段に向上する。このメカニズムは、上記 2 つの材料に限定されるものではなく、他の材料の組合せであっても同様である。

[0054] しかも、本発明に係る光触媒構造体 100 では、ヘテロ接合ナノロッド 50 が、単位面積 (μm^2) 当たり N 本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられており、ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔を L としたときに、ヘテロ接合ナノロッド 50 の平均半径 R_2 が $R_2 < L/2$ を満足し、ヘテロ接合ナノロッド 50 相互が離間しているため、外部からの光がナノロッド 30 のガラス基板 10 側を被覆する第 2 の材料 (光吸収体) 40 にも十分に到達できる。

[0055] そして、ヘテロ接合ナノロッド 50 の上部から入射した光は、当該部分に形成された第 2 の材料 (光吸収体) 40 によって吸収されるだけでなく、

ナノロッド30の表面と当該表面を薄く被覆する第2の材料（光吸収体）40との界面で反射を繰り返し、実質的な「光学的距離」が長くなるから、なお一層、第2の材料（光吸収体）40による光吸収率を高めること、すなわち、電子－正孔対の生成効率を高めることが可能となる。

[0056] このような光触媒構造体100を光電池のアノードとして用いた場合に光電流を最大化するためには、上記第2の材料（光吸収体）40の平均の厚み（ ΔR ）の最適化が必要となる。本発明者らの検討によれば、上記 ΔR の最適値は、概ね、 $25\text{ nm} < \Delta R < 40\text{ nm}$ の範囲にある。

[0057] 厚みが 25 nm 以下だと、単位面積当たりの第2の材料（光吸収体）40による光吸収効率としてあまり高い値が得られない。一方、厚みが 40 nm 以上だと、その相対的に低い電気伝導性のために、光吸収により発生した電子をナノロッドで収集する効率が低下してしまう。

[0058] 上述した効果乃至傾向は、 WO_3 と BiVO_4 の組合せに限らず、導電性に優れる第1の材料と光触媒作用に優れる第2の材料との組み合わせにおいても確認される効果乃至傾向であることは上述のとおりである。

[0059] 例えば、第1の材料を、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO の群から選択し、第2の材料を、 BiVO_4 の他に、 BiFeO_3 、 BiNbO_4 、 BiTaO_4 、 SbVO_4 、 SbNbO_4 、 SbTaO_4 、 CrVO_4 、 CrNbO_4 、 CrTaO_4 、 FeVO_4 、 FeNbO_4 、 FeTaO_4 、 InVO_4 、 InNbO_4 、 InTaO_4 、 LaVO_4 、 LaNbO_4 、 LaTaO_4 、 CeVO_4 、 CeNbO_4 、 CeTaO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TaON の群から選択し、これらの酸化物同士の組合せとしてもよい。

[0060] 図2は、本発明に係る光触媒構造体のエネルギーバンド図の一例である。ガラス基板10上に導電性を有するITO膜20が形成され、その上に主成分が酸化タングステン（ WO_3 ）である円柱状のナノロッド30が単位面積（ μm^2 ）当たりN本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられ、これらナノロッド30の表面を、主成分が酸化ビスマスバナジウム（ BiVO_4 ）である光触媒作用を有する第2の材料（光吸収体）40が被覆してヘテロ接合ナノ

ロッド50を形成している。

[0061] ヘテロ接合ナノロッド50にエネルギーの光が入射すると、主成分が酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) である光触媒作用を有する第2の材料 (光吸収体) 40中で電子-正孔対が形成される。光生成した電子は主成分が酸化タングステン (WO_3) である良導体のナノロッド30を介してITO膜20へと移動し、さらに、フォトアノードのバックコンタクトから外部回路を通してPt対向電極 (不図示) へと移動する。一方、光生成した正孔は、フォトアノードと水の界面で水酸化反応に関与する。このようにして、光エネルギーを水分解に利用した水素の製造に寄与することになる。

[0062] このような構成の光触媒構造体において、光電流を最大化するパラメータ (例えば、ナノロッド30の高さH、第2の材料 (光吸収体) 40の平均の厚み ΔR 、ヘテロ接合ナノロッド50の平均半径 R_2) には適正な範囲がある。

[0063] 図3は、これらのパラメータと光電変換効率 (IPCE) との関係を概念的に示す図で、図3 (A) はナノロッド30の高さH、図3 (B) は第2の材料 (光吸収体) 40の平均の厚み ΔR 、図3 (C) はヘテロ接合ナノロッド50の平均半径 R_2 をパラメータとした場合の図である。

[0064] 先ず、ナノロッド30の高さHをパラメータとした場合 (図3 (A))、H値が大きくなるにつれて光吸収量は徐々に高くなり、一定の値で飽和する。これは、当該一定値よりもH値が大きくなっても、基板に近い部分には光が照射され難くなることによると考えられる。一方、光電変換効率 (IPCE : Incident Photon to Current conversion Efficiency) は概ねこの一定値を境に徐々に減少する傾向を示す。これは、ナノロッド30 (ヘテロ接合ナノロッド50) のH値が大きくなると、それだけナノロッド30中を長く電子が伝導することとなるため、当該伝導の際に電気抵抗による損失が大きくなることによると考えられる。

[0065] つまり、ナノロッド30のH値が大きいほど光吸収量が増えてIPCEが増大する一方、ナノロッド30のH値が大きくなるほど電気抵抗による電子

伝導損失が大きくなって I P C E が低下してしまう。このため、光電池としての効率を高めるためには、光電流を最大化するナノロッド 30 の高さ H は適正範囲に設定することが必要となる。本発明では、このナノロッド 30 の高さ H は、好ましくは $500\text{ nm} < H < 2500\text{ nm}$ の範囲に設定する。

[0066] 次に、第 2 の材料（光吸収体 40 の平均の厚み ΔR をパラメータとした場合（図 3（B））、 ΔR 値が大きくなるにつれて光吸収量は徐々に高くなり、一定の値で飽和する。つまり、当該一定値よりも ΔR 値が大きくなっても、光吸収量は増大しない。

[0067] 一方、光電変換効率（I P C E）は概ねこの一定値を境に徐々に減少する傾向を示す。これは、第 2 の材料（光吸収体）40 が厚くなると、主成分（例えば酸化ビスマスバナジウム（ BiVO_4 ））はもともと導電性が低いため、第 2 の材料（光吸収体）40 中を伝導する際に電気抵抗による損失が大きくなることによると考えられる。

[0068] つまり、第 2 の材料（光吸収体）40 の平均の厚み ΔR が大きいほど光吸収量が増えて I P C E が増大する一方、 ΔR が大きくなるほど電気抵抗による電子伝導損失が大きくなって I P C E が低下してしまう。このため、光電池としての効率を高めるためには、光電流を最大化する第 2 の材料（光吸収体）40 の平均の厚み ΔR は適正範囲に設定することが必要となる。

[0069] 本発明では、この第 2 の材料（光吸収体）40 の平均の厚み ΔR （すなわち、ヘテロ接合ナノロッド 50 の平均半径 R_2 とナノロッド 30 の平均半径 R_1 の差 ΔR ）は、好ましくは $25\text{ nm} < \Delta R < 40\text{ nm}$ の範囲に設定する。

[0070] さらに、ヘテロ接合ナノロッド 50 の平均半径 R_2 をパラメータとした場合（図 3（C））、ヘテロ接合ナノロッド 50 の相互の平均間隔を L としたときに平均半径 R_2 が $R_2 < L/2$ を満足しているか否かに、I P C E は大きく依存する。

[0071] 平均半径 R_2 が $R_2 < L/2$ を満足している範囲では、 R_2 値が大きくなるにつれて光吸収量は徐々に高くなり、最大値を示した後に減少し始める。これは、平均半径 R_2 が大きくなるにつれて、隣接するヘテロ接合ナノロッド 50

との間隔が狭くなり、その結果、ヘテロ接合ナノロッド50の基板側への光入射量が減少することによるものと考えられる。

[0072] つまり、光電池としての効率を高めるためには、平均半径 R_2 は $R_2 < L/2$ を満足していることが必要であり、その範囲において平均半径 R_2 を最適化することが必要となる。

[0073] 本発明では、ヘテロ接合ナノロッド50の平均半径 R_2 は、 $R_2 < L/2$ を満足するように設定し、好ましくは、ナノロッド30の平均半径 R_1 を $40\text{ nm} < R_1 < 100\text{ nm}$ の範囲とし、ヘテロ接合ナノロッド50の平均半径 R_2 とナノロッド30の平均半径 R_1 の差 ΔR を $25\text{ nm} < \Delta R < 40\text{ nm}$ の範囲とし、さらに、ヘテロ接合ナノロッド50の相互の平均間隔 L を $190\text{ nm} < L < 320\text{ nm}$ の範囲に設定して、平均半径 R_2 を設定する。

[0074] 図4は、ナノロッド30を酸化タングステン(WO_3)とし第2の材料(光吸収体)40を酸化ビスマスバナジウム(BiVO_4)としてヘテロ接合ナノロッド50を形成した光触媒構造体を、種々の高さ H で形成してその光電流値を実測した例を示す図である。この図において、左軸は光電流値(mA/cm^2)を、右軸はIPCE(%)を示している。

[0075] 図4に示した結果によれば、光電流およびIPCEは、酸化タングステン(WO_3)からなるナノロッド30の高さ H が大きくなるにつれて高くなるが、概ね $H = 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 近傍で極大となり、これよりも大きな H 値では減少してゆく。本発明者らは、この結果を基に、ナノロッド30の高さを、光電流として $0.3\text{ mA}/\text{cm}^2$ よりも大きな値が得られる $500\text{ nm} < H < 2500\text{ nm}$ の範囲に設定することが好ましいと判断している。

[0076] 図5は、図4に示したものと同様に、ナノロッド30を酸化タングステン(WO_3)とし第2の材料(光吸収体)40を酸化ビスマスバナジウム(BiVO_4)としてヘテロ接合ナノロッド50を形成した光触媒構造体において、種々の第2の材料(光吸収体)40の平均の厚み ΔR で形成してその光電流値を実測した例を示す図である。この図において、左軸は光電流値(mA/cm^2)を、右軸はIPCE(%)を示している。

[0077] 図5に示した結果によれば、光電流およびIPCEは、酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) からなる第2の材料 (光吸収体) 40の平均の厚み ΔR が大きくなるにつれて高くなるが、概ね $\Delta R = 30 \text{ nm}$ 近傍で極大となり、これよりも大きな ΔR 値では減少してゆく。本発明者らは、この結果を基に、第2の材料 (光吸収体) 40の平均の厚み ΔR を、光電流として 4 mA/cm^2 よりも大きな値が得られる $25 \text{ nm} < \Delta R < 40 \text{ nm}$ の範囲に設定することが好ましいと判断している。

[0078] 図6は、図4および図5に示したものと同様に、ナノロッド30を酸化タングステン (WO_3) とし第2の材料 (光吸収体) 40を酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) としてヘテロ接合ナノロッド50を形成した光触媒構造体において、ヘテロ接合ナノロッド50の半径 R_2 を種々の値で形成してその光電流値を実測した例を示す図である。

[0079] この図に示した結果から明らかなように、光電池としての効率を高めるためには、ヘテロ接合ナノロッド50の平均半径 R_2 は、 $R_2 < L/2$ を満足するように設定する必要がある。

[0080] 本発明者らは、ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔 L およびナノロッドの単位面積 (μm^2) 当たりの本数 N についての条件を変更して同様の実験を繰り返し、ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔 L は $190 \text{ nm} < L < 320 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましく、ナノロッドの単位面積 (μm^2) 当たりの本数 N は $10 < N < 30$ の範囲にあることが好ましいと結論付けるに至った。

[0081] 上述した構造の光触媒構造体を用いると、 BiVO_4 を主成分とする光吸収層の厚みを極めて薄くすることができ、例えば、ナノロッドの表面を被覆する光吸収体の厚みを、該光吸収体中における電子および正孔の拡散長よりも薄くすることができる。このため、光照射により生成した電子と正孔が効率的に水分解に寄与し、これをアノードとして用いた場合の光電池の効率を高めることができる。

[0082] 図7は、本発明に係る光触媒構造体を用いて水分解を行う際の原理を概念

的に説明するための図である。この光触媒構造体は、例えば Na_2SO_4 などの電解質60（pH7程度の緩衝溶液）中で光照射され、ヘテロ接合ナノロッド50に光が入射すると、第2の材料（光吸収体）40としての酸化ビスマスバナジウム（ BiVO_4 ）の表面領域で、活性な電子と正孔が形成され、これらのキャリアが極めて強い酸化還元反応を引き起こす。

[0083] 光生成した電子は、 BiVO_4 の伝導帯に注入された後、良導体である酸化タングステン（ WO_3 ）からなるナノロッド30を介してITO膜20へと移動する。このITO膜20はフォトアノードのバックコンタクトから外部回路70を通してPt対向電極（カソード）80へと移動し、水を還元して水素を発生させる。

[0084] 一方、正孔はPt対向電極80に引き寄せられて水を酸化して酸素を発生させる。つまり、 BiVO_4 への光照射により、強い還元力をもつ電子と強い酸化力をもつ正孔が生成され、これらのキャリアが水と反応して水素と酸素を発生させる。このようにして、光エネルギーを水分解に利用した水素の製造が行われる。

[0085] 光触媒による水分解の効率は、光吸収効率、電荷分離効率、および、触媒変換効率（注入効率）によって決まる。これらの特性のうち、電荷分離効率と触媒変換効率は、バルクおよび表面での再結合過程を特徴付けるものである。

[0086] また、水分解による光電流（ J_p ）は、電流密度として評価される光吸収効率（ J_A ）と、アノードと電解質の界面に到達する光生成した正孔の割合（ P_{sep} ）と、水分解のために電解質に注入される光生成した正孔の割合（ P_{inj} ）との積（ $J_p = J_A \times P_{sep} \times P_{inj}$ ）で与えられる。

[0087] 本願発明の場合、ナノロッドの表面を被覆する光吸収体の厚みを、該光吸収体中におけるキャリア（電子もしくは正孔）の拡散長よりも薄くすることができる。例えば、光吸収体が BiVO_4 であるとした場合の膜厚（凸部を有する態様の場合には凸部を除く部分の平均厚み）を僅か35nm程度とすることができる。

- [0088] この厚みは、 BiVO_4 中のキャリア（正孔）の拡散長（約80 nm）よりも遥かに薄いから、 P_{sep} （アノードと電解質の界面に到達する光生成した正孔の割合）は略1となる。その結果、本願発明により極めて高い光電流（ J_p ）を得ることが可能となる。
- [0089] 以下に、本発明に係る光触媒構造体が備えるヘテロ接合ナノロッド50の形成法を、例示により説明する。
- [0090] 図8は、上述した酸化タングステン（ WO_3 ）からなるナノロッド30を基板上にアレイ状に形成するための一手法を説明するための図である。
- [0091] 図8（A）に図示したように、主面にITO膜20が形成されたガラス基板10を試料ホルダ200にセットし、第1の材料の供給源であるマグネトロン300から、 WO_3 のフラックスが上記ITO膜20の表面に供給される。試料ホルダ200は、面内での回転（ ϕ ）はもとより、マグネトロン300との距離およびマグネトロン300に対する視射角（ α ）も可変であり、これらの条件を適宜選択することにより、ナノロッド30の平均半径 R_1 はもとより、相互の平均間隔 L や単位面積（ μm^2 ）当たりの本数 N も制御することができる。なお、ガラス基板10上に設けるITO膜20もまた、上記マグネトロン堆積法で形成するようにしてもよい。
- [0092] WO_3 の堆積中、試料ホルダ200を面内回転（ ϕ ）させながらマグネトロン300に対する視射角（ α ）も変化させ、シャドーイングの効果により特定方向に優先的に WO_3 が堆積されることを回避する（図8（B））。このような条件で WO_3 の堆積を継続し、ナノロッド30が所望の高さ（例えば2.5 μm ）となった時点で WO_3 のフラックス供給を停止すると、図8（C）に図示したような、単位面積（ μm^2 ）当たり N 本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられた状態の円柱状のナノロッド30が得られる。
- [0093] なお、この堆積直後の WO_3 のナノロッド30はアモルファス状態にあるため、結晶化の目的で、例えば大気中で、560℃程度の温度で4～5時間程度のアニールを施す。
- [0094] 続いて、このようにして得られた WO_3 のナノロッド30の表面を、主成分

が酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) である光触媒作用を有する第2の材料 (光吸収体) 40で被覆する。

[0095] 図9は、 WO_3 のナノロッド30の表面に第2の材料 (光吸収体) 40を被覆するための一手法を説明するための図である。図9 (A) に示したように、上述の手順で形成されたアレイ状のナノロッド30を、電着装置400内にセットする。この電着装置400内には、例えば、 HNO_3 を添加してpHが0.5とされた35 mMの VO_2SO_4 中に10 mMの $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ を溶解させたものを、2 Mの酢酸ソーダ溶液と微量の HNO_3 でpHを4.7に調整した電解質が充填されている。電着は、例えば55℃の液温で一定の印加電圧0.21 Vで行う。

[0096] この電着により、図9 (B) および図9 (C) に示したように、 WO_3 のナノロッド30の表面が第2の材料 (光吸収体) 40 (BiVO_4) により被覆され、ヘテロ接合ナノロッド50が形成される。

[0097] なお、第2の材料 (光吸収体) 40による被覆は電着法以外の手法で行ってもよく、例えば、上述したマグネトロン堆積法で行うようにしてもよい。

[0098] このような被覆直後の第2の材料 (光吸収体) 40 (BiVO_4) はアモルファス状態にあるため、結晶化の目的で、例えば大気中で、500℃程度の温度で2時間程度のアニールを施す。

[0099] この状態の BiVO_4 の上から、さらに、光触媒作用を有するリン酸コバルト (CoPi) を蒸着するようにしてもよい。その際の蒸着法に特別な制限はないが、例えば、光アシスト電着法 (PED法) などによることができる。この場合、第2の材料 (光吸収体) 40は、 BiVO_4 だけではなく、リン酸コバルト (CoPi) も光触媒として含むこととなる。

[0100] 図10は、図5に、 $\Delta R = 30 \text{ nm}$ の条件において、第2の材料 (光吸収体) 40を BiVO_4 とリン酸コバルトの共光触媒とした場合の光電流およびIPCEのデータを付加した図である。

[0101] 図10に示した結果によれば、共光触媒としたことにより触媒作用が強まり、その結果、光電流およびIPCEが顕著に高くなっている。

実施例

- [0102] 図 1 1 は、 WO_3 のナノロッド 3 0 の表面に、光触媒としての第 2 の材料（光吸収体） 4 0 である BiVO_4 と CoPi を被覆させたヘテロ接合ナノロッド 5 0 を備える光触媒構造体を作製し、その特性を 1 V のバイアス下で評価した結果を説明するための図である。
- [0103] 図 1 1 (a) は照射光の波長（横軸）に対する IPCE (%) を 25℃ と 50℃ で評価した結果の図である。
- [0104] 図 1 1 (b) は I-V 特性を示す図であり、25℃ での評価は AM1.5 G における放射照度量 1 SUN ($1000\text{W}/\text{m}^2$) で行い、50℃ での評価は放射照度量 3 SUN ($3000\text{W}/\text{m}^2$) で行った。
- [0105] 図 1 1 (c) および図 1 1 (d) はそれぞれ、25℃ および 50℃ で評価した、水素 (H_2) および酸素 (O_2) のガス生成率 (○マーク)、ファラデー効率 (faradaic efficiency: □マーク) であり、破線は理論ガス生成率を示している。また、これらの図の下部には、光電流の時間変化を示した。
- [0106] 図 1 1 (a) の結果によれば、25℃ と 50℃ において、概ね同様の IPCE 特性（波長依存性）が得られており、波長 516 nm (2.4 eV) で立ち上がり、短波長側の IPCE は、25℃ において 90% 程度、50℃ において 92% 程度である。
- [0107] 図 1 1 (b) に示した I-V 特性をみると、先ず、AM1.5 G とした際の 1 V のバイアス下における 25℃ での光電流の理論値が 6.73mA cm^{-2} であるのに対し、実測値は 6.72mA cm^{-2} であり、極めて高い値が得られている。
- [0108] AM1.5 G とした際の 1 V のバイアス下における 50℃ での光電流についても、理論値 20.9mA cm^{-2} に対し実測値は 18.2mA cm^{-2} であり、極めて高い値が得られている。
- [0109] 次に、水素 (H_2) のガス生成率についてみると、図 1 1 (c) に示した結果から、25℃ において $102\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ (1 SUN の光照射量の場合)、50℃ において $281\mu\text{mol h}^{-1}\text{cm}^{-2}$ (3 SUN の光照射量の

場合)と求まる。また、ファラデー効率については、光照射後の15分で既に80%に達し、概ね85%程度まで上昇する。

[0110] 図12は、上述の本発明に係る光触媒構造体をアノード(PECセル)として試作したタンデム型の光電池(PEC-PVセル)の特性を評価した結果を説明するための図である。

[0111] 図12(a)は当該PEC-PVセルの構造を示す概念図である。

[0112] 図12(b)は当該PEC-PVセルのI-V特性を示す図であり、PECセルのI-V特性PVセルのI-V特性の双方が示されている。なお、25℃での評価はAM1.5Gにおける放射照度量1SUN(1000W/m²)で行い、50℃での評価は放射照度量3SUN(3000W/m²)で行った。

[0113] 図12(c)にはAM1.5Gの疑似太陽光のスペクトルおよびアノードの反射スペクトルを示しており、さらに、当該PEC-PVセルのIPCEを基に算出した太陽エネルギー利用効率を光子束(photon flux)を指標として示している。

[0114] 図12(d)は当該PEC-PVセルの光電流プロファイルであり、25℃での評価はAM1.5Gにおける放射照度量1SUN(1000W/m²)で行い、50℃での評価は放射照度量3SUN(3000W/m²)で行った。

[0115] 図12(b)に示したI-V特性をみると、PECセルとPVセルのIV曲線の交点は、25℃では1.01Vにおいて6.6mAであり、50℃では1.02Vにおいて18.3mAである。

[0116] なお、図12(a)に示したように、アノードは入射光に対して45°傾いて設けられているが、セルのI-V特性は光入射角に殆ど依存することはない。これは、本発明に係る光触媒構造体の触媒作用は、アレイ状に配置されたヘテロ接合ナノロッドが司ることによるものと理解している。

[0117] つまり、光触媒が2次元的(平面的)に設けられている場合には、光触媒の支持基体の主面が光の入射方向から傾くほどI-V特性は低下することが

予想されるが、本発明のように光触媒がヘテロ接合ナノロッドとして形成され、しかもそれがアレイ状に配置されている場合には、支持基体の主面が光の入射方向から傾いても触媒作用に寄与できる光触媒の実効量はさほど変化しないものと理解される。

[0118] 次に、図12(d)に示した光電流プロファイルを見ると、25℃は6.56mA、50℃では18.17mAの光電流が得られている。このうち、6.56mAという数値は、太陽光水素(STH)変換の理論効率の8.1%に相当し、BiVO₄:W, Mo/a-Si型の2接合タンデムセルについて従来報告されているSTH変換効率4.92%の1.6倍となる。また、18.17mAという数値は、STH変換の理論効率の7.5%に相当する。

[0119] このように、本発明によれば、BiVO₄をはじめとする光触媒を用いた従来の光電池の特性を遥かに凌ぐ優れた光電池を作製することが可能となる。

[0120] なお、既に述べたとおり、上述の説明は、第1の材料をWO₃とし、第2の材料がBiVO₄である場合についての例示に基づくが、これらの酸化物はあくまでも一例に過ぎず、本発明で採用し得る材料は、WO₃とBiVO₄の組合せに限定されるものではない。

[0121] これらの材料の組合せは、ナノロッドの主成分が導電性を有するものであり、光吸収体の主成分が光触媒作用を有するものであって、ナノロッドのバンドギャップE_g^Aは光吸収体のバンドギャップE_g^Bより広く(E_g^A>E_g^B)、且つ、ナノロッドの価電子バンドのエネルギーE_c^Aは光吸収体の価電子バンドのエネルギーE_c^Bよりも低い(E_c^A<E_c^B)という条件のもとで、種々のものがあり得る。

[0122] 例えば、第1の材料としては、WO₃の他に、MoO₃やZnOを例示することができる。

[0123] また、例えば、第2の材料としては、BiVO₄の他に、BiFeO₃、BiNbO₄、BiTaO₄、SbVO₄、SbNbO₄、SbTaO₄、CrVO₄、CrNbO₄、CrTaO₄、FeVO₄、FeNbO₄、FeTaO₄、I

nVO_4 、 InNbO_4 、 InTaO_4 、 LaVO_4 、 LaNbO_4 、 LaTaO_4 、 CeVO_4 、 CeNbO_4 、 CeTaO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TaON などを例示することができる。

[0124] もちろん、これらの材料は酸化物に限定されるものではなく、 GaN をはじめとする窒化物等であってもよいが、水中で安定な材料であることが好ましい。

[0125] 上述した第1の材料と第2の材料の組合せであれば、本発明が奏する効果を得ることができる。

[0126] 本発明の好ましい態様では、光吸収体膜の表面はナノ粒子状の凸部を複数有しており、該複数の凸部がヘテロ接合ナノロッドの平均半径 R_2 を規定する。つまり、図1(A)に図示した態様では、ナノロッド30の表面を被覆する第2の材料(光吸収体)40は、厚い部分(ナノ粒子状の凸部)と薄い部分(凸部を除く部分)を有しており、上述のヘテロ接合ナノロッド50の平均半径 R_2 を算出するに際しては、厚い部分の平均的な値を採用する。

[0127] そして、既に説明したように、光触媒作用は主として、第2の材料(光吸収体)40の厚い部分によりもたらされ、当該第2の材料(光吸収体)の厚い部分(ナノ粒子状の凸部)で生じたキャリアのナノロッドへの拡散は主として、第2の材料(光吸収体)の薄い部分(凸部を除く部分)で起こる。

[0128] つまり、ナノ粒子状の凸部を複数有する光吸収体膜が80%以上の平均表面被覆率Cでナノロッド表面を被覆している態様では、その表面被覆率の高さに起因する効果に加え、高い光触媒作用の下で発生したキャリアを効率的にナノロッドへに拡散させ得るという効果が相俟って、極めて高い量子効率が実現される。

[0129] このような態様のものの諸特性(実施例)と、ナノロッドの表面被覆率が低い態様(表面被覆率20%未満)のもの(従来構造)の諸特性(比較例)を、表1に纏めた。何れのものも、ナノロッドの主成分は WO_3 であり、光吸収体の主成分は BiVO_4 である。なお、表中の量子効率(IPCE: Incident to photon conversion efficiency)はいわゆる外部量子効率であり、光電流

は電圧 $1.2 \text{ V}_{\text{RHE}}$ における値である。

[0130] [表1]

	量子効率 (IPCE)	光電流 (mA/cm ²)	H ₂ / O ₂ 生成率 ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	ファラデー 効率	STH 変換効率
実施例	約 90%	6.72	102 / 51	約 85 %	8.1%
比較例	約 55%	3.2	47.8 / 23.6	約 85 %	—

[0131] 光電流の理論限界値は 7.5 mA/cm^2 であるから、実施例のものでは理論限界値の 90% に達しており、比較例のものでは理論限界値の 47% であり、約 2 倍の光電流が得られていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明は、水の分解効率に優れる光触媒構造体およびそれをアノードとして備える光電池を提供する。

符号の説明

- [0133] 10 ガラス基板
 20 ITO 膜
 30 ナノロッド
 40 第2の材料（光吸収体）
 50 ヘテロ接合ナノロッド
 60 電解質
 70 外部回路
 80 カソード
 100 光触媒構造体
 200 試料ホルダ
 300 マグネトロン
 400 電着装置

請求の範囲

- [請求項1] 表面が導電性を有する基体上に、
導電性を有する円柱状のナノロッドであって平均半径が R_1 のナノロッドが単位面積 (μm^2) 当たり N 本の密度で実質的に均一にアレイ状に設けられており、
前記ナノロッドの表面は、光触媒作用を有する光吸収体膜により、平均表面被覆率 C で80%以上が被覆されて平均半径が R_2 のヘテロ接合ナノロッドを構成しており、
前記ナノロッドのバンドギャップ E_g^A は前記光吸収体のバンドギャップ E_g^B より広く ($E_g^A > E_g^B$)、且つ、前記ナノロッドの価電子バンドのエネルギー E_c^A は前記光吸収体の価電子バンドのエネルギー E_c^B よりも低く ($E_c^A < E_c^B$)、
前記ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔を L としたときに前記平均半径 R_2 が $R_2 < L/2$ を満足している、光触媒構造体。
- [請求項2] 前記光吸収体膜の表面はナノ粒子状の凸部を複数有しており、該複数の凸部が前記ヘテロ接合ナノロッドの平均半径 R_2 を規定する、請求項1に記載の光触媒構造体。
- [請求項3] 前記ナノロッドの表面を被覆する前記光吸収体膜の凸部を除く部分の平均厚みは、該光吸収体中における電子および正孔の拡散長よりも薄い、請求項2に記載の光触媒構造体。
- [請求項4] 前記光吸収体膜は、バンドギャップが3 eV以下の直接遷移型の半導体材料である、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。
- [請求項5] 前記ナノロッドの主成分は、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO の何れかである、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。
- [請求項6] 前記光吸収体の主成分は、 BiVO_4 、 BiFeO_3 、 BiNbO_4 、 BiTaO_4 、 SbVO_4 、 SbNbO_4 、 SbTaO_4 、 CrVO_4 、 CrNbO_4 、 CrTaO_4 、 FeVO_4 、 FeNbO_4 、 FeTaO_4 、 InVO_4 、 InNbO_4 、 InTaO_4 、 LaVO_4 、 LaNbO_4

O_4 、 LaTaO_4 、 CeVO_4 、 CeNbO_4 、 CeTaO_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 TaON の何れかである、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

[請求項7] 前記ナノロッドの主成分は酸化タングステン (WO_3) であり、前記光吸収体の主成分は酸化ビスマスバナジウム (BiVO_4) である、請求項6に記載の光触媒構造体。

[請求項8] 前記光吸収体はリン酸コバルトを含む、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

[請求項9] 前記ヘテロ接合ナノロッドの平均半径 R_2 と前記ナノロッドの平均半径 R_1 の差 ΔR が $25\text{ nm} < \Delta R < 40\text{ nm}$ の範囲にある、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

[請求項10] 前記ナノロッドの平均半径 R_1 は $40\text{ nm} < R_1 < 100\text{ nm}$ の範囲にある、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

[請求項11] 前記ナノロッドの高さ H は $500\text{ nm} < H < 2500\text{ nm}$ の範囲にある、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

[請求項12] 前記ヘテロ接合ナノロッドの相互の平均間隔 L は $190\text{ nm} < L < 320\text{ nm}$ の範囲にある、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

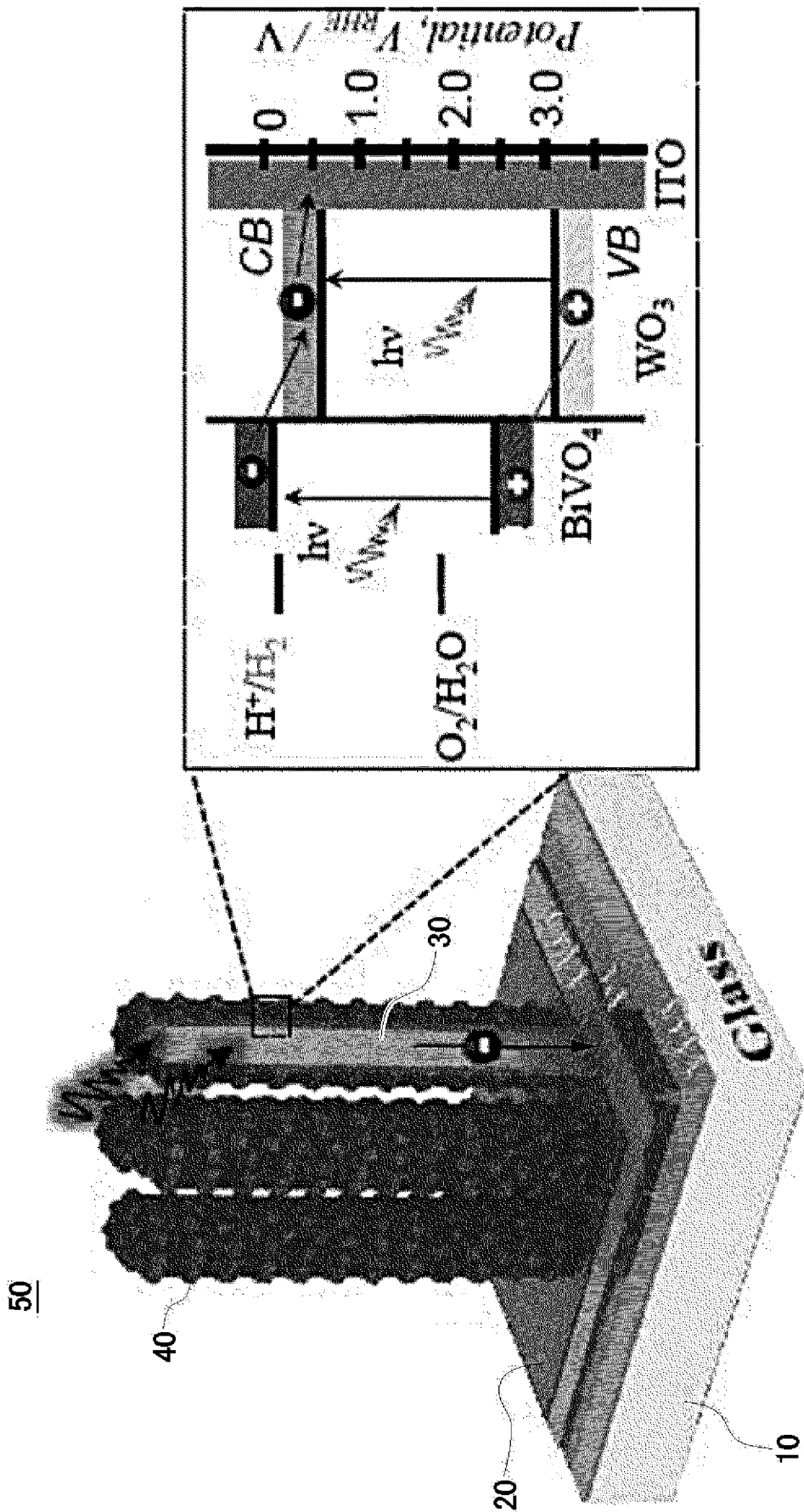
[請求項13] 前記ナノロッドの単位面積 (μm^2) 当たりの本数 N は $10 < N < 30$ の範囲にある、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

[請求項14] 前記基体の表面は酸化インジウムスズ (ITO) である、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

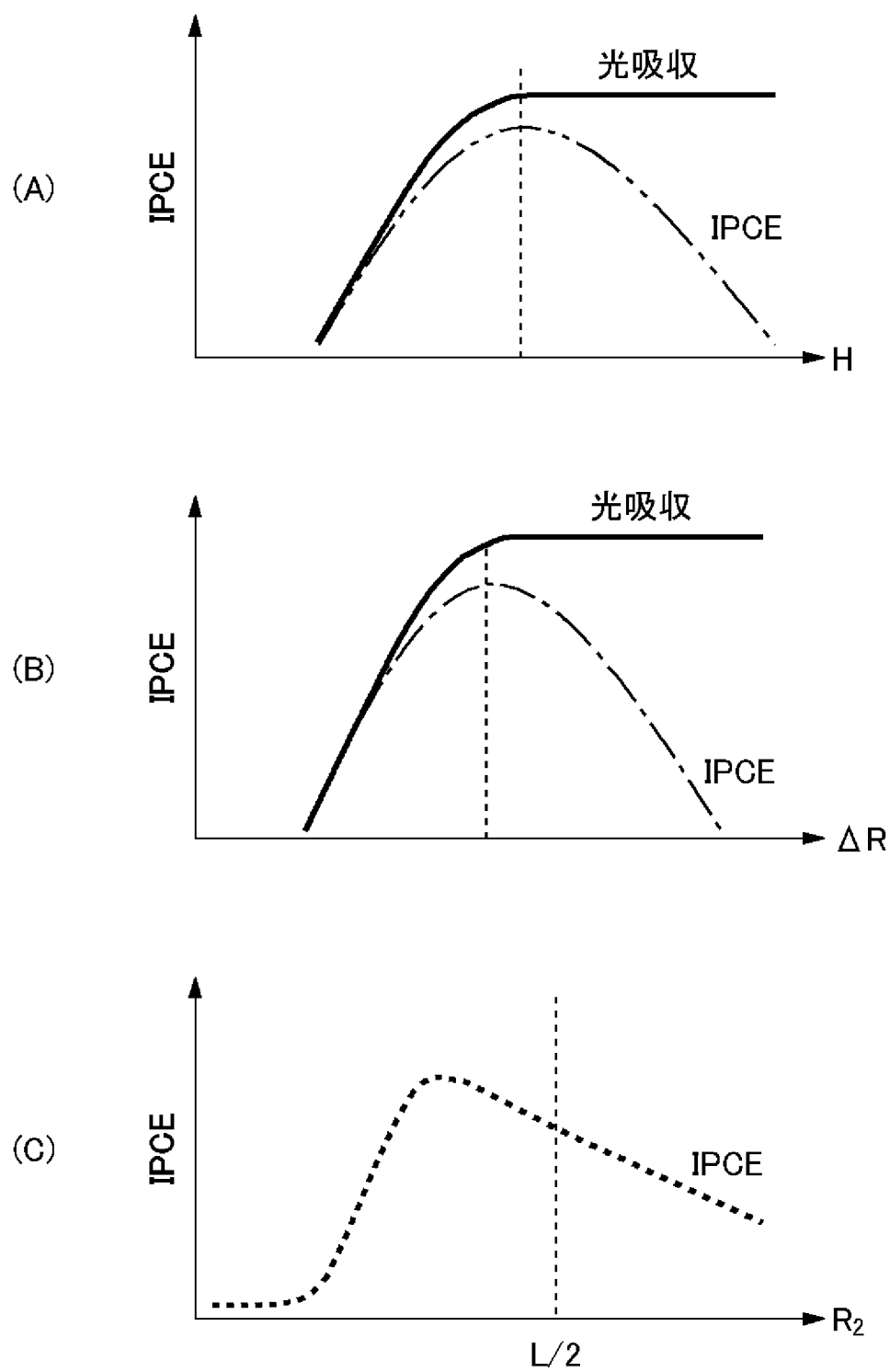
[請求項15] 前記光吸収体膜は電着膜である、請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体。

[請求項16] 請求項1～3の何れか1項に記載の光触媒構造体がアノードとして用いられている光電池。

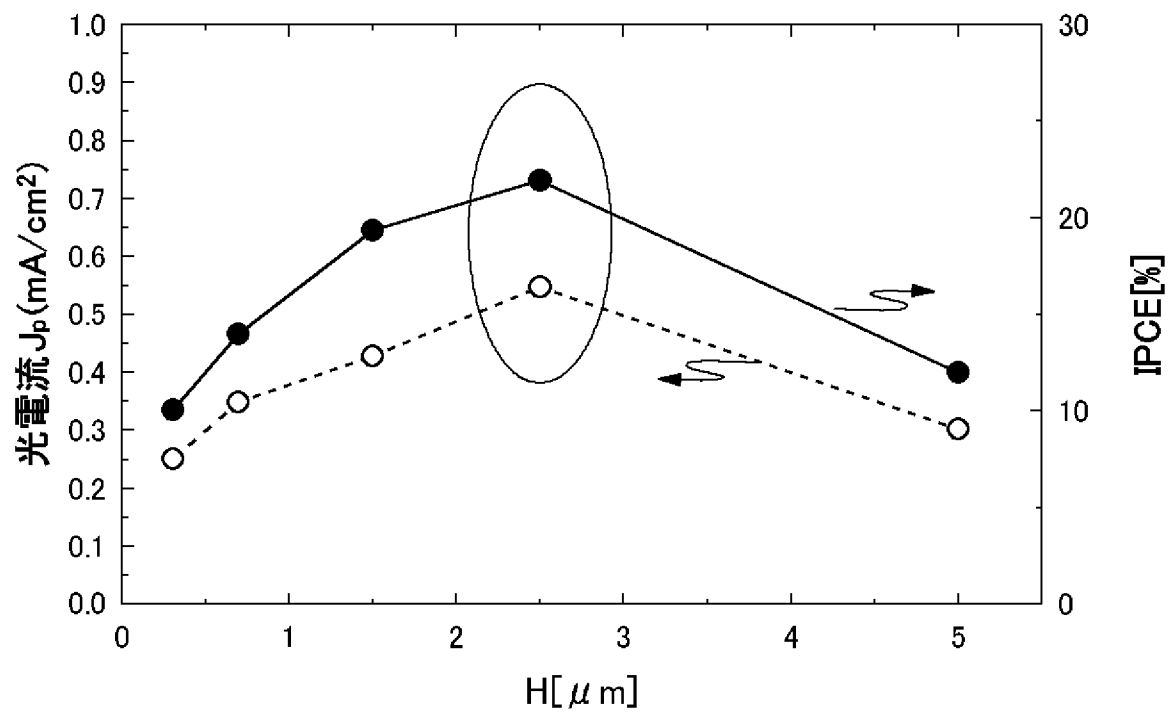
[図2]



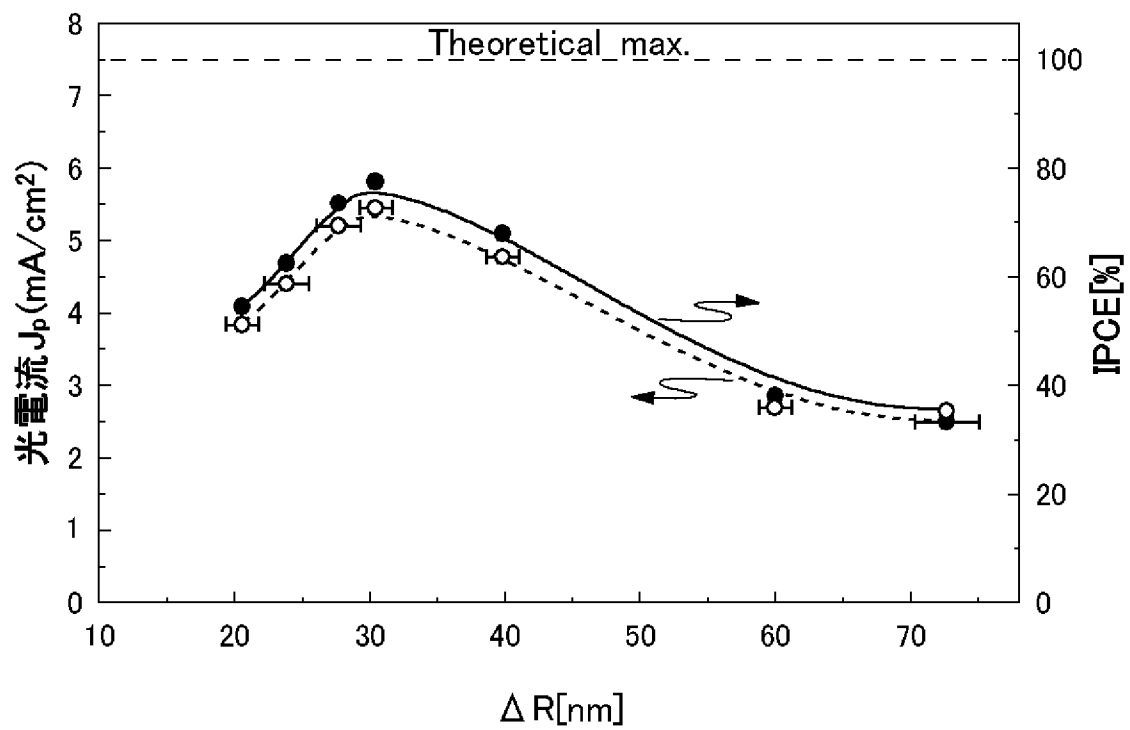
[図3]



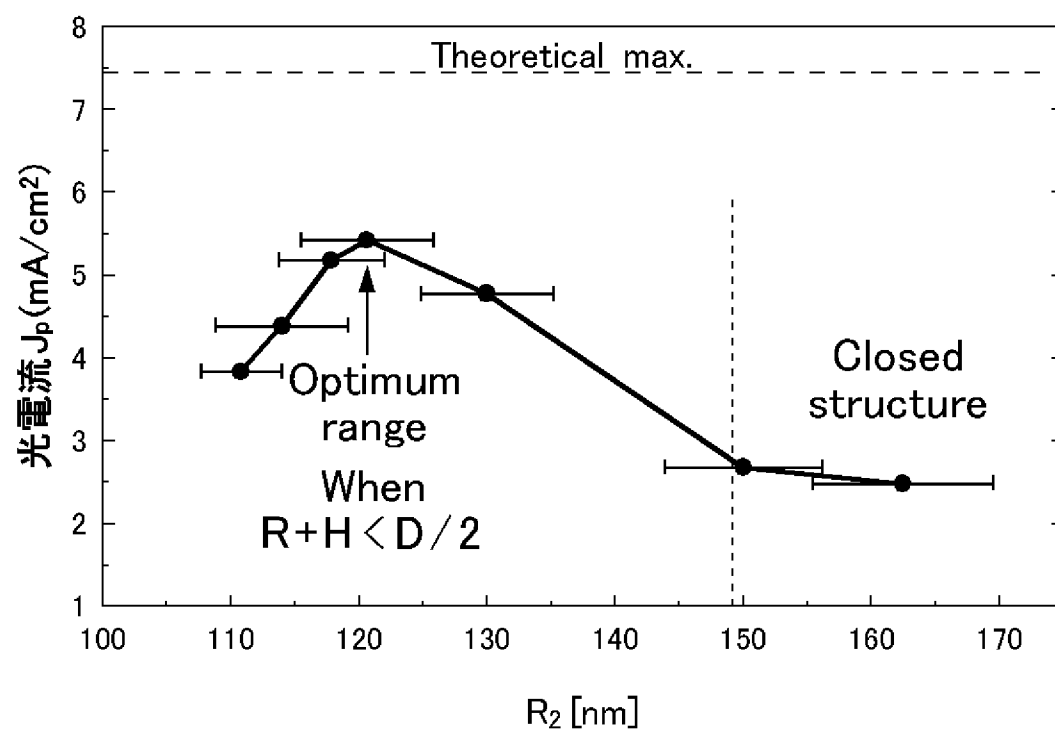
[図4]



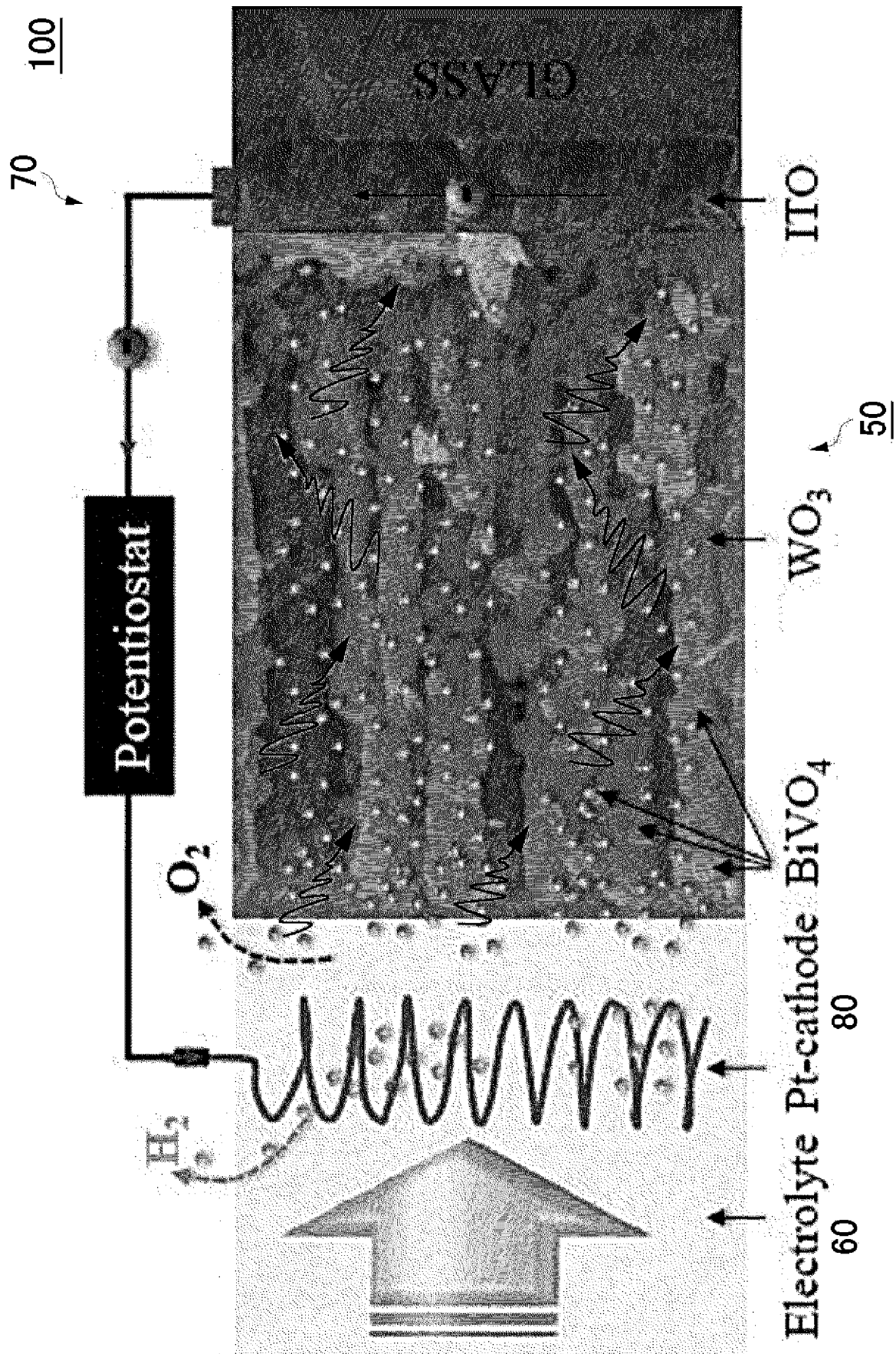
[図5]



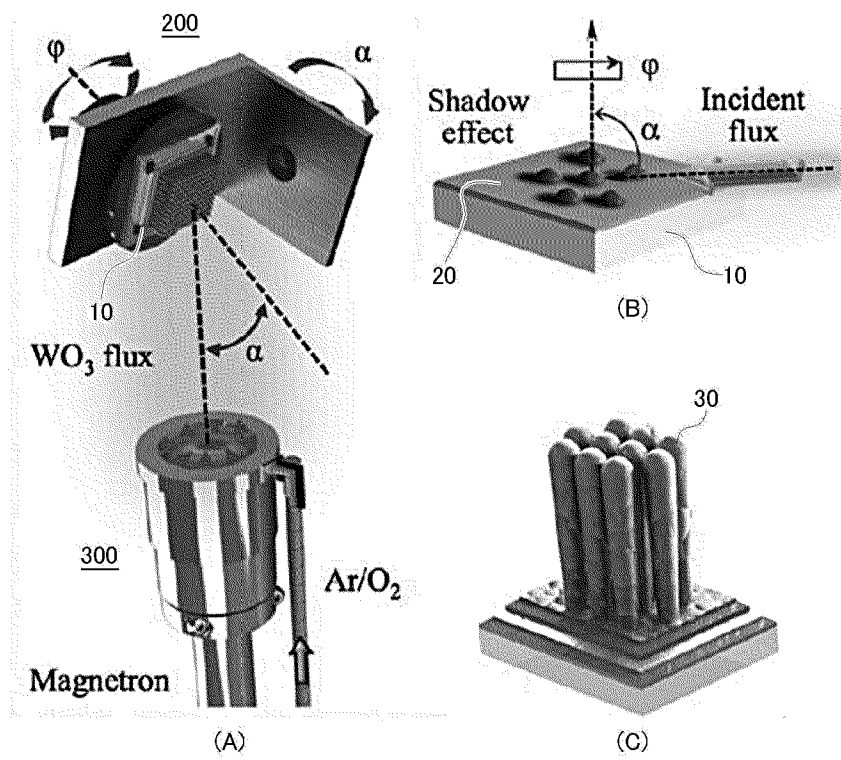
[図6]



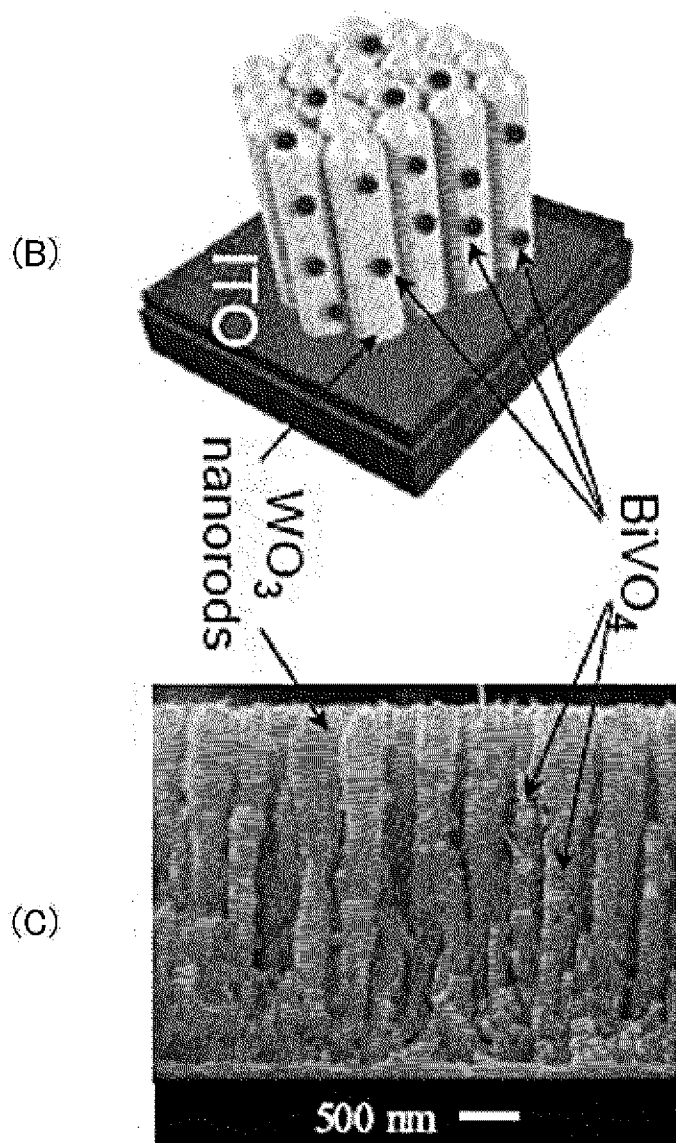
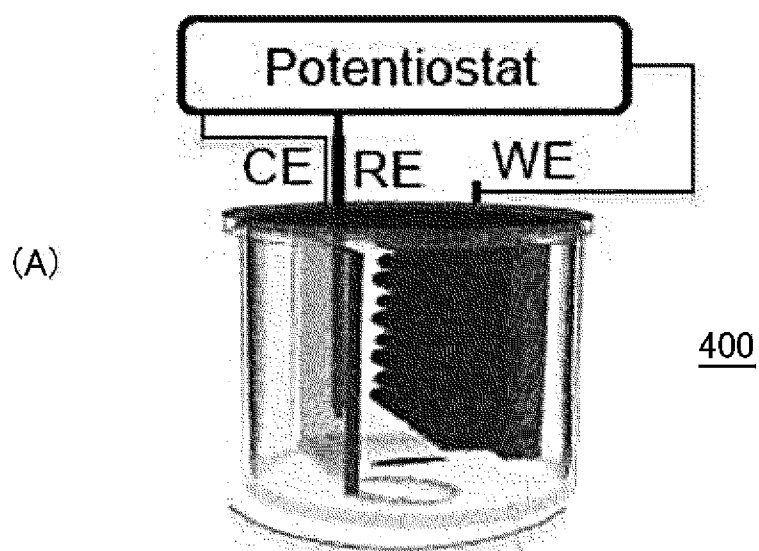
[図7]



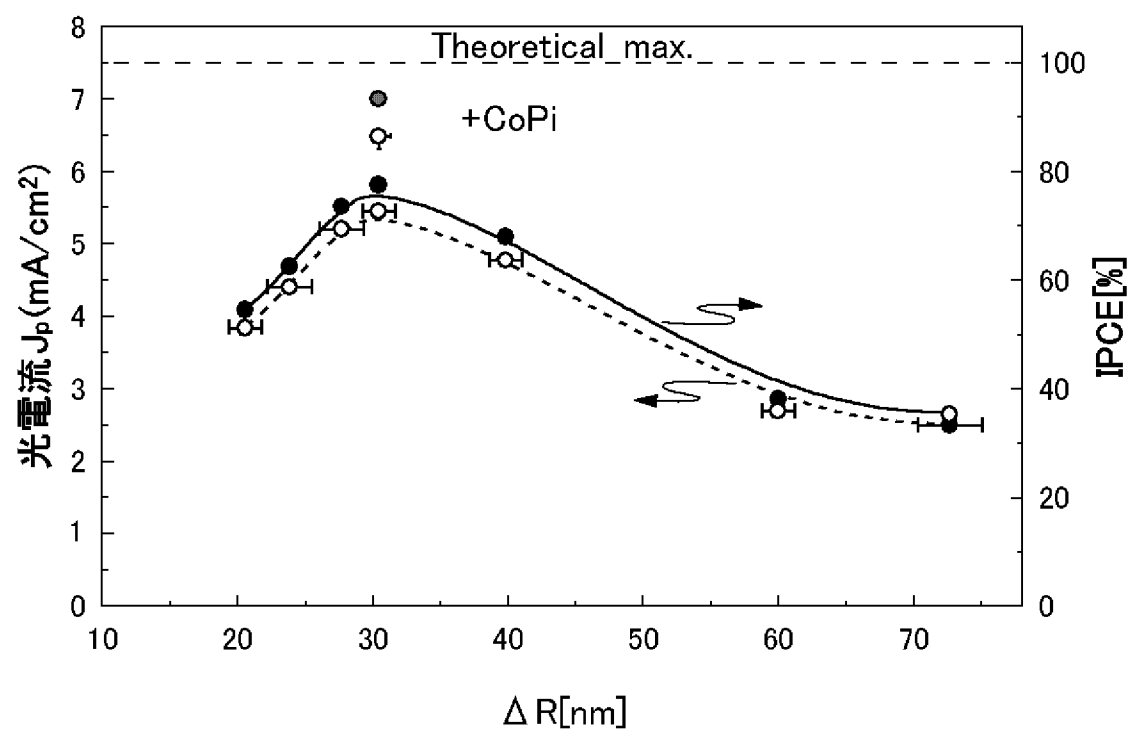
[図8]



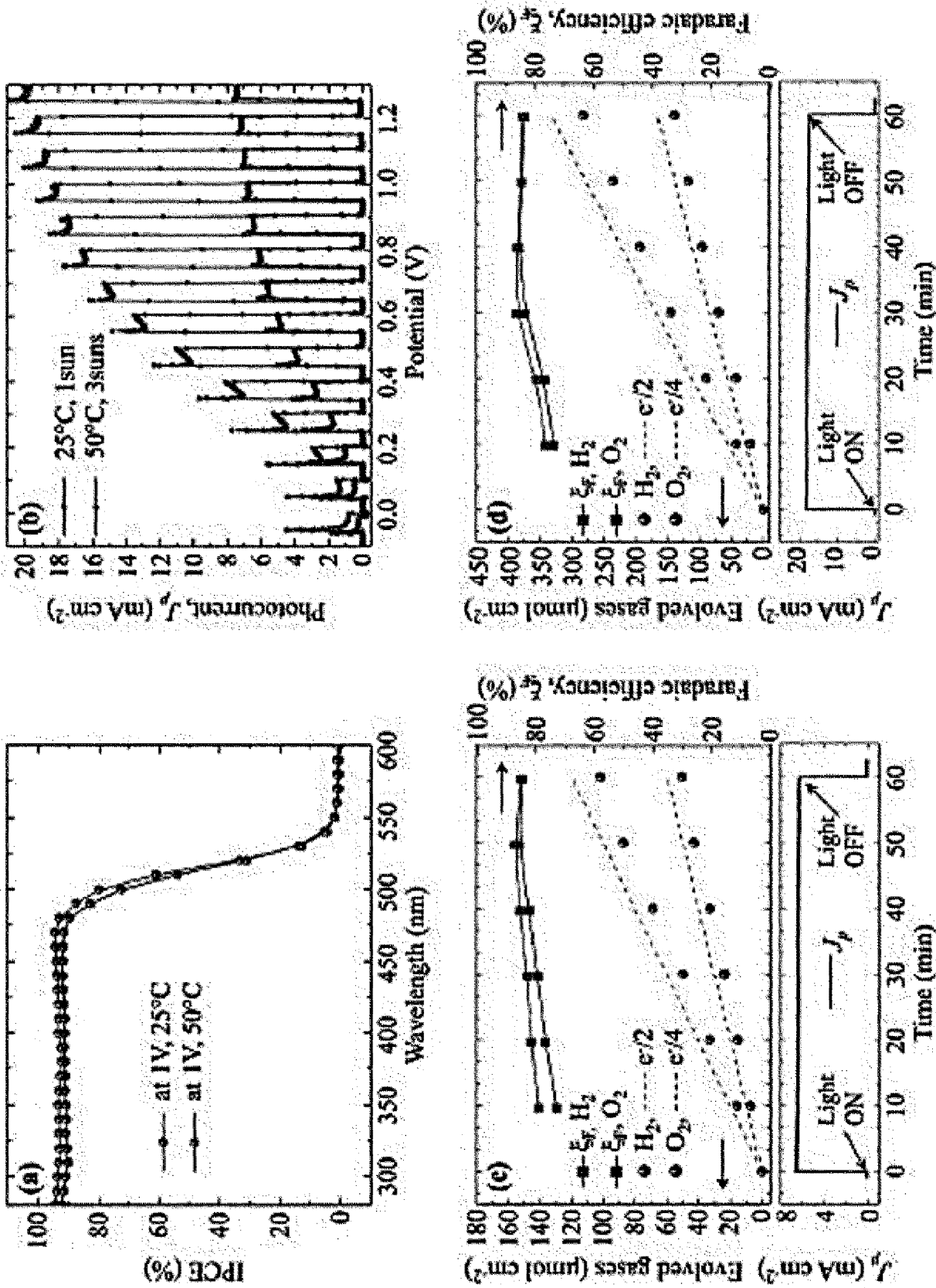
[図9]



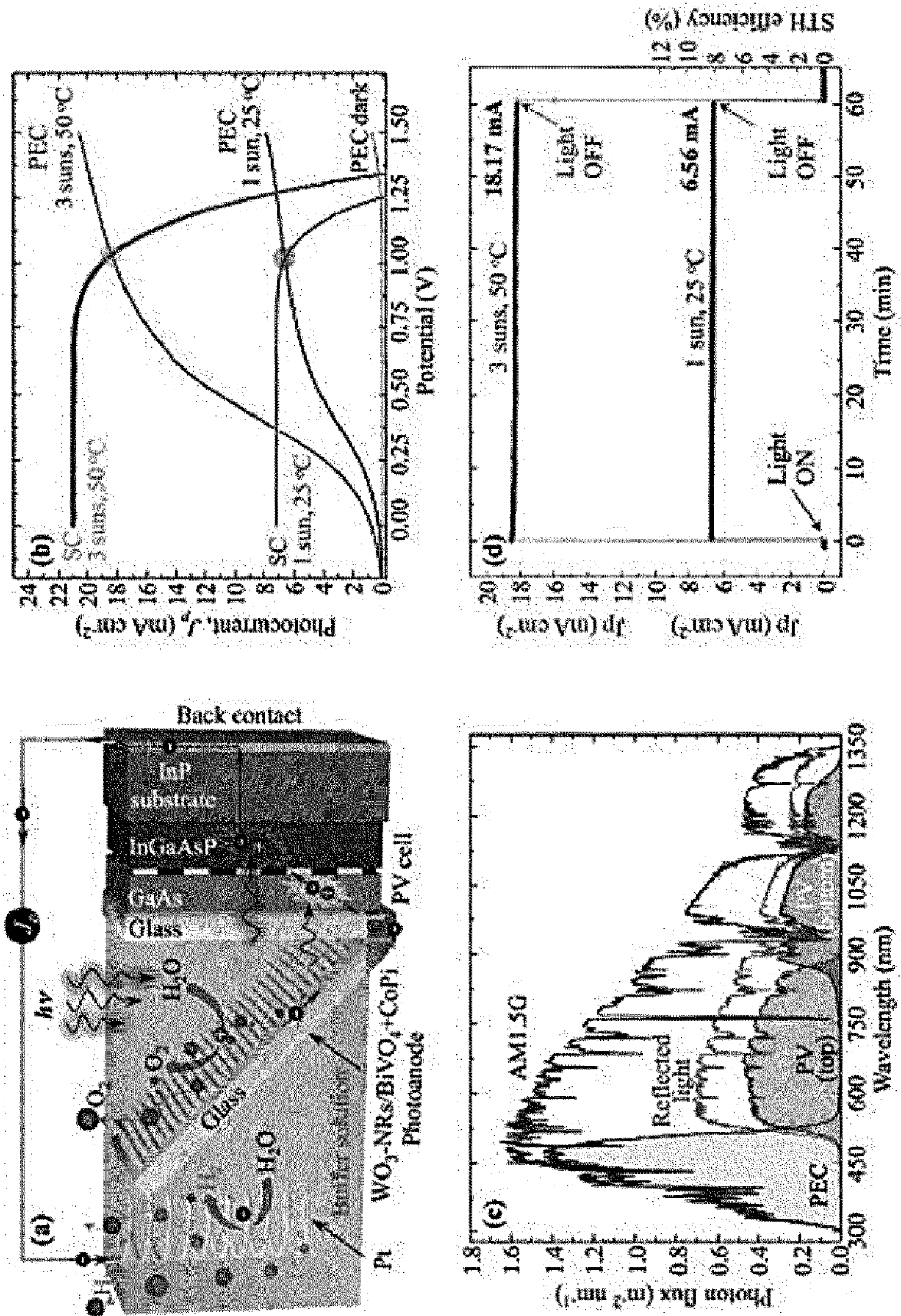
[図10]



[11]



[圖12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02(2006.01)i, B01J27/199(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i, H01G9/20(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, B01J27/199, C01B3/04, H01G9/20

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(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Yuriy PIHOSH et al., Nanostructured WO ₃ /BiVO ₄ Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, Small, 2014.09.24, Vol.10, No.18, p.3692-3699	1-14, 16 15
X Y	Osamu WATANABE et al., "ZnO-(GaN:ZnO) Core/Shell-Gata Nanorod Hikari Yokyoku o Mochiita Hikari Shokubaiteki Suibunkai ni yoru Suiso Seisei Hanno", CSJ: The Chemical Society of Japan Koen Yokoshu, 12 March 2014 (12.03.2014), vol.94, no.2, page 518	1, 4-5, 9-13, 16 15
Y	Zhen XU et al., Effect of CoOOH loading on the photoelectrocatalytic performance of WO ₃ nanorod array film, Applied Surface Science, 2013.11.01, Vol.284, p.285-290	15



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

29 March 2016 (29.03.16)

Date of mailing of the international search report

05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052531

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/174824 A1 (Panasonic Corp.), 30 October 2014 (30.10.2014), claims; paragraph [0085]; fig. 6 & JP 5743039 B2 & US 2015/0083605 A1 fig. 6; paragraph [0145]; claims	1-16
P,X	Yuriy PIHOSH et al., WO ₃ -NRs/BiVO ₄ core-shell nanostructure for enhanced photocatalytic H ₂ production, JSAP Spring Meeting Koen Yokoshu (CD-ROM), 2015.02.26, Vol.62, p.11P-D9-7	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J27/199(2006.01)i, C01B3/04(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/02, B01J27/199, C01B3/04, H01G9/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利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 (JDreamIII), 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
X Y	Yuriy PIHOSH et al., Nanostructured WO ₃ /BiVO ₄ Photoanodes for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting, Small, 2014. 09. 24, Vol. 10, No. 18, p. 3692-3699	1-14, 16 15
X Y	渡部理他, ZnO - (GaN:ZnO) コア/シェル型ナノロッド光陽極を用いた光触媒的水分解による水素生成反応, 日本化学会講演予稿集, 2014. 03. 12, Vol. 94, No. 2, p. 518	1, 4-5, 9-13, 16 15

☒ 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

2 9 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

磯部 香

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

4 G

3 6 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Zhen XU et al., Effect of CoOOH loading on the photoelectrocatalytic performance of WO ₃ nanorod array film, Applied Surface Science, 2013.11.01, Vol.284, p.285-290	15
A	WO 2014/174824 A1 (パナソニック株式会社) 2014.10.30, 特許請求の範囲, [0085], 図 6 & JP 5743039 B2 & US 2015/0083605 A1, FIG. 6, [0145], claims	1-16
P, X	Yuriy PIHOSH et al., WO ₃ -NRs/BiVO ₄ core-shell nanostructure for enhanced photocatalytic H ₂ production, 応用物理学会春季学術講演会講演予稿集(CD-ROM), 2015.02.26, Vol.62, p.11P-D9-7	1-16