

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年8月24日 (24.08.2006)

PCT

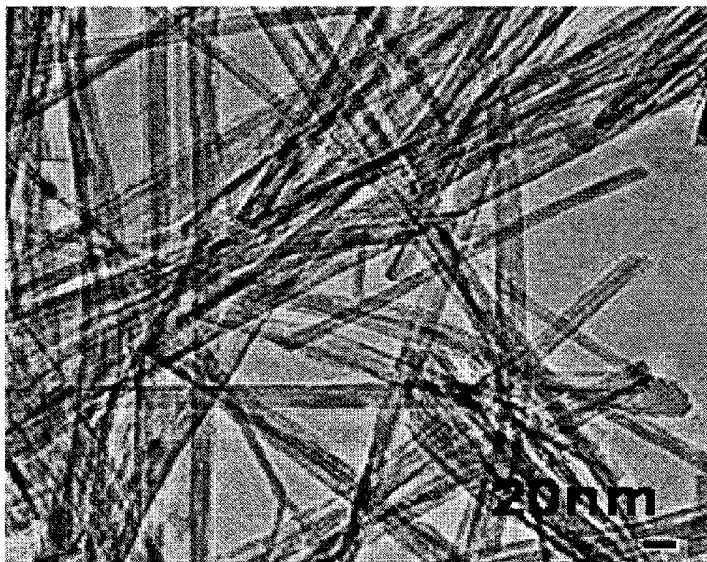
(10) 国際公開番号
WO 2006/087841 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/053 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017013
- (22) 国際出願日: 2005年9月15日 (15.09.2005)
- (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2005-041427 2005年2月17日 (17.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP];
〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka (JP).
関西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECH-
NOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.)
- [JP/JP]; 〒6008815 京都府京都市下京区中堂寺粟田町
9 3 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新原 ▲皓▼一
(NIIHARA, Koichi) [JP/JP]; 〒5650821 大阪府吹田市
山田東3丁目1 8 番 1 - 6 0 8 号 Osaka (JP). 関野 徹
(SEKINO, Tohru) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山
田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka (JP). 岡
本 拓 巳 (OKAMOTO, Takumi) [JP/JP]; 〒4480043 愛知
県刈谷市小山町4-1 8 第二小山寮5 4 6 C Aichi
(JP).
- (74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒
5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北
浜 T N K ビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM OXIDE NANOTUBE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 酸化チタンナノチューブ及びその製造方法



1mol% Co²⁺-TiO₂NTs

を提供する。イオン半径0.035~0.15nm (特に0.05~0.07nm) の金属イオンがドーピングされ
てなる酸化チタンナノチューブ、並びに、(1) 酸化チタン粉末に、イオン半径が0.035~0.15nm (特
に0.05~0.07nm) の金属イオンを含む金属化合物を、該酸化チタン粉末のチタニウムイオン (Ti⁴⁺)
に対して、該金属イオンが0.01~5mol%となる範囲で混合しアルカリ処理する工程、及び(2) 得られた
反応物を水洗及び中和処理した後、乾燥する工程、を含む金属イオンドーピング型酸化チタンナノチューブの製造方法
に関する。

(57) Abstract: A metal-ion-doped titanium oxide nanotube that has low resistivity and appropriate conductivity and is improved in heat resistance; and a process for producing the same. There is provided a titanium oxide nanotube doped with a metal ion of 0.035 to 0.15 nm (especially 0.05 to 0.07 nm) ionic radius. Further, there is provided a process for producing a metal-ion-doped titanium oxide nanotube, comprising the step (1) of mixing titanium oxide powder with a metal compound containing a metal ion of 0.035 to 0.15 nm (especially 0.05 to 0.07 nm) ionic radius in such a proportion that the ratio of metal ion to titanium ion (Ti⁴⁺) of the titanium oxide powder is in the range of 0.01 to 5 mol% to thereby effect an alkali treatment, and the step (2) of sequentially subjecting the obtained reaction product to water washing, neutralization and drying.

(57) 要約: 本発明は、抵抗率が低く
適度な導電性を有し、かつ、耐熱性が
改善された金属イオンドーピング型酸化チ
タンナノチューブ、及びその製造方法

WO 2006/087841 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸化チタンナノチューブ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、導電性が付与されかつ耐熱性が改善された酸化チタンナノチューブ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般式 TiO_2 で示される酸化チタンは優れた光触媒性能を有し、環境浄化触媒や超撥水コーティングなど様々な分野に利用されている、その粉末の形態は通常等軸状であるが、低温化学プロセスを用いることで直径10nm程度以下のナノチューブが形成されることが既に報告されている(特許文献1、2等)。

[0003] このような酸化チタンナノチューブ(以下、「 TiO_2 NTs」とも表記する)は、特異なナノチューブ構造をとるため従来にない高比表面積が得られ、色素増感太陽電池電極(特許文献3、4等)、プロトン伝導を利用した燃料電池用電解質(特許文献5)、触媒(特許文献6等)などへの利用が報告されている。

[0004] ところが、通常、酸化チタンの電気抵抗率は高いことから、これら電荷移動現象を利用して TiO_2 NTsをガスセンサー、太陽電池電極などへ適用するためには、その抵抗の低減化(導電性の改善)が必要である。この要求を満たすべく、特許文献7には、酸化チタンナノチューブの結晶格子以外の内部空間に金属元素を含んでなる導電性酸化チタンナノチューブが報告されている。

[0005] さらに、 TiO_2 NTsを膜形状として用いてデバイス化する場合に必ず加熱処理を行うが、 TiO_2 NTsに特有の高比表面積を保持させるために熱安定性が求められる。

特許文献1:特開平10-152323号公報

特許文献2:特開2002-241129号公報

特許文献3:特開2004-146663号公報

特許文献4:特開2003-332602号公報

特許文献5:特開2003-282097号公報

特許文献6:特開2003-236377号公報

特許文献7:特開2003-261331号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑み、抵抗率が低く適度な導電性を有し、かつ、耐熱性が改善された酸化チタンナノチューブ、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

[0007] 本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意研究を行った結果、酸化チタン粉末に所定の金属陽イオンを添加して、アルカリ水溶液中で還流することにより、チタニウムイオン(Ti^{4+})の一部が該金属陽イオンで置換された金属陽イオンドープ型酸化チタンナノチューブを製造できることを見出した。該酸化チタンナノチューブ材料は、体積抵抗率が低減化され適度な導電性を有し、同時に、該金属陽イオン未添加の TiO_2 NTsに比して、ナノチューブ構造の崩壊温度が大きく向上し耐熱性が飛躍的に改善することを見出した。本発明者は、かかる知見に基づきさらに研究を重ねて本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、以下の酸化チタンナノチューブ及びその製造方法を提供する。

[0009] 項1. イオン半径0.035~0.15nmの金属イオンがドープされてなる酸化チタンナノチューブ。

[0010] 項2. イオン半径0.05~0.07nmの金属イオンがドープされてなる項1に記載の酸化チタンナノチューブ。

[0011] 項3. イオン半径0.05~0.07nmの金属イオンが、 Mn^{2+} (0.067nm)、 Mn^{3+} (0.058nm)、 Mn^{4+} (0.053nm)、 Nb^{4+} (0.068nm)、 Nb^{5+} (0.064nm)、 V^{3+} (0.064nm)、 V^{4+} (0.058nm)、 V^{5+} (0.054nm)、 Cr^{3+} (0.062nm)、 Co^{2+} (0.066nm)、 Co^{3+} (0.0545nm)、 Cu^{3+} (0.054nm)、 Fe^{3+} (0.055nm)、 Ge^{4+} (0.053nm)、 Mo^{4+} (0.065nm)、 Mo^{5+} (0.061nm)、 Ru^{4+} (0.062nm)、 Sb^{5+} (0.060nm)、 Ta^{5+} (0.064nm)、 W^{4+} (0.066nm)、 W^{5+} (0.062nm)、 Al^{3+} (0.054nm)、 Mg^{2+} (0.066nm)、 Ni^{2+} (0.069nm)、 Re^{5+} (0.058nm)、 Re^{6+} (0.055nm)、 Pd^{4+} (0.0615nm)、 Sn^{4+} (0.069nm)、 Zn^{2+} (0.06nm)、 Zr^{4+} (0.072nm)、

Ga^{3+} (0.062nm)、 Hf^{4+} (0.071nm)、 In^{3+} (0.08nm)、及び Ir^{3+} (0.057nm)からなる群より選ばれる少なくとも1種である項2に記載の酸化チタンナノチューブ。

[0012] 項4. 酸化チタンナノチューブ中に、イオン半径0.05~0.07nmの金属イオンがチタニウムイオン(Ti^{4+})に対して0.01~5mol%ドーブされてなる項2に記載の酸化チタンナノチューブ。

[0013] 項5. 下記の工程を含む金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブの製造方法:
(1)酸化チタン粉末に、イオン半径が0.035~0.15nmの金属イオンを含む金属化合物を、該酸化チタン粉末のチタニウムイオン(Ti^{4+})に対して、該金属イオンが0.01~5mol%となる範囲で混合しアルカリ処理する工程、及び
(2)得られた反応物を水洗及び中和処理した後、乾燥する工程。

[0014] 項6. イオン半径が0.05~0.07nmの金属イオンを含む金属化合物を用いる項5に記載の製造方法。

[0015] 項7. 項1~4のいずれかに記載の酸化チタンナノチューブからなる色素増感太陽電池材料。

[0016] 項8. 項1~4のいずれかに記載の酸化チタンナノチューブからなる光触媒材料。

[0017] 項9. 項1~4のいずれかに記載の酸化チタンナノチューブからなるケミカルセンサ材料。

[0018] 以下、本発明を詳述する。

1. 金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブ

本発明の金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブは、その基本構造としてアナターゼ型結晶構造を有するチューブ状(筒状)体であり、該結晶構造中に、イオン半径0.035~0.15nmの金属イオンが注入(ドーブ)されている点に特徴を有している。

[0019] 本発明の金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブでは、ドーブされた該金属イオンが電荷のキャリアを生成するものとして働くことにより電気伝導性が向上し、かつ、ドーブされた該金属イオンが結晶格子中のチタニウムイオンの一部を置換固溶ないし結晶格子中に侵入型固溶することで結合が強化され熱的安定性が改善される。

[0020] 特許文献7(特開2003-261331号公報)に記載の導電性酸化チタンナノチューブは

、酸化チタンナノチューブ内の空間に「金属元素の集合体」、即ち、金属そのものを含むことを特徴としている。ここで「金属元素」とは価数ゼロの状態の金属、即ち「金属状態」を示すものである。

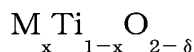
- [0021] これに対し、本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブでは、その製造過程で添加されるのは「金属イオン(カチオン)」であり、化学的には価数がゼロではなく正の電荷を有している。加えて、添加した金属イオン(カチオン)はイオン1つ1つが孤立した状態で酸化チタンの結晶格子内に固溶した状態で存在している。この点より、本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブは、特許文献7に記載の導電性酸化チタンナノチューブとは、構造上明確に相違している。
- [0022] 本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブの断面の平均径(外径)は、5~20nm、特に7~12nmであり、その内径は、3~15nm、特に4~8nmであり、その長さは100nm~100 μ m、特に300nm~5 μ mである。
- [0023] また、BET法による比表面積は100~400m²/g、好ましくは、150~350m²/gである。
- [0024] ドープされる金属イオンは、そのイオン半径が0.035~0.15nm、好ましくは0.05~0.07nm、より好ましくは0.055~0.065nmである。具体的には、Mn²⁺(0.067nm)、Mn³⁺(0.058nm)、Mn⁴⁺(0.053nm)、Nb⁴⁺(0.068nm)、Nb⁵⁺(0.064nm)、V³⁺(0.064nm)、V⁴⁺(0.058nm)、V⁵⁺(0.054nm)、Cr³⁺(0.062nm)、Co²⁺(0.066nm)、Co³⁺(0.0545nm)、Cu³⁺(0.054nm)、Fe³⁺(0.055nm)、Ge⁴⁺(0.053nm)、Mo⁴⁺(0.065nm)、Mo⁵⁺(0.061nm)、Ru⁴⁺(0.062nm)、Sb⁵⁺(0.060nm)、Ta⁵⁺(0.064nm)、W⁴⁺(0.066nm)、W⁵⁺(0.062nm)、Al³⁺(0.054nm)、Mg²⁺(0.066nm)、Ni²⁺(0.069nm)、Re⁵⁺(0.058nm)、Re⁶⁺(0.055nm)、Pd⁴⁺(0.0615nm)、Sn⁴⁺(0.069nm)、Zn²⁺(0.06nm)、Zr⁴⁺(0.072nm)、Ga³⁺(0.062nm)、Hf⁴⁺(0.071nm)、In³⁺(0.08nm)、Ir³⁺(0.057nm)等が例示される。中でもMn³⁺、Nb⁵⁺、V⁵⁺、Mo⁵⁺、W⁶⁺、Ni²⁺、Cr³⁺又はCo²⁺が好ましく、特にMn³⁺、Nb⁵⁺、V⁵⁺又はCr³⁺が好ましい。
- [0025] なお、本発明で用いる「イオン半径」とは、論文”Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.” R. D. Shannon

on, Acta Cryst. A32, 751-767(1976)に規定されている「Ionic Radius」として定義される。即ち、上記記載の該金属イオンの半径としてカッコ内に記述した値も、本論文で規定されている代表的な値である。しかし、一般に化合物が形成される際に金属イオン(カチオン)と対をなす陰イオン(アニオン)や配位子等の配位状態(配位数や幾何学的配置)、あるいは金属イオンの電子軌道状態によって、イオン半径は僅かに変化することは結晶化学的には公知の事実であるため、該金属イオンの半径は上記記載の値に必ずしも限定されるものではない。

- [0026] かかるイオン半径を有する金属イオンは、酸化チタンナノチューブ中のチタニウムイオン(Ti^{4+})のイオン半径(0.0605nm)に近似しており、ドーピングしてTiイオンと置換固溶した後に安定した結合が形成され、強固なナノチューブ結晶構造を構築できる。また、該金属イオンは、酸化チタンナノチューブの結晶構造中にある空隙に侵入型固溶することが可能であり、これにより結晶構造を強化することができる。さらに、チタニウムイオンと異なる価数の金属イオンがドーピングされることで、キャリア注入効果が発現し、酸化チタンナノチューブの導電性を向上させる効果がある。
- [0027] 金属イオンの種類にもよるが、本発明の金属イオンドーピング型酸化チタンナノチューブには、チタニウムイオンに対して、金属イオンを0.01~5mol%、好ましくは0.1~1.0mol%含有している。
- [0028] 具体的には、例えば、金属イオンが Cr^{3+} の場合、0.05~2mol%含有し、金属イオンが Mn^{3+} の場合、0.05~5mol%含有し、金属イオンが Nb^{5+} の場合、0.01~1.0mol%含有し、金属イオンが V^{5+} の場合、0.02~1mol%含有し、金属イオンが Co^{2+} の場合、0.02~1.5mol%含有する。かかる範囲であれば、該ナノチューブに適度な導電性と耐熱性が付与される。
- [0029] 生成物(金属イオンドーピング型酸化チタンナノチューブ)に含まれる金属イオンのドーピング量は、一般的な化学組成分析により定性および定量分析ができる。具体的には、蛍光X線分析装置を用いて粉末状態のまま非破壊で元素を定性及び定量分析する方法により、あるいは、生成物を強酸溶液に溶解し、この溶液を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析装置を用いて元素を定性及び定量分析する方法により、チタニウムイオンに対するドーピングした金属イオンの割合として求めることができる。これら定量

分析法では概ね数10ppm(0.001%)程度までの微量元素分析が可能である。

[0030] 本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブは、例えば、一般式：



(式中、Mはドープした金属イオン、xは0.0001～0.05、 δ は酸素欠損量又は過剰量を示す。)

で表される組成を有している。

[0031] 本発明では、 Ti^{4+} より価数の低い金属イオン(M^{2+} 又は M^{3+})のドープにより酸素欠損(即ち空格子点)の生成が可能となる。また Ti^{4+} より価数の大きい金属イオン(M^{5+} 、 M^{6+})のドープにより酸素過剰状態もしくは陽イオン欠損状態の生成が可能である。また、 Ti^{4+} と価数の異なる陽イオンのドープにより電荷補償のため、チタンの価数が3価または5価へと変化することも可能である。即ち、本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブにおけるチタンの価数は、通常4価であるが必ずしも4価に限定されず、また酸素の化学量論組成は2に限定されない。さらに、 Ti^{4+} と異なる価数のイオンのドープにより、キャリアとして電子または正孔(ホール)が生成し、これが導電性に寄与することも可能である。

[0032] xとして、好ましくは0.001～0.01である。

[0033] なお、酸素欠損量又は過剰量である δ の範囲は、概ね $-0.025 \sim +0.05$ 、特に、 $-0.005 \sim +0.01$ である。ドープする金属イオンMを、 M^{n+} (nは価数)とした場合、 δ は、式： $\delta = (4-n) \cdot x / 2$ で表すことができる。

[0034] 合成プロセスに用いられるアルカリ金属イオン(Na^+ や K^+ 等)、中和処理において用いられる酸に由来する陰イオン(Cl^- 、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等)、又はドーピングに用いる金属化合物由来の陰イオン(Cl^- 、 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等)は、洗浄過程において多くは除去されるが、最終生成物である金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブ中に200ppm以下の微量不純物として残存してもよい。

[0035] 本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブは、従来の酸化チタン粉末(体積抵抗率： $3.9 \times 10^5 \Omega \text{cm}$)や酸化チタンナノチューブ(体積抵抗率： $3.4 \times 10^5 \Omega \text{cm}$)に比較して、1から2桁低い体積抵抗率(1～2桁高い電気伝導度)を有している。具体的には、本発明の酸化チタンナノチューブの体積抵抗率は $1 \times 10^5 \sim 1 \times 1$

$0^3 \Omega \text{cm}$ であり、特に $7 \times 10^4 \sim 8 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ である。特に、ドーパントとして Cr^{3+} 、 Mn^{3+} を用いた場合は、得られる金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブの体積抵抗率は、 $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ の低い値となる。

[0036] また、本発明の金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブは、従来の酸化チタンナノチューブに比して、チューブ構造の分解(崩壊)温度が飛躍的に上昇するため、熱安定性(耐熱性)に優れているという特徴を有している。この熱安定性に基づき、該酸化チタンナノチューブを加熱した場合には、高い比表面積を保持しかつ1次元のナノチューブ構造を保持したままナノチューブの結晶性が高くなる。そのため、格子内部や表面の欠陥が減少し、移動する電荷を捕捉(トラップ)する部分を減少させることができ、ナノチューブ内での電荷移動特性を更に改善することができる。

[0037] さらに、本発明の金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブは、これらの効果に加え、酸化チタンのバンド構造中に不純物順位を形成し可視光領域に光吸収バンドを形成するため、可視光応答性が発現する。そのため、可視光でも動作可能な光触媒や太陽電池電極として好適に利用される。

II. 金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブの製造方法

本発明の、金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブの製造方法は、(1)酸化チタン粉末に、イオン半径が $0.035 \sim 0.15 \text{nm}$ の金属イオンを含む金属化合物を、該酸化チタン粉末のチタニウムイオン(Ti^{4+})に対して、該金属イオンが $0.01 \sim 5 \text{mol} \%$ となる範囲で混合しアルカリ処理する工程、及び(2)得られた反応物を水洗及び中和処理した後、乾燥する工程からなる。

[0038] 原料となる酸化チタン粉末は、アナターゼ、ルチル又はブルッカイトのいずれの結晶構造を有していてもよく、また、それらの混合物であってもよく、また、ガラス(非晶質)構造を有していてもよい。あるいはチタニウムテトライソプロポキシド等のアルコキシドやチタニウム金属を直接用いてもよい。酸化チタン粉末の粒子径は、後述のアルカリによる効率的な化学反応を生じさせる点から、 $10 \sim 500 \text{nm}$ 、さらに $50 \sim 300 \text{nm}$ 、特に $70 \sim 150 \text{nm}$ が好適である。

[0039] この酸化チタン粉末は、例えば、チタニウムテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{OPr})_4$)等の金属アルコキシドとイソプロピルアルコール(IPA)等のアルコールを混合した溶液に

、塩酸、硝酸、酢酸等の酸及び水を加えて加水分解し、乾燥させる方法(ゾルゲル法)、チタン鉱石を硝酸等の強酸で加熱化水分解して得られる含水酸化チタンを、800～900℃で焼成する方法(気相法)、或いは四塩化チタン(TiCl_4)に酸素及び水素を接触させる方法(液相法)等を用いて製造される。

- [0040] 酸化チタン粉末に添加される金属化合物は、イオン半径が0.035～0.15nm(好ましくは0.05～0.07nm、より好ましくは0.055～0.065nm)の金属イオンを含む金属化合物が挙げられる。
- [0041] 例えば、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{4+} 、 Nb^{5+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{4+} 、 Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{4+} 、 W^{5+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Re^{5+} 、 Re^{6+} 、 Pd^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ga^{3+} 、 Hf^{4+} 、 In^{3+} 、 Ir^{3+} 等のイオンを含む金属化合物が挙げられ、中でも Mn^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Mo^{5+} 、 W^{6+} 、 Ni^{2+} 、 V^{5+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 等のイオンを含む金属化合物が好ましく、特に、 Mn^{3+} 、 Nb^{5+} 、 V^{5+} 又は Cr^{3+} のイオンを含む金属化合物が好ましい。
- [0042] 具体的には、イオン半径が0.035～0.15nmの金属イオンを含む金属酸化物又は金属ハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、アルコキシド等が例示される。該金属酸化物としては、 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 CoO 等が例示され、該金属ハロゲン化物としては、 CrCl_3 、 MnCl_3 、 NbCl_5 、 VOCl_3 、 CoCl_2 等が例示され、硝酸塩としては、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 等が例示され、硫酸塩としては、 CoSO_4 、 MnSO_4 、 $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ 等が例示され、該アルコキシドとしては、 $\text{Mn}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 等が例示される。中でも、アルカリ水溶液に対する溶解性の点から、金属ハロゲン化物(特に、金属塩化物)が好適である。
- [0043] 金属イオン半径が0.035～0.15nmの金属化合物は、原料の該酸化チタン粉末のチタニウムイオンに対して、金属イオン量が0.01～5mol%となる範囲で用いられる。
- [0044] 特に、酸化チタンナノチューブの体積抵抗率の低減化及び耐熱性の向上の観点から、例えば、次のような組み合わせが好ましい。金属化合物として CrCl_3 を用いた場合、原料の酸化チタン粉末のチタニウムイオンに対して、ドーピングする Cr^{3+} が0.05～2mol%、さらに0.1～0.5mol%の範囲が好適である。金属化合物として Mn_2O_3

を用いた場合、該酸化チタン粉末のチタニウムイオンに対して、ドーピングする Mn^{3+} が0.05~5mol%、さらに0.3~1mol%の範囲が好適である。金属化合物として Nb_2O_5 を用いた場合、該酸化チタン粉末のチタニウムイオンに対して、ドーピングする Nb^{5+} が0.01~1mol%、さらに0.01~0.2mol%の範囲が好適である。金属化合物として V_2O_5 を用いた場合、該酸化チタン粉末のチタニウムイオンに対して、ドーピングする V^{5+} が0.02~1mol%、さらに0.02~0.5mol%の範囲が好適である。金属化合物として CoO を用いた場合、該酸化チタン粉末のチタニウムイオンに対して、ドーピングする Co^{2+} が0.02~1.5mol%、さらに0.3~1mol%の範囲が好適である。

- [0045] 上記の酸化チタン粉末と金属イオン半径が0.035~0.15nmの金属酸化物とを混合しアルカリ処理する。具体的には、混合物をアルカリ水溶液中に加えて還流する。アルカリ水溶液としては、1~20Nの、望ましくは5~15Nの、より望ましくは8~10Nの、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液が挙げられる。
- [0046] アルカリ水溶液中での還流は、通常105~120°Cで10~30時間であればよい。この還流により、金属イオンが酸化チタン結晶中のチタンイオンと均一混合してナノチューブ前駆体を形成する。
- [0047] 次に、還流により得られた反応物を水洗及び中和処理する。具体的には、通常、水洗、中和及び水洗の順で処理するのが好適である。最初的水洗工程では、蒸留水を用いることが好ましい。これは、反応に用いた過剰のアルカリ成分を除去するためである。本工程では、水(蒸留水)による洗浄及びろ過を繰り返して、通常反応物の含まれる溶液の液性が中性(pHが6.8~7.6)となるまで洗浄すればよい。次いで、該水洗浄物を塩酸等の酸で処理する。通常、0.05~0.5Nの塩酸を用いて、反応物の液性が弱酸性(pHが5.0~6.5)になるまで処理すればよい。次いで、酸処理物を水洗する。洗浄水としては蒸留水を用いることができる。本工程では、水(特に、蒸留水)による洗浄及びろ過を繰り返して、通常反応物の含まれる溶液の液性が中性(pHが6.8~7.6)となるまで洗浄する。
- [0048] 水洗及び中和処理された反応物を溶液から分離、乾燥する。分離・乾燥は、遠心分離法、吸引ろ過法、あるいは凍結乾燥により行えばよい。また、必要に応じ分離した反応物を40~60°Cで加熱乾燥処理してもよい。

- [0049] かくして本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブが製造される。金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブを、SEM(走査型電子顕微鏡)あるいはTEM(透過型電子顕微鏡)で観察すると、外径5~20nm、長さ100nm~100 μ mである。また、BETによる比表面積は100~400m²/gである。
- [0050] 本発明の製造方法では、低温化学プロセスを採用し、テンプレートなしで自己組織化して金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブを形成することができ、しかも安価で大量合成が可能であることから極めて有意義である。

III. 金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブの用途

- 本発明の金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブは、高い比表面積、適度な電気伝導性、及び優れた熱安定性を有しており、光触媒材料(防汚タイル、空気清浄機のフィルタ等)、ケミカルセンサ材料(ガスセンサー材料等)、色素増感太陽電池材料等として応用が可能である。
- [0051] 本発明のナノチューブを色素増感太陽電池材料(電極材料、電子輸送層材料等)として用いた場合、電荷移動特性に優れているため色素から電極へのスムーズな電子移動が可能であり、セル作成時の熱処理にも十分に耐え得る熱的安定性を有しているため好適である。
- [0052] 色素増感太陽電池において、導電性薄膜付きガラスの導電性薄膜上に、本発明の酸化チタンナノチューブを塗布して高比表面積のチタニア層を形成し、そのチタニア層に色素を担持させてチタニア電極を構成することで、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する際の光電変換効率を向上させることが可能となる。
- [0053] また、本発明のナノチューブをガスセンサー(ガスセンサー用ガス感応膜等)として用いた場合、応答性に優れるガスセンサーを提供することができる。ここで、ガスセンサーとは、CO、CH₄、NO₂等のガスを検出するセンサーであり、絶縁膜(基材)と、この絶縁膜表面に形成された1対の電極と、当該電極を覆うように絶縁膜上に形成された金属酸化物粒子を焼結してなる半導性のガス感応膜と、絶縁膜の非ガス感応膜形成面側に形成されたヒータとから構成される。このガスセンサーにおいては、ガスがヒータによる加熱で活性化されたガス感応膜にて反応し、ガス感応膜の抵抗値変化を生じさせる。このガス感応膜の抵抗値変化を電極にて検知することにより、ガス濃度

の検出が可能となっている。この金属酸化物粒子として本発明のナノチューブを用いてガス感応膜を形成することにより、優れた応答性が達成される。

発明の効果

- [0054] 本発明では、従来の酸化チタン粉末及び酸化チタンナノチューブに比較して、1～2桁低い体積抵抗率を有する酸化チタンナノチューブを得ることができる。
- [0055] 本発明のカチオンドーピング型酸化チタンナノチューブは、ガスセンサー材料や色素増感型太陽電池電極材料等として用いられる。ガスセンサーに用いた場合には応答性が向上し、また、色素増感型太陽電池電極として用いた場合には電荷移動特性が向上する。
- [0056] また、金属イオン添加により耐熱性が向上するため、より高温で熱処理(焼結、焼き付け)でき、結果として高い比表面積を保持したままナノチューブの結晶性を上げることができ、電荷移動特性を更に改善できると同時に、高比表面積に由来した高い色素やガス分子吸着量が維持されている。
- [0057] さらに、酸化チタンのバンド構造中に、金属イオンのドーピングによる不純物順位を形成することで、可視光領域に光吸収バンドを形成することができ、光触媒性能や太陽電池電極として可視光応答性を発現させることができる。

図面の簡単な説明

- [0058] [図1]Co²⁺をドーピングした酸化チタンナノチューブの透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。
- [図2]電気抵抗率測定用の薄膜の作製手順を模式的に示した図である。
- [図3]電気抵抗率測定用の薄膜の構成を示した図である。
- [図4]熱安定性試験の結果、即ち加熱処理温度に対する比表面積の変化を表すグラフである。
- [図5]Mnをドーピングした酸化チタンナノチューブの各温度における走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。
- [図6]純粋な酸化チタンナノチューブ、0.5mol%Mnドーピング型酸化チタンナノチューブ、及び酸化チタンナノチューブとMn₃O₄粉末との混合粉末の紫外可視分光分析スペクトルを示すグラフである。

[図7]0.5mol%Mnドープ型酸化チタンナノチューブ及び純粋な酸化チタンナノチューブの粉末X線回折図である。

[図8]各種酸化チタンサンプルの水素発生量の時間変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0059] 次に、本発明について実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0060] 実施例1

酸化チタン粉末(アナターゼ型、純度99.9%、粒径300nm、株式会社高純度科学研究所製)にドープする金属化合物(CrCl_3 , Nb_2O_5 , Mn_2O_3 , CoO , V_2O_5)を、チタニウムイオンに対する金属イオンのモル比率を種々の割合で加え、10NのNaOH水溶液中で110°C、20時間還流した。得られた反応物を蒸留水で洗浄、ろ過を繰り返した。その後、0.1NのHCl水溶液を添加して中和した。更に蒸留水で洗浄、ろ過を繰り返した後、メンブランフィルターを用いた吸引ろ過で分離、乾燥して金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブを得た。

[0061] 図1に、例えば、チタニウムイオンに対して Co^{2+} 1mol%をドープした酸化チタンナノチューブの透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。図1より、合成したナノチューブは、外径8~15nm、長さ100nm~5 μm で、中空のナノチューブ構造を有していた。また、ナノチューブ構造以外の物質(粒子状物等)の存在は認められず、中空のナノチューブ構造の部分のみからなることが分かった。

[0062] 試験例1(体積抵抗率の測定)

実施例1で得られた金属イオンドープ型酸化チタンナノチューブについて電気抵抗率を測定した。

[0063] 該酸化チタンナノチューブ0.5g、ポリエチレングリコール(平均分子量3000)0.25g、濃硝酸0.1mlを5mlの蒸留水に添加してスラリーを調製し、これを石英ガラス基板に塗布したのち、十分乾燥させた。その後、400°Cで6時間焼き付けて、10×10mmで厚さ約5 μm の薄膜を作製した(図2)。

[0064] この薄膜の体積抵抗率を、図3のようにしてVan der Pauw法により室温で測定した(東陽テクニカ株式会社製、Resitest8308型)。測定結果を表1に示す。

[0065] [表1]

体積抵抗率の測定 (Van der Pauw Method)

| 試料 | 原料金属 化合物 | 金属イオン 含有量(mol%) | 体積抵抗率 (Ωcm) |
|---------------------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| TiO₂ powder | | | 3.87×10^5 |
| TiO₂ NTs pure | | - | 3.37×10^5 |
| | V₂O₅ | 0.5 | 4.41×10^4 |
| | V₂O₅ | 1.0 | 4.24×10^4 |
| | CoO | 0.1 | 1.05×10^5 |
| | CoO | 1.0 | 7.03×10^4 |
| | Mn₂O₃ | 0.5 | 8.56×10^3 |
| | | 1.0 | 2.11×10^4 |
| | Mn₃O₄ | 1.0 | 4.41×10^4 |
| | Nb₂O₅ | 0.5 | 3.27×10^4 |
| | | 1.0 | 1.92×10^4 |
| | CrCl₃ | 0.1 | 9.62×10^3 |
| | | 0.5 | 2.13×10^4 |

[0066] 表1に示すように、各種金属イオンドーブ型酸化チタンナノチューブでは、一般的な等軸状酸化チタン粒子や純粋な酸化チタンナノチューブに比較して、体積抵抗率が1から2桁低下することが確認された。

[0067] 試験例2(熱安定性試験)

実施例1で得られたサンプルのうちCr³⁺、Mn³⁺、Co²⁺、V⁵⁺、及びNb⁵⁺をドーブした酸化チタンナノチューブ及び無添加の酸化チタンナノチューブについて、熱安定性試験を行った。

[0068] 熱安定性試験は、サンプルを200°Cから550°C迄の間で、大気中1時間加熱処理(小型電気炉、株式会社デンケン製、KDS F-90型)を行った後に、流動式比表面積自動測定装置(Micromeritics社製 FlowSorbII 2300型)を使用し、N₂を用いたBE

T法により比表面積を求める方法で行った。その結果を図4に示す。図4より、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{2+} 、 V^{5+} 、及び Nb^{5+} をドーブした酸化チタンナノチューブの比表面積が急激に低下する温度(即ち、ナノチューブ構造が急激に崩壊開始する温度)は、無添加の酸化チタンナノチューブのそれに比べて、 50°C 以上高くなった。つまり、熱安定性が顕著に向上することが確認された。

[0069] 加えて、加熱後の比表面積が概ね $150\text{m}^2/\text{g}$ となる温度は、無添加の酸化チタンナノチューブで約 440°C であるのに対し、 Co^{2+} 及び V^{5+} ドーブしたナノチューブで約 490°C 、 Mn^{3+} ドーブサンプルで約 500°C 、 Nb^{5+} ドーブサンプルでは約 530°C となり、 Cr^{3+} ドーブした酸化チタンナノチューブでは実に 550°C と見積もられた。

[0070] ここで、比表面積が概ね $150\text{m}^2/\text{g}$ となる時点を見積もったのは、次の理由による。熱処理によりナノチューブの比表面積(約 $300\sim 350\text{m}^2/\text{g}$)がおおよそ半分に低下すると、ナノチューブ構造が崩壊し内部の中空部分が消失することが、加熱実験及び電子顕微鏡観察から分かっている。その比表面積が約半分(約 $150\text{m}^2/\text{g}$)になる時点を見積もったのは、ナノチューブの構造上の特徴を保持し得る限界値と見積もり、これを基準とした。

[0071] この様に、金属イオンドーブによって約 $50^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲で崩壊温度が上昇し、顕著に熱安定性が向上することが改めて認められた。そのため、色素やガス分子を多量に吸着させるために高比表面積が求められる色素増感型太陽電池電極やガスセンサー材料として好適に用いられることは言うまでもない。

[0072] また、図5に、 Mn をドーブした酸化チタンナノチューブの各温度(450°C 、 500°C 及び 550°C)における透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。これより、少なくとも 450°C では、酸化チタンナノチューブの構造は安定的に保持されていることが確認された。

[0073] 試験例3(紫外可視分光分析)

$0.5\text{mol}\%\text{Mn}^{3+}$ ドーブ酸化チタンナノチューブを、実施例1に記載の方法に従い製造した。比較試料として、何もドーブしていない純粋な酸化チタンナノチューブ、及び Mn_3O_4 と純粋な酸化チタンナノチューブの1:1(重量比)の混合粉末を調整した。

[0074] 紫外可視分光分析は次のようにして行った。上記の3つのサンプルのそれぞれに

ついて、日立製作所製 U-4100型分光光度計を用いて、拡散反射法により反射率(Reflectance:%)を測定した。測定波長範囲300~800nm、波長操作速度300nm/min、サンプリング間隔1.0nmの条件で行った。その結果を図6に示す。

[0075] 図6において、酸化チタンナノチューブのサンプルでは、矢印(a)で示すように波長540nmに光吸収バンド(ピーク)が観測された。これは、ナノチューブの結晶格子中に固溶したマンガンイオンのd-d遷移に基づく吸収バンドであると認められ、マンガンイオンが格子内に固溶してはじめて生じる現象である。

[0076] 一方、 Mn_3O_4 と酸化チタンナノチューブの混合粉末では、括弧(b)の範囲(400~600nm)で緩やかな吸収が観測された。これは、混合粉末に存在する Mn_3O_4 中のマンガンイオン(Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+})に基づく吸収バンドを示している。

[0077] この結果から、Mnドープ酸化チタンナノチューブは、添加されたマンガンが、イオンとしてナノチューブ内或いは表面に吸着して存在するのでもなく、或いは金属元素として存在するのでもなく、ナノチューブの格子内にイオンとして固溶した状態で存在していることが理解できる。

[0078] 試験例4(粉末X線回折分析)

0.5mol%Mn³⁺ドープ酸化チタンナノチューブを、実施例1に記載の方法に従い製造した。比較試料として、何もドープしていない純粋な酸化チタンナノチューブを調整した。

[0079] 粉末X線回折分析は次のようにしてを行った。上記の2つのサンプルのそれぞれを、ガラス製の試料ホルダーに付着させ、回転対陰極強力X線発生装置(理学電機社製(Rigaku)、RU-200Bシステム)を用い、CuK α_1 線(波長0.154056 nm)を使って回折角度 2θ が2°から60°の範囲で回折図形を測定した。なお、サンプリング角度0.01°、サンプリング速度4°/minとし、発散スリット、散乱スリット及び受光スリットをそれぞれ0.5°、0.5°及び0.15°とした。その結果を図7に示す。

[0080] 図7において、Mn³⁺ドープ酸化チタンナノチューブと未ドープの純粋な酸化チタンナノチューブの図形には全く差異が認められないことから、合成したMn³⁺ドープ酸化チタンナノチューブは、結晶学的にも純粋にナノチューブ構造のみを有することを示している。即ち、添加したマンガンは、酸化マンガン原料のままや金属マンガンとし

ては一切存在していないことがわかる。

[0081] また、上記のように試験例3の紫外可視分光分析スペクトルの結果からは、マンガンイオンの固溶に由来する吸収ピークが明確に認められている。

[0082] 従って、X線回折実験の結果から得られる事実と、試験例3の紫外可視分光分析スペクトルの結果とから、Mnがイオンとして、即ち、 Mn^{3+} として酸化チタンナノチューブ格子内に固溶して存在していると結論づけることができる。

[0083] 試験例5(光触媒活性試験)

光触媒活性を光照射による水素製造試験により評価した。被検試料として、未ドーピングの酸化チタンナノチューブ、実施例1で得た $0.5mol\%V^{5+}$ ドーピング型酸化チタンナノチューブ及び $0.5mol\%Nb^{5+}$ ドーピング型酸化チタンナノチューブ、並びに、比較例として市販の酸化チタン粉末(Degussa製P-25、および、石原産業製ST-01)を用いた。なお、酸化チタンナノチューブについては、何れも $400^{\circ}C$ で熱処理を3時間行ったものを使用した。

[0084] それぞれの粉末試料を $0.5g$ 秤量し、水/メタノール混合液(体積比=9:1)と共に二重円筒型のガラス製反応容器に入れ、溶液を攪拌しながら光照射を行い、それにより発生した水素量の照射時間による変化を計測した。光源には $450W$ 高圧水銀ランプ(ウシオ電機製 UM-452型)を用い、二重円筒ガラス容器の内側にランプをセットし、内部照射を行った。図8に各サンプルの水素発生量の時間変化を示す。

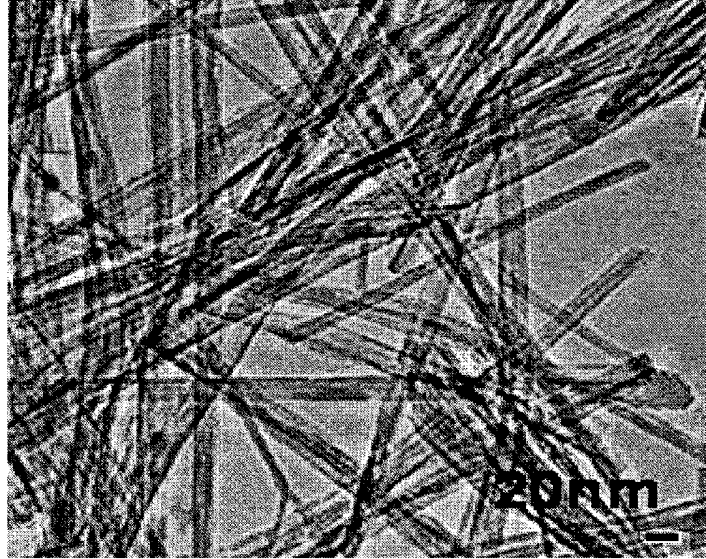
[0085] 図8から明確なように、酸化チタンナノチューブ(3)の水素発生量(即ち光触媒性能)は、市販の酸化チタン粉末(P-25(1)およびST-01(2))に比較して2~3倍程度高く、ナノチューブ構造化することにより酸化チタンの光触媒性能は向上することが確認された。更に、 V^{5+} ドーピング型酸化チタンナノチューブ(4)、及び Nb^{5+} ドーピング型酸化チタンナノチューブ(5)では、純粋なナノチューブ(3)と比較して、より水素発生量が多くなることが観測された。つまり、金属カチオンがチューブの格子内に固溶したナノチューブ(4)及び(5)では、非常に優れた光触媒性能を発現することが確認された。

[0086] なお、本明細書に記載された公知文献は、参考として援用される。

請求の範囲

- [1] イオン半径0.035～0.15nmの金属イオンがドーピングされてなる酸化チタンナノチューブ。
- [2] イオン半径0.05～0.07nmの金属イオンがドーピングされてなる請求項1に記載の酸化チタンナノチューブ。
- [3] イオン半径0.05～0.07nmの金属イオンが、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Nb^{4+} 、 Nb^{5+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{5+} 、 Ru^{4+} 、 Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 W^{4+} 、 W^{5+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Re^{5+} 、 Re^{6+} 、 Pd^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ga^{3+} 、 Hf^{4+} 、 In^{3+} 、及び Ir^{3+} からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項2に記載の酸化チタンナノチューブ。
- [4] 酸化チタンナノチューブ中に、イオン半径0.05～0.07nmの金属イオンがチタニウムイオン(Ti^{4+})に対して0.01～5mol%ドーピングされてなる請求項2に記載の酸化チタンナノチューブ。
- [5] 下記の工程を含む金属イオンドーピング型酸化チタンナノチューブの製造方法：
(1)酸化チタン粉末に、イオン半径が0.035～0.15nmの金属イオンを含む金属化合物を、該酸化チタン粉末のチタニウムイオン(Ti^{4+})に対して、該金属イオンが0.01～5mol%となる範囲で混合しアルカリ処理する工程、及び
(2)得られた反応物を水洗及び中和処理した後、乾燥する工程。
- [6] イオン半径が0.05～0.07nmの金属イオンを含む金属化合物を用いる請求項5に記載の製造方法。
- [7] 請求項1～4のいずれかに記載の酸化チタンナノチューブからなる色素増感太陽電池材料。
- [8] 請求項1～4のいずれかに記載の酸化チタンナノチューブからなる光触媒材料。
- [9] 請求項1～4のいずれかに記載の酸化チタンナノチューブからなるケミカルセンサ材料。

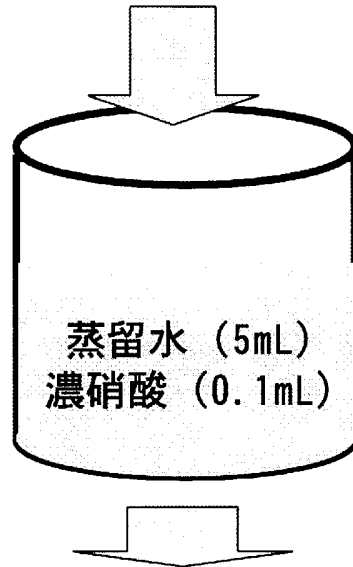
[図1]



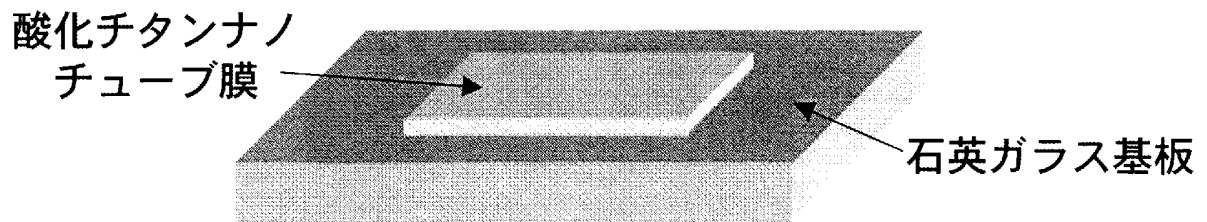
1mol% Co²⁺-TiO₂NTs

[図2]

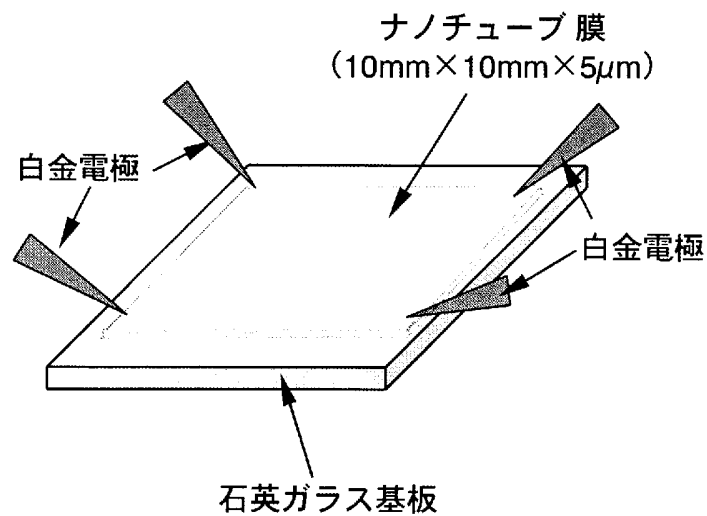
酸化チタンナノチューブ (0.5g)
ポリエチレングリコール(平均分子量3,000、0.25g)



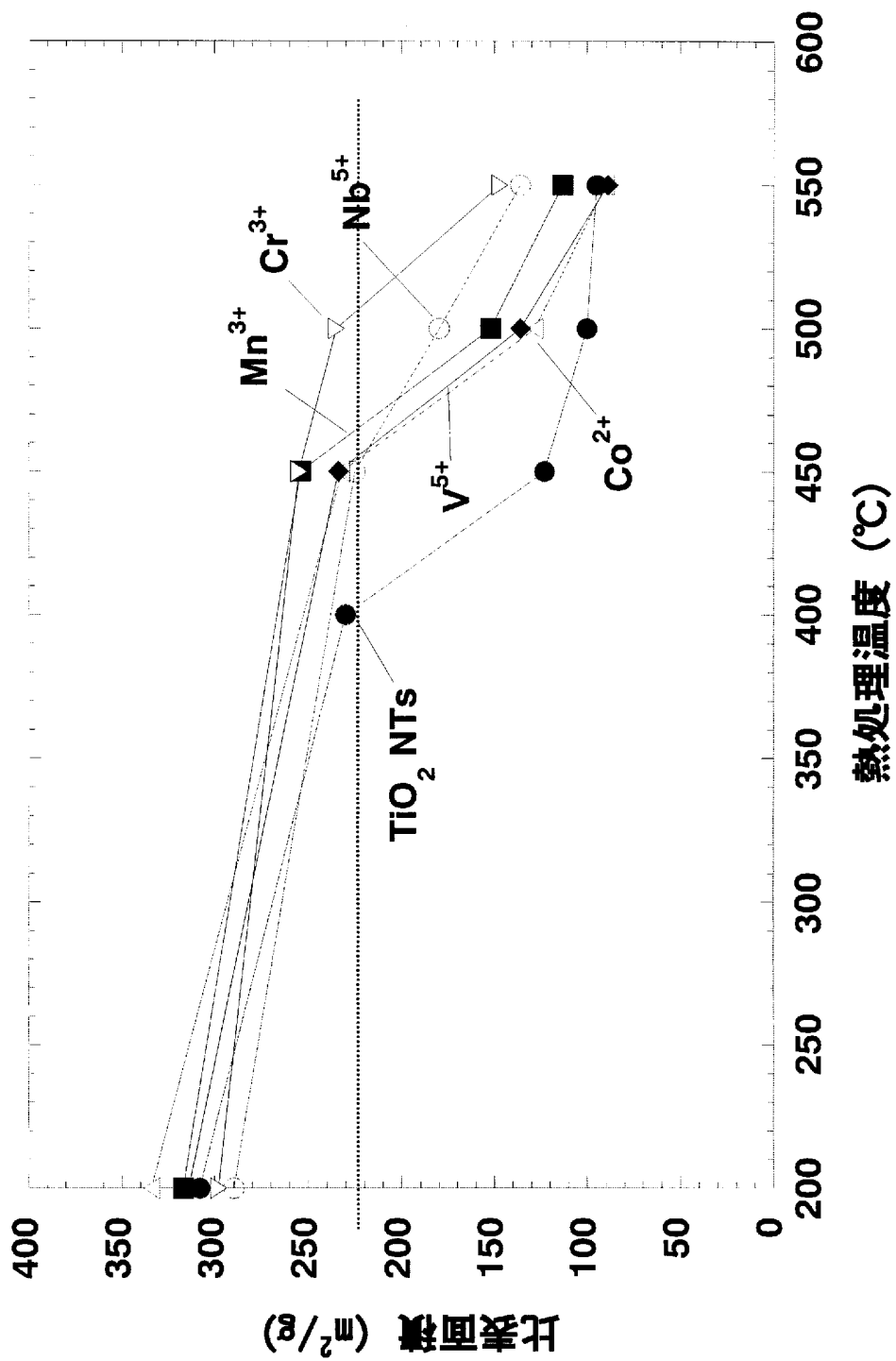
塗布、400°C / 6h焼き付け



[図3]

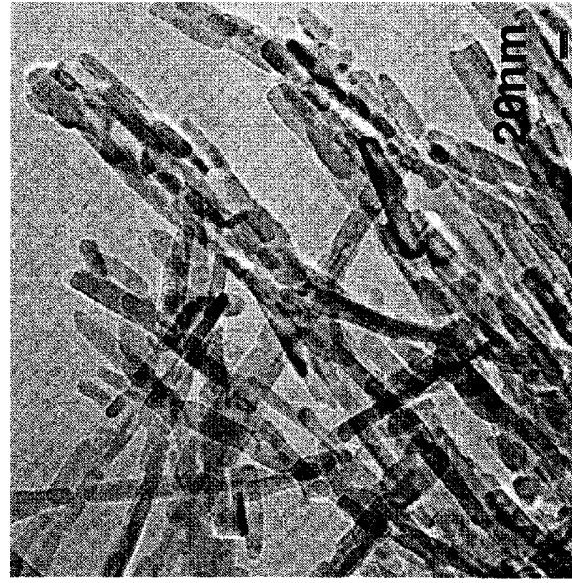


[圖4]

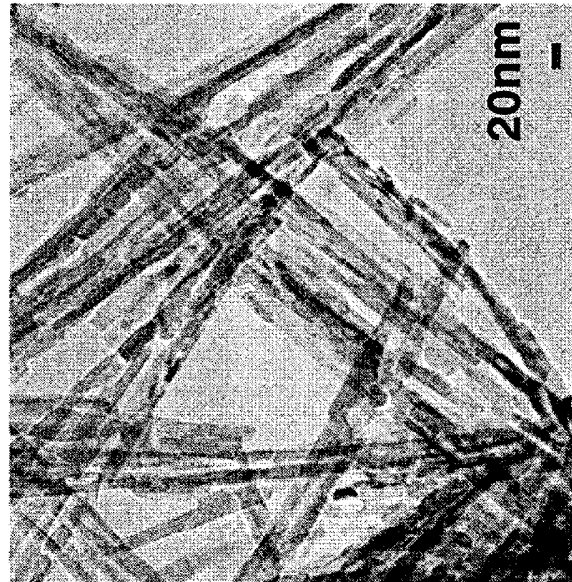


[図5]

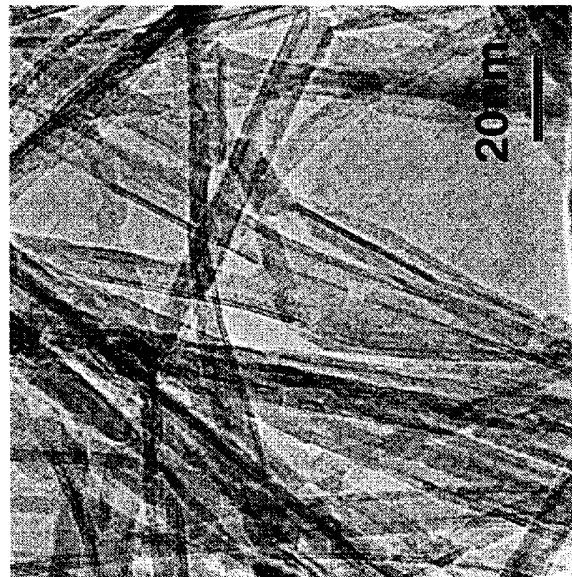
Mn³⁺-TiO₂NTsの熱安定性試験



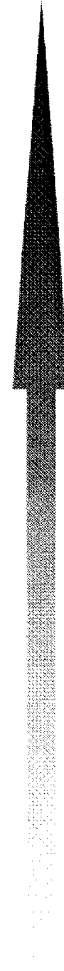
550°C



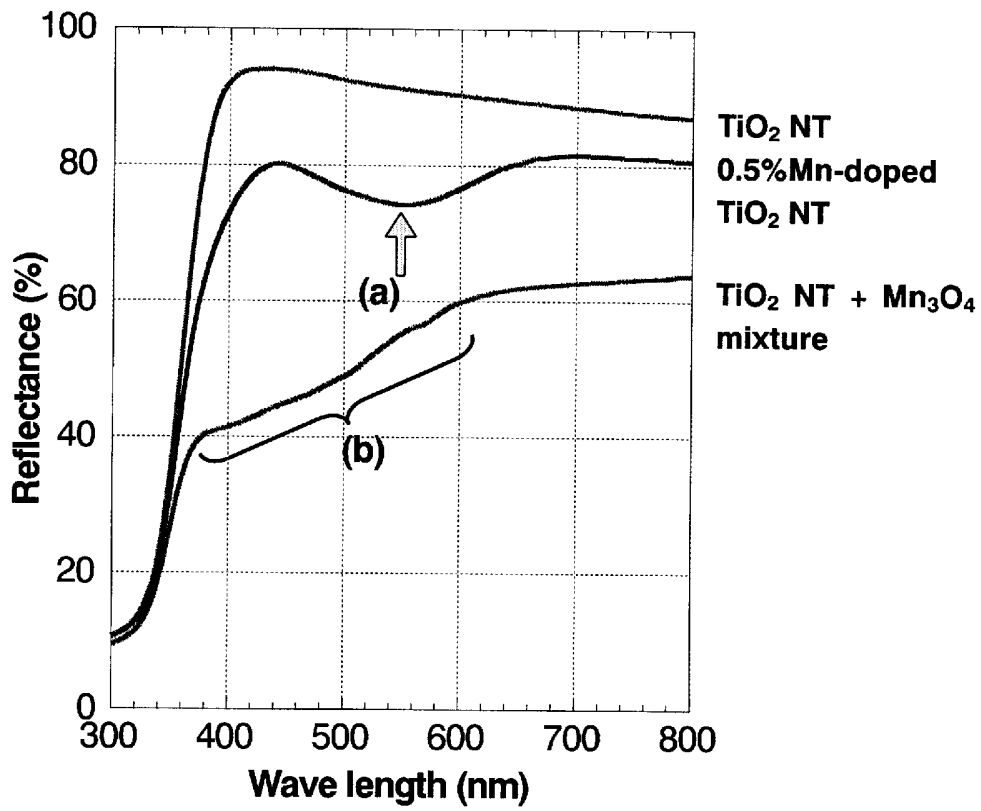
500°C



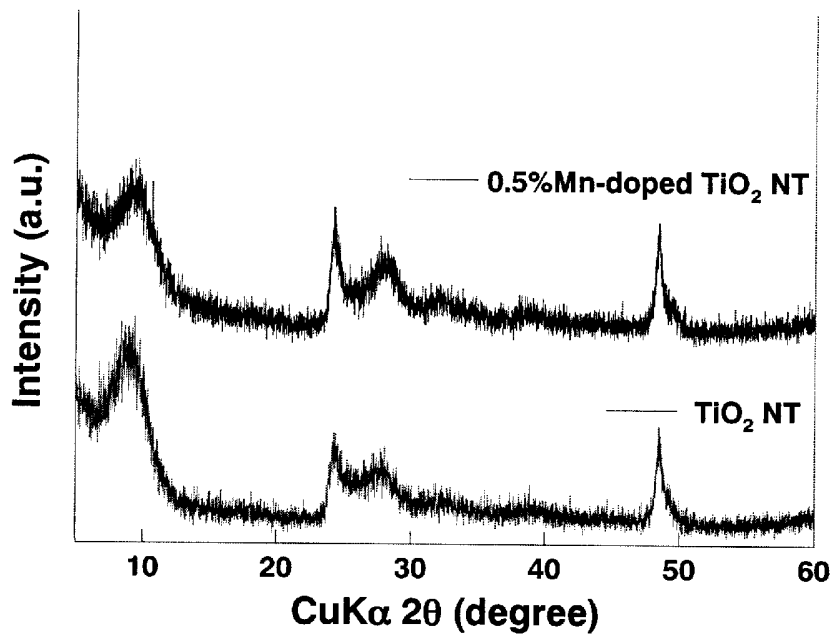
450°C



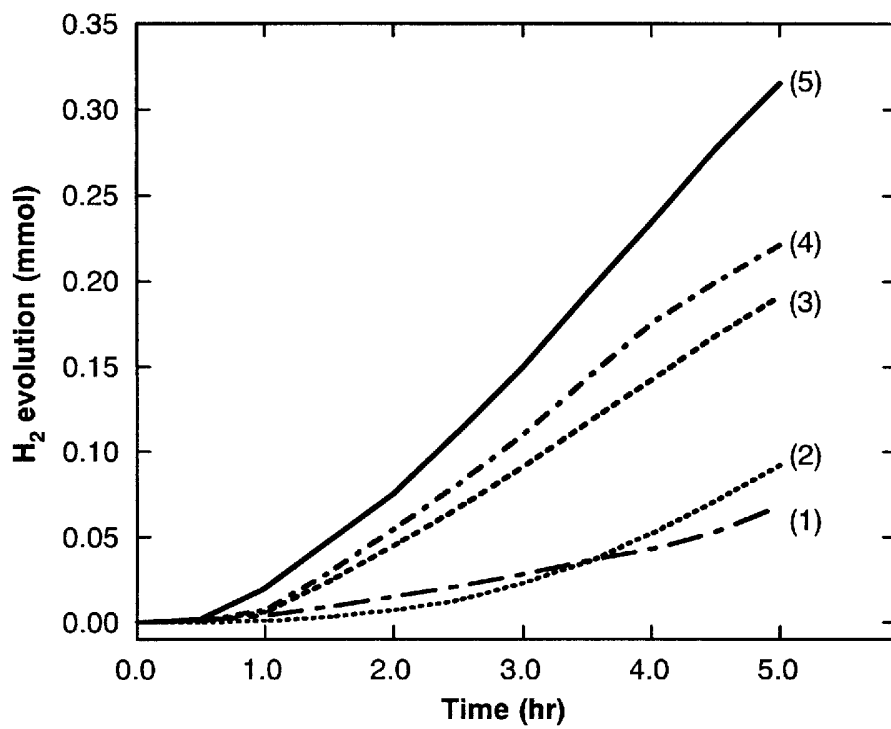
[図6]



[図7]



[圖8]



Photocatalytic activities of various TiO₂ samples.

- (1) P-25 powder (reference)
- (2) ST-01 powder (reference)
- (3) pure TiO₂ nanotube
- (4) V⁵⁺-doped TiO₂ nanotube
- (5) Nb⁵⁺-doped TiO₂ nanotube

PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

| | | |
|---------------|---|---|
| VIII-5-1 | 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名) | 本国際出願 に関し、 国立大学法人大阪大学 OSAKA UNIVERSITY は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のよう に開示されたことを申し立てる。 |
| VIII-5-1(i) | 開示の種類: | 刊行物 |
| VIII-5-1(ii) | 開示の日付: | 2004年 09月 17日 (17. 09. 2004) |
| VIII-5-1(iii) | 開示の名称: | 日本セラミックス協会主催 第17回秋季シンポジウム 講演予稿集 |
| VIII-5-1(iv) | 開示の場所: | |
| VIII-5-1(i) | 開示の種類: | 刊行物 |
| VIII-5-1(ii) | 開示の日付: | 2004年 10月 31日 (31. 10. 2004) |
| VIII-5-1(iii) | 開示の名称: | 日本セラミックス協会主催 The 3rd International Symposium on the Science of Engineering Ceramics (Encera 04) Program & Abstracts |
| VIII-5-1(iv) | 開示の場所: | |
| VIII-5-1(v) | 本申立ては、次の指定国のためになされたものである。: | すべての指定国 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/053 (2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **H01L31/04** (2006.01), **H01M14/00** (2006.01)

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)

C01G1/00-57/00 (2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **H01L31/04** (2006.01), **H01M14/00** (2006.01)

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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2003-236377 A (Toyota Motor Corp.), 26 August, 2003 (26.08.03), Full descriptions (Family: none) | 1-9 |
| A | WO 2003-053851 A1 (President and Fellows of Harvard College), 03 July, 2003 (03.07.03), Full descriptions & EP 1421026 A2 | 1-9 |

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
12 December, 2005 (12.12.05)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2005 (27.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. **C01G23/053** (2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **H01L31/04** (2006.01), **H01M14/00** (2006.01)

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. **C01G1/00-57/00**(2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **H01L31/04** (2006.01), **H01M14/00** (2006.01)

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 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005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)
 JOIS

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 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2003-236377 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.08.26, 明細書全文 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | WO 2003-053851 A1 (プレジデント・アンド・フェロウズ・オブ・ハーバード・カレッジ) 2003.07.03, 明細書全文 & EP 1421026 A2 | 1-9 |

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 | の日の後に公表された文献 |
| 「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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| 国際調査を完了した日 12.12.2005 | 国際調査報告の発送日 27.12.2005 |
|--------------------------|--------------------------|

| | | | |
|--|------------------------------------|----|------|
| 国際調査機関の名称及びあて先 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 | 特許庁審査官 (権限のある職員) | 4G | 9266 |
| | 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | | |