(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
2009 年 12 月 23 日(23.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/154274 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 23/047 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01) *H01M 14/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061220

(22) 国際出願日: 2009 年 6 月 19 日(19.06.2009)

(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 2008-162428 2008 年 6 月 20 日(20.06.2008) JP
特願 2008-162450 2008 年 6 月 20 日(20.06.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯株式会社(**OSAKA GAS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西野　仁(**NISHINO, Hitoshi**) [JP/JP]; 〒5410046 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 Osaka (JP). 西田　亮一(**NISHIDA, Ryoichi**) [JP/JP]; 〒5410046 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 Osaka (JP). 松好　弘明(**MATSUYOSHI, Hiroaki**) [JP/JP]; 〒5410046 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 Osaka (JP). 阪本浩規(**SAKAMOTO, Hiroki**) [JP/JP]; 〒5410046 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 Osaka (JP). 富田　晴雄(**TOMITA, Haruo**) [JP/JP]; 〒5410046 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 Osaka (JP). 羽山　秀和(**HAYAMA, Hidekazu**) [JP/JP]; 〒6008813 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 Kyoto (JP). 田淵　穣(**TABUCHI, Minoru**) [JP/JP]; 〒6008813 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 Kyoto (JP). 市村　暢子(**ICHIMURA, Nobuko**) [JP/JP]; 〒6008813 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 Kyoto (JP). 出口　朋枝(**DEGUCHI, Tomoe**) [JP/JP]; 〒6008813 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 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(**Saegusa & Partners**); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

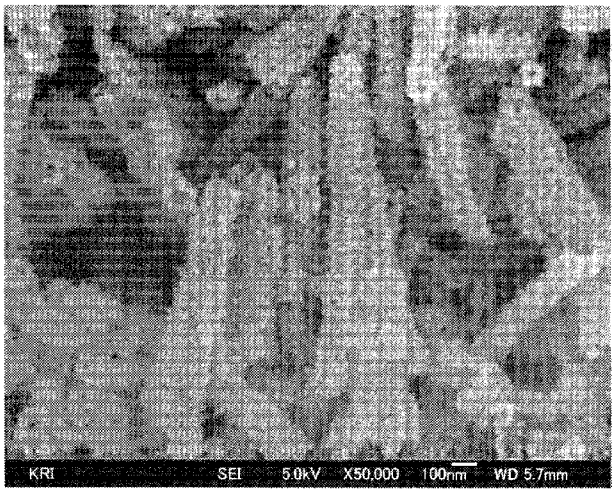
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) **Title**: TITANIUM OXIDE STRUCTURE AND POROUS TITANIUM OXIDE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 酸化チタン構造体及び多孔質酸化チタン組成物

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a titanium oxide structure that, by virtue of a series of titanium oxide particles connected to one another, has a large surface area and can realize an efficient movement of ions and electrons. Also disclosed are a material useful as an active material for a dye-sensitized solar cell, a process for producing the material, a porous titanium oxide composition, a process for producing the porous titanium oxide composition, and a photoelectric conversion element using the titanium oxide structure or the porous titanium oxide composition.

(57) 要約: 粒子状酸化チタンが連なってなることで、表面積が大きく、イオンと電子の効率的な移動を可能にする酸化チタン構造体の実現をコンセプトに、色素増感太陽電池の活性物質として有効な材料及びその製造方法、多孔質酸化チタン組成物及びその製造方法、並びに該酸化チタン構造体又は多孔質酸化チタン組成物を用いた光電変換素子を開発する。

WO 2009/154274 A1

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 ： 酸化チタン構造体及び多孔質酸化チタン組成物

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酸化チタン複合体及びその製造方法、多孔質酸化チタン組成物及びその製造方法、並びに該酸化チタン複合体及び該多孔質酸化チタン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。

[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、球状のナノ粒子を成膜した場合は、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されたり、隣り合う粒子間との間隔が互いに密となるため、ナノ粒子近傍の電解液中のイオンの移動が困難となり、それに伴う電子の移動が阻害されたりするというトレードオフの関係があった。

[0006]　したがって、色素増感太陽電池の活性電極としては、電子とイオンの効率

的な移動を両立する酸化チタンが求められていた。

[0007] 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、表面が平滑な形状である酸化チタンのみで構成されたナノワイヤーは、入射した光を吸収するのに充分な色素が担持できず、発生する電流密度の向上が求められていた。

[0008] 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、長手方向が基板の成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。

[0009] 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充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

[0010] 特許文献1：特公平８－１５０９７号公報

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

[0011] 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

[0012] 本発明は、表面積が大きく、イオンと電子の効率的な移動を可能にする酸

化チタン構造体の実現をコンセプトに、色素増感太陽電池の活性物質として有効な材料及びその製造方法、多孔質酸化チタン組成物及びその製造方法、並びに該酸化チタン構造体又は多孔質酸化チタン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

[0013] 上記目的を鑑み、鋭意検討した結果、粒子状酸化チタンが連なってなることで、表面積が大きく、イオンと電子の効率的な移動を可能にする酸化チタン構造体を提供でき、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。

[0014] 項１．（１ａ）粒子状酸化チタンが連なってなる棒状、管状又は繊維状の酸化チタン構造体。

[0015] 項２．粒子状酸化チタン（１ａ）の平均粒子径が１～２００ｎｍである項１に記載の酸化チタン構造体。

[0016] 項３．長軸に直交する平均直径が５～５００ｎｍ、長軸の平均長さが０．１～１０００μｍであり、平均アスペクト比が３～２０００００である項１又は２に記載の酸化チタン構造体。

[0017] 項４．１０ＭＰａ圧力下での粉体抵抗が３×１０^{6}Ω・ｍ以下である項１～３のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[0018] 項５．管状である項１～４のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[0019] 項６．肉厚が２～５００ｎｍである項５に記載の酸化チタン構造体。

[0020] 項７．粒子状酸化チタン（１ａ）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１～６のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[0021] 項８．粒子状酸化チタン（１ａ）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種に加えて、さらに、２価チタンの酸化物及び３価チタンの酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含む項７に記載の酸化チタン構造体。

[0022] 項９．粒子状酸化チタン（１ａ）が、マグネリ相構造の結晶形態を有する酸化チタンを含む、項１～８のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[0023] 項１０．比表面積が２０m^2／ｇ以上である項１～９のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[0024] 項１１．（Ａ）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ）酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させる工程

を含む項１～１０のいずれかに記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[0025] 項１２．酸化チタン被覆ナノスケールカーボンが、電子顕微鏡観察により測定される、ナノスケールカーボンの表面の酸化チタンの被覆率が、７０～１００％である項１１に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[0026] 項１３．酸化チタン被覆ナノスケールカーボンが、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１１又は１２に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[0027] 項１４．棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの長軸に直交する平均直径が１～１００ｎｍ、長軸の平均長さが０．１～１０００μｍであり、平均アスペクト比が５～１０００００００である項１１～１３のいずれかに記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[0028] 項１５．棒状又は繊維状のナノスケールカーボンが、ナノスケールカーボンチューブである項１１～１４のいずれかに記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[0029] 項１６．（１）項１～１０のいずれかに記載の酸化チタン構造体、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組成物。

[0030] 項１７．酸化チタン構造体（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１６に記載の多孔質酸化チタン組成物。

[0031] 項１８．粒子状酸化チタン（２）の平均粒子径が１～５００ｎｍである項１６又は１７に記載の多孔質酸化チタン組成物。

[0032] 項１９．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１６～１８のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物。

[0033] 項２０．比表面積が３０ｍ^2／ｇ以上である項１６～１９のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物。

[0034] 項２１．空孔径が５～５０ｎｍの空孔が、全空孔の４０～１００%存在する項１６～２０のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物。

[0035] 項２２．（Ａ１）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ１）工程（Ａ１）で得られた酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させ、酸化チタン構造体（１）を作製する工程、及び

（Ｃ１）工程（Ｂ１）で得られた酸化チタン構造体（１）と粒子状酸化チタン（２）とを混合する工程

を含む項１６～２１のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物の製造方法。

[0036] 項２３．（Ａ２）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ２）工程（Ａ２）で得られた酸化チタン被覆ナノスケールカーボンと粒子状酸化チタン（２）とを混合する工程、及び

（Ｃ２）工程（Ｂ２）で得られた混合物中の酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させる工程

を含む項１６～２１のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物の製造方法。

[0037] 項２４．請求項１～１０のいずれかに記載の酸化チタン構造体又は請求項１６～２１のいずれかに記載の多孔質酸化チタン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

[0038] 本発明によれば、表面積が大きく、イオンと電子の効率的な移動を可能とする酸化チタン構造体及びその製造方法、多孔質酸化チタン組成物及びその製造方法、並びに該酸化チタン構造体又は多孔質酸化チタン組成物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

[0039] [図1]粒子状酸化チタン（１ａ）が連なってなる、本発明の酸化チタン構造体の表面形状を示す電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真である。

[図2]粒子状酸化チタン（１ａ）が連なってなる、本発明の酸化チタン構造体における電子の移動を説明する模式図である。

[図3]粒子状酸化チタン（１ａ）を、棒状、管状又は繊維状の形状に成形せず、酸化チタンのペーストを基板に塗布した場合における電子の移動を説明する模式図である。

[図4]特開２００２－３３８２２０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（ＴＥＭ）写真である。

[図5]特開２００２－３３８２２０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（ＴＥＭ）写真である。

[図6]特開２００２－３３８２２０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（ＴＥＭ）写真である。なお、図６の写真中に示されている黒三角（▲）は、組成分析のためのＥＤＸ測定ポイントを示している。

[図7]カーボンチューブのＴＥＭ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ＴＥＭ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ＴＥＭ像の模式図である。

[図8]本発明の酸化チタン組成物の表面形状を示す電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真である。

[図9]実施例１の酸化チタン構造体の端部の電子顕微鏡（ＴＥＭ）写真である。

[図10]実施例１の酸化チタン構造体の中央部の電子顕微鏡（ＴＥＭ）写真である。

発明を実施するための形態

[0040] １．酸化チタン構造体（１）

本発明の棒状、管状又は繊維状の酸化チタン構造体（１）は、粒子状酸化チタン（１ａ）が連なってなる。本発明の酸化チタン構造体（１）としては、棒状、管状、繊維状のもののなかでも、表面積が大きい点から、管状のものが好ましい。また、本発明では、連なってなるとは、微粒子状酸化チタン（１ａ）が、隣接する酸化チタン（１ａ）と密接に接しており、ただ単に混合して得られる状態のものではない。

[0041] 本発明では、粒子状酸化チタン（１ａ）が、棒状、管状又は繊維状の形状を形成するように連なって、酸化チタン構造体（１）を形成している。これにより、図１に示すように、本発明の棒状、管状又は繊維状の酸化チタン構造体（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構造体（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２に示すように、隣接する酸化チタン（１ａ）同士が密接に接触しているため、隣接する酸化チタン（１ａ）を通して、電子を効率よく透明電極に運ぶことができる。

[0042] なお、粒子状酸化チタン（１ａ）を、棒状、管状又は繊維状の形状に成形せず、酸化チタンのペーストを基板に塗布した場合は、図３に示すように、

粒界の抵抗が大きく、電子の流れが悪くなるうえに、メソポーラス構造での電解液の拡散が悪化する。

[0043] １－１．粒子状酸化チタン（１ａ）

粒子状酸化チタン（１ａ）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（１ａ）の結晶構造は、例えば、Ｘ線回折法、ラマン分光分析等により測定することができる。また、粒子状酸化チタン（１ａ）としては、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に加えて、さらに、２価チタンの酸化物及び３価チタンの酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0044] 粒子状酸化チタン（１ａ）としては、他にも、マグネリ相構造の結晶形態を有する酸化チタンを含むことが好ましい。このマグネリ相構造の結晶形態を有する酸化チタンは、具体的な構成は明らかではないが、組成式：Ti_nO_{2n-1}（ｎ：４～１０）で表され、金属と同程度の導電性を有するものである。このマグネリ相構造の結晶形態を有する酸化チタンを含むことで、酸化チタン構造体の導電性を向上させることができる。

[0045] 粒子状酸化チタン（１ａ）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、１～２００ｎｍが好ましく、１～５０ｎｍ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、粒径が大きく光散乱の大きい酸化チタン粒子が混ざっていてもよい。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。

[0046] １－２．酸化チタン構造体（１）

本発明の酸化チタン構造体（１）は、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２０m^2／ｇ以上であるものが好ましく

、比表面積が７０m^2／ｇ以上であるものがより好ましく、８０m^2／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、３０００m^2／ｇ程度である。なお、比表面積は、ＢＥＴ法等により測定できる。

[0047] 本発明の酸化チタン構造体（１）は、充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０．１～１０００μｍ、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０．１～１０００μｍ、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１～５０μｍ、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、酸化チタン構造体（１）として管状のものを使用する場合、その直径とは、外径のことを言う。また、酸化チタン構造体（１）の平均直径、平均長さ及び平均アスペクト比は、例えば、電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察等により測定することができる。

[0048] 本発明の酸化チタン構造体（１）は、より大きな電流が得られる点から、１０ＭＰａ下での粉体抵抗が3×10^{6}Ω・ｍ以下であるものが好ましく、1×10^{5}Ω・ｍ以下であるものがより好ましい。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、０．１Ω・ｍ程度である。なお、酸化チタン構造体の粉体抵抗の測定方法は、特に限定されないが、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。

[0049] 本発明の酸化チタン構造体（１）が管状の場合、その肉厚は漏れ電流を防止する点から、２～５００ｎｍ程度が好ましく、５～２００ｎｍ程度がより好ましい。なお、肉厚とは、管状の酸化チタン構造体（１）における外径と内径の差のことを言う。また、本発明の酸化チタン構造体（１）の肉厚は、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。

[0050] ２．酸化チタン構造体（１）の製造方法

本発明の酸化チタン構造体（１）は、

（Ａ）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ）酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させる工程により得られる。

[0051] ２－１．工程（Ａ）

工程（Ａ）では、棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する。

[0052] 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、ナノスケールカーボンの表面に、粒子状酸化チタン（１ａ）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酸化チタンを析出させる方法が好ましい。

[0053] 具体的には、例えば、棒状又は繊維状のナノスケールカーボンを、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（１ａ）を析出させる方法である。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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α－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。

[0057] 工程（Ａ）で使用できるナノスケールカーボンについて、以下に詳述する。

[0058] <u>ナノスケールカーボン</u>

本発明で使用する棒状又は繊維状のナノスケールカーボンとしては、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。

[0059] また、この棒状又は繊維状のナノスケールカーボンは、後にできるだけ微細で表面積が大きく、酸化チタン（１ａ）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、平均アスペクト比が５～１０００００００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、電子顕微鏡（ＳＥＭ又はＴＥＭ）観察により測定できる。

[0060] ［ナノスケールカーボンチューブ］

本発明で使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。

[0061] 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

等を例示することができる。

[0062] ＜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。

[0063] 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１０～５０００００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１～２０

μｍ程度、平均アスペクト比が２０～２００００程度のものが好ましい。

[0064] 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１～５０００００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。

[0065] <アモルファスナノスケールカーボンチューブ>

また、アモルファスナノスケールカーボンチューブ（ＩＩ）は、ＷＯ００／４０５０９（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：ＣｕＫα）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３．５４Å以上、特に３．７Å以上であり、回折角度（２θ）が２５．１度以下、特に２４．１度以下であり、２θ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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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１～１０００００００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。

[0071] 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、本発明で使用でき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が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。

[0072] 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ので、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}＝３．３５４Åである）。

[0073] 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ー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、３．５４Å以上であり、より好ましくは３．７Å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。

[0074] 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３．９～４．７Å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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] ＜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。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）のナノフレークカーボンチューブである。

[0078] 本明細書において、「ナノフレークカーボンチューブ」とは、フレー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。

[0079] 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ハロゲン化鉄を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。

[0080] 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。

[0081] 該鉄－炭素複合体（ＩＶ）は、（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。

[0082] 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ー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。

[0083] ＜（ａ－１）ナノフレークカーボンチューブ＞

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６に示し、側面のＴＥＭ写真を図４に示す。

[0084] また、図７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７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。

[0085] 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。

[0086] 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６及び図７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７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。

[0087] また、図４及び図７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できる鉄－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７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７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。

[0088] 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７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７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。

[0089] 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て全体としてチューブを形成しているようにみえる。

[0090] 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。

[0091] 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７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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] ＜（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。

[0096] 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７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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] ＜（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。

[0100] 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。

[0101] 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９５～１００％程度である。

[0102] 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も明らかである。

[0103] 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。

[0104] ＜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ので、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。

[0105] 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１～１０００００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程度のものがさらに好ましい。

[0106] 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Ｗｏとした場合に、比Ｗ／Ｗｏ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。

[0107] 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（ＩＶ）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（ＩＶ）を含むバルク材料であって、鉄－炭素複合体（ＩＶ）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。

[0108] 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５に示す。

[0109] 図５から判るように、本発明で使用する鉄－炭素複合体（ＩＶ）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。

[0110] 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（ＩＶ）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（ＩＶ）以外に、スス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、本発明の炭素質材料中の鉄－炭素質複合体（ＩＶ）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（ＩＶ）のみからなる炭素質材料を得ることもできる。

[0111] 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（ＩＶ）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１ｍｇ以上とすることができる。

[0112] 本発明で使用できる炭素質材料は、該炭素質材料１ｍｇに対して２５mm^2以上の照射面積で、ＣｕＫα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°＜２θ＜５０°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Ｉａ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°＜２θ＜２７

°のピークの積分強度Ｉｂとした場合に、ＩａのＩｂに対する比Ｒ（＝Ｉａ／Ｉｂ）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。

[0113] 本明細書において、上記Ｉａ／Ｉｂ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（ＩＶ）を含む炭素質材料を、Ｘ線回折法において２５ｍｍ^{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（ＩＶ）における内包率ないし充填率ではなく、鉄－炭素複合体（ＩＶ）の集合物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。

[0114] 尚、多数の本発明で使用できる鉄－炭素複合体（ＩＶ）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（ＩＶ）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、本発明で使用する鉄－炭素複合体（ＩＶ）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。

[0115] <ナノフレークカーボンチューブ>

上記の鉄又は炭化鉄（ｂ）がナノフレー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（ＩＶ）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ークカーボンチューブ（ＩＩＩ）を得ることができる。

[0116] 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０．１～２Ｎ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、１Ｎの塩酸１００ｍｌに対して、１ｇの鉄内包ナノフレークカーボンチューブを分散し、室温で６時間撹拌処理し、ろ過分離した後、さらに、２回１Ｎの塩酸１００ｍｌで同

様の処理を行なうことで、中空のナノフレークカーボンチューブ（ＩＩＩ）を得ることができる。

[0117] この酸処理によってもナノフレークカーボンチューブ（ＩＩＩ）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ークカーボンチューブ（ＩＩＩ）においても、その最外面を構成する炭素網面の長さは、５００ｎｍ以下であり、特に２～５００ｎｍ、特に１０～１００ｎｍである。

[0118] 酸化チタン被覆ナノスケールカーボン

このようにして得られる酸化チタン被覆ナノスケールカーボンは、漏れ電流を防止する点から、棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面の酸化チタンの被覆率が、７０～１００％、特には８５～１００％であることが好ましい。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。

[0119] ２－２．工程（Ｂ）

工程（Ｂ）では、工程（Ａ）で得られた酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させ、酸化チタン構造体（１）を作製する。これにより、酸化チタンがアナターゼ型結晶構造になるとともに密着性が増す利点がある。なお、工程（Ｂ）では、ナノスケールカーボンを消失させればよく、その手法は特に限定されるものではないが、酸化消失させるのが簡便である。例えば、空気中で加熱して酸化消失させる場合には、その加熱温度は、好ましくは４５０℃以上、より好ましくは５５０℃以上、さらに好ましくは６００～７５０℃、特に好ましくは６００～７００℃である。

[0120] ３．多孔質酸化チタン組成物

本発明の多孔質酸化チタン組成物は、

（１）（１ａ）粒子状酸化チタンが連なってなる棒状、管状又は繊維状の酸化チタン構造体、及び

（２）粒子状酸化チタン

を混合してなる。

[0121] ３－１．酸化チタン構造体（１）

酸化チタン構造体（１）は、粒子状酸化チタン（１ａ）が連なってなる棒状、管状又は繊維状のものであり、１．で説明したものと同じものである。

[0122] ３－２．粒子状酸化チタン（２）

粒子状酸化チタン（２）としては、酸化チタン構造体（１）の作製に使用した粒子状酸化チタン（１ａ）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。

[0123] 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。

[0124] 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、粒径が大きく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。

[0125] ３－３．多孔質酸化チタン組成物

本発明の多孔質酸化チタン組成物は、上記の酸化チタン構造体（１）及び粒子状酸化チタン（２）を混合してなる。

[0126] 本発明では、酸化チタン構造体（１）単独ではなく、粒子状酸化チタン（２）と混合して使用することで、図８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。

[0127] 本発明の多孔質酸化チタン組成物は、分散時流動性を確保する点から、酸化チタン構造体（１）を０．１～９０重量%（さらに０．２～８０重量%（特に０．５～６０重量%））、粒子状酸化チタン（２）を１０～９９．９重量%（さらに２０～９９．８重量%（特に４０～９９．５重量%））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、光電変換効率が得られるという利点がある。また、より高い光電変換効率が得られ、かつ低コストであるという利点もある。

[0128] 本発明の多孔質酸化チタン組成物においては、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。

[0129] さらに、本発明の多孔質酸化チタン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、３０～５００m^2／ｇが好ましく、５０～５００m^2／ｇがより好ましく、６０～５００m^2／ｇがさらに好ましい。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、つまり比表面積の小さい酸化チタン粒子を併用してもよい。

[0130] <u>４．多孔質酸化チタン組成物の製造方法（１）</u>

本発明の多孔質酸化チタン組成物は、例えば、

（Ａ１）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ１）工程（Ａ１）で得られた酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させ、酸化チタン構造体（１）を作製する工程、及び

（Ｃ１）工程（Ｂ１）で得られた酸化チタン構造体（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。

[0131] ４－１．工程（Ａ１）

多孔質酸化チタン組成物の製造方法（１）における工程（Ａ１）は、酸化チタン構造体（１）の製造方法における工程（Ａ）と同じである。つまり、工程（Ａ１）において使用するナノスケールカーボン、チタンフルオロ錯体、粒子状酸化チタン（１ａ）や条件等は工程（Ａ）と同じである。

[0132] ４－２．工程（Ｂ１）

多孔質酸化チタン組成物の製造方法（１）における工程（Ｂ１）は、酸化チタン構造体（１）の製造方法における工程（Ｂ）と同じである。つまり、ナノスケールカーボンの消失方法、酸化消失させる場合の加熱温度等は工程（Ｂ）と同じである。

[0133] ４－３．工程（Ｃ１）

工程（Ｃ１）では、工程（Ｂ１）で得られた酸化チタン構造体（１）と粒子状酸化チタン（２）とを混合する。

[0134] 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、ローラー公知の混合方法等が挙げられる。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。

[0135] ５．多孔質酸化チタン組成物の製造方法（２）

本発明の多孔質酸化チタン組成物は、上記の製造方法（１）に限定されることはなく、

（Ａ２）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ２）工程（Ａ２）で得られた酸化チタン被覆ナノスケールカーボンと粒子状酸化チタン（２）とを混合する工程、及び

（Ｃ２）工程（Ｂ２）で得られた混合物中の酸化チタン被覆ナノスケールカ

ーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させる工程
を含む方法によっても製造することができる。

[0136] この多孔質酸化チタン組成物の製造方法（２）は、多孔質酸化チタン組成物の製造方法（１）において、工程（Ｂ１）と工程（Ｃ１）の順序を逆にしたものである。

[0137] ５－１．工程（Ａ２）

多孔質酸化チタン組成物の製造方法（２）における工程（Ａ２）は、酸化チタン構造体（１）の製造方法における工程（Ａ）、及び多孔質酸化チタン組成物の製造方法（１）における工程（Ａ１）と同じである。つまり、工程（Ａ２）において使用するナノスケールカーボン、チタンフルオロ錯体、粒子状酸化チタン（１ａ）や条件等は、工程（Ａ）及び工程（Ａ１）と同じである。

[0138] ５－２．工程（Ｂ２）

多孔質酸化チタン組成物の製造方法（２）における工程（Ｂ２）は、多孔質酸化チタン組成物の製造方法（１）における工程（Ｃ１）に対応するものである。つまり、工程（Ｂ２）における使用する粒子状酸化チタン（２）や混合手法等は、工程（Ｃ１）と同様である。

[0139] ５－３．工程（Ｃ２）

多孔質酸化チタン組成物の製造方法（２）における工程（Ｃ２）は、酸化チタン構造体（１）の製造方法における工程（Ｂ）、及び多孔質酸化チタン組成物の製造方法（１）における工程（Ｂ１）に対応するものである。つまり、工程（Ｃ２）における温度条件等は、工程（Ｂ１）と同様である。

[0140] ６．光電変換素子

本発明の光電変換素子は、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。

[0141] 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。

[0142] 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（In_2O_3：Ｓｎ））、Ｆｌｕｏｒｉｎｅ ｄｏｐｅｄ Ｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ（ＦＴＯ（SnO_2：Ｆ））、Ａｌｕｍｉｎｕｍ ｄｏｐｅｄ Ｚｉｎｃ Ｏｘｉｄｅ（ＡＺＯ（ＺｎＯ：Ａｌ））、Ａｎｔｉｍｏｎｙ ｄｏｐｅｄ Ｔｉｎ Ｏｘｉｄｅ（ＡＴＯ（SnO_2：Ｓｂ））等が好適なものとして用いられる。

[0143] 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０．５～５００Ω／ｓｑ、好ましくは１～５０Ω／ｓｑである。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 半導体層としては、上述した本発明の酸化チタン構造体又は多孔質酸化チタン組成物からなるものを使用する。ただし、本発明の酸化チタン構造体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せる必要はない。

[0149] 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、本発明の酸化チタン構造体又は多孔質酸化チタン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。

[0150] 有機溶媒としては、本発明の酸化チタン構造体又は多孔質酸化チタン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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 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。

[0154] 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、酸化チタン構造体（１）を０．１～９０重量%（さらに０．２～８０重量%（特に０．５～６０重量%））含んでいることが好ましい。

[0155] 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。

[0156] 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ル基、ヒドロキシル基、スルホニル基、ホスホニル基、カルボキシルアルキル基、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。

[0157] 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、キサンテン系色素、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。

[0158] 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充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。

[0159] 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。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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、CaI_2等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド等の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、$CaBr_2$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、ビオロゲン色素、ヒドロキノン－キノン等が挙げられる。中でも、I_2とＬｉＩ又はピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド等の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。

[0165] 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。

[0166] 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。

[0167] ポリマーマトリックスとして使用できる材料としては、ポリマー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。

[0168] 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。

[0169] 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、その間隙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。

[0170] 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。

[0171] 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行っても後に行ってもよい。

実施例

[0172] 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、これらのみに限定されるものではない。

[0173] <u>比較例１</u>

粒径２０ｎｍの酸化チタン粒子を６５０℃で１時間焼成した粉末を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印加して流れる電流値は０．０６５μＡであった。このことから、粉体抵抗は、３．８×１０^{6}Ω・ｍであることがわかる。

[0174] <u>実施例１</u>

ナノスケールカーボンチューブ（平均直径：３５ｎｍ、平均長さ：５μｍ、平均アスペクト比：１４３）０．９６ｇに６９％硝酸１５０ｇを加え、９

０～９５℃にて６時間保持した。これをろ過し、蒸留水にてろ液がｐＨ６～７になるまで洗浄した後、乾燥させた。

[0175] これを、ポリエーテル系分散剤３．７ｇを含む蒸留水１００ｇ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１．０Ｍに希釈したヘキサフルオロチタン酸アンモニウム及び１．０Ｍに希釈したホウ酸をそれぞれの濃度が０．２０Ｍ及び０．４Ｍ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（酸化チタン被覆ナノスケールカーボンチューブ）を得た。

[0176] この構造体をＸ線光電子分光分析で測定したところ、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、１ｎｍ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５ｎｍ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。

[0177] 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。

[0178] この酸化チタン被覆ナノスケールカーボンチューブを空気中で６００℃にて１時間焼成し、ナノスケールカーボンチューブを消失させることで、粒子状酸化チタンが連なってなる管状の酸化チタン構造体を得た。

[0179] 焼成後の構造体について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、アナターゼ型が主であった。

[0180] 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は観測されなかった。

[0181] また、電子顕微鏡（ＳＥＭ及びＴＥＭ）にて構造を観察したところ、図１

、図９及び図１０のような結果になり、５～２０ｎｍの酸化チタン微粒子が集合して肉厚が３０～５０ｎｍ程度、平均直径が８０～１５０ｎｍ、平均長さが１０００～１００００ｎｍ程度、平均アスペクト比が１０～１００程度の管状であった。

[0182] なお、図９（酸化チタン構造体の端部）のＡ～Ｃ、図１０（酸化チタン構造体の中央部）のＤ～Ｆの各点において、電子線回折測定をしたところ、以下の表１のような構造が確認された。

[0183] [表1]

測定箇所	端部		中央部	
	部位記号	結晶構造	部位記号	結晶構造
管構造の外側	A	アナターゼ型	D	ブルッカイト型
管構造の内部	B	ブルッカイト型	E	マグネリ相（Ti_4O_7）
管構造の内側	C	マグネリ相（Ti_4O_7）	F	アナターゼ型

[0184] また、ＢＥＴ法により比表面積を測定したところ、９５m^2／ｇの大きな比表面積であった。

[0185] <u>実験例１</u>

実施例１にて作製した構造体を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印加したところ０．１μＡの電流が流れることを観測し、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。このことから、粉体抵抗は、１．９×10^6Ω・ｍであることがわかる。

[0186] <u>実施例２</u>

ナノスケールカーボンチューブ（平均直径：１０ｎｍ、平均長さ：１０μｍ、平均アスペクト比：１０００）０．４８ｇに６９％硝酸１５０ｇを加え、９０～９５℃にて３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。

[0187] これを、ポリエーテル系分散剤３．７ｇを含む蒸留水１００ｇ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１．０Ｍに希釈したヘキサフルオロチタン酸アンモニウム及び１．０Ｍに希釈したホウ酸をそれぞれの濃度が０．１Ｍ及び０．２Ｍとなるように加え、３５℃にて２０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（酸化チタン被覆ナノスケールカーボンチューブ）が被覆した構造体を得た。

[0188] この構造体をＸ線光電子分光分析で測定したところ、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８９％程度であった。

[0189] この酸化チタン被覆ナノスケールカーボンチューブを空気中で６００℃にて１時間焼成し、ナノスケールカーボンチューブを消失させることで、粒子状酸化チタンが連なってなる管状の酸化チタン構造体を得た。

[0190] 焼成後の構造体について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、アナターゼ型が主であった。

[0191] 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は観測されなかった。

[0192] また、電子顕微鏡（ＳＥＭ及びＴＥＭ）にて構造を観察したところ、２～１５ｎｍの酸化チタン微粒子が集合して肉厚が１０～３０ｎｍ程度、平均直径が３０～７０ｎｍ、平均長さが３０００～１００００ｎｍ程度、平均アスペクト比が５０～３００程度の管状であった。

[0193] また、ＢＥＴ法により比表面積を測定したところ、１５０m^2／ｇの大きな比表面積であった。

[0194] <u>実験例２</u>

実施例２にて作製した構造体を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印加したところ粉体抵抗は、平均で１．

５０×１０^{6}Ω・ｍであった。

[0195] 実施例３

ナノスケールカーボンチューブ（平均直径：１００ｎｍ、平均長さ：１０μｍ、平均アスペクト比：１００）０．９６ｇに６９％硝酸１５０ｇ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ｐＨ６～７になるまで洗浄した後、乾燥させた。

[0196] これを、ポリエーテル系分散剤３．７ｇを含む蒸留水１００ｇ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１．０Ｍに希釈したヘキサフルオロチタン酸アンモニウム及び１．０Ｍに希釈したホウ酸をそれぞれの濃度が０．２Ｍ及び０．４Ｍとなるように加え、３５℃にて２４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（酸化チタン被覆ナノスケールカーボンチューブ）を得た。

[0197] 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は殆ど欠陥が見当たらなかった。

[0198] この酸化チタン被覆ナノスケールカーボンチューブを空気中で７００℃にて２時間焼成し、ナノスケールカーボンチューブを消失させることで、粒子状酸化チタンが連なってなる管状の酸化チタン構造体を得た。

[0199] 焼成後の構造体について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、アナターゼ型が主であった。

[0200] 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は観測されなかった。

[0201] また、電子顕微鏡（ＳＥＭ及びＴＥＭ）にて構造を観察したところ、１０～２０ｎｍの酸化チタン微粒子が集合して肉厚が３０～８０ｎｍ程度、平均直径が１６０～２６０ｎｍ、平均長さが１０００～５０００ｎｍ程度、平均アスペクト比が４～３０程度の管状であった。

[0202] また、ＢＥＴ法により比表面積を測定したところ、５０ｍ^{2}／ｇの比表面積であった。

[0203] 実験例３

実施例３にて作製した構造体を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印加したところ粉体抵抗は、平均で１．１０×１０^{6}Ω・ｍであった。

[0204] 実施例４

実施例１の焼成温度だけを７５０℃に変更し、それ以外は実施例１と同様の工程で酸化チタン構造体を得た。

[0205] 実験例４

実施例４にて作製した構造体を実施例１と同様に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印加したところ０．２４２μＡの電流が流れることを観測し、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。このことから、粉体抵抗は、１．０８×１０^{6}Ω・ｍであることがわかる。

[0206] 実施例５

実施例４の焼成雰囲気だけを窒素に変更し、それ以外は実施例４と同様の工程で（焼成温度は７５０℃）酸化チタン構造体を得た。

[0207] 実験例５

実施例５にて作製した構造体（酸化チタン被覆ナノスケールカーボンチューブ）を実施例４と同様に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印加したところ５２．３μＡの電流が流れることを観測し、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。このことから、粉体抵抗は、４．９６×１０^{4}Ω・ｍであることがわかる。

[0208] 実施例６～１１及び比較例１

製造例１により作製した酸化チタン構造体と平均粒子径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は酸化チタン構造体単独）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、α－テルピネオールを７０重量部加え、三本ロールにて混錬し、ペーストを作製した。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] 実験例６

作製した面積０．２５ｃｍ^{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１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の強度の光を照射して、光電変換特性を評価した。

[0213] 結果を表２に示す。

[0214] [表2]

実験Ｎｏ．	酸化チタン構造体：粒子状酸化チタン（重量%）	光電変換効率（%）
比較例１	０：１００	３．０
実施例６	２：９８	４．９
実施例７	１０：９０	５．２
実施例８	２０：８０	６．２
実施例９	５０：５０	５．５
実施例１０	８０：２０	５．０
実施例１１	１００：０	４．２

[0215] 本発明の酸化チタン構造体を用いた実施例６～１１は、比較例１と比べて高い光電変換効率が得られた。また、本発明の多孔質酸化チタン組成物を用いた実施例６～１０では、本発明の酸化チタン構造体単独の実施例１１と比

べても、より高い光電変換特性が得られた。なお、実施例６～１０では、実施例１１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６～１０がより優れていることがわかった。

[0216] 実験例７

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、４ｎｍを中心に、主に３～６ｎｍの範囲に分布していた（５～５０ｎｍの細孔：１２％）。

[0217] 一方、実施例９で得られた電極膜の細孔分布を同様に測定したところ、３０ｎｍを中心に主に１０～５０ｎｍに分布していた（５～５０ｎｍの細孔：９１％）。

[0218] 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９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。

[0219] また、実施例１１で得られた電極膜の細孔分布を同様に測定したところ、８０ｎｍを中心に主に２０～１００ｎｍに分布していた（５～５０ｎｍの細孔：１３％）。

[0220] 実施例９では、実施例１１と比較しても、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

[0221] １００　ナノフレー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

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

請求の範囲

[請求項1] （１ａ）粒子状酸化チタンが連なってなる棒状、管状又は繊維状の酸化チタン構造体。

[請求項2] 粒子状酸化チタン（１ａ）の平均粒子径が１～２００ｎｍである請求項１に記載の酸化チタン構造体。

[請求項3] 長軸に直交する平均直径が５～５００ｎｍ、長軸の平均長さが０．１～１０００μｍであり、平均アスペクト比が３～２０００００である請求項１又は２に記載の酸化チタン構造体。

[請求項4] １０ＭＰａ圧力下での粉体抵抗が3×10^{6}Ω・ｍ以下である請求項１～３のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[請求項5] 管状である請求項１～４のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[請求項6] 肉厚が２～５００ｎｍである請求項５に記載の酸化チタン構造体。

[請求項7] 粒子状酸化チタン（１ａ）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種を含む請求項１～６のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[請求項8] 粒子状酸化チタン（１ａ）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種に加えて、さらに、２価チタンの酸化物及び３価チタンの酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含む請求項７に記載の酸化チタン構造体。

[請求項9] 粒子状酸化チタン（１ａ）が、マグネリ相構造の結晶形態を有する酸化チタンを含む、請求項１～８のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[請求項10] 比表面積が$20\,m^{2}/g$以上である請求項１～９のいずれかに記載の酸化チタン構造体。

[請求項11] （Ａ）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なっ

てなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ）酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させる工程

を含む請求項１～１０のいずれかに記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[請求項12] 酸化チタン被覆ナノスケールカーボンが、電子顕微鏡観察により測定される、ナノスケールカーボンの表面の酸化チタンの被覆率が、７０～１００％である請求項１１に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[請求項13] 酸化チタン被覆ナノスケールカーボンが、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１１又は１２に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[請求項14] 棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの長軸に直交する平均直径が１～１００ｎｍ、長軸の平均長さが０．１～１０００μｍであり、平均アスペクト比が５～１０００００００である請求項１１～１３のいずれかに記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[請求項15] 棒状又は繊維状のナノスケールカーボンが、ナノスケールカーボンチューブである請求項１１～１４のいずれかに記載の酸化チタン構造体の製造方法。

[請求項16] （１）請求項１～１０のいずれかに記載の酸化チタン構造体、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組成物。

[請求項17] 酸化チタン構造体（１）を０．１～９０重量％、粒子状酸化チタン（２）を１０～９９．９重量％混合してなる請求項１６に記載の多孔質酸化チタン組成物。

[請求項18] 粒子状酸化チタン（２）の平均粒子径が１～５００ｎｍである請求項１６又は１７に記載の多孔質酸化チタン組成物。

[請求項19] 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種を含む請求項１６～１８のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物。

[請求項20] 比表面積が３０m^2／ｇ以上である請求項１６～１９のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物。

[請求項21] 空孔径が５～５０ｎｍの空孔が、全空孔の４０～１００%存在する請求項１６～２０のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物。

[請求項22] （Ａ１）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

（Ｂ１）工程（Ａ１）で得られた酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させ、酸化チタン構造体（１）を作製する工程、及び

（Ｃ１）工程（Ｂ１）で得られた酸化チタン構造体（１）と粒子状酸化チタン（２）とを混合する工程

を含む請求項１６～２１のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物の製造方法。

[請求項23] （Ａ２）棒状又は繊維状のナノスケールカーボンの表面に、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（１ａ）が連なってなる被覆層を形成し、酸化チタン被覆ナノスケールカーボンを作製する工程、

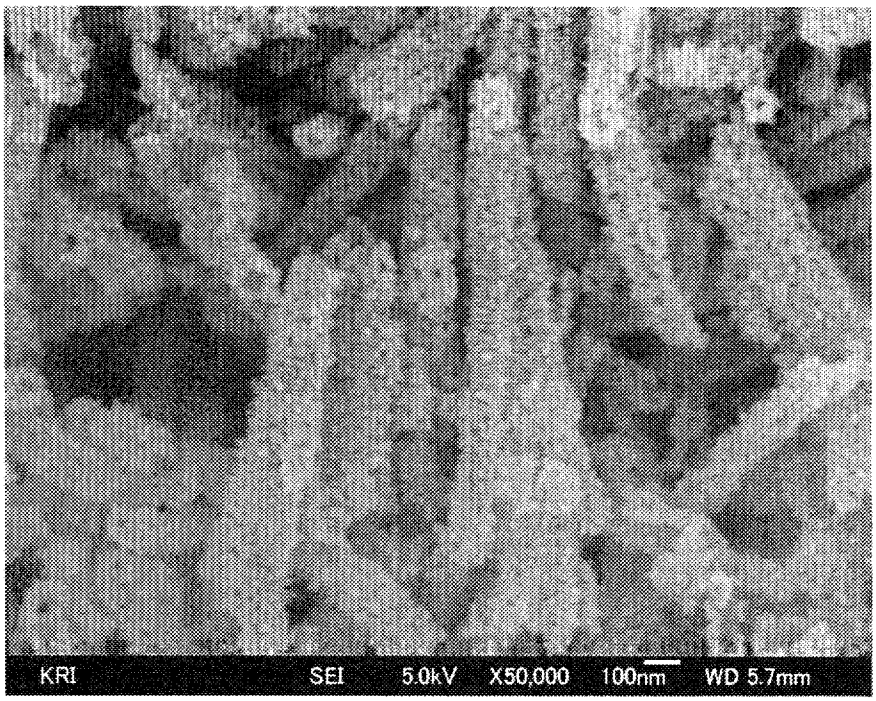
（Ｂ２）工程（Ａ２）で得られた酸化チタン被覆ナノスケールカーボンと粒子状酸化チタン（２）とを混合する工程、及び

（Ｃ２）工程（Ｂ２）で得られた混合物中の酸化チタン被覆ナノスケールカーボン中に存在するナノスケールカーボンを消失させる工程

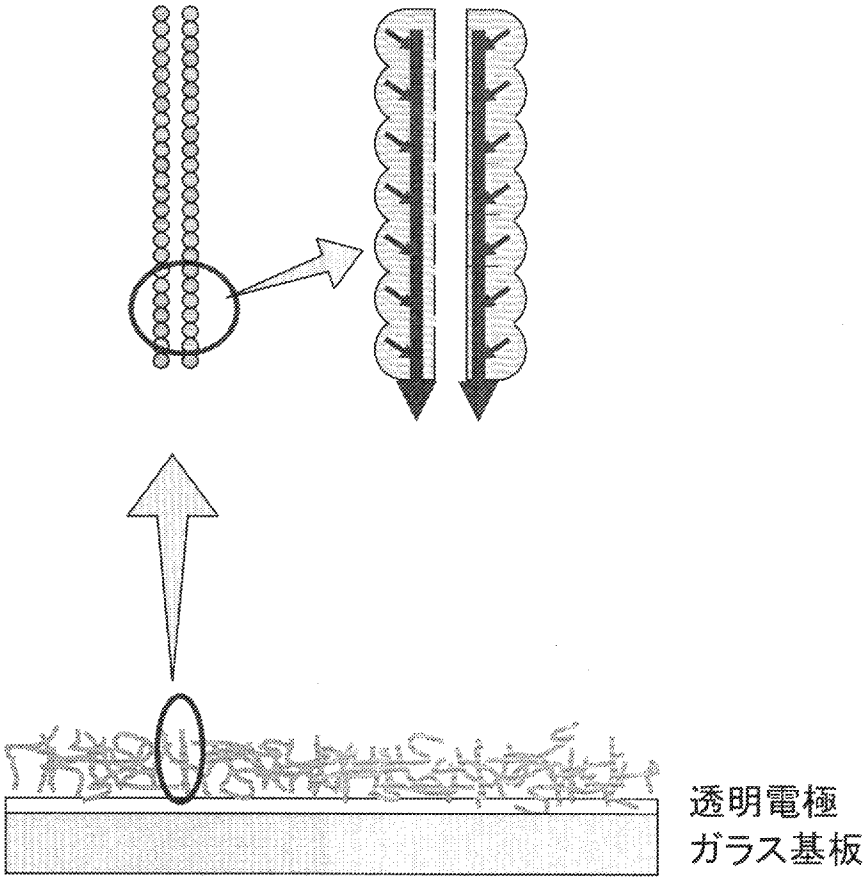
を含む請求項１６～２１のいずれかに記載の多孔質酸化チタン組成物の製造方法。

［請求項24］　請求項１～１０のいずれかに記載の酸化チタン構造体又は請求項１６～２１のいずれかに記載の多孔質酸化チタン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。

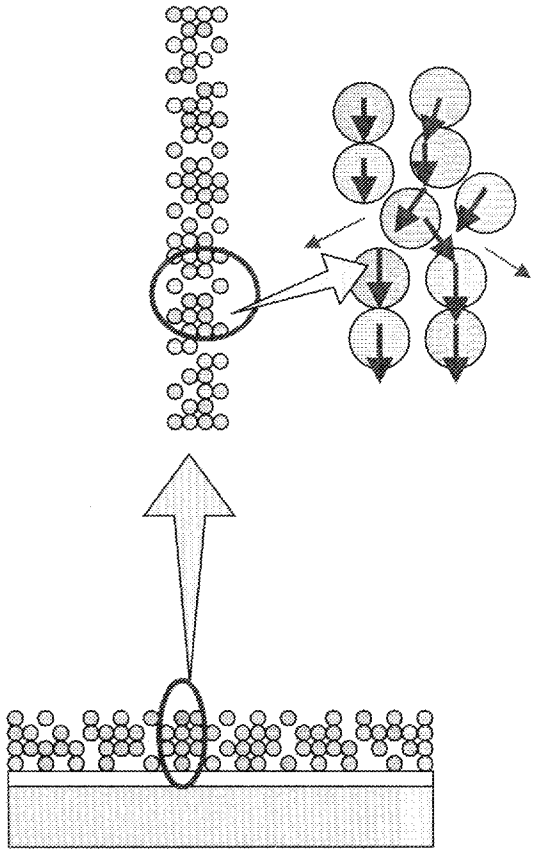
[図1]



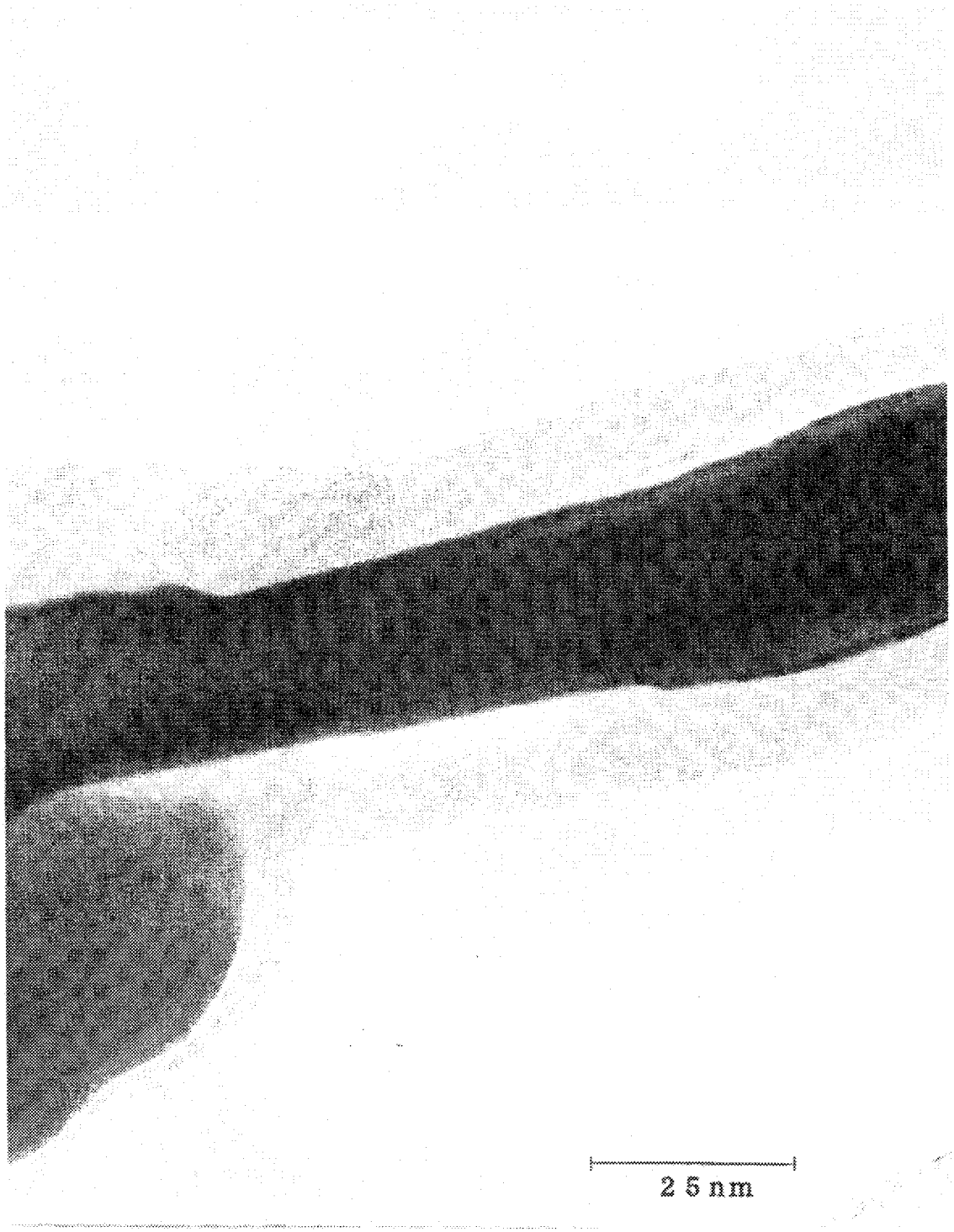
[図2]



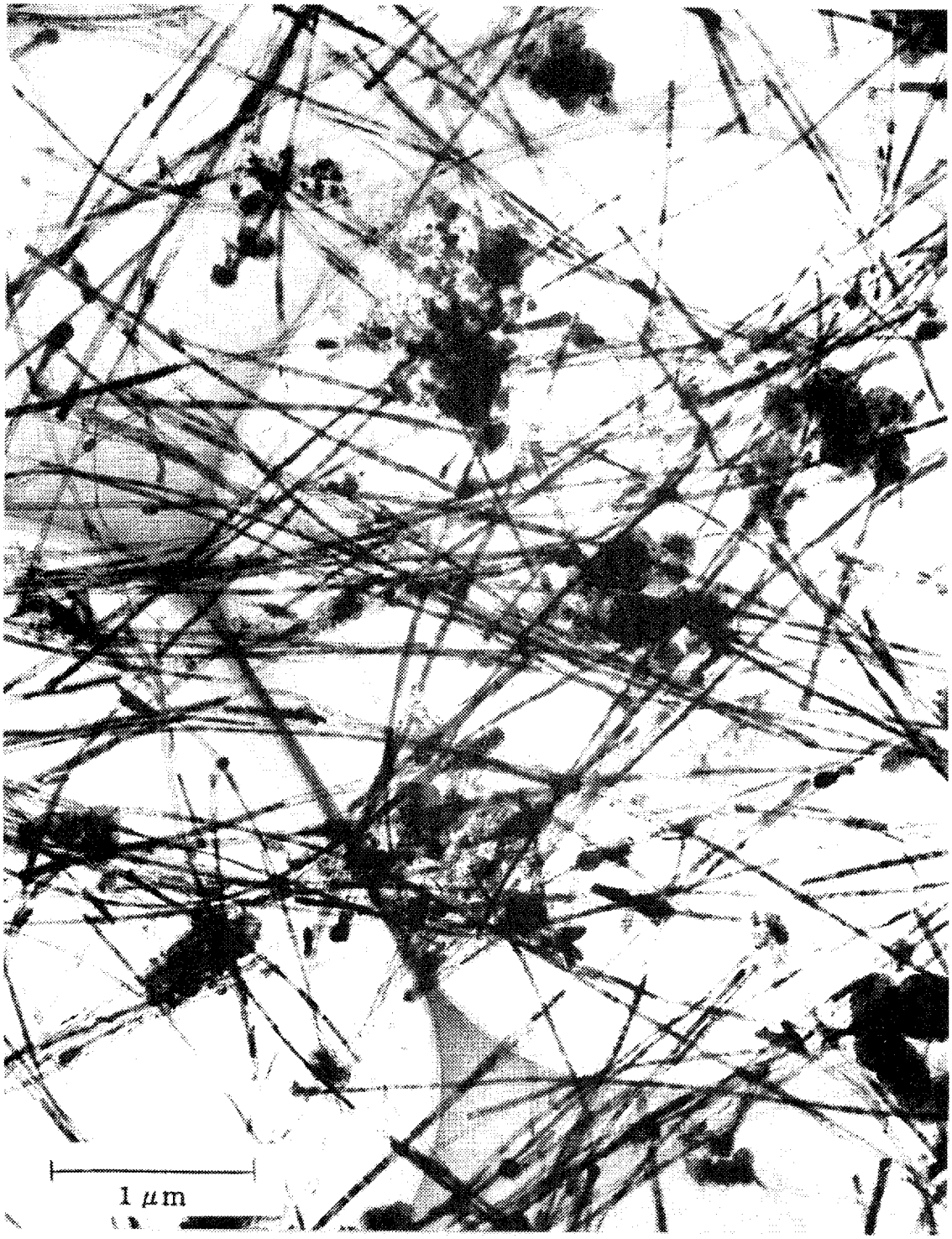
[図3]



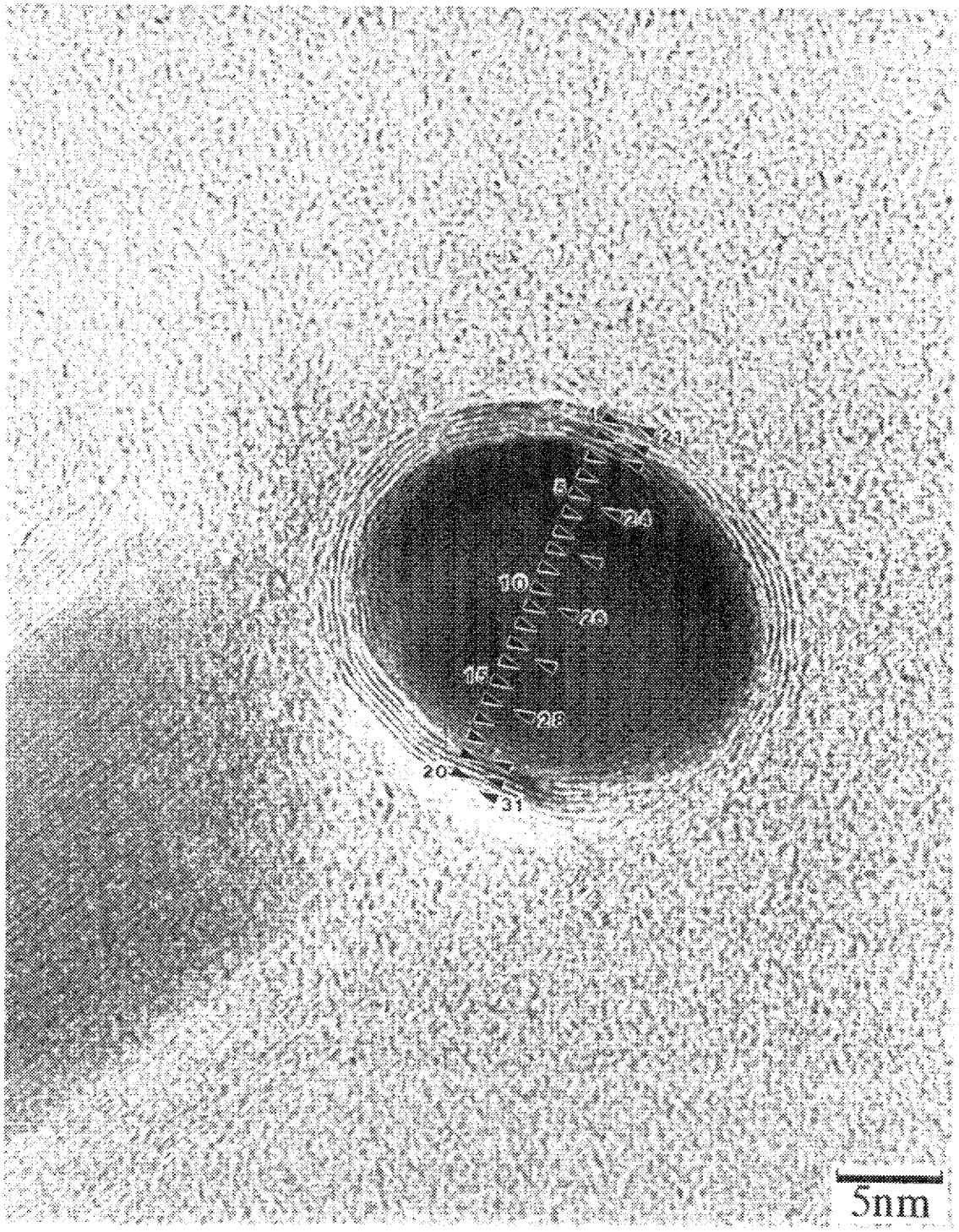
[図4]



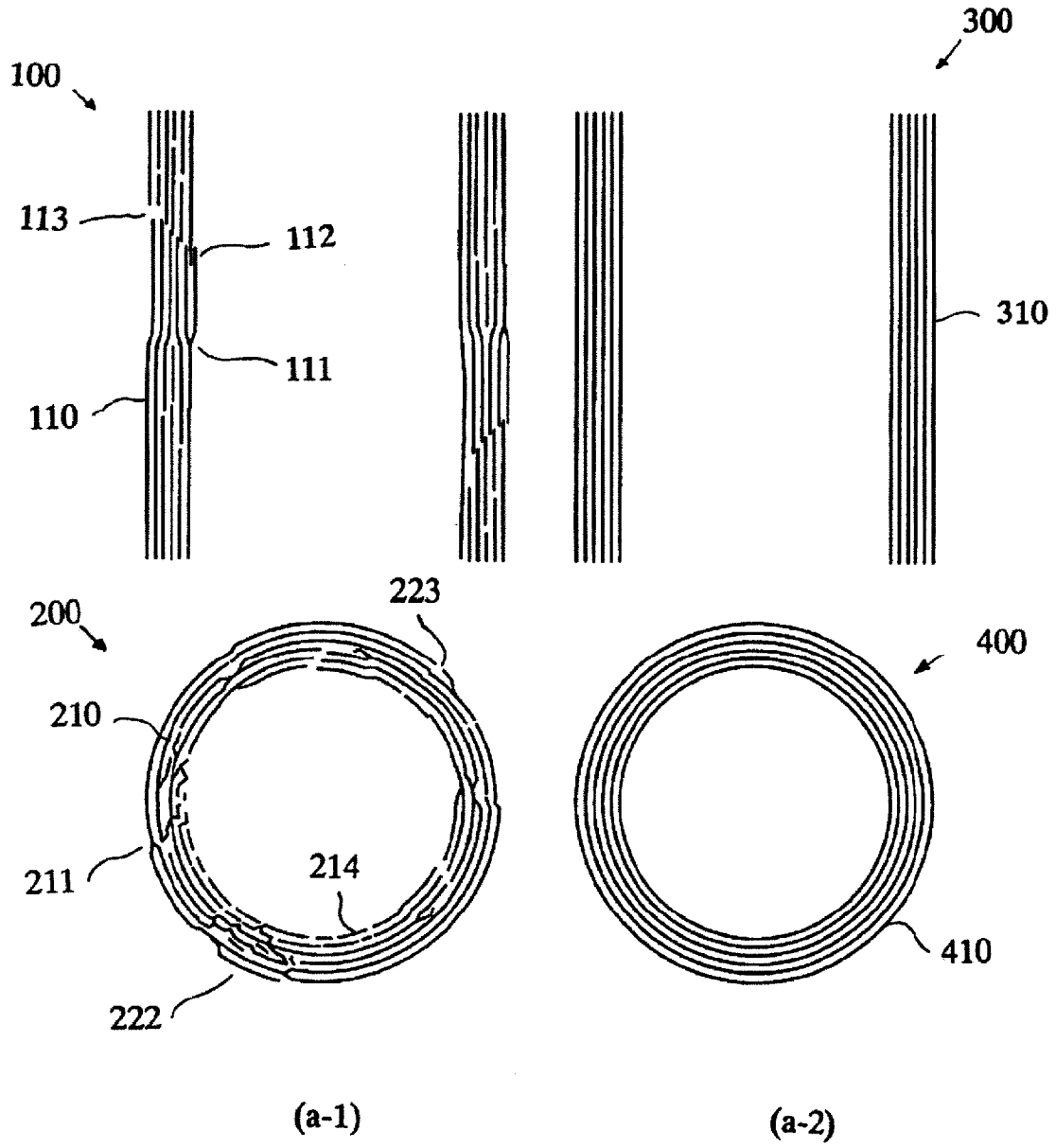
[図5]



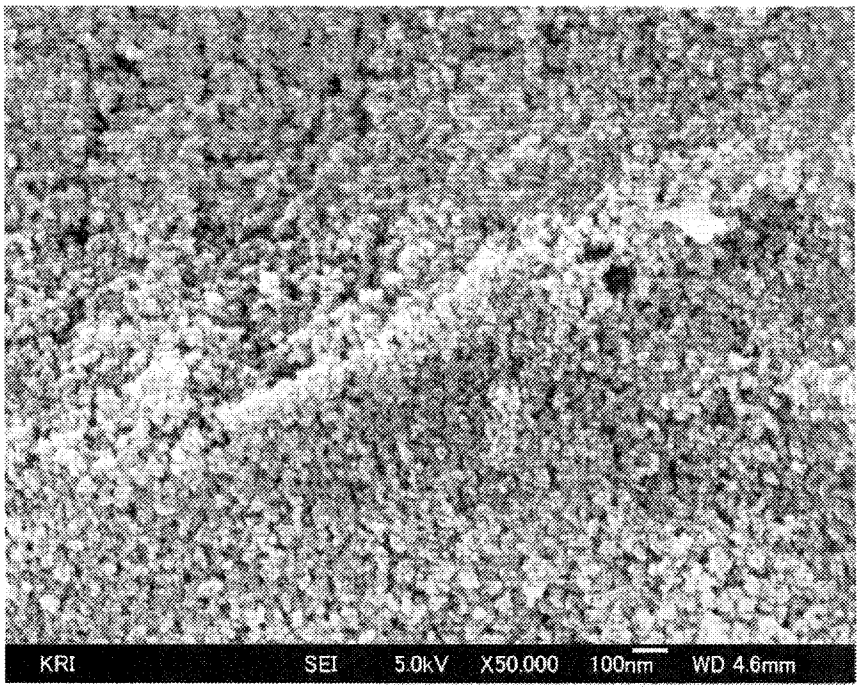
[図6]



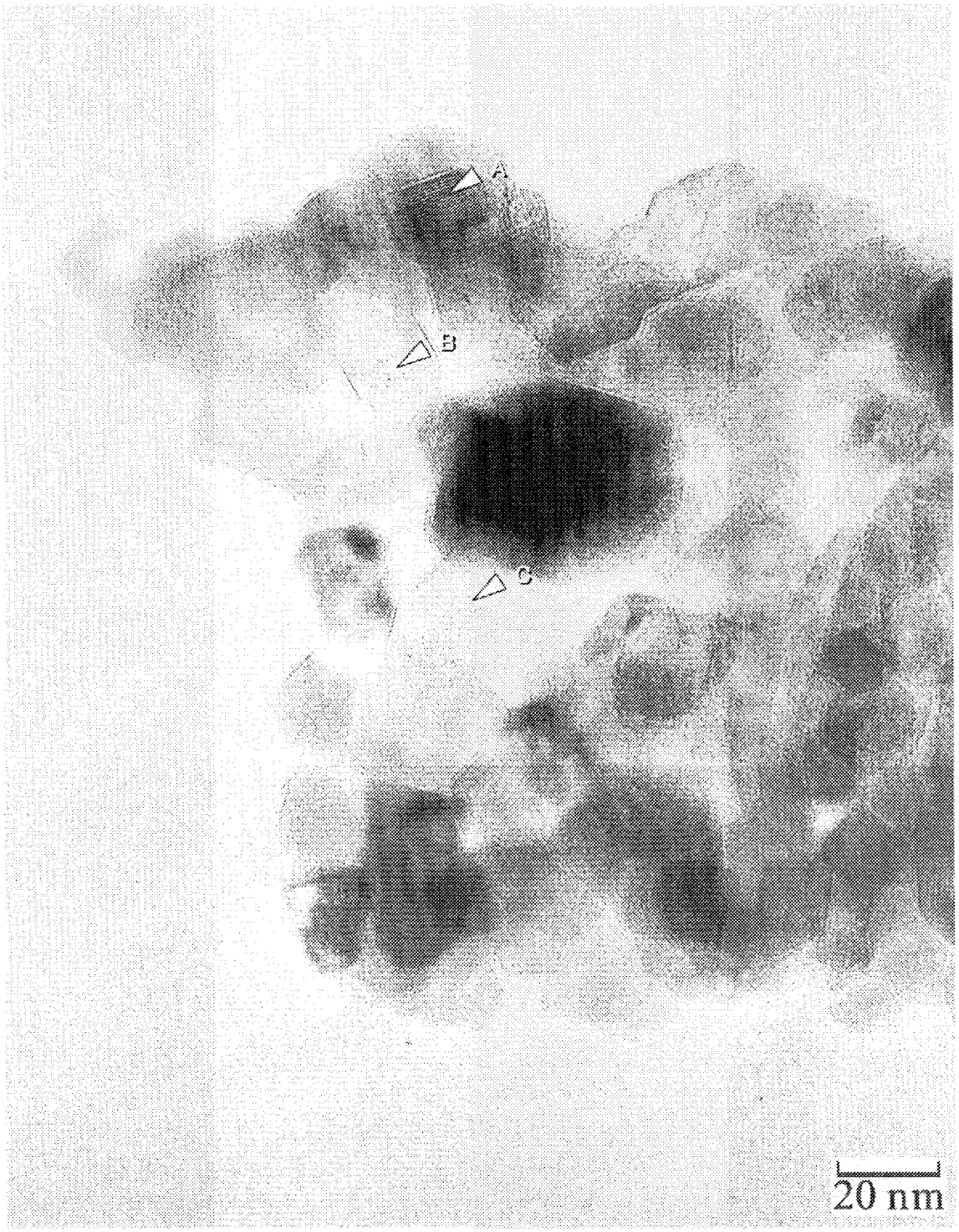
[図7]



[図8]



[図9]



[図10]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/061220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G23/047(2006.01)i, C01G23/053(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(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)
C01G23/047, C01G23/053, H01L31/04, H01M14/00

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2007/028972 A1 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LTD.), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims 1, 6, 22, 28; page 1, lines 22 to 24; page 4, line 30 to page 5, line 3; page 10, line 31 to page 11, line 2; page 13, lines 1 to 7 & JP 2009-506975 A Claims 1, 6, 22, 28; Par. Nos. [0005], [0018] to [0019], [0042], [0050] & EP 1940742 A	1-7,10,24 8-9
Y	JP 2004-235240 A (Seiko Epson Corp.), 19 August, 2004 (19.08.04), Par. Nos. [0033] to [0041], [0045], [0165] to [0170] (Family: none)	8-9

☐ 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
10 September, 2009 (10.09.09)

Date of mailing of the international search report
29 September, 2009 (29.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/061220

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is described in WO 2007/028972 A1, is not novel, has no special technical feature, and thus does not comply with the requirement of unity of invention.

The following claims are regarded as a main invention.

Inventions of claims 1 to 7, 10, and 24, and inventions, in the inventions of claims 8 and 9, having the following special technical feature.

A titanium oxide structure that is a rod-like, tubular, or fibrous titanium oxide structure which has a series of titanium oxide particles connected to one another, has an average particle diameter of titanium oxide particles

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1 to 10 and 24.

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

of 1 to 200 nm, has an average diameter perpendicular to the major axis of 5 to 500 nm, an average length of the major axis of 0.1 to 1000 μm, an average aspect ratio of 3 to 200000, and a powder resistance of not more than 3×10^6 Ω·m under a pressure of 10 MPa, or is a tubular titanium oxide structure which has a wall thickness of 2 to 500 nm, the titanium oxide particle containing at least one titanium oxide selected from the group consisting of anatase titanium oxide, rutile titanium oxide, and brookite titanium oxide and at least one titanium oxide selected from the group consisting of divalent titanium oxide and trivalent titanium oxide.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６１２２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G23/047(2006.01)i, C01G23/053(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G23/047, C01G23/053, H01L31/04, H01M14/00

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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	WO 2007/028972 A1 (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LIMITED) 2007.03.15, Claims1, 6, 22, 28, 第１頁第22－24行, 第４頁第30行－５頁３行, 第10頁第31行－11頁２行, 第13頁第１－７行 & JP 2009-506975 A 請求項1, 6, 22, 28, 【0005】, 【0018】－【0019】, 【0042】, 【0050】 & EP 1940742 A	1-7, 10, 24 8-9
Y	JP 2004-235240 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.08.19, 【0033】－【0041】, 【0045】, 【0165】－【0170】（ファミリーなし）	8-9

☐　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

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１０．０９．２００９	２９．０９．２００９

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｇ	３６３７
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	磯部　香 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、WO 2007/028972 A1 に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項が主発明である。

請求項１－７、10、24 に係る発明及び請求項８－９に係る発明のうち以下の特別な技術的特徴を有する発明。

粒子状酸化チタンが連なってなる棒状、管状又は繊維状であり、粒子状酸化チタンの平均粒子径が 1～200nm であり、長軸に直交する平均直径が 5～500nm、長軸の平均長さが 0.1～1000μm であり、平均アスペクト比が 3～200000 であり、10MPa 圧力下での粉体抵抗が $3\times10^{6}\Omega\cdot m$ 以下であり、管状であり、肉厚が 2～500nm であり、粒子状酸化チタンが、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からなる群から選ばれる少なくとも１種に加えて、さらに、2 価チタンの酸化物及び 3 価チタンの酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含む酸化チタン構造体。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1-10，24

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。