

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4558085号
(P4558085)

(45) 発行日 平成22年10月6日(2010.10.6)

(24) 登録日 平成22年7月30日(2010.7.30)

(51) Int.Cl.		F I		
CO1B 31/02	(2006.01)	CO1B 31/02	IO1F	
HO1L 31/04	(2006.01)	HO1L 31/04	Z	
HO1M 14/00	(2006.01)	HO1M 14/00	P	

請求項の数 16 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2009-146518 (P2009-146518)	(73) 特許権者	000000284 大阪瓦斯株式会社
(22) 出願日	平成21年6月19日(2009.6.19)		大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(65) 公開番号	特開2010-24134 (P2010-24134A)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(43) 公開日	平成22年2月4日(2010.2.4)		
審査請求日	平成22年1月28日(2010.1.28)	(72) 発明者	西野 仁 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-162243 (P2008-162243)	(72) 発明者	西田 亮一 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(32) 優先日	平成20年6月20日(2008.6.20)	(72) 発明者	松好 弘明 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) (1a) 棒状又は繊維状のカーボンの表面が、(1b) 粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆されてなる棒状又は繊維状の酸化チタン被覆炭素材料 0.1 ~ 90 重量%、及び

(2) 粒子状酸化チタン 10 ~ 99.9 重量%

を混合してなり、棒状又は繊維状のカーボン(1a) がナノスケールカーボンチューブである多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項2】

酸化チタン被覆炭素材料(1) が、電子顕微鏡観察により測定される、カーボン(1a) の表面の粒子状酸化チタン(1b) の被覆率が、70 ~ 100%である請求項1に記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項3】

酸化チタン被覆炭素材料(1) が、X線光電子分光分析によるカーボン/チタンの表面元素比率が0/100 ~ 70/30(原子比)である請求項1 ~ 2のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項4】

酸化チタン被覆炭素材料(1) の10MPa圧力下での粉体抵抗が10⁻⁴・m以下である請求項1 ~ 3のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項5】

酸化チタン被覆炭素材料(1)の長軸に直交する平均直径が5~500nm、酸化チタン被覆炭素材料(1)の長軸の平均長さが0.1~1000μmであり、酸化チタン被覆炭素材料(1)の平均アスペクト比が3~200000である請求項1~4のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項6】

粒子状酸化チタン(1b)の平均粒子径が1~200nmである請求項1~5のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項7】

粒子状酸化チタン(2)の平均粒子径が1~500nmである請求項1~6のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

10

【請求項8】

被覆層の平均厚みが2~500nmである請求項1~7のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項9】

カーボン(1a)の長軸に直交する平均直径が1~100nm、カーボン(1a)の長軸の平均長さが0.1~1000nmであり、カーボン(1a)の平均アスペクト比が5~1000000である請求項1~8のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項10】

酸化チタン被覆炭素材料(1)の比表面積が50m²/g以上である請求項1~9のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

20

【請求項11】

比表面積が30m²/g以上である請求項1~10のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項12】

粒子状酸化チタン(1b)が、アナターゼ酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルックイト型酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1~11のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項13】

粒子状酸化チタン(2)が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルックイト型酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1~12のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

30

【請求項14】

空孔径が5~50nmの空孔が、全空孔の40~100%存在する請求項1~13のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【請求項15】

(A)棒状又は繊維状のカーボン(1a)の表面に、チタンフルオロ錯体からの析出反応により、粒子状酸化チタン(1b)が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆炭素材料(1)を作製する工程、

(B)工程(A)で得られた酸化チタン被覆炭素材料(1)と粒子状酸化チタン(2)とを混合する工程

40

を含む請求項1~14のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物の製造方法。

【請求項16】

請求項1~14のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物を含む活性物質の表面に色素を担持することを特徴とする光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池等の光電変換素子に用いられる多孔質酸化チタン被覆炭素

50

材料組成物及びその製造方法、並びに該多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物を用いた光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池は、環境にやさしい発電デバイスとして注目されており、pn接合を利用したシリコン系半導体が広く知られている。しかし、シリコン系太陽電池は製造に際して高真空・高温が必要であり、低コスト化が難しく、普及が妨げられていた。

【0003】

より低コストの太陽電池の開発が待たれる中、色素を修飾した二酸化チタン等を活性電極に用いた色素増感太陽電池がグレッツェルらによって報告された(特許文献1参照)。色素増感太陽電池は、安価で容易に製造できる太陽電池として注目を集めている。

10

【0004】

しかし、現状では、更なる性能の向上が求められており、そのひとつに、活性電極となる酸化チタンの電子伝導の向上が挙げられている。

【0005】

一般的には、酸化チタンナノ粒子が活性電極として高性能を示すことが知られている。ナノ粒子が用いられるのは、酸化チタン上に吸着させる色素を導く大面積とすることで、入射した光を効率よく吸収するためである。しかし、ナノ粒子は粒子間に存在する界面のため、電荷分離した電子の効率的な移動を阻害するというトレードオフの関係があった。したがって、色素増感太陽電池の活性電極としては、色素を吸着できる表面積が大きく、かつ電子の効率的な移動を両立する酸化チタンが求められていた。

20

【0006】

このような問題点に鑑み、活性電極として、ナノワイヤー形状の酸化チタンを利用した例も報告されている(非特許文献1~2参照)。しかし、半導体である酸化チタンのみで構成されたナノワイヤーは十分な導電性を有しているとはいえず、一層の効率的な電子の移動が求められていた。

【0007】

一方、特許文献2では、酸化チタン中の電子伝導の向上と、酸化チタンから電極への効率的な電子移動を図るため、膜の積層方向に流れる電流の導電性を改善すべく、長手方向が基板の製膜面に対して略垂直に配向したチューブ状カーボンに酸化チタンを被覆した構造の活性電極が検討されているが、均一な酸化チタン被膜が困難なためか、リーク電流が大きくなるという問題がある。

30

【0008】

また、特許文献3では、活性物質の酸化物粒子とナノカーボンチューブとの混合が図られているが、活性物質の酸化物による十分な被覆がなされていないとリーク電流が大きくなり、却って発電効率が低減するという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特公平8-15097号公報

40

【特許文献2】特開2004-319661号公報

【特許文献3】特開2003-123860号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】電気化学大会講演要旨集、2001年、第68回、112頁

【非特許文献2】電気化学秋季大会講演要旨集、2002年、138頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、表面積が大きく、電子の効率的な移動を可能にする酸化チタン複合体の実現

50

をコンセプトに、色素増感太陽電池の活性物質として有効な多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物及びその製造方法、並びに該多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物を用いた光電変換素子を開発することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を鑑み、鋭意検討した結果、棒状又は繊維状のカーボンの表面が、粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆されていることで、表面積が大きく、電子の効率的な移動を可能にする酸化チタン複合体が提供でき、さらに、粒子状酸化チタンと混合することで、光電変換効率が向上するため、色素増感太陽電池の活性物質として好ましいことを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の構成からなる。

10

【0013】

項1.(1)(1a)棒状又は繊維状のカーボンの表面が、(1b)粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆されてなる棒状又は繊維状の酸化チタン被覆炭素材料、及び(2)粒子状酸化チタンを混合してなる多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【0014】

項2.酸化チタン被覆炭素材料(1)を0.1~90重量%、粒子状酸化チタン(2)を10~99.9重量%混合してなる項1に記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【0015】

項3.酸化チタン被覆炭素材料(1)が、電子顕微鏡観察により測定される、カーボン(1a)の表面の粒子状酸化チタン(1b)の被覆率が、70~100%である項1又は2に記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

20

【0016】

項4.酸化チタン被覆炭素材料(1)が、X線光電子分光分析によるカーボン/チタンの表面元素比率が0/100~70/30(原子比)である項1~3のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【0017】

項5.酸化チタン被覆炭素材料(1)の10MPa圧力下での粉体抵抗が10⁻⁴m以下である項1~4のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

30

【0018】

項6.酸化チタン被覆炭素材料(1)の長軸に直交する平均直径が5~500nm、酸化チタン被覆炭素材料(1)の長軸の平均長さが0.1~1000 μ mであり、酸化チタン被覆炭素材料(1)の平均アスペクト比が3~200000である項1~5のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【0019】

項7.粒子状酸化チタン(1b)の平均粒子径が1~200nmである項1~6のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【0020】

項8.粒子状酸化チタン(2)の平均粒子径が1~500nmである項1~7のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

40

【0021】

項9.被覆層の平均厚みが2~500nmである項1~8のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【0022】

項10.カーボン(1a)の長軸に直交する平均直径が1~100nm、カーボン(1a)の長軸の平均長さが0.1~1000nmであり、カーボン(1a)の平均アスペクト比が5~1000000である項1~9のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【0023】

50

項 1 1 . 酸化チタン被覆炭素材料 (1) の比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【 0 0 2 4 】

項 1 2 . 比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【 0 0 2 5 】

項 1 3 . 棒状又は繊維状のカーボン (1 a) が、ナノスケールカーボンチューブである項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【 0 0 2 6 】

項 1 4 . 粒子状酸化チタン (1 b) が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルッカイト型酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【 0 0 2 7 】

項 1 5 . 粒子状酸化チタン (2) が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルッカイト型酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【 0 0 2 8 】

項 1 6 . 孔径が $5 \sim 50 \text{ nm}$ の空孔が、全空孔の $40 \sim 100 \%$ 存在する項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物。

【 0 0 2 9 】

項 1 7 . (A) 棒状又は繊維状のカーボン (1 a) の表面に、チタンフルオロ錯体からの析出反応により、粒子状酸化チタン (1 b) が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆炭素材料 (1) を作製する工程、

(B) 工程 (A) で得られた酸化チタン被覆炭素材料 (1) と粒子状酸化チタン (2) とを混合する工程

を含む項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物の製造方法。

【 0 0 3 0 】

項 1 8 . 項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物を含む活性物質の表面に色素を担持することを特徴とする光電変換素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 1 】

本発明によれば、色素増感太陽電池の活性物質として有効な材料及びその製造方法、並びに該酸化チタン被覆炭素材料を用いた光電変換素子を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 2 】

【 図 1 】 特開 2 0 0 2 - 3 3 8 2 2 0 号公報の実施例 1 で得られた炭素質材料を構成する鉄 - 炭素複合体 1 本の電子顕微鏡 (T E M) 写真である。

【 図 2 】 特開 2 0 0 2 - 3 3 8 2 2 0 号公報の実施例 1 で得られた炭素質材料における鉄 - 炭素複合体の存在状態を示す電子顕微鏡 (T E M) 写真である。

【 図 3 】 特開 2 0 0 2 - 3 3 8 2 2 0 号公報の実施例 1 で得られた鉄 - 炭素複合体 1 本を輪切り状にした電子顕微鏡 (T E M) 写真である。なお、図 3 の写真中に示されている黒三角 () は、組成分析のための E D X 測定ポイントを示している。

【 図 4 】 カーボンチューブの T E M 像の模式図を示し、(a - 1) は、円柱状のナノフレークカーボンチューブの T E M 像の模式図であり、(a - 2) は、入れ子構造の多層カーボンナノチューブの T E M 像の模式図である。

【 図 5 】 粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆された酸化チタン被覆炭素材料の表面形状を示す電子顕微鏡 (S E M) 写真である。

【 図 6 】 粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆された酸化チタン被覆炭素材料における電子の移動を説明する模式図である。

【 図 7 】 粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で十分に被覆されていない場合における

10

20

30

40

50

酸化チタン被覆炭素材料の表面形状を示す電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 8】粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で十分に被覆されていない場合における電子の移動を説明する模式図である。

【図 9】粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆された酸化チタン被覆炭素材料と粒子状酸化チタンを含む、本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物の表面形状を示す電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 10】製造例 1 の酸化チタン被覆炭素材料の電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

本発明の酸化チタン被覆炭素材料組成物は、

(1) (1a) 棒状又は繊維状のカーボンの表面が、(1b) 粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で被覆されてなる棒状又は繊維状の酸化チタン被覆炭素材料、及び

(2) 粒子状酸化チタン

を混合してなる。

【0034】

1. 酸化チタン被覆炭素材料

棒状又は繊維状の酸化チタン被覆炭素材料(1)は、棒状又は繊維状のカーボン(1a)の表面が、粒子状酸化チタン(1b)が連なってなる被覆層で被覆されてなる。

【0035】

棒状又は繊維状のカーボン(1a)

本発明で使用する棒状又は繊維状のカーボン(1a)としては、特に制限はないが、ナノスケールカーボンチューブを使用することが好ましい。このナノスケールカーボンチューブは、導電性を有する物質で形成されているのが好ましい。

【0036】

また、この棒状又は繊維状のカーボン(1a)は、後にできるだけ微細で表面積が大きく、粒子状酸化チタン(1b)が長く連続した構造体を製造できる点から、長軸に直交する平均直径が1~100nm程度、長軸の平均長さが0.1~1000μm程度、平均アスペクト比(長軸の平均長さ/長軸に直交する平均直径)が5~1000000程度のものが好ましく、長軸に直交する平均直径が1~100nm程度、長軸の平均長さが0.1~1000μm程度、平均アスペクト比(長軸の平均長さ/長軸に直交する平均直径)が5~10000程度のものがより好ましく、長軸に直交する平均直径が1~50nm程度、長軸の平均長さが1~50μm程度、平均アスペクト比が10~10000程度のものがさらに好ましい。なお、長軸に直交する平均直径、長軸の平均長さ及び平均アスペクト比は、例えば、10000倍以上の電子顕微鏡(SEM又はTEM)観察により測定できる。

【0037】

[ナノスケールカーボンチューブ]

本発明で利用できるナノスケールカーボンチューブとしては、ナノサイズの直径を有するカーボンチューブを指し、該カーボンチューブのチューブ内空間部には鉄等が内包されていてもよい。

【0038】

かかるナノスケールカーボンチューブとしては、

(I) 単層カーボンナノチューブ又は多層カーボンナノチューブ、

(II) 本出願人が開発したアモルファスナノスケールカーボンチューブ、

(III) ナノフレークカーボンチューブ、

(IV) (a) ナノフレークカーボンチューブ及び入れ子構造の多層カーボンナノチューブよりなる群から選ばれるカーボンチューブと(b)炭化鉄又は鉄とからなり、該カーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の10~90%の範囲に(b)の炭化鉄又は鉄が充填されている鉄-炭素複合体、

(V) これらの2種以上の混合物

10

20

30

40

50

等を例示することができる。

【0039】

<カーボンナノチューブ>

カーボンナノチューブ(I)は、黒鉛シート(即ち、黒鉛構造の炭素原子面ないしグラフェンシート)がチューブ状に閉じた中空炭素物質であり、その直径はナノメートルスケールであり、壁構造は黒鉛構造を有している。カーボンナノチューブ(I)のうち、壁構造が一枚の黒鉛シートでチューブ状に閉じたものは単層カーボンナノチューブと呼ばれ、複数枚の黒鉛シートがそれぞれチューブ状に閉じて、入れ子状になっているものは入れ子構造の多層カーボンナノチューブと呼ばれている。本発明では、これら単層カーボンナノチューブ及び入れ子構造の多層カーボンナノチューブがいずれも使用できる。

10

【0040】

本発明で使用できる単層カーボンナノチューブとしては、長軸に直交する平均直径が1~10nm程度、長軸の平均長さが0.1~500μm程度、平均アスペクト比が10~50000程度のものが好ましく、長軸に直交する平均直径が1~10nm程度、長軸の平均長さが0.1~500μm程度、平均アスペクト比が10~50000程度のものがより好ましく、長軸に直交する平均直径が1~5nm程度、長軸の平均長さが1~100μm程度、平均アスペクト比が15~30000程度のものがさらに好ましく、特に、長軸に直交する平均直径が1~2nm程度、長軸の平均長さが1~20μm程度、平均アスペクト比が20~20000程度のものが好ましい。

【0041】

20

また、本発明で使用できる入れ子構造の多層カーボンナノチューブとしては、長軸に直交する平均直径が1~100nm程度、長軸の平均長さが0.1~500μm程度、平均アスペクト比が1~50000程度のものが好ましく、長軸に直交する平均直径が1~100nm程度、長軸の平均長さが0.1~500μm程度、平均アスペクト比が5~10000程度のものがより好ましく、長軸に直交する平均直径が1~50nm程度、長軸の平均長さが1~100μm程度、平均アスペクト比が10~10000程度のものがさらに好ましく、特に、長軸に直交する平均直径が1~40nm程度、長軸の平均長さが1~20μm程度、平均アスペクト比が10~10000程度のものが好ましい。

【0042】

<アモルファスナノスケールカーボンチューブ>

30

また、アモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)は、W000/40509(日本国特許第3355442号)に記載されており、カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1~1000nmであり、アモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブであって、直線状の形態を有し、X線回折法(入射X線:CuK α)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(002)の平面間隔(d002)が3.54以上、特に3.7以上であり、回折角度(2 θ)が25.1度以下、特に24.1度以下であり、2 θ バンドの半値幅が3.2度以上、特に7.0度以上であることを特徴とするものである。

【0043】

該アモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)は、マグネシウム、鉄、コバルト、ニッケル等の金属の塩化物の少なくとも1種からなる触媒の存在下で、分解温度が200~900である熱分解性樹脂、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール等を、励起処理することにより得られる。

40

【0044】

出発原料としての熱分解性樹脂の形状は、フィルム状乃至シート状、粉末状、塊状等の任意の形状であって良い。例えば、基板上に薄膜化アモルファスナノスケールカーボンチューブを形成させた炭素材料を得る場合には、基板上に熱分解性樹脂を塗布あるいは載置した状態で、適切な条件下に励起処理すればよい。

【0045】

50

該励起処理としては、例えば、不活性雰囲気中、好ましくは450～1800程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で加熱する、室温～3000程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上でプラズマ処理する等の処理が例示できる。

【0046】

本発明で使用できるアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)は、アモルファス構造(非晶質構造)を有するナノスケールのカーボンナノチューブで、中空直線状であり、細孔が高度に制御されている。その形状は、主に円柱、四角柱などであり、先端の少なくとも一方が、キャップを有していない(開口している)場合が多い。先端が閉口している場合には、形状がフラット状である場合が多い。

【0047】

該アモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)としては、平均外径が1～100nm程度、平均長さが0.1～1000μm程度、平均アスペクト比が1～10000程度のものが好ましく、平均外径が1～100nm程度、平均長さが0.1～1000μm程度、平均アスペクト比が5～10000程度のものがより好ましく、平均外径が1～50nm程度、平均長さが1～50μm程度、平均アスペクト比が10～10000程度のものがさらに好ましい。

【0048】

ここで、「アモルファス構造」とは、規則的に配列した炭素原子の連続的な炭素層からなる黒鉛質構造ではなく、不規則な炭素網平面からなる炭素質構造を意味し、多数の微細なグラフェンシートが不規則に配列している。代表的な分析手法である透過型電子顕微鏡による像からは、本発明による非晶質構造のナノスケールカーボンチューブは、炭素網平面の平面方向の広がりアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)の直径の1倍より小さい。このように、アモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)は、その壁部が黒鉛構造ではなく多数の微細なグラフェンシート(炭素網面)が不規則に分布したアモルファス構造を有しているため、最外層を構成する炭素網面は、チューブ長手方向の全長にわたって連続しておらず、不連続となっている。特に、最外層を構成する炭素網面の長さは、20nm未満、特に5nm未満である。

【0049】

非晶質炭素は一般的にはX線回折を示さないが、ブロードな反射を示す。黒鉛質構造では、炭素網平面が規則的に積み重なっているため、炭素網平面間隔(d_{002})が狭くなり、ブロードな反射は高角側(2θ)に移行して、次第に鋭くなり(2θバンドの半値幅が狭くなり)、 d_{002} 回折線として観測できるようになる(黒鉛的位置関係で規則正しく積み重なっている場合は $d_{002} = 3.354$ である)。

【0050】

これに対し、非晶質構造は、上記のように一般的にはX線による回折を示さないが、部分的に非常に弱い干渉性散乱を示す。X線回折法(入射X線=CuKα)において、ディフラクトメータ法により測定される本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)の理論的な結晶学的特性は、以下の様に規定される:炭素網平面間隔(d_{002})は、3.54以上であり、より好ましくは3.7以上である;回折角度(2θ)は、25.1度以下であり、より好ましくは24.1度以下である;前記2θバンドの半値幅は、3.2度以上であり、より好ましくは7.0度以上である。

【0051】

典型的には、本発明で使用できるアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)は、X線回折による回折角度(2θ)が18.9～22.6度の範囲内にあり、炭素網平面間隔(d_{002})は3.9～4.7の範囲内にあり、2θバンドの半値幅は7.6～8.2度の範囲内にある。

【0052】

本発明で使用できるアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)の形状を表す一つの用語である「直線状」なる語句は、次のように定義される。すなわち、透過型電子顕微鏡によるアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)像の長さをLとし、そ

10

20

30

40

50

のアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)を伸ばした時の長さを L_0 とした場合に、 L/L_0 が0.9以上となる形状特性を意味するものとする。

【0053】

かかるアモルファスナノスケールカーボンチューブ(II)のチューブ壁部分は、あらゆる方向に配向した複数の微細な炭素網平面(グラフェンシート)からなる非晶質構造であり、これらの炭素網平面の炭素平面間隔により活性点を有するためか、樹脂との親和性に優れているという利点を有する。

【0054】

<鉄-炭素複合体>

また、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)は、特開2002-338220号公報(特許第3569806号)に記載されており、(a)ナノフレックカーボンチューブ及び入れ子構造の多層カーボンナノチューブよりなる群から選ばれるカーボンチューブと(b)炭化鉄又は鉄とからなり、該カーボンチューブ(a)のチューブ内空間部の10~90%の範囲に(b)の炭化鉄又は鉄が充填されている。即ち、チューブ内空間部の100%の範囲に完全に充填されているものではなく、上記炭化鉄又は鉄がそのチューブ内空間部の10~90%の範囲に充填されている(即ち、部分的に充填されている)ことを特徴とするものである。壁部は、パッチワーク状ないし張り子状(いわゆるpaper mache状)のナノフレックカーボンチューブである。

10

【0055】

本明細書において、「ナノフレックカーボンチューブ」とは、フレック状の黒鉛シートが複数枚(通常は多数)パッチワーク状ないし張り子状(paper mache状)に集合して構成されている、黒鉛シートの集合体からなる炭素製チューブを指す。

20

【0056】

かかる鉄-炭素複合体(IV)は、特開2002-338220号公報に記載の方法に従って、

(1)不活性ガス雰囲気中、圧力を 10^{-5} Pa~200kPaに調整し、反応炉内の酸素濃度を、反応炉容積をA(リットル)とし酸素量をB(Ncc)とした場合の比 B/A が 1×10^{-10} ~ 1×10^{-1} となる濃度に調整した反応炉内で八口ゲン化鉄を600~900まで加熱する工程、及び

(2)上記反応炉内に不活性ガスを導入し、圧力 10^{-5} Pa~200kPaで熱分解性炭素源を導入して600~900で加熱処理を行う工程を包含する製造方法により製造される。

30

【0057】

ここで、酸素量Bの単位である「Ncc」は、気体の25での標準状態に換算したときの体積(cc)という意味である。

【0058】

該鉄-炭素複合体(IV)は、(a)ナノフレックカーボンチューブ及び入れ子構造の多層カーボンナノチューブよりなる群から選ばれるカーボンチューブと(b)炭化鉄又は鉄とからなるものであって、該カーボンチューブ内空間部(即ち、チューブ壁で囲まれた空間)の実質上全てが充填されているのではなく、該空間部の一部、より具体的には10~90%程度、特に30~80%程度、好ましくは40~70%程度が炭化鉄又は鉄により充填されている。

40

【0059】

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)においては、特開2002-338220号公報に記載されているように、炭素部分は、製造工程(1)及び(2)を行った後、特定の速度で冷却するとナノフレックカーボンチューブとなり、製造工程(1)及び(2)を行った後、不活性気体中で加熱処理を行い、特定の冷却速度で冷却することにより、入れ子構造の多層カーボンナノチューブとなる。

【0060】

<(a-1)ナノフレックカーボンチューブ>

50

本発明で使用できるナノフレークカーボンチューブ(a-1)と炭化鉄又は鉄(b)からなる鉄-炭素複合体(IV)は、典型的には円柱状であるが、そのような円柱状の鉄-炭素複合体(特開2002-338220号公報の実施例1で得られたもの)の長手方向にほぼ垂直な断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図3に示し、側面のTEM写真を図1に示す。

【0061】

また、図4の(a-1)にそのような円柱状のナノフレークカーボンチューブのTEM像の模式図を示す。図4の(a-1)において、100は、ナノフレークカーボンチューブの長手方向のTEM像を模式的に示しており、200は、ナノフレークカーボンチューブの長手方向にほぼ垂直な断面のTEM像を模式的に示している。

10

【0062】

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)を構成するナノフレークカーボンチューブ(a-1)は、代表的には、中空円筒状の形態を有し、その断面をTEM観察した場合、弧状グラフェンシート像が同心円状に集合しており、個々のグラフェンシート像は、不連続な環を形成しており、その長手方向をTEMで観察した場合、略直線状のグラフェンシート像が、長手方向にほぼ並行に多層状に配列しており、個々のグラフェンシート像は、長手方向全長にわたって連続しておらず、不連続となっているという特徴を有している。

【0063】

より詳しくは、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)を構成しているナノフレークカーボンチューブ(a-1)は、図3及び図4の(a-1)の200から明らかなように、その長手方向に垂直な断面をTEM観察した場合、多数の弧状グラフェンシート像が同心円状(多層構造のチューブ状)に集合しているが、個々のグラフェンシート像は、例えば210、214に示すように、完全に閉じた連続的な環を形成しておらず、途中で途切れた不連続な環を形成している。一部のグラフェンシート像は、211に示すように、分岐している場合もある。不連続点においては、一つの不連続環を構成する複数の弧状TEM像は、図4の(a-1)の222に示すように、層構造が部分的に乱れている場合もあれば、223に示すように隣接するグラフェンシート像との間に間隔が存在している場合もあるが、TEMで観察される多数の弧状グラフェンシート像は、全体として、多層状のチューブ構造を形成している。

20

【0064】

また、図1及び図4の(a-1)の100から明らかなように、ナノフレークカーボンチューブ(a-1)の長手方向をTEMで観察した場合、多数の略直線状のグラフェンシート像が本発明で使用する鉄-炭素複合体(IV)の長手方向にほぼ並行に多層状に配列しているが、個々のグラフェンシート像110は、鉄-炭素複合体(IV)の長手方向全長にわたって連続しておらず、途中で不連続となっている。一部のグラフェンシート像は、図4の(a-1)の111に示すように、分岐している場合もある。また、不連続点においては、層状に配列したTEM像のうち、一つの不連続層のTEM像は、図4の(a-1)の112に示すように、隣接するグラフェンシート像と少なくとも部分的に重なり合っている場合もあれば、113に示すように隣接するグラフェンシート像と少し離れている場合もあるが、多数の略直線状のTEM像が、全体として多層構造を形成している。

30

40

【0065】

かかる本発明で使用できるナノフレークカーボンチューブ(a-1)の構造は、従来の多層カーボンナノチューブと大きく異なっている。即ち、図4の(a-2)の400に示すように、入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(a-2)は、その長手方向に垂直な断面のTEM像が、410に示すように、実質上完全な円形のTEM像となっている同心円状のチューブであり、且つ、図4の(a-2)の300に示すように、その長手方向の全長にわたって連続する直線状グラフェンシート像310等が平行に配列している構造(同心円筒状ないし入れ子状の構造)である。

【0066】

以上より、詳細は未だ完全には解明されていないが、本発明で使用できる鉄-炭素複合

50

体(IV)を構成するナノフレークカーボンチューブ(a-1)は、フレーク状のグラフェンシートが多数パッチワーク状ないし張り子状に重なり合っただけとしてチューブを形成しているようにみえる。

【0067】

このような本発明で使用できるナノフレークカーボンチューブ(a-1)とそのチューブ内空間部に内包された炭化鉄又は鉄(b)からなる鉄-炭素複合体(IV)は、特許第2546114号に記載されているような入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(a-2)のチューブ内空間部に金属が内包された複合体に比し、カーボンチューブの構造において大きく異なっている。

【0068】

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)を構成しているナノフレークカーボンチューブ(a-1)をTEM観察した場合において、その長手方向に配向している多数の略直線状のグラフェンシート像に関し、個々のグラフェンシート像の長さは、通常、2~500nm程度、特に10~100nm程度である。即ち、図4の(a-1)の100に示されるように、110で示される略直線状のグラフェンシートのTEM像が多数集まってナノフレークカーボンチューブ(a-1)の壁部のTEM像を構成しており、個々の略直線状のグラフェンシート像の長さは、通常、2~500nm程度、特に10~100nm程度である。

【0069】

このように、鉄-炭素複合体(IV)においては、その壁部を構成するナノフレークカーボンチューブ(a-1)の最外層は、チューブ長手方向の全長にわたって連続していない不連続なグラフェンシートから形成されており、その最外面の炭素網面の長さは、通常、2~500nm程度、特に10~100nm程度である。

【0070】

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)を構成するナノフレークカーボンチューブ(a-1)の壁部の炭素部分は、上記のようにフレーク状のグラフェンシートが多数長手方向に配向して全体としてチューブ状となっているが、X線回折法により測定した場合に、炭素網面間の平均距離(d_{002})が0.34nm以下の黒鉛質構造を有するものである。

【0071】

また、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)のナノフレークカーボンチューブ(a-1)からなる壁部の厚さは、49nm以下、特に0.1~20nm程度、好ましくは1~10nm程度であって、全長に亘って実質的に均一である。

【0072】

<(a-2)入れ子構造の多層カーボンナノチューブ>

前記のように、工程(1)及び(2)を行った後、特定の加熱工程を行うことにより、得られる鉄-炭素複合体(IV)を構成するカーボンチューブは、入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(a-2)となる。

【0073】

こうして得られる入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(a-2)は、図4の(a-2)の400に示すように、その長手方向に垂直な断面のTEM像が実質的に完全な円を構成する同心円状のチューブであり、且つ、その長手方向の全長にわたって連続したグラフェンシート像が平行に配列している構造(同心円筒状ないし入れ子状の構造)である。

【0074】

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)を構成する入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(a-2)の壁部の炭素部分は、X線回折法により測定した場合に、炭素網面間の平均距離(d_{002})が0.34nm以下の黒鉛質構造を有するものである。

【0075】

また、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)の入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(a-2)からなる壁部の厚さは、49nm以下、特に0.1~20nm程度、好

10

20

30

40

50

ましくは1～10nm程度であって、全長に亘って実質的に均一である。

【0076】

<(b)内包されている炭化鉄又は鉄>

本明細書において、上記ナノフレークカーボンチューブ(a-1)及び入れ子構造の多層カーボンナノチューブ(a-2)よりなる群から選ばれるカーボンチューブ内空間部の炭化鉄又は鉄(b)による充填率(10～90%)は、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)を透過型電子顕微鏡で観察し、各カーボンチューブの空間部(即ち、カーボンチューブのチューブ壁で囲まれた空間)の像の面積に対する、炭化鉄又は鉄(b)が充填されている部分の像の面積の割合である。

【0077】

炭化鉄又は鉄(b)の充填形態は、カーボンチューブ内空間部に連続的に充填されている形態、カーボンチューブ内空間部に断続的に充填されている形態等があるが、基本的には断続的に充填されている。従って、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)は、金属内包炭素複合体ないし鉄化合物内包炭素複合体、炭化鉄又は鉄内包炭素複合体とも言うべきものである。

【0078】

また、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)に内包されている炭化鉄又は鉄(b)は、カーボンチューブの長手方向に配向しており、結晶性が高く、炭化鉄又は鉄(b)が充填されている範囲のTEM像の面積に対する、結晶性炭化鉄又は鉄(b)のTEM像の面積の割合(以下「結晶化率」という)は、一般に、90～100%程度、特に95～

【0079】

内包されている炭化鉄又は鉄(b)の結晶性が高いことは、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)の側面からTEM観察した場合、内包物のTEM像が格子状に配列していることから明らかであり、電子線回折において明確な回折パターンが得られることから明らかである。

【0080】

また、本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)に炭化鉄又は鉄(b)が内包されていることは、電子顕微鏡、EDX(エネルギー分散型X線検出器)により容易に確認することができる。

【0081】

<鉄-炭素複合体の全体形状>

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)は、湾曲が少なく、直線状であり、壁部の厚さが全長に亘ってほぼ一定の均一厚さを有しているため、全長に亘って均質な形状を有している。その形状は、柱状で、主に円柱状である。

【0082】

該鉄-炭素複合体(IV)としては、平均外径が1～100nm程度、平均長さが0.1～1000μm程度、平均アスペクト比が1～1000000程度のものが好ましく、平均外径が1～100nm程度、平均長さが0.1～1000μm程度、平均アスペクト比が5～10000程度のものがより好ましく、平均外径が1～50nm程度、平均長さが1～400μm程度、平均アスペクト比が10～10000程度のものがより好ましい。

【0083】

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)の形状を表す一つの用語である「直線状」なる語句は、次のように定義される。即ち、透過型電子顕微鏡により本発明で使用する鉄-炭素複合体(IV)を含む炭素質材料を200～2000nm四方の範囲で観察し、像の長さをWとし、該像を直線状に伸ばした時の長さをW₀とした場合に、比W/W₀が、0.8以上、特に、0.9以上となる形状特性を意味するものとする。

【0084】

本発明で使用できる鉄-炭素複合体(IV)は、バルク材料としてみた場合、次の性質

を有する。即ち、本発明では、上記のようなナノフレークカーボンチューブ (a - 1) 及び入れ子構造の多層カーボンナノチューブ (a - 2) から選ばれるカーボンチューブのチューブ内空間部の 10 ~ 90 % の範囲に鉄または炭化鉄 (b) が充填されている鉄 - 炭素複合体 (I V) は、顕微鏡観察によりかろうじて観察できる程度の微量ではなく、多数の該鉄 - 炭素複合体 (I V) を含むバルク材料であって、鉄 - 炭素複合体 (I V) を含む炭素質材料、或いは、炭化鉄又は鉄内包炭素質材料ともいうべき材料の形態で大量に得られる。

【 0085 】

特開 2002 - 338220 号公報の実施例 1 で製造されたナノフレークカーボンチューブ (a - 1) とそのチューブ内空間部に充填された炭化鉄 (b) からなる本発明で使用できる炭素質材料の電子顕微鏡写真を、図 2 に示す。

10

【 0086 】

図 2 から判るように、本発明で使用する鉄 - 炭素複合体 (I V) を含む炭素質材料においては、基本的にはほとんど全ての (特に 99 % 又はそれ以上の) カーボンチューブにおいて、その空間部 (即ち、カーボンチューブのチューブ壁で囲まれた空間) の 10 ~ 90 % の範囲に炭化鉄又は鉄 (b) が充填されており、空間部が充填されていないカーボンチューブは実質上存在しないのが通常である。但し、場合によっては、炭化鉄又は鉄 (b) が充填されていないカーボンチューブも微量混在することがある。

【 0087 】

また、本発明で使用する炭素質材料においては、上記のようなカーボンチューブ内空間部の 10 ~ 90 % に鉄又は炭化鉄 (b) が充填されている鉄 - 炭素複合体 (I V) が主要構成成分であるが、本発明で使用できる鉄 - 炭素質複合体 (I V) 以外に、スズ等が含まれている場合がある。そのような場合は、本発明で使用できる鉄 - 炭素質複合体以外の成分を除去して、本発明で使用できる炭素質材料中の鉄 - 炭素質複合体 (I V) の純度を向上させ、実質上本発明で使用する鉄 - 炭素複合体 (I V) のみからなる炭素質材料を得ることもできる。

20

【 0088 】

また、従来の顕微鏡観察で微量確認し得るに過ぎなかった材料とは異なり、本発明で使用する鉄 - 炭素複合体 (I V) を含む炭素質材料は大量に合成できるので、その重量を容易に 1 mg 以上とすることができる。

30

【 0089 】

本発明で使用できる炭素質材料は、該炭素質材料 1 mg に対して 25 mm^2 以上の照射面積で、CuK の X 線を照射した粉末 X 線回折測定において、内包されている鉄又は炭化鉄 (b) に帰属される $40^\circ < 2\theta < 50^\circ$ のピークの中で最も強い積分強度を示すピークの積分強度を I_a とし、カーボンチューブの炭素網面間の平均距離 (d_{002}) に帰属される $26^\circ < 2\theta < 27^\circ$ のピークの積分強度 I_b とした場合に、 I_a の I_b に対する比 $R (= I_a / I_b)$ が、0.35 ~ 5 程度、特に 0.5 ~ 4 程度であるのが好ましく、より好ましくは 1 ~ 3 程度である。

【 0090 】

本明細書において、上記 I_a / I_b の比を R 値と呼ぶ。この R 値は、本発明で使用できる鉄 - 炭素複合体 (I V) を含む炭素質材料を、X 線回折法において 25 mm^2 以上の X 線照射面積で観察した場合に、炭素質材料全体の平均値としてピーク強度が観察されるために、TEM 分析で測定できる 1 本の鉄 - 炭素複合体 (I V) における内包率ないし充填率ではなく、鉄 - 炭素複合体 (I V) の集合体である炭素質材料全体としての、炭化鉄又は鉄 (b) 充填率ないし内包率の平均値を示すものである。

40

【 0091 】

尚、多数の本発明で使用する鉄 - 炭素複合体 (I V) を含む炭素質材料全体としての平均充填率は、TEM で複数の視野を観察し、各視野で観察される複数の鉄 - 炭素複合体 (I V) における炭化鉄又は鉄 (b) の平均充填率を測定し、更に複数の視野の平均充填率の平均値を算出することによっても求めることができる。かかる方法で測定した場合、

50

本発明で使用する鉄 - 炭素複合体 (I V) からなる炭素質材料全体としての炭化鉄又は鉄 (b) の平均充填率は、10 ~ 90 % 程度、特に40 ~ 70 % 程度である。

【0092】

< ナノフレックカーボンチューブ >

上記の鉄又は炭化鉄 (b) がナノフレックカーボンチューブ (a - 1) のチューブ内空間に部分内包されている鉄 - 炭素複合体 (I V) を酸処理することにより、内包されている鉄又は炭化鉄 (b) が溶解除去され、チューブ内空間部に鉄又は炭化鉄 (b) が存在しない中空のナノフレックカーボンチューブ (I I I) を得ることができる。

【0093】

上記酸処理に使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸等を例示でき、その濃度は0.1 ~ 2 N 程度のものが好ましい。酸処理方法としては、種々の方法により行うことが可能であるが、例えば、1 N の塩酸100 ml に対して、1 g の鉄内包ナノフレックカーボンチューブを分散し、室温で6時間攪拌処理し、ろ過分離した後、さらに、2回1 N の塩酸100 ml で同様の処理を行なうことで、中空のナノフレックカーボンチューブ (I I I) を得ることができる。

10

【0094】

この酸処理によってもナノフレックカーボンチューブ (I I I) の基本的構成は特に変化を受けない。よって、チューブ内空間部に鉄又は炭化鉄 (b) が存在しない中空のナノフレックカーボンチューブ (I I I) においても、その最外面を構成する炭素網面の長さは、500 nm 以下であり、特に2 ~ 500 nm、特に10 ~ 100 nm である。

20

【0095】

粒子状酸化チタン (1 b) が連なってなる被覆層

被覆層は、粒子状酸化チタン (1 b) が連なってなる。

【0096】

粒子状酸化チタン (1 b) の結晶構造としては、とくに制限されるわけではないが、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルッカイト型酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましく、光に対する活性が高い点から、アナターゼ型酸化チタンを含むものがより好ましい。なお、粒子状酸化チタン (1 b) の結晶構造は、例えば、X線回折法やラマン分光分析等により測定することができる。

【0097】

粒子状酸化チタン (1 b) の平均粒子径は、より多くの色素を吸着し、光を吸収できる点から、1 ~ 200 nm が好ましく、1 ~ 50 nm がより好ましい。なお、平均粒子径は、例えば、電子顕微鏡 (S E M) 観察等により測定することができる。

30

【0098】

被覆層の厚みは、漏れ電流を防止する点から、2 ~ 500 nm が好ましく、5 ~ 200 nm がより好ましい。なお、被覆層の厚みは、例えば、電子顕微鏡 (S E M 又は T E M) 観察等により測定することができる。

【0099】

酸化チタン被覆炭素材料

本発明で使用する酸化チタン被覆炭素材料 (1) は、棒状又は繊維状のカーボン (1 a) の表面が、粒子状酸化チタン (1 b) が連なってなる被覆層で被覆されている。これにより、図5に示すように、本発明で使用する棒状又は繊維状の酸化チタン被覆炭素材料 (1) の表面には、微細な凹凸が存在している。表面に微細な凹凸を有する酸化チタン被覆炭素材料 (1) を色素増感太陽電池用として使用することで、色素を多量に担持し、入射した光を効率よく吸収できる。そして、効率よく電子を発生させ、図6に示すように、芯材となるカーボンを通して、電子を効率よく透明電極に運ぶことができる。

40

【0100】

なお、図7で示されるような、被覆層で十分に被覆されておらず、カーボンの露出面積が大きい酸化チタン被覆炭素材料を使用すると、図8に示すように、光を吸収することにより発生した電子が、カーボンから電解液中に逆電子移動を起こすため、電子を効率的に

50

運ぶことができない。このような観点から、本発明で使用する棒状又は繊維状の酸化チタン被覆炭素材料(1)は、棒状又は繊維状のカーボン(1a)の表面の粒子状酸化チタン(1b)の被覆率は、70~100%、特に85~100%が好ましい。また、カーボン/チタンの表面元素比率は、0/100~70/30(原子比)が好ましく、0/100~50/50(原子比)がより好ましい。なお、表面被覆率(カーボンの表面上の、粒子状酸化チタンが連なってなる被覆層で覆われている箇所の割合)は、例えば、電子顕微鏡(SEM又はTEM)観察等により、また、カーボン/チタンの表面元素比率は、例えば、X線光電子分光分析等により、測定することができる。

【0101】

本発明で使用する酸化チタン被覆炭素材料(1)は、より大きな電流を得られる点から、10MPa下での粉体抵抗が10 \cdot m以下であるものが好ましく、5 \cdot m以下であるものがより好ましく、1 \cdot m以下であるものがさらに好ましい。粉体抵抗は、小さいほうが好ましく、下限値は特に制限されないが、0.0001 \cdot m程度である。なお、酸化チタン被覆炭素材料(1)の粉体抵抗の測定方法は、特に制限されないが、例えば、10MPaの圧力で厚さ0.3mmの平板状に加工し、ペレット間に電圧1Vを印加して流れる電流値を測ることにより測定することができる。

10

【0102】

本発明で使用する酸化チタン被覆炭素材料(1)は、十分な表面積を有しつつ、効率よく電子を伝達する点から、長軸に直交する平均直径が5~500nm、長軸の平均長さが0.1~1000 μ m、平均アスペクト比が3~200000であるものが好ましく、長軸に直交する平均直径が5~500nm、長軸の平均長さが0.1~1000 μ m、平均アスペクト比が3~5000であるものがより好ましく、長軸に直交する平均直径が7~300nm、長軸の平均長さが1~50 μ m、平均アスペクト比が10~3000であるものがさらに好ましい。なお、本発明において、酸化チタン被覆炭素材料(1)の直径とは、芯材のカーボンの直径のみならず、酸化チタン被膜の厚みも加えたものの直径を言う。

20

【0103】

本発明で使用する酸化チタン被覆炭素材料(1)は、表面積を大きくし、色素を多量に担持し、入射した光を効率よく吸収する点から、比表面積が50m²/g以上であるものが好ましく、比表面積が70m²/g以上であるものがより好ましく、80m²/g以上であるものがさらに好ましい。比表面積は、大きいほうが好ましく、上限値は特に制限されないが、3000m²/g程度である。なお、比表面積は、BET法等により測定できる。

30

【0104】

2. 粒子状酸化チタン(2)

粒子状酸化チタン(2)としては、酸化チタン被覆炭素材料(1)の作製に使用した粒子状酸化チタン(1b)と同じものを用いてもよいし、違うものを用いてもよい。具体的には、以下のものが使用できる。

【0105】

粒子状酸化チタン(2)の結晶構造としては、とくに制限されるわけではないが、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン及びブルッカイト型酸化チタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましく、光に対する活性が高い点から、アナターゼ型酸化チタンを含むものがより好ましい。なお、粒子状酸化チタン(2)の結晶構造は、例えば、X線回折法やラマン分光分析等により測定することができる。

40

【0106】

粒子状酸化チタン(2)の平均粒子径は、より多くの色素を吸着し、光を吸収できる点から、1~500nmが好ましく、5~100nmがより好ましい。ただし、電池内部への光閉じ込め効果の観点から、光散乱の大きい酸化チタン粒子を併用してもよい。なお、平均粒子径は、例えば、電子顕微鏡(SEM又はTEM)観察等により測定することができる。

50

【 0 1 0 7 】

3. 多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物

本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物は、上記の酸化チタン被覆炭素材料（1）及び微粒子状酸化チタン（2）を混合してなる。

【 0 1 0 8 】

本発明では、酸化チタン被覆炭素材料（1）単独ではなく、微粒子状酸化チタン（2）と混合して使用することで、図9に示すように、表面の微細な凹凸をより増加させ、表面に色素を担持させやすくすることができる。

【 0 1 0 9 】

本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物は、炭素材料の導電性を利用しながら炭素材料からの漏れ電流を低減する点から、酸化チタン被覆炭素材料（1）を0.1～90重量%（さらに0.1～80重量%（特に0.1～60重量%（さらに0.2～40重量%（特に0.25～20重量%））））、微粒子状酸化チタン（2）を10～99.9重量%（さらに20～99.9重量%（特に40～99.9重量%（さらに60～99.8重量%（特に80～99.75重量%））））を混合することが好ましい。なお、酸化チタン被覆炭素材料（1）の含有量を60重量%以下とすれば、組成物の塗布性が高く塗膜の強度にも優れるため、ばらつきが少なく安定した導電性、光電変換効率を得られるという利点がある。また、より高い光電変換効率を得られ、かつ低コストであるという利点もある。

【 0 1 1 0 】

本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物においては、単位体積あたりの表面積を大きくし、かつ、電解液のイオン拡散性を保持する点から、空孔径が5～50nmの空孔が、全空孔の40～100%、特に60～100%存在することが好ましい。

【 0 1 1 1 】

さらに、本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物の比表面積は、表面積を大きくし、色素を多量に担持し、入射した光を効率よく吸収する点から、比表面積が50m²/g以上であるものが好ましく、比表面積が70m²/g以上であるものがより好ましく、80m²/g以上であるものがさらに好ましい。比表面積は、大きいほうが好ましく、上限値は特に制限されないが、3000m²/g程度である。なお、比表面積は、BET法等により測定できる。ただし、電池内部への光閉じ込め効果の観点から、酸化チタン被覆炭素材料（1）の表面に光散乱の大きい、つまり粒径が大きく比表面積が小さい酸化チタンが混じっていてもよく、微粒子状酸化チタン（2）として、粒径が大きく比表面積の小さい酸化チタン粒子を併用してもよい。

【 0 1 1 2 】

また、本発明の酸化チタン被覆炭素材料組成物は、
 （A）棒状又は繊維状のカーボン（1a）の表面に、チタンフルオロ錯体からの析出反応により、粒子状酸化チタン（1b）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆炭素材料（1）を作製する工程、
 （B）工程（A）で得られた酸化チタン被覆炭素材料（1）と粒子状酸化チタン（2）とを混合する工程
 を含む方法により得られる。

【 0 1 1 3 】

工程（A）

工程（A）では、棒状又は繊維状のカーボン（1a）の表面に、チタンフルオロ錯体からの析出反応により、粒子状酸化チタン（1b）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆炭素材料（1）を作製する。

【 0 1 1 4 】

チタンアルコキシドを原料とするゾルゲル法や四塩化チタン等を原料とする湿式法でも、棒状又は繊維状のカーボン（1a）の表面に、粒子状酸化チタン（1b）が連なってなる被覆層を形成させることができるが、チタンフルオロ錯体からの析出反応により粒子状

10

20

30

40

50

酸化チタン(1b)を析出させる方法が好ましい。

【0115】

具体的には、例えば、棒状又は繊維状のカーボン(1a)を、硝酸、硫酸、塩酸等の酸で処理した後、分散剤を含む溶媒中に分散させ、その後、チタンフルオロ錯体及びホウ酸、塩化アルミニウム等のフッ化物イオン補足剤等を加えて酸化チタンを析出させる方法である。その後、酸化チタン同士の結合を強化するために300~550で熱処理してもよい。

【0116】

ここで、チタンフルオロ錯体としては、特に制限されるわけではないが、例えば、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロチタン酸カリウム等が挙げられる。

10

【0117】

前記溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、水、水とアルコールとの混合溶媒等、チタンフルオロ錯体が溶解する溶媒等が挙げられる。

【0118】

また、分散剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物系分散剤、ポリカルボン酸塩系分散剤、マレイン酸 - オレフィン共重合体塩系分散剤、アニオン性界面活性剤等の陰イオン性分散剤；四級アンモニウム塩系分散剤、アルキルアミン塩等の陽イオン性分散剤；セルロース系分散剤、ポリビニルアルコール系分散剤、ポリエーテル系分散剤等の非イオン性分散剤；両性界面活性剤等のその他の分散剤等が挙げられる。これらのなかでも、非イオン性分散剤が好ましく、ポリエーテル系分散剤がより好ましい。

20

【0119】

工程(B)

工程(B)では、工程(A)で得られた酸化チタン被覆炭素材料(1)と粒子状酸化チタン(2)とを混合する。

【0120】

混合する手法としては、特に制限はなく、ペイントシェーカー、乳鉢をはじめとして、各種ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ニーダー、ローラー等公知の混合方法が挙げられる。粘度の低い溶媒で希釈し、ペイントシェーカー等で混合し、後に溶媒を減圧蒸留などにより除去してもよい。

30

【0121】

4. 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、例えば、導電性基板、半導体層、電荷輸送層及び対向電極から少なくとも構成される。

【0122】

導電性基板は、通常、基板上に電極層を有するものである。基板としては、特に限定されず、材質、厚さ、寸法、形状等は目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属、無色又は有色ガラス、網入りガラス、ガラスブロック等が用いられる他、無色又は有色の樹脂でも良い。かかる樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、トリ酢酸セルロース、ポリメチルペンテン等が挙げられる。なお、本発明における基板とは、常温において平滑な面を有するものであり、その面は平面あるいは曲面であってもよく、また応力によって変形するものであってもよい。

40

【0123】

また、電極として作用する導電膜の材料は特に限定されないが、例えば、金、銀、クロム、銅、タングステン、チタン等の金属や金属薄膜、金属酸化物からなる導電膜等が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、錫や亜鉛等の金属酸化物に、他の金属元素を微量ドープした Indium Tin Oxide (ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$))、Fluorine doped Tin Oxide (FTO ($\text{SnO}_2 : \text{F}$))、Alumi

50

num doped Zinc Oxide (AZO (ZnO:Al)), Antimony doped Tin Oxide (ATO (SnO₂:Sb)) 等が好適なものとして用いられる。

【0124】

導電膜の膜厚は、通常100~10000nm、好ましくは500~3000nmである。また、表面抵抗(抵抗率)は適宜選択されるところであるが、通常0.5~500/sq、好ましくは1~50/sqである。

【0125】

導電膜の形成法は特に限定されるものではなく、用いる金属や金属酸化物の種類により公知の方法を適宜採用することができる。通常、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法又はスパッタリング法等が用いられる。いずれの場合も基板温度が20~700の範囲内で形成されるのが望ましい。

【0126】

本発明の光電変換素子における対向電極(対極)は、導電性材料からなる単層構造でもよいし、導電層と基板とから構成されていてもよい。基板としては、特に限定されず、材質、厚さ、寸法、形状等は目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属、無色又は有色ガラス、網入りガラス、ガラスブロック等が用いられる他、樹脂でも良い。かかる樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、トリ酢酸セルロース、ポリメチルペンテン等が挙げられる。また、電荷輸送層上に直接導電性材料を塗布、メッキ又は蒸着(PVD、CVD)して対極を形成しても良い。

【0127】

導電性材料としては、白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀、タングステン等の金属や、炭素材料、導電性有機物等の比抵抗の小さな材料が用いられる。

【0128】

また、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いても良い。金属リードは白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀、タングステン等の金属からなるのが好ましく、アルミニウム又は銀からなるのが特に好ましい。

【0129】

半導体層としては、上述した本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物からなるものを使用する。ただし、本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物中に含まれる酸化チタン被覆炭素材料の配向方向に関しては特に制限はなく、その長手方向が基板に対して必ずしも略垂直等特定の方向に配向される必要はない。

【0130】

導電性基板上に半導体層を形成する方法としては、特に制限はなく、例えば、本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物を含むペーストを調製し、導電性基板上に塗布して焼成する方法等が挙げられる。この際、ペーストの溶媒としては、水、有機溶媒などを用いることができる。

【0131】

有機溶媒としては、多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物を分散できるものであれば、特に限定はない。例えば、エタノール、メタノール、テルピネオール等のアルコール類やエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類等を用いることができる。これらの溶媒は、分散性と揮発性、粘度を考慮し、通常混合して用いられる。ペースト中の溶媒の割合としては、塗布時に流動性を持たせる点と塗布後の厚みを保持する点、また多孔質の酸化チタンを形成する点から、50~90重量%が、特に70~85重量%が好ましい。

【0132】

分散液の成分として、上記の溶媒以外に、増粘剤等を含んでもよい。

【0133】

増粘剤としては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース等のアルキルセルロース等が挙げられる。なかでも、アルキルセルロース、特にエチルセルロースを好適に用いることができる。

【0134】

ペースト中の増粘剤の割合としては、塗布時の流動性と塗布後の厚みのバランスをとる点から、2～20重量%が、特に3～15重量%が好ましい。

【0135】

ペースト中の固形分の割合としては、上記と同様に塗布時の流動性と塗布後の厚みのバランスの点から、10～50重量%が、特に15～30重量%が好ましい。さらにその固形分に対して、酸化チタン被覆炭素材料(1)を0.1～90重量%(さらに0.1～80重量%(特に0.1～60重量%(さらに0.2～40重量%(特に0.25～20重量%)))含んでいることが好ましい。

【0136】

本発明の光電変換素子においては、半導体層の光吸収効率を向上すること等を目的として、半導体層に色素を担持(吸着、含有など)させたものが用いられる。

【0137】

色素は、可視域や近赤外域に吸収特性を有し、半導体層の光吸収効率を向上(増感)させる色素であれば特に限定されないが、金属錯体色素、有機色素、天然色素、半導体等が好ましい。また、半導体層への吸着性を付与するために、色素の分子中にカルボキシ基、ヒドロキシ基、スルホニル基、ホスホニル基、カルボキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、スルホニルアルキル基、ホスホニルアルキル基等の官能基を有するものが好適に用いられる。

【0138】

金属錯体色素としては、例えば、ルテニウム、オスミウム、鉄、コバルト、亜鉛、水銀の錯体(例えば、メリクルクロム等)や、金属フタロシアニン、クロロフィル等を用いることができる。また、有機色素としては、例えば、シアニン系色素、ヘミシアニン系色素、メロシアニン系色素、キサントゲン系色素、トリフェニルメタン系色素、金属フリーフタロシアニン系色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。色素として用いることができる半導体としては、i型の光吸収係数が大きなアモルファス半導体や直接遷移型半導体、量子サイズ効果を示し、可視光を効率よく吸収する微粒子半導体が好ましい。通常、各種の半導体や金属錯体色素や有機色素の一種、又は光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。また、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0139】

色素を半導体層に吸着させる方法としては、例えば、溶媒に色素を溶解させた溶液を、半導体層上にスプレーコートやスピンコート等により塗布した後、乾燥する方法により形成することができる。この場合、適当な温度に基板を加熱しても良い。また、半導体層を溶液に浸漬して吸着させる方法を用いることもできる。浸漬する時間は色素が十分に吸着すれば特に制限されることはないが、好ましくは10分～30時間、より好ましくは1～20時間である。また、必要に応じて浸漬する際に溶媒や基板を加熱しても良い。溶液にする場合の色素の濃度としては、1～1000mmol/L、好ましくは10～500mmol/L程度である。

【0140】

用いる溶媒は特に制限されるものではないが、水及び有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類;アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル等のニトリル類;ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン等の芳香族炭化水素;ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素;シクロヘキサン等の脂環式炭化水

10

20

30

40

50

素；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2-ブタノン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、ジメトキシエタン、アジボニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキサラン、スルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸エチルジメチル、リン酸トリブチル、リン酸トリペンチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリヘプチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリノニル、リン酸トリデシル、リン酸トリス（トリフフロロメチル）、リン酸トリス（ペンタフフロロエチル）、リン酸トリフェニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

10

【0141】

色素間の凝集等の相互作用を低減するために、界面活性剤としての性質を持つ無色の化合物を色素吸着液に添加し、半導体層に共吸着させてもよい。このような無色の化合物の例としては、カルボキシル基やスルホ基を有するコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、タウロデオキシコール酸等のステロイド化合物やスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0142】

未吸着の色素は、吸着工程後、速やかに洗浄により除去するのが好ましい。洗浄は湿式洗浄槽中でアセトニトリル、アルコール系溶媒等を用いて行うのが好ましい。

20

【0143】

色素を吸着させた後、アミン類、4級アンモニウム塩、少なくとも1つのウレイド基を有するウレイド化合物、少なくとも1つのシリル基を有するシリル化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等を用いて、半導体層の表面を処理してもよい。好ましいアミン類の例としては、ピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。好ましい4級アンモニウム塩の例としては、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラヘキシルアンモニウムヨージド等が挙げられる。これらは有機溶媒に溶解して用いてもよく、液体の場合はそのまま用いてもよい。

【0144】

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する。本発明で用いる電荷輸送材料は、イオンが関わる電荷輸送材料であり、酸化還元対イオンが溶解した溶液、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したゲル電解質組成物、固体電解質組成物等が挙げられる。

30

【0145】

イオンがかかわる電荷輸送材料としての電解液は、電解質、溶媒及び添加物から構成されることが好ましい。電解液に用いる電解質の例としては、ヨウ素とヨウ化物（LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨージド、ピリジニウムヨージド、イミダゾリウムヨージド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等）の組み合わせ、臭素と臭化物（LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr、CaBr₂等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等）の組み合わせ、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノ-キノン等が挙げられる。中でも、I₂とLiI又はピリジニウムヨージド、イミダゾリウムヨージド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩とを組み合わせた電解質が好ましい。電解質は混合して用いてもよい。

40

【0146】

溶媒としては、一般に電気化学セルや電池に用いられる溶媒であればいずれも使用することができる。具体的には、無水酢酸、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、ニトロメタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメ

50

チルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、ジメトキシエタン、プロピオンニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸エチルジメチル、リン酸トリブチル、リン酸トリペンチル、リン酸トリヘキシル、リン酸トリヘプチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリノニル、リン酸トリデシル、リン酸トリス(トリフフロロメチル)、リン酸トリス(ペンタフフロロエチル)、リン酸トリフェニルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が使用可能である。特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメトキシエタン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、ジメチルアセトアミド、メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、スルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が好ましい。また、常温溶融塩類も用いることができる。ここで、常温溶融塩とは、常温において溶融している(即ち液状の)イオン対からなる塩であり、通常、融点が20℃以下であり、20℃を越える温度で液状であるイオン対からなる塩を示すものである。溶媒はその1種を単独で使用しても良いし、また2種以上を混合して使用しても良い。

10

【0147】

また、4-*t*-ブチルピリジン、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を前述の溶融塩電解質組成物や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を電解液に添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2mol/Lである。溶融塩電解質組成物に添加する場合、塩基性化合物はイオン性基を有することが好ましい。溶融塩電解質組成物全体に対する塩基性化合物の配合割合は、好ましくは1~40質量%であり、より好ましくは5~30質量%である。

20

【0148】

ポリマーマトリックスとして使用できる材料としては、高分子マトリックス単体で、あるいは可塑剤の添加や、支持電解質の添加、または可塑剤と支持電解質の添加によって固体状態またはゲル状態が形成されれば特に制限は無く、一般的に用いられるいわゆる高分子化合物を用いることができる。

30

【0149】

上記ポリマーマトリックスとしての特性を示す高分子化合物としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレン、フッ化ビニリデン等のモノマーを重合又は共重合して得られる高分子化合物を挙げることができる。また、これらの高分子化合物は単独で用いても良く、また混合して用いても良い。これらの中でも、特にポリフッ化ビニリデン系高分子化合物が好ましい。

【0150】

電荷輸送層は2通りの方法のいずれかにより形成できる。1つ目の方法は半導体層と対極を貼り合わせておき、その間に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。2つ目の方法は半導体層上に直接電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

40

【0151】

前者の方法の場合、電荷輸送層を挟み込む際には、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、又は常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0152】

後者の方法において湿式の電荷輸送層を用いる場合は、通常未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液漏洩防止措置を施す。また、ゲル電解質組成物を用いる場合には、これを湿式で塗布した後で重合等の方法により固体化してもよい。固体化は対極を付与する前に

50

行っても後に行ってもよい。

【実施例】

【0153】

実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらのみ限定されるものではない。

【0154】

比較製造例 1

粒径 20 nm の酸化チタン粒子を 10 MPa の圧力で厚さ 0.3 mm の平板状に加工し、ペレット間に電圧 1 V を印加して流れる電流値は 0.01 mA であった。このことから、粉体抵抗は、26500 Ω・m であることがわかる。

10

【0155】

製造例 1

ナノスケールカーボンチューブ（平均直径：35 nm、平均長さ：5 μm、平均アスペクト比：143）0.96 g に 69% 硝酸 150 g を加え、90～95℃にて6時間保持した。これをろ過し、蒸留水にてろ液が pH 6～7 になるまで洗浄した後、乾燥させた。

【0156】

これを、ポリエーテル系分散剤 3.7 g を含む蒸留水 100 g に超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。このナノスケールカーボン分散液に 1.0 M に希釈したヘキサフルオロチタン酸アンモニウム及び 1.0 M に希釈したホウ酸をそれぞれの濃度が 0.20 M 及び 0.4 M となるように加え、35℃にて16時間放置した後、ろ過し、乾燥してナノスケールカーボンチューブの表面に酸化チタンが被覆した構造体を得た。

20

【0157】

TG-DTA 測定したところ、ナノスケールカーボンチューブが 550℃付近で激しく燃焼するのに対し、作製したナノスケールカーボンチューブ表面に酸化チタンが被覆した構造体は、550℃以降から 700℃にかけて緩やかに燃焼した。これは、ナノスケールカーボンチューブが酸化チタンで被覆され、燃焼が抑制されたと考えられる。

【0158】

作製した構造体及びこの構造体を 500℃で1時間焼成した構造体について X 線回折法及びラマン分光分析により結晶相を同定したところ、アナターゼ型であった。また、ナノスケールカーボンチューブに由来するグラファイトのピークも観測された。

30

【0159】

一方、X 線光電子分光分析では、カーボン/チタンの原子比は 0.1 でわずかのカーボンしか検出されなかった。また、電子顕微鏡 (SEM) で観察を行ったところ、酸化チタンの表面被覆率は 98% 程度であった。なお、1 nm 以上の凹凸がない平滑な部分 (カーボンチューブの酸化チタンで被覆されていない部分) が 5 nm 以上連続して存在する部分を、被覆されずカーボンチューブが露出している部分とみなし、表面被覆率を測定した。

【0160】

X 線回折法やラマン分光分析が数マイクロメートルの深さまでの情報を反映するのに対し、X 線光電子分光分析は、表面の数ナノメートルの部分の分析なのでナノスケールカーボンチューブが露出せず、酸化チタンが被覆されていることがわかる。

40

【0161】

SEM 及び TEM にて構造を観察したところ図 5 及び図 10 のような結果となり、5～20 nm の酸化チタン微粒子が集合して厚みが 30～50 nm 程度被覆しており、平均直径が 80～150 nm、平均長さが 1000～10000 nm 程度、平均アスペクト比が 10～100 程度の繊維状であった。

【0162】

BET 法により比表面積を測定したところ、73 m²/g の大きな比表面積であった。

【0163】

実験例 1-1

製造例 1 にて作製した焼成前の構造体を 10 MPa の圧力で厚さ 0.3 mm の平板状に

50

加工し、ペレット間に電圧1Vを印加したところ、73mAの電流が流れ、粉体抵抗が3.12・mであることを確認し、同様の方法で評価した酸化チタン粒子を用いた比較例1に比べて高い導電性を示すことを確認した。

【0164】

実験例1-2

製造例1にて作製した構造体を350 で熱処理した後、10MPaの圧力で厚さ0.3mmの平板状に加工し、ペレット間に電圧1Vを印加したところ、608mAの電流が流れ、粉体抵抗が0.43・mであることを確認し、同様の方法で評価した酸化チタン粒子を用いた比較例1に比べて高い導電性を示すことを確認した。

【0165】

実施例1～6及び比較例1～2

製造例1により作製した酸化チタン被覆炭素材料と平均粒子径18nm（触媒化成工業（株）製：HPW-18NR）の粒子状酸化チタン（結晶構造：アナターゼ型）とをそれぞれ表1に示す重量比（比較例1は粒子状酸化チタン単独、比較例2は酸化チタン被覆炭素材料単独）で混合した。得られた混合物20重量部にエチルセルロースを10重量部、
-テルピネオールを70重量部加え、三本ロールにて混練し、ペーストを作製した。

【0166】

このペーストをスクリーン印刷機にて透明電極付ガラス基板に塗布し、500 で1時間焼成し、12μmの膜厚の電極膜を作製した。

【0167】

これを 5×10^{-4} mol/lのルテニウム錯体（ $RuL_2(NCS)_2$ ）色素（N3Dye）の無水エタノール溶液に室温にて18時間浸漬した後、乾燥し、酸化物多孔質電極を作製した。

【0168】

次に、透明電極付ガラス基板に白金めっきした対向電極をスペーサーを介して貼りあわせ、その間に電解液として、0.6mol/lのヨウ化リチウムの無水アセトニトリル溶液と0.06mol/lのヨウ素の無水アセトニトリル溶液を注入し、光電変換素子を作製した。

【0169】

なお、実施例3の電極膜について、BET法により比表面積を測定したところ、 $91\text{ m}^2/\text{g}$ と、酸化チタン被覆炭素材料単独よりも大きくなった。

【0170】

実験例2

作製した面積 0.25 cm^2 の光電変換素子に、山下電装（株）製のソーラーシミュレーターでAM1.5（JISC8912Aランク）の条件下の $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の強度の光を照射して、光電変換特性を評価した。

【0171】

結果を表1に示す。

【0172】

10

20

30

【表 1】

実験No.	酸化チタン被覆炭素材料： 粒子状酸化チタン(重量%)	光電変換効率 (%)
比較例 1	0 : 100	2.8
実施例 1	2 : 98	4.4
実施例 2	5 : 95	4.8
実施例 3	10 : 90	6.8
実施例 4	20 : 80	8.2
実施例 5	50 : 50	7.5
実施例 6	80 : 20	6.4
比較例 2	100 : 0	4.0

10

【0173】

本発明の多孔質酸化チタン被覆炭素材料組成物を用いた実施例 1 ~ 6 は、比較例 1 ~ 2 と比べて高い光電変換効率を得られた。なお、実施例 1 ~ 5 では、実施例 6 と比べても、組成物の塗布性及び塗膜の強度に優れ、コストも低く抑えられるため、実施例 1 ~ 5 がより優れていることがわかった。

20

【0174】

実験例 3

比較例 1 で得られた電極膜の細孔分布を比表面積細孔分布測定装置により測定したところ、4 nm を中心に、主に 3 ~ 6 nm の範囲に分布していた (5 ~ 50 nm の細孔 : 12%)。

【0175】

一方、実施例 4 で得られた電極膜の細孔分布を同様に測定したところ、15 nm を中心に、主に 7 ~ 30 nm に分布していた (5 ~ 50 nm の細孔 : 90%)。

【0176】

比較例 1 では、電解液のイオンの拡散が抑制されるのに対して、適度な細孔分布を有する実施例 4 の場合、イオンの拡散がスムーズになり、光電変換効率向上の要因になったと考えられる。

30

【0177】

また、比較例 2 で得られた電極膜の細孔分布を同様に測定したところ、70 nm を中心に 20 ~ 100 nm に分布していた (5 ~ 50 nm の細孔 : 15%)。

【0178】

比較例 2 では、組成物中の導電の効率が不十分であるのに対し、実施例 4 では、導電性と電解液のイオンの拡散を両立できていることがわかる。

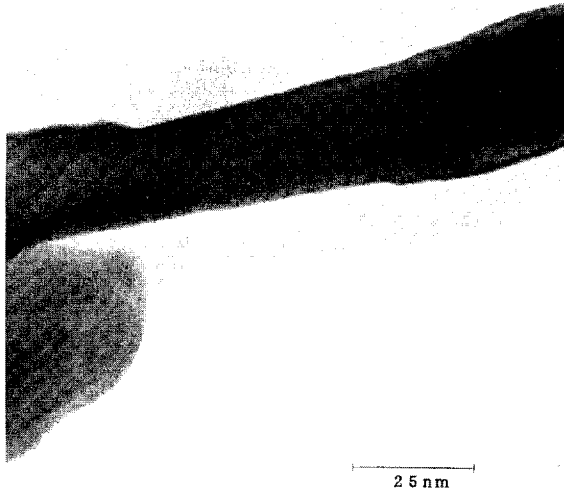
【符号の説明】

【0179】

- 100 ナノフレックカーボンチューブの長手方向の TEM 像
- 110 略直線状のグラフェンシート像
- 200 ナノフレックカーボンチューブの長手方向にほぼ垂直な断面の TEM 像
- 210 弧状グラフェンシート像
- 300 入れ子構造の多層カーボンナノチューブの長手方向の全長にわたって連続する直線状グラフェンシート像
- 400 入れ子構造の多層カーボンナノチューブの長手方向に垂直な断面の TEM 像

40

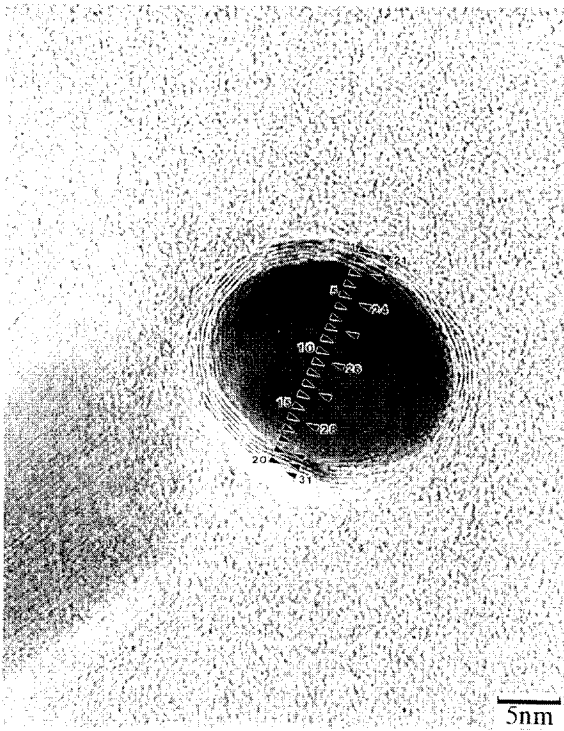
【 図 1 】



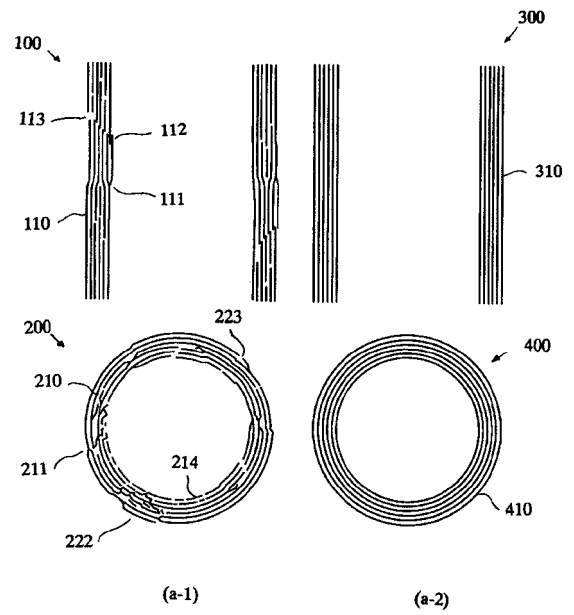
【 図 2 】



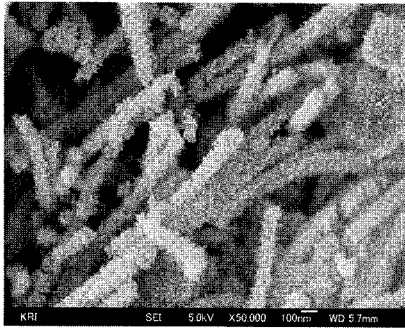
【 図 3 】



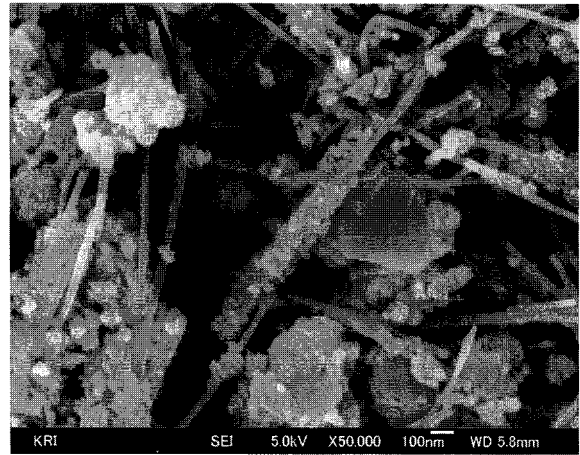
【 図 4 】



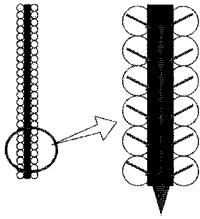
【 図 5 】



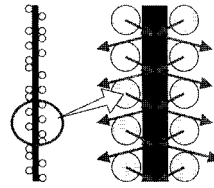
【 図 7 】



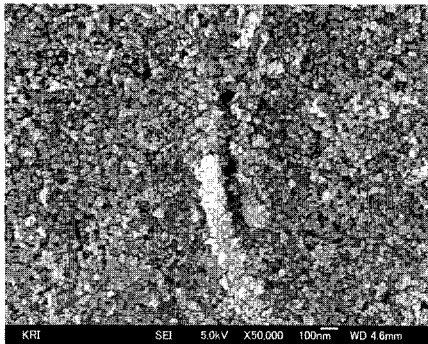
【 図 6 】



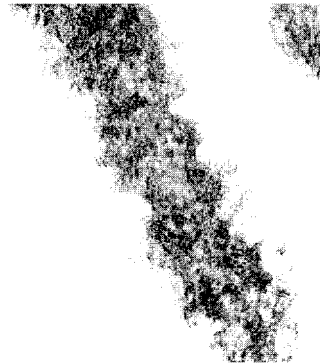
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

- (72)発明者 阪本 浩規
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 富田 晴雄
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 羽山 秀和
京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都リサーチパーク 株式会社KRI内
- (72)発明者 田淵 穰
京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都リサーチパーク 株式会社KRI内
- (72)発明者 市村 暢子
京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都リサーチパーク 株式会社KRI内
- (72)発明者 出口 朋枝
京都府京都市下京区中堂寺南町134 京都リサーチパーク 株式会社KRI内

審査官 岡本 恵介

- (56)参考文献 特開2006-063440(JP,A)
特開2008-518117(JP,A)
特開2006-193392(JP,A)
特開2006-248816(JP,A)
特開2004-319661(JP,A)
特開2003-123860(JP,A)
特公平08-015097(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36
H01M 12/00 - 16/00