(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
2020年8月27日(27.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/170917 A1

(51) 国際特許分類:
*C01G 23/053* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/005430

(22) 国際出願日： 2020年2月13日(13.02.2020)

(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 2019-027727 2019年2月19日(19.02.2019) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (**SHOWA DENKO K.K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 千頭 英明 (**CHIKAMI Hideaki**); 〒9318577 富山県富山市西宮町３番１号 昭和電工セラミックス株式会社 富山工場内 Toyama (JP). 水江 圭(**MIZUE Kei**); 〒9318577 富山県富山市西宮町３番１号 昭和電工セラミックス株式会社 富山工場内 Toyama (JP). 小古井 久雄(**KOGOI Hisao**); 〒9318577 富山県富山市西宮町３番１号 昭和電工セラミックス株式会社 富山工場内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 及川 周, 外 (**OIKAWA Shu** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** TITANIUM OXIDE

(54) 発明の名称： 酸化チタン

(57) **Abstract:** Provided is a low cost titanium oxide which has a large BET specific surface area, and which can maintain a high inclusion amount of anatase crystal phase in the crystal phase thereof, even in a high temperature environment. A titanium oxide in which the amount of anatase crystal phase included in the total crystal phase thereof is at least 95 mass%, and in which if the half value width of the peak corresponding to the anatase crystal phase in 2θ=24.5 ° -26.0 ° under x-ray diffraction measurement is B[rad], and the BET specific surface area is $S_{BET}$[$m^2$/g], then $B \leq 2.9 \times 10^{-2}$rad, $S_{BET} \geq 245 m^2/g$, and $B/S_{BET} \leq 1.07 \times 10^{-4} g/m^2$.

(57) 要約：低コストで、ＢＥＴ比表面積が大きく、かつ高温環境下においても結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率を高く維持できる酸化チタンを提供する。全結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率が９５質量％以上の酸化チタンであって、Ｘ線回折測定における２θ＝２４．５°～２６．０°にあるアナターゼ結晶相に対応するピークの半値幅をＢ［ｒａｄ］、ＢＥＴ比表面積を$S_{BET}$［$m^2$／ｇ］とすると、Ｂ≦２．９×１０$^{-2}$ｒａｄであり、$S_{BET}$≧２４５$m^2$／ｇであり、かつＢ／$S_{BET}$≦１．０７×１０$^{-4}$ｇ／$m^2$である酸化チタン。

WO 2020/170917 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 酸化チタン

## 技術分野

[0001] 本発明は酸化チタンに関し、特にアナターゼ型の酸化チタンに関する。

本願は、２０１９年２月１９日に、日本に出願された特願２０１９－０２７７２７号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 背景技術

[0002] 近年では、二酸化チタン（ＴｉＯ$_2$）は化学的に安定な材料であり白色顔料などとして広い分野で工業的に使用されている。また、これらの用途においてより高い機能を発現するため、比表面積の大きいアナターゼ型の微粒子酸化チタンが求められている。

[0003] アナターゼ型の微粒子酸化チタンを得る工業的な手法としては、主に気相法と液相法がある。このうち気相法として、特許文献１のようにハロゲン化チタンガスを酸性ガスと反応させる手法がある。

[0004] 液相法としては、特許文献２では四塩化チタンを含む水溶液に酢酸、シュウ酸、ギ酸などのカルボン酸を添加し、酸化チタンの合成中に発生する塩酸をアンモニアで中和することが記載されている。

[0005] また、特許文献３では、硫酸チタニルから酸化チタンを液相で合成する際に金属元素、あるいはＳｉ、Ｐを添加することが記載されている。特許文献４では、液相法により四塩化チタンから酸化チタンを合成する方法において、四塩化チタン水溶液を温水中に滴下することが記載されている。

[0006] 特許文献５の実施例１では、四塩化チタン水溶液に無水クエン酸を添加し、９２℃に昇温し、３０分保持した後に、７０℃に冷却し、アンモニア水で中和する工程を含む酸化チタン粉末の製造方法が記載されている。また、特許文献５では、この方法によって得られた酸化チタンを５００℃で２時間焼成したものが記載されており、焼成後の酸化チタンにおけるルチル含有量が８％であることが開示されている。

[0007] 非特許文献１では、テストチューブ中でチタンｎ－ブトキシド（ＴＮＢ）をトルエンに溶解し、オートクレーブにセットし、テストチューブとオートクレーブ壁面の間に水を入れて３００℃で反応させることが記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０１５－２７９２４号公報

特許文献2：特開２０１１－６３４９６号公報

特許文献3：特開平７－２６７６４１号公報

特許文献4：特開２０１７－１１４７００号公報

特許文献5：国際公開第２０１６／００２７５５号

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：H. Kominami et al., “Hydrolysis of Titanium Alkoxide in Organic Solvent at High Temperatures: A New Synthetic Method for Nanosized, Thermally Stable Titanium(IV) Oxide”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, vol. 38, p. ３９２５－３９３１

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] $TiO_2$が取りうる結晶構造として主に、アナターゼ結晶相（Ａｎａｔａｓｅ）、ブルッカイト結晶相（Ｂｒｏｏｋｉｔｅ）、ルチル結晶相（Ｒｕｔｉｌｅ）の３つが知られている。とりわけアナターゼ結晶相を多く含むアナターゼ型酸化チタンは、誘電体原料、太陽電池電極、あるいは光触媒原料として注目されている。一例として、誘電体原料であるチタン酸バリウムＢａＴ

ｉＯ$_3$を合成する際には、原料であるＢａ源との反応性が高いアナターゼ型酸化チタンが好ましいとされている。

[0011] ＢａＴｉＯ$_3$の合成方法として炭酸バリウムと酸化チタンとを反応させる固相法がある。この方法では６００℃から７００℃で反応させる必要があり、この温度域でルチル転化率が低く粒成長しにくいアナターゼ型酸化チタンが求められている。

[0012] しかし、特許文献１に記載の酸化チタンは、製造工程において高温でハロゲン化チタンガスを反応させる必要があり、作製した酸化チタンがルチル相に転移する。

[0013] 特許文献２に記載の製造方法で得られた酸化チタンは、結晶子径が小さすぎる、あるいは、比表面積が小さすぎる。すなわち、特許文献２では、一次粒子の粗大化を抑制しつつ結晶子サイズの大きな酸化チタンは得られていない。

[0014] 特許文献３に記載の方法で得られる酸化チタンは、平均粒子径５μｍ以上で、非常に大きく、超微粒子酸化チタンとしての上記用途に適さない。

[0015] 特許文献４に記載の製造方法で得られる酸化チタンでは、後述する比較例２３の通り、７００℃の高温環境下においてアナターゼ結晶構造はほぼ全て失われている。

[0016] また、特許文献５に記載の上記製造方法で得られる酸化チタンも、後述する比較例５１の通り、７００℃の高温環境下においてアナターゼ結晶相はほぼ全て失われている。

[0017] 非特許文献１で得られている酸化チタン（Ｔａｂｌｅ　１、Ｔｉｔａｎｉａ　２～６）は、高温環境下でのアナターゼ残存率は高い（Ｔａｂｌｅ　３）が、いずれもＢＥＴ比表面積が小さく、粒子が粗い。また、同文献のＴｉｔａｎｉａ　１は、７００℃で１時間熱処理すると大部分はルチル化する。また、非特許文献１の酸化チタンは、高温高圧下での製造工程があるため、製造コストが高くなる。

[0018] そこで、本発明は、低コストで、ＢＥＴ比表面積が大きく、かつ高温環境

下においても結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率を高く維持できる酸化チタン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

[0019] 上記課題を解決するための本発明の構成は以下の通りである。

〔１〕 全結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率が９５質量％以上の酸化チタンであって、Ｘ線回折測定における２θ＝２４．５°～２６．０°にあるアナターゼ結晶相に対応するピークの半値幅をＢ［ｒａｄ］、ＢＥＴ比表面積を$S_{BET}$［$m^2$／ｇ］とすると、Ｂ≦２．９×１０$^{-2}$ｒａｄであり、$S_{BET}$≧２４５$m^2$／ｇであり、かつＢ／$S_{BET}$≦１．０７×１０$^{-4}$ｇ／$m^2$である酸化チタン。

〔２〕 四塩化チタン水溶液とα－ヒドロキシカルボン酸との混合溶液を、水で希釈することによって得られる〔１〕に記載の酸化チタン。

〔３〕７００℃で２時間熱処理した後のＢＥＴ比表面積を$S_{BET2}$［$m^2$／ｇ］とすると、１５×１０$^{-3}$≦$S_{BET2}$／$S_{BET}$≦１．０である〔１〕または〔２〕に記載の酸化チタン。

## 発明の効果

[0020] 本発明によれば、低コストで、ＢＥＴ比表面積が大きく、かつ高温環境下においても結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率を高く維持できる酸化チタンを提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態にかかる酸化チタンの製造方法の一例を示したフロー図である。

[図2]本発明の実施例１１で製造した酸化チタンのＸＲＤ回折パターン（実線）及び測定に用いるガラスセルのみ（バックグラウンド）のＸＲＤ回折パターン（点線）を示す図である。

[図3]本発明の実施例１１で製造した酸化チタンのバックグラウンド補正後のＸＲＤ回折パターンを示す図である。

[図4]カルボキシ基を３個有するα－ヒドロキシカルボン酸としてクエン酸を

用いた場合の、酸の物質量とＴｉの物質量との比率Ｒに対する、７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグラフである。

[図5]カルボキシ基を２個有するα－ヒドロキシカルボン酸として酒石酸を用いた場合の、酸の物質量とＴｉの物質量との比率Ｒに対する、７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグラフである。

[図6]カルボキシ基を２個有するα－ヒドロキシカルボン酸としてリンゴ酸を用いた場合の、Ｔｉの物質量と酸の物質量との比率Ｒに対する、７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグラフである。

[図7]アナターゼ結晶相に対応するピークの半値幅をＢとＢＥＴ比表面積$S_{BET}$との比であるＢ／$S_{BET}$に対する、７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態にかかる酸化チタン及びその製造方法について説明するが、本発明は以下の実施形態に限られない。

[0023] ここで、「酸化チタン」とは、特に断りがなければ酸化チタン（ＩＶ）（$TiO_2$）のことを指すものとする。「Ｔｉ」とは、特に断りがなければ、化合物、イオン、錯体等を構成するチタン原子全てを指す。「Ｔｉ濃度」とは、化合物、イオン、錯体等を構成する全てのチタン原子の濃度である。

[0024] ＜１．酸化チタン＞

本発明にかかる酸化チタンは、全結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率（以下、結晶相中のアナターゼ含有率とすることもある）が９５質量％以上であり、９８質量％以上であることが好ましく、１００質量％であることが最も好ましい。

[0025] 酸化チタンのＢＥＴ比表面積を$S_{BET}$［$m^2$／ｇ］、真密度をρ［ｇ／$cm^3$］とすると、酸化チタンの平均一次粒子径は、６０００／（ρ×$S_{BET}$）［ｎ

ｍ］で表すことができる。ρは一定であるので、酸化チタンの平均一次粒子径は１／$S_{BET}$に比例すると考えられる。

[0026] アナターゼ結晶相の平均結晶子サイズは、Ｓｈｅｒｒｅｒの式、すなわちＫλ／Ｂｃｏｓθ［Å］で表される。ここで、Ｋは形状因子であり、０．９で一定とする。λはＣｕ－Ｋα１線の波長で１．５４１８Åである。ｃｏｓθは一定とみなすことができる。Ｂ［ｒａｄ］は、酸化チタンのＣｕ－Ｋα１線によるＸ線回折測定（以下、単にＸ線回折測定とすることもある）における２θ＝２４．５°～２６．０°にあるアナターゼ結晶相に対応するピークの半値幅である。したがって、アナターゼ結晶相の平均結晶子サイズは、１／Ｂに比例する。

[0027] ここで酸化チタンの平均一次粒子径とアナターゼ相の平均結晶子サイズとの関係について考える。（１／$S_{BET}$）／（１／Ｂ）＝Ｂ／$S_{BET}$［ｇ／$m^2$］の値が大きい程、酸化チタンの一次粒子径に対するアナターゼ相の結晶子サイズは小さくなり、この値が小さい程、酸化チタンの一次粒子径に対するアナターゼ相の結晶子サイズは大きくなる。

[0028] アナターゼ型酸化チタンを加熱した場合、結晶子は、隣合う結晶子から受ける応力によってルチル化が進行すると考えられる。一次粒子径に対するアナターゼ結晶子のサイズが小さい、すなわちＢ／$S_{BET}$が大きければ、一次粒子に含まれるアナターゼ結晶子の数が多くなる。すなわち、一次粒子の内部のアナターゼ結晶子は、多くの結晶子と隣り合う。そのため、多くの箇所からルチル化が進行すると考えられる。また、この場合、一次粒子の内部のアナターゼ結晶子は、応力を逃すことができず、この点からもルチル化が進行しやすいと考えらえる。

[0029] これらのことから、一次粒子に対するアナターゼ結晶子のサイズを大きくする必要がある。すなわち、本発明の酸化チタンではＢ／$S_{BET}$を小さくする必要がある。具体的には、Ｂ／$S_{BET}$≦１．０７×$10^{-4}$ｇ／$m^2$であり、好ましくはＢ／$S_{BET}$≦１．０５×$10^{-4}$ｇ／$m^2$であり、より好ましくはＢ／$S_{BET}$≦１．００×$10^{-4}$ｇ／$m^2$である。

[0030] ＢとＳ$_{BET}$とが上記の関係を満たしていても、酸化チタンのＢＥＴ比表面積が小さすぎると、アナターゼ型酸化チタンの加熱によるルチル化が進行しやすくなる。これは、加熱により、隣合う一次粒子間で応力が作用した場合、それぞれの一次粒子が大きいと、応力を逃すために粒子が動くことができず、結果として一次粒子に含まれるアナターゼ結晶子がルチル化するためであると考えらえる。また、超微粒子酸化チタンとしては、ＢＥＴ比表面積が十分に大きくなくてはならない。このことから、本発明の酸化チタンのＢＥＴ比表面積Ｓ$_{BET}$は２４５ｍ$^2$／ｇ以上であり、好ましくは２６０ｍ$^2$／ｇ以上であり、より好ましくは３００ｍ$^2$／ｇ以上である。

[0031] ＢとＳ$_{BET}$とが上記の関係を満たしていても、アナターゼ結晶相に対応するピークの半値幅をＢが広いと、ルチル化が進行しやすくなる。アナターゼ結晶子のサイズが小さすぎると、結晶子の比表面積が大きくなり、結晶の体積に対してルチル化の起点が増えるためであると考えられる。このことから、本発明の酸化チタンにおいて、Ｂ≦２．９×１０$^{-2}$ｒａｄである必要があり、好ましくはＢ≦２．８×１０$^{-2}$ｒａｄであり、より好ましくはＢ≦２．７×１０$^{-2}$ｒａｄである。

[0032] さらに、本発明にかかる酸化チタンを７００℃の環境下で２時間熱処理した後のＢＥＴ比表面積をＳ$_{BET2}$［ｍ$^2$／ｇ］とすると、１５×１０$^{-3}$≦Ｓ$_{BET2}$／Ｓ$_{BET}$≦１．０であることが好ましく、２０×１０$^{-3}$≦Ｓ$_{BET2}$／Ｓ$_{BET}$≦１．０であることがより好ましく、２５×１０$^{-3}$≦Ｓ$_{BET2}$／Ｓ$_{BET}$≦１．０であることがさらに好ましい。Ｓ$_{BET2}$／Ｓ$_{BET}$の値が１に近いほど、熱処理をしても元の粒子の形態を維持しているということができ、すなわち、元の結晶構造を維持していると言える。

[0033] ＜２．酸化チタンの製造方法＞

図１は、本発明にかかる酸化チタンの製造方法の一例を示したフロー図である。なお、図１及び以下の説明にかかる製造方法は本発明にかかる酸化チタンを得るための方法の一例に過ぎず、本発明にかかる酸化チタンが得られるのであればここに述べる製造方法に限られない。図１に示される酸化チタ

ンの製造方法の一例では、四塩化チタン及びα－ヒドロキシカルボン酸の水溶液を、前駆体水溶液として調製する調製工程Ｓ１と、前駆体水溶液に水を加えて希釈し反応液とする希釈工程Ｓ２と、反応液から酸化チタンを合成する合成工程Ｓ３と、合成された酸化チタンを精製する精製工程Ｓ４とを含む。以下、各工程について説明する。

[0034] なお、以下の工程において、α－ヒドロキシカルボン酸を含む反応液内で、四塩化チタンから酸化チタンが合成されている。酸化チタンの結晶の核の形成、及び結晶の成長、さらには粒子の生成過程において、α－ヒドロキシカルボン酸が何らかの作用をすると考えられる。ただし、α－ヒドロキシカルボン酸による作用は、本発明の酸化チタンを製造する上で必須ではなく、本発明の上記要件を満たす酸化チタンが得られれば、酸化チタンの製造工程において、α－ヒドロキシカルボン酸を用いなくてもよい。

[0035] ＜２－１．調製工程Ｓ１＞

調製工程Ｓ１では、四塩化チタン水溶液と、α－ヒドロキシカルボン酸とを混合し、四塩化チタン及びα－ヒドロキシカルボン酸の水溶液（混合溶液）を、前駆体水溶液として調製する。α－ヒドロキシカルボン酸は、分子内の３個または２個のカルボキシ基を有することが好ましい。混合方法としては四塩化チタン水溶液を攪拌しながら、α－ヒドロキシカルボン酸を一回で加えることが添加開始時と終了時とで反応条件に差が出ないため好ましい。十分に均一な水溶液を得るために、混合は３分以上撹拌しながら行うことが好ましく、５分以上行うことがより好ましく、８分以上行うことがさらに好ましい。

[0036] 分子内に３個のカルボキシ基を有するα－ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、クエン酸、イソクエン酸、１，２－ジヒドロキシ－１，１，２－エタントリカルボン酸等が挙げられ、クエン酸を用いることが好ましい。入手が容易であること、及び取り扱いやすくコスト面で有利なためである。

[0037] 分子内に２個のカルボキシ基を有するα－ヒドロキシカルボン酸としては、酒石酸、リンゴ酸、タルトロン酸、シトラマル酸等が挙げられ、酒石酸ま

たはリンゴ酸を用いることが好ましい。入手が容易であること、及び取り扱いやすくコスト面で有利なためである。

[0038] 調製工程Ｓ１では、四塩化チタン水溶液及び前駆体水溶液は３５℃以下に保持することが好ましく、３０℃以下に保持することがより好ましく、２５℃以下に保持することがさらに好ましい。Ｔｉ濃度が高い状態での四塩化チタンの加水分解の進行を抑制することで非晶質酸化チタンの生成を抑制するためである。

[0039] 四塩化チタン水溶液におけるＴｉ濃度は１０質量％以上であることが好ましく、１２質量％以上であることがより好ましく、１４質量％以上であることがさらに好ましい。保存期間中に四塩化チタンが水と反応し水酸化チタンゾルが生成してしまうことを抑制するためである。

[0040] 四塩化チタン水溶液におけるＴｉ濃度は２０質量％以下であることが好ましく、１８質量％以下であることがより好ましく、１６質量％以下であることがさらに好ましい。四塩化チタン水溶液の保存中に加水分解反応が進行することを抑制するためである。

[0041] 前駆体水溶液の調製に用いられたＴｉの物質量に対するα－ヒドロキシカルボン酸の物質量の比率Ｒ（モル比率｛α－ヒドロキシカルボン酸の物質量（ｍｏｌ）｝／｛Ｔｉの物質量（ｍｏｌ）｝）の好ましい範囲は、用いられるα－ヒドロキシカルボン酸に含まれるカルボキシ基の数によって異なる。比率Ｒの値が好ましい範囲にあれば、本発明にかかる酸化チタンが得られやすい。また、比率Ｒの値を大きくしすぎないことで、生成する酸化チタン粒子を良好に分散させることができ、大きいＢＥＴ比表面積を有する微粒子酸化チタンを作製することができると考えられる。

[0042] α－ヒドロキシカルボン酸が、分子内にカルボキシ基を３個有する場合、比率Ｒの値は０．０１７以下であることが好ましく、０．０１３以下であることがより好ましく、０．０１２以下であることがさらに好ましい。α－ヒドロキシカルボン酸が、分子内にカルボキシ基を３個有する場合、比率Ｒの値は０．００６以上であることが好ましく、０．００８以上であることがよ

り好ましく、０．００９以上であることがさらに好ましい。

[0043] α－ヒドロキシカルボン酸が、分子内にカルボキシ基を２個有する場合、比率Ｒの値は０．０６５以下であることが好ましく、０．０５６以下であることがより好ましく、０．０５０以下であることがさらに好ましく、０．０４８以下であることが特に好ましい。α－ヒドロキシカルボン酸が、分子内にカルボキシ基を２個有する場合、比率Ｒの値は０．０３４以上であることが好ましく、０．０３９以上であることがより好ましく、０．０４４以上であることがさらに好ましい。

[0044] なお、本工程においてはα－ヒドロキシカルボン酸を水溶液として四塩化チタン水溶液に加えてもよい。ただし、この場合、上記の水酸化チタンゾルの生成を抑制するために、前駆体水溶液中のＴｉ濃度が大きく低下しないようにすることが好ましい。具体的には、前駆体水溶液中のＴｉ濃度を１０質量％以上とすることが好ましく、１２質量％以上とすることがより好ましく、１４質量％以上とすることがさらに好ましい。

[0045] ＜２－２．希釈工程Ｓ２＞

希釈工程Ｓ２では、調製された前駆体水溶液（前記混合溶液）を、水で希釈する。希釈は、前駆体水溶液に水を加えてもよく、水に前駆体水溶液を加えてもよい。希釈後のＴｉ濃度Ｃ（以下、希釈前のＴｉ濃度と希釈後のＴｉ濃度とを区別するために、後者を「希釈後のＴｉ濃度」または単に「Ｔｉ濃度Ｃ」とする）は０．０７～０．７０ｍｏｌ／Ｌとすることが好ましい。希釈後の水溶液を反応液とする。反応液のＴｉ濃度Ｃは、この後の酸化チタンの合成工程Ｓ３における反応温度Ｔと関係があるため、Ｔｉ濃度Ｃと反応温度Ｔとの関係及び好ましいＴｉ濃度Ｃの範囲については酸化チタンの合成工程Ｓ３を説明する項にて後述する。

[0046] 希釈工程Ｓ２では、前駆体水溶液に水を加えることがより好ましい。希釈中の水溶液のＴｉ濃度が希釈後の水溶液のＴｉ濃度Ｃを下回ることはなく、特別な装置を用いなくても四塩化チタンと水との反応を抑制できると考えられるためである。また、水溶液中のＴｉを含む化合物の急激な温度変化を抑

制することもでき、精密な温度管理の必要性も避けられる。

[0047] 希釈工程Ｓ２では、前駆体水溶液に加えられる水の温度は、特に限定されないが、７０℃以下であることが好ましく、６０℃以下であることがより好ましい。また、前駆体水溶液に加えられる水の温度は、５℃以上であることが好ましく、１０℃以上であることがより好ましい。

[0048] ここで用いられる水は、後述する酸化チタンの精製工程Ｓ４で除去しなければならない不純物を低減させるため、純水またはイオン交換水であることが好ましいが、精製工程Ｓ４でそれらが除去できるのであればこれに限られない。

[0049] ＜２－３．酸化チタンの合成工程Ｓ３＞

酸化チタンの合成工程Ｓ３では、希釈工程Ｓ２で得られた反応液を、反応温度Ｔ［℃］にして酸化チタンを合成し、酸化チタン粒子を析出させる。反応温度Ｔは６０℃以上かつ反応液の沸点以下であることが好ましい。より好ましくは、Ｔｉ濃度Ｃに応じた反応温度Ｔで酸化チタンを合成し、酸化チタン粒子を析出させる。合成工程Ｓ３における、反応液のＴｉ濃度Ｃに対する反応温度Ｔのより好ましい範囲は以下の（ａ）～（ｃ）の通りである。

（ａ）Ｔｉ濃度Ｃが０．０７ｍｏｌ／Ｌ以上０．２０ｍｏｌ／Ｌ未満である場合、反応温度Ｔは６０～７５℃。

（ｂ）Ｔｉ濃度Ｃが０．２０ｍｏｌ／Ｌ以上０．４５ｍｏｌ／Ｌ未満である場合、反応温度Ｔは７５℃以上かつ反応液の沸点以下。なお、反応が進むと酸化チタンが析出し、反応液の溶質の濃度が低下するため、反応液の沸点は低下する。また、反応温度Ｔを反応の沸点とする場合、本工程では還流等、反応液中の水の量を一定に保つことができる方法を用いることが好ましい。

（ｃ）Ｔｉ濃度Ｃが０．４５ｍｏｌ／Ｌ以上０．７０ｍｏｌ／Ｌ以下である場合、反応温度Ｔは６０～７５℃。

[0050] 上記条件（ａ）～（ｃ）の中でも、（ｂ）または（ｃ）が好ましく、（ｂ）がより好ましい。（ｂ）の中でも、反応液のＴｉ濃度Ｃは０．２０～０．４０ｍｏｌ／Ｌであることが好ましく、０．２５～０．４０ｍｏｌ／Ｌであ

ることがより好ましく、０．２５～０．３５ｍｏｌ／Ｌであることがさらに好ましい。また、（ｂ）の中でも、反応温度Ｔは８０℃以上であることが好ましく、９０℃以上であることがより好ましく、１００℃以上がさらに好ましい。

[0051] 本工程の前の反応液の温度が反応温度Ｔより低い場合、反応液を加熱する。反応液の加熱は速く行うことが生産性の観点で好ましい。しかし、非晶質酸化チタンの析出を抑制し、結晶性を向上させるには、反応の急激な進行を抑制し、十分に結晶成長させるように昇温速度を抑えることが好ましい。そのため、目標温度、すなわち反応温度Ｔに至るまでの反応液の加熱は昇温速度０．１℃／ｍｉｎ以上１．５℃／ｍｉｎ以下で行うことが好ましく、０．３℃／ｍｉｎ以上１．０℃／ｍｉｎ以下で行うことがより好ましく０．６℃／ｍｉｎ以上１．０℃／ｍｉｎ以下で行うことがさらに好ましい。

[0052] なお、反応液から酸化チタンを生成する反応は吸熱反応であることが実験的にわかっている。そこで、加熱の際の昇温速度の低下、及び温度の低下を抑制して上記の温度を保持するために、反応容器周囲を断熱材等で覆ったうえでマントルヒーターやスチームジャケット等の与える熱量を調整できる加熱器で反応器を均一に加熱することが好ましい。

[0053] この工程においては、加熱を終えて、反応液の温度が反応温度Ｔに至った後、反応液を０．５時間以上、反応温度Ｔで保持して反応させることが好ましい。反応液中の成分を十分に反応させるためである。この観点から反応温度Ｔの保持時間は、１時間以上であることがより好ましく、１．５時間以上であることがさらに好ましい。ただし、生産性を考慮すると反応時間は短いほうが良い。そのため、反応温度の保持時間は５時間以下であることが好ましく、３時間以下であることがより好ましく、２時間以下であることがさらに好ましい。また、この工程において、反応液を撹拌することが好ましい。

[0054] ＜２－４．酸化チタンの精製工程Ｓ４＞

合成工程Ｓ３により、反応液中で酸化チタンが析出し、スラリーが得られる。酸化チタンの精製工程Ｓ４では、酸化チタンの純度を向上させるためス

ラリー中のＣｌ、Ｓ、Ｃなどの不純物を除去する。精製方法としては限外ろ過膜、逆浸透膜、イオン交換樹脂、電気透析膜のいずれか一つまたは二つ以上を使用してよい。

[0055] 精製された酸化チタンは、必要に応じて粉砕してもよい。粉砕方法は特に限定されないが、乳鉢、ボールミル等を用いた方法が挙げられる。

## 実施例

[0056] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0057] ＜１－１．実施例１１～１３、比較例１１～１３＞

（前駆体水溶液の調製工程Ｓ１）

２０℃に保たれたＴｉ濃度１５質量％（四塩化チタン濃度５９質量％）の四塩化チタン水溶液４５ｇに、クエン酸一水和物を添加した。Ｔｉの物質量に対するクエン酸の物質量の比率Ｒ｛クエン酸の物質量（ｍｏｌ）｝／｛Ｔｉの物質量（ｍｏｌ）｝が表１に示される値（すなわち、比較例１１ではクエン酸を添加していない）となる四塩化チタン及びクエン酸の水溶液（前駆体水溶液）を調製した。前駆体水溶液の調製工程Ｓ１において、Ｔｉを含む水溶液の温度を常に２０℃に保った。

[0058] （希釈工程Ｓ２）

調製された２０℃の前駆体水溶液に、２０℃のイオン交換水を４００ｍＬ加え、１０分撹拌し、Ｔｉ濃度０．３２ｍｏｌ／Ｌに希釈し、反応液を調製した。

[0059] （酸化チタンの合成工程Ｓ３）

反応液をガラス製の反応器に移した。反応器内の反応液を、マグネットスターラーを用いて３００ｒｐｍで攪拌しながら、外部ヒーターを用いて０．６℃／ｍｉｎの昇温速度で目標温度、すなわち反応温度１００℃まで昇温させ、反応温度１００℃で２時間保持した。

[0060] （精製工程Ｓ４）

その後、得られたスラリーを室温（２５℃）まで放冷した。放冷後のスラ

リーをアンモニア水にて中和し、限外濾過膜（旭化成株式会社製「マイクローザＵＦ（登録商標）」、以下の実施例及び比較例においても同じ）にてろ過回収を行い、得られた固形物を、イオン交換水を用いて洗浄した。洗浄された固形物をオーブンに入れて６０℃で乾燥させ、酸化チタンの固形物を得た。この固形物を乳鉢で粉砕し、酸化チタン粉末を得た。

[0061] 図２は、本発明の実施例１１で製造した酸化チタンのＸＲＤ回折パターン（実線）及び測定に用いるガラスセルのみ（バックグラウンド）のＸＲＤ回折パターン（点線）を示す図である。また、実施例１１で製造した酸化チタンのＸＲＤパターンについて、後述するバックグラウンド補正をしたＸＲＤ回折パターンを図３に示す。図３のパターンにおいて、２$\theta$＝２５，３°にあるピークの半値幅を求めた結果、０．０２４ｒａｄであった。

[0062] 得られた酸化チタンの７００℃での加熱試験の前後における結晶相中のアナターゼ含有率［質量％］を表１に示す。また、酸としてクエン酸を用い、反応液のＴｉ濃度Ｃが０．３２ｍｏｌ／Ｌの場合の、比率Ｒに対する７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグラフを図４に示す。なお、加熱試験及び結晶相中のアナターゼ含有率の測定方法の詳細については後述する。

[0063]

[表1]

| | 製造条件 | | | | 加熱試験前 | | | | | | 加熱試験後 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 用いた酸 | 比率R (酸(mol) /Ti(mol)) | 前駆体水溶液の希釈方法 | 希釈後のTi濃度C (mol/L) | 半値幅B | 結晶相の含有率[質量%] | | | BET比表面積 $S_{BET}$ ($m^2/g$) | 半値幅B[rad] /$S_{BET}$ [$m^2/g$] ×$10^{-4}$ | 結晶相の含有率[質量%] | | | BET比表面積 $S_{BET2}$($m^2/g$) | $S_{BET2}/S_{BET}$ (×$10^{-3}$) |
| | | | | | rad | アナターゼ | ルチル | ブルッカイト | | | アナターゼ | ルチル | ブルッカイト | | |
| 実施例11 | クエン酸 | 0.010 | 方法(1)(※1) | 0.32 | 0.024 | 100 | 0.0 | 0.0 | 265 | 0.92 | 86.0 | 14.0 | 0.0 | 12.0 | 45 |
| 実施例12 | クエン酸 | 0.015 | 方法(1) | 0.32 | 0.021 | 100 | 0.0 | 0.0 | 299 | 0.70 | 62.0 | 38.0 | 0.0 | 8.0 | 27 |
| 実施例13 | クエン酸 | 0.020 | 方法(1) | 0.32 | 0.024 | 100 | 0.0 | 0.0 | 256 | 0.95 | 41.0 | 59.0 | 0.0 | 7.9 | 31 |
| 比較例11 | – | 0 | 方法(1) | 0.32 | 0.019 | 100 | 0.0 | 0.0 | 145 | 1.32 | 0.0 | 100 | 0.0 | 0.1 | 0.7 |
| 比較例12 | クエン酸 | 0.003 | 方法(1) | 0.32 | 0.026 | 100 | 0.0 | 0.0 | 147 | 1.78 | 19.0 | 81.0 | 0.0 | 1.0 | 6.8 |
| 比較例13 | クエン酸 | 0.030 | 方法(1) | 0.32 | 0.023 | 100 | 0.0 | 0.0 | 241 | 0.94 | 3.9 | 96.1 | 0.0 | 1.9 | 7.9 |
| 実施例21 | クエン酸 | 0.020 | 方法(2)(※2) | 0.32 | 0.021 | 100 | 0.0 | 0.0 | 263 | 0.80 | 49.8 | 50.2 | 0.0 | 20.0 | 76 |
| 実施例21 | クエン酸 | 0.030 | 方法(2) | 0.32 | 0.023 | 100 | 0.0 | 0.0 | 313 | 0.72 | 54.4 | 45.6 | 0.0 | 21.0 | 67 |
| 実施例22 | クエン酸 | 0.050 | 方法(2) | 0.32 | 0.023 | 100 | 0.0 | 0.0 | 387 | 0.59 | 67.2 | 32.8 | 0.0 | 24.8 | 64 |
| 比較例21 | – | 0 | 方法(2) | 0.32 | 0.023 | 100 | 0.0 | 0.0 | 132 | 1.72 | 0.0 | 100 | 0.0 | 0.82 | 6.2 |
| 比較例22 | クエン酸 | 0.10 | 方法(2) | 0.32 | 0.023 | 100 | 0.0 | 0.0 | 187 | 1.21 | 21.3 | 78.7 | 0.0 | 8.7 | 47 |
| 比較例23(※3) | クエン酸 | 0.010 | 方法(2) | 0.088 | 0.031 | 100 | 0.0 | 0.0 | 344 | 0.91 | 0 | 100 | 0.0 | 3.1 | 9.0 |
| 実施例31 | 酒石酸 | 0.030 | 方法(1) | 0.32 | 0.026 | 100 | 0.0 | 0.0 | 327 | 0.80 | 32.8 | 67.2 | 0.0 | 12.6 | 39 |
| 実施例32 | 酒石酸 | 0.045 | 方法(1) | 0.32 | 0.024 | 100 | 0.0 | 0.0 | 352 | 0.69 | 90.9 | 9.1 | 0.0 | 19.0 | 54 |
| 実施例33 | 酒石酸 | 0.050 | 方法(1) | 0.32 | 0.026 | 100 | 0.0 | 0.0 | 331 | 0.79 | 70.1 | 29.9 | 0.0 | 16.3 | 49 |
| 実施例34 | 酒石酸 | 0.060 | 方法(1) | 0.32 | 0.024 | 100 | 0.0 | 0.0 | 347 | 0.70 | 38.5 | 61.5 | 0.0 | 14.2 | 41 |
| 比較例31 | 酒石酸 | 0.020 | 方法(1) | 0.32 | 0.031 | 100 | 0.0 | 0.0 | 167 | 1.88 | 5.9 | 94.1 | 0.0 | 7.8 | 47 |
| 比較例32 | 酒石酸 | 0.20 | 方法(1) | 0.32 | 0.035 | 100 | 0.0 | 0.0 | 119 | 2.93 | 0.0 | 100 | 0.0 | 0.8 | 6.9 |
| 実施例41 | リンゴ酸 | 0.030 | 方法(1) | 0.32 | 0.026 | 100 | 0.0 | 0.0 | 335 | 0.78 | 48.8 | 51.2 | 0.0 | 11.7 | 35 |
| 実施例42 | リンゴ酸 | 0.040 | 方法(1) | 0.32 | 0.024 | 100 | 0.0 | 0.0 | 352 | 0.69 | 63.1 | 36.9 | 0.0 | 15.7 | 45 |
| 実施例43 | リンゴ酸 | 0.045 | 方法(1) | 0.32 | 0.024 | 100 | 0.0 | 0.0 | 376 | 0.65 | 84.4 | 15.6 | 0.0 | 20.0 | 53 |
| 実施例44 | リンゴ酸 | 0.060 | 方法(1) | 0.32 | 0.026 | 100 | 0.0 | 0.0 | 387 | 0.68 | 80.3 | 19.7 | 0.0 | 23.0 | 59 |
| 実施例45 | リンゴ酸 | 0.080 | 方法(1) | 0.32 | 0.026 | 100 | 0.0 | 0.0 | 340 | 0.77 | 32.3 | 67.7 | 0.0 | 12.4 | 37 |
| 比較例41 | リンゴ酸 | 0.003 | 方法(1) | 0.32 | 0.021 | 100 | 0.0 | 0.0 | 158 | 1.33 | 0.0 | 100 | 0.0 | 5.3 | 33 |
| 比較例42 | リンゴ酸 | 0.010 | 方法(1) | 0.32 | 0.024 | 100 | 0.0 | 0.0 | 166 | 1.47 | 0.6 | 99.4 | 0.0 | 5.0 | 30 |
| 比較例43 | リンゴ酸 | 0.015 | 方法(1) | 0.32 | 0.030 | 100 | 0.0 | 0.0 | 271 | 1.09 | 7.8 | 92.2 | 0.0 | 8.9 | 33 |
| 比較例44 | リンゴ酸 | 0.020 | 方法(1) | 0.32 | 0.035 | 100 | 0.0 | 0.0 | 190 | 1.84 | 23.5 | 76.5 | 0.0 | 9.7 | 51 |
| 比較例45 | リンゴ酸 | 0.20 | 方法(1) | 0.32 | 0.033 | 100 | 0.0 | 0.0 | 148 | 2.24 | 0.0 | 100 | 0.0 | 1.2 | 8.1 |
| 比較例51 | 無水クエン酸 | 0.012 | 特許文献5(※4) | 1.25 | 0.035 | 100 | 0.0 | 0.0 | 155 | 2.25 | 0.0 | 100 | 0.0 | - | - |

※1:方法(1)=前駆体水溶液に水を添加　※2:方法(2)=水に前駆体水溶液を添加
※3:比較例23は、特許文献4における実施例8の製造方法に基づく。
※4:比較例51は、特許文献5における実施例1の製造方法に基づく。

[0064] ＜１－２．実施例２１～２３、比較例２１～２２＞

実施例１１～１３及び比較例１１～１３に対して、前駆体水溶液に水を添加する方法に代えて、水に前駆体水溶液を添加する方法を用いて、実施例２１～２３及び比較例２１～２２の各々について、比率Ｒを表１に示された値として酸化チタン粉末を得た。得られた酸化チタンの７００℃での加熱試験の前後における結晶相中のアナターゼ含有率［質量％］を表１に示す。

[0065] ＜１－３．比較例２３＞

比較例２３では、上記特許文献４に記載されている実施例８と同様の方法により酸化チタンを合成した。具体的にはＴｉ濃度１８質量％（四塩化チタン濃度７１質量％）の四塩化チタン水溶液を２０℃に保ちながらクエン酸一水和物を加え、Ｔｉの物質量に対するクエン酸の物質量の比率を０．０１として、前駆体水溶液とした。２０℃の前駆体水溶液２０ｇを、７５℃のイオン交換水８５０ｍＬに、前駆体水溶液を加えられる側の温度を７５℃に保ちながら滴下した（滴下後のＴｉ濃度は０．０８８ｍｏｌ／Ｌ）。滴下後、直ちにこの水溶液を２０℃に冷却した。冷却後、水溶液をアンモニア水で中和し、限外ろ過膜にて沈殿物を濾過回収し、イオン交換水にて洗浄を行った後、オーブンを用いて８０℃で乾燥させて、酸化チタン粉末を得た。

[0066] 得られた酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率は１００質量％であった。この酸化チタンに対して、後述する７００℃での加熱試験を行ったところ、加熱試験後における結晶相中のアナターゼ含有率［質量％］は０質量％となった（表１）。

[0067] ＜１－４．実施例３１～３４、比較例３１～３２＞

実施例１１～１３及び比較例１１～１３に対して、クエン酸を酒石酸（カルボキシ基の数２）に代えて、実施例３１～３４及び比較例３１～３２の各々について、比率Ｒを表１に示された値として酸化チタン粉末を得た。得られた酸化チタンの７００℃での加熱試験の前後における結晶相中のアナターゼ含有率［質量％］を表１に示す。また、酸として酒石酸を用い、反応液のＴｉ濃度Ｃが０．３２ｍｏｌ／Ｌの場合の、比率Ｒに対する７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグ

ラフを図５に示す。なお、ここで比率Ｒ＝０における結晶相中のアナターゼ含有率は比較例１１のデータを用いた。

[0068] ＜１－５．実施例４１～４５、比較例４１～４５＞

実施例１１～１３及び比較例１１～１３に対して、クエン酸をリンゴ酸（カルボキシ基の数２）に代えて、実施例４１～４５及び比較例４１～４５について、比率Ｒを表１に示された値として酸化チタン粉末を得た。得られた酸化チタンの７００℃での加熱試験の前後における結晶相中のアナターゼ含有率［質量％］を表１に示す。また、酸としてリンゴ酸を用い、反応液のＴｉ濃度Ｃが０．３２ｍｏｌ／Ｌの場合の、比率Ｒに対する７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグラフを図６に示す。なお、ここで比率Ｒ＝０における結晶相中のアナターゼ含有率は比較例１１のデータを用いた。

[0069] ＜１－６．比較例５１＞

特許文献５の実施例１に記載の方法に基づいて酸化チタンを作製した。具体的には、$TiO_2$換算で１００ｇ／Ｌの四塩化チタン水溶液（Ｔｉ濃度１．２５ｍｏｌ／Ｌ）を２５℃で保持しながら、水溶液に含まれる四塩化チタンの酸化チタンに換算した質量に対して、無水クエン酸換算で３質量％のクエン酸一水和物を添加して（比率Ｒ：０．０１２）、３０分攪拌した。得られた水溶液を前駆体水溶液とする。次に、外部ヒーターを用いて水溶液を昇温し、９２℃で３０分間攪拌した。その後、得られた液を７０℃まで冷却し、アンモニア水（アンモニア濃度２５質量％）でｐＨ＝６．５とした。その後、得られたスラリーを２５℃に冷却し、限外濾過膜にてろ過し、回収した酸化チタンを、イオン交換水を用いて洗浄した。洗浄された酸化チタンをオーブンに入れて６０℃で乾燥させた。

[0070] 得られた酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率は１００質量％であった。この酸化チタンに対して、後述する７００℃での加熱試験を行ったところ、加熱試験後における結晶相中のアナターゼ含有率［質量％］は０．０質量％となった（表１）。

[0071] ＜２．評価方法＞

＜２－１．加熱試験＞

上記実施例及び比較例の各々で得られた酸化チタンについて次の通り加熱試験を行った。まず、得られた酸化チタン粉末２ｇをアルミナるつぼに入れ、大気雰囲気下、電気炉で２５℃から７００℃まで２時間で昇温し、７００℃環境下で２時間放置した。その後、酸化チタン粉末の入ったアルミナるつぼを電気炉から取り出し、室温（２５℃）で放冷した。加熱試験の前、及び加熱試験の後の酸化チタンについて以下の評価を行った。

[0072] ＜２－２．各結晶相の含有率の測定＞

加熱試験前後の各々の酸化チタンについて、以下の通りＸ線回折測定を行い、酸化チタンの結晶相中に含まれるアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの各結晶相の割合を算出した。粉末Ｘ線解析測定はＰＡＮａｌｙｔｉｃａｌ社製Ｘ’ｐｅｒｔ　ＰＲＯを用いて行った。銅ターゲットのＣｕ－Ｋα１線を用いて、管電圧４５ｋＶ、管電流４０ｍＡ、測定範囲２θ＝２０～３５°、サンプリング幅０．０１６７°、走査速度０．０１９２°／ｓの条件でＸ線回折測定を行った。

[0073] 測定にあたっては、ガラスセルのみでのバックグラウンドを測定して、酸化チタン及びガラスセルを含むサンプルで測定される回折強度から、バックグラウンドの回折強度を差し引くことにより、サンプルの回折パターンを補正した。バックグラウンド補正後（例えば、図３のパターン）の酸化チタンの回折強度は、Ｉ（２θ）＝$I_S$（２θ）－$I_B$（２θ）で求められる。ここで、$I_S$（２θ）は、酸化チタン及びガラスセルを含むサンプルの２θにおける回折強度（例えば、図２における実線のパターン）である。$I_B$（２θ）は、ガラスセルのみの２θにおける回折強度（例えば、図２における点線のパターン）である。

[0074] 加熱試験前後での酸化チタンの各結晶相の割合については、アナターゼ結晶相に対応するピーク（２θ＝２４．５～２６．０°）の強度（$I_a$）、ルチル結晶相に対応するピーク（２θ＝２６．６～２８．１°）の強度（$I_r$）、

及びブルッカイト結晶相に対応するピーク（２θ＝３０．８～３２．３°）の強度（$I_b$）から以下の式で計算した。

結晶相中のアナターゼ含有率（質量%）＝$I_a$／（$I_a$＋$I_r$＋$I_b$）

[0075] ＜２－３．半値幅Ｂの測定＞

加熱試験前の酸化チタンの上記補正後のＸ線回折パターンにおける２θ＝２４．５～２６．０°にあるアナターゼ結晶相に対応するピークの半値幅Ｂ［ｒａｄ］を測定した。半値幅Ｂ［ｒａｄ］は、２θ＝２４．５～２６．０における$I$（２θ）の最大値$I_{max}$とすると、最大値となる２θを挟んで、$I$（２θ）＝$I_{max}$／２となる２つの２θの値の差とした。

[0076] ＜２－４．ＢＥＴ比表面積の測定＞

加熱試験前後の各々の酸化チタンについて、窒素ガスを用いたＢＥＴ法による比表面積（ＢＥＴ比表面積（$m^2$／ｇ））の測定をＱｕａｎｔａｃｈｒｏｍｅ社製のＱＵＡＤＲＡＳＯＲＶ　ｅｖｏを用いて測定した。また、加熱試験前のＢＥＴ比表面積を$S_{BET}$（$m^2$／ｇ）、加熱試験後のＢＥＴ比表面積を$S_{BET2}$（$m^2$／ｇ）として、$S_{BET2}$／$S_{BET}$の値を算出した。

[0077] ＜３．評価結果＞

各実施例及び比較例の製造条件と生成した酸化チタンの評価結果は表１及び図４～７に示したとおりである。

[0078] 図７は、半値幅ＢとＢＥＴ比表面積$S_{BET}$との比であるＢ／$S_{BET}$に対する、７００℃での加熱試験後における酸化チタンの結晶相中のアナターゼ含有率の変化を示すグラフである。ここで、半値幅Ｂは、実施例及び比較例の各々で得られた酸化チタン（加熱前）のアナターゼ結晶相に対応する、２θ＝２４．５～２６．０°にあるピークの半値幅である。Ｂ／$S_{BET}$＞１．０７×$10^{-4}$ｇ／$m^2$である酸化チタンはいずれも加熱試験後のアナターゼ結晶相の含有率が低いことがわかる。

[0079] 表１から、Ｂ／$S_{BET}$≦１．０７×$10^{-4}$ｇ／$m^2$であっても、$S_{BET}$＜２４５$m^2$／ｇである比較例１３及び、Ｂ＞２．９×$10^{-2}$ｒａｄである比較例２３では、加熱試験後の酸化チタンのアナターゼ結晶相の含有率が低い。

[0080] 一方で、Ｂ≦２．９×１０$^{-2}$ｒａｄであり、$S_{BET}$≧２４５ｍ$^2$／ｇであり、かつＢ／$S_{BET}$≦１．０７×１０$^{-4}$ｇ／ｍ$^2$である各実施例の酸化チタンはいずれも、加熱試験後のアナターゼ結晶相の含有率が高い。

[0081] このことから、本発明によれば、低コストで、ＢＥＴ比表面積が大きく、かつ高温環境下においても結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率を高く維持できる酸化チタンを提供できることがわかる。

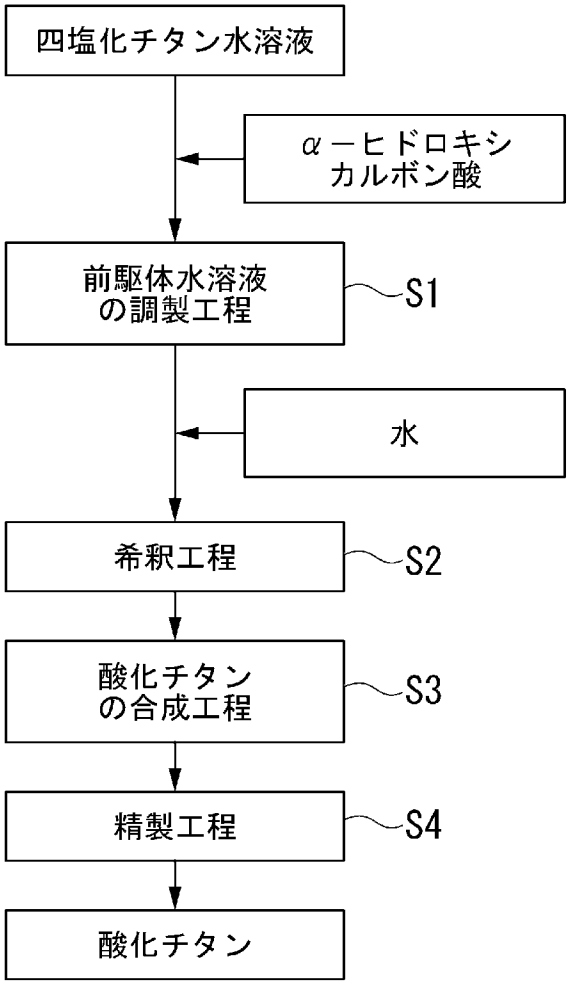
# 請求の範囲

[請求項1] 全結晶相中のアナターゼ結晶相の含有率が９５質量％以上の酸化チタンであって、Ｘ線回折測定における２θ＝２４．５°～２６．０°にあるアナターゼ結晶相に対応するピークの半値幅をＢ［ｒａｄ］、ＢＥＴ比表面積を$S_{BET}$［$m^2$／ｇ］とすると、Ｂ≦２．９×１０$^{-2}$ｒａｄであり、$S_{BET}$≧２４５$m^2$／ｇであり、かつＢ／$S_{BET}$≦１．０７×１０$^{-4}$ｇ／$m^2$である酸化チタン。

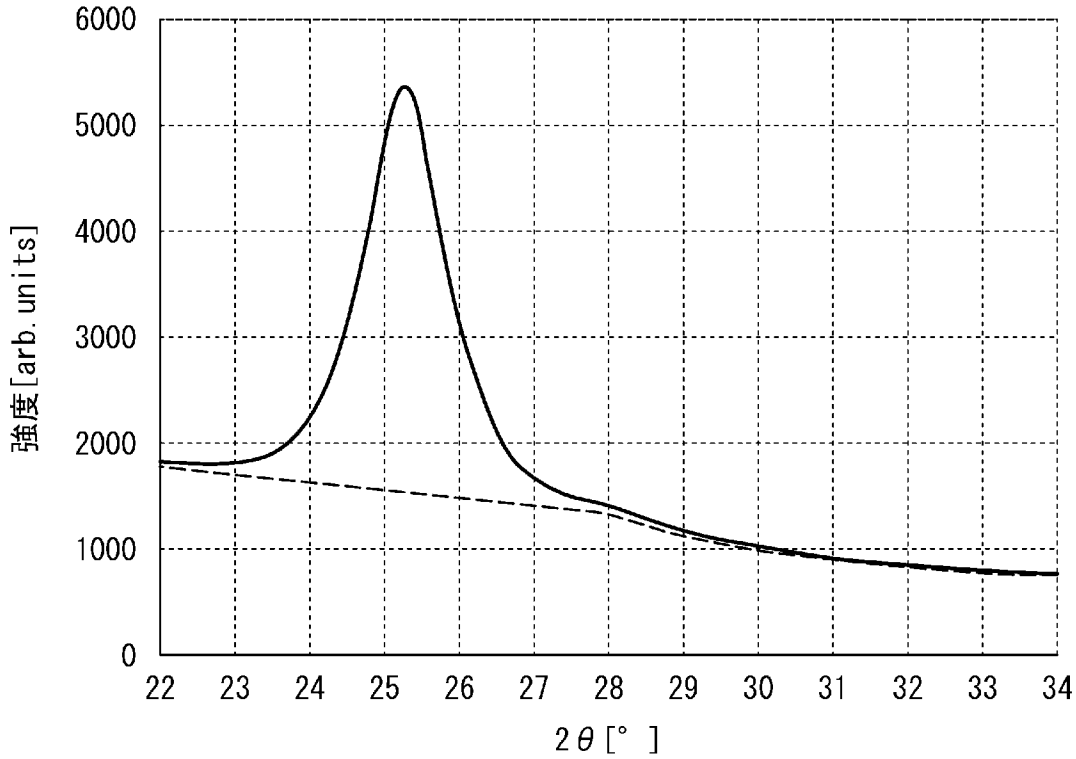
[請求項2] 四塩化チタン水溶液とα－ヒドロキシカルボン酸との混合溶液を、水で希釈することによって得られる請求項１に記載の酸化チタン。

[請求項3] ７００℃で２時間熱処理した後のＢＥＴ比表面積を$S_{BET2}$［$m^2$／ｇ］とすると、１５×１０$^{-3}$≦$S_{BET2}$／$S_{BET}$≦１．０である請求項１または２に記載の酸化チタン。

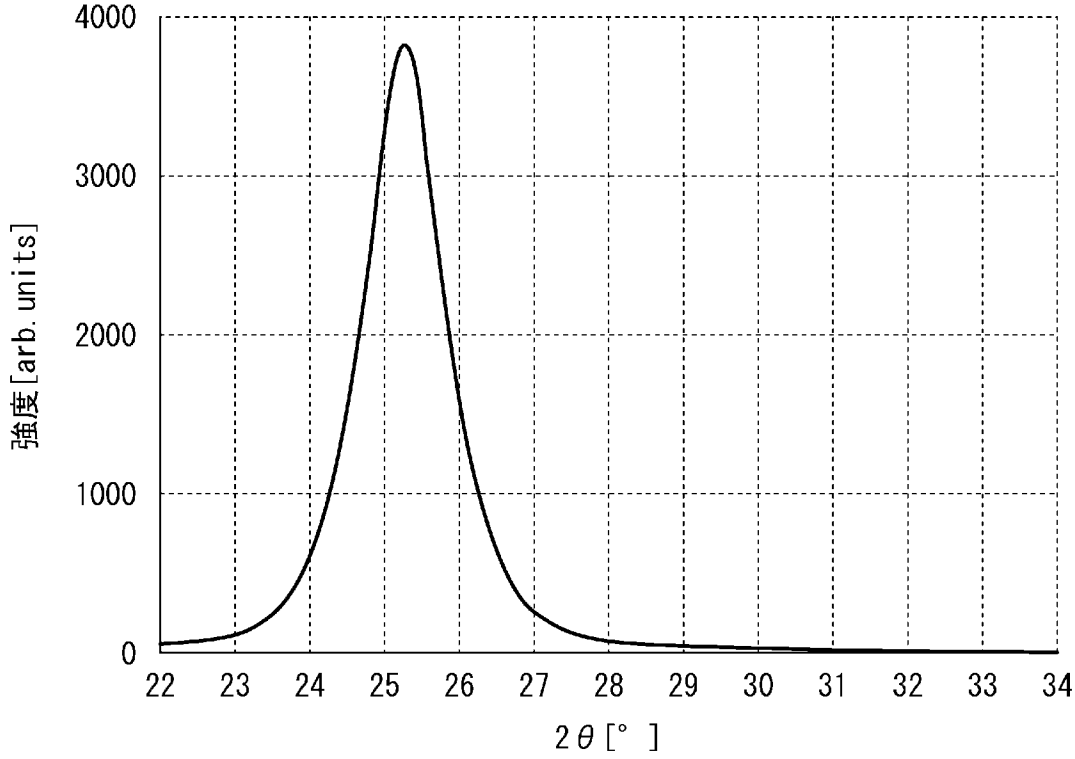
[図1]


四塩化チタン水溶液
α－ヒドロキシカルボン酸
前駆体水溶液の調製工程
S1
水
希釈工程
S2
酸化チタンの合成工程
S3
精製工程
S4
酸化チタン

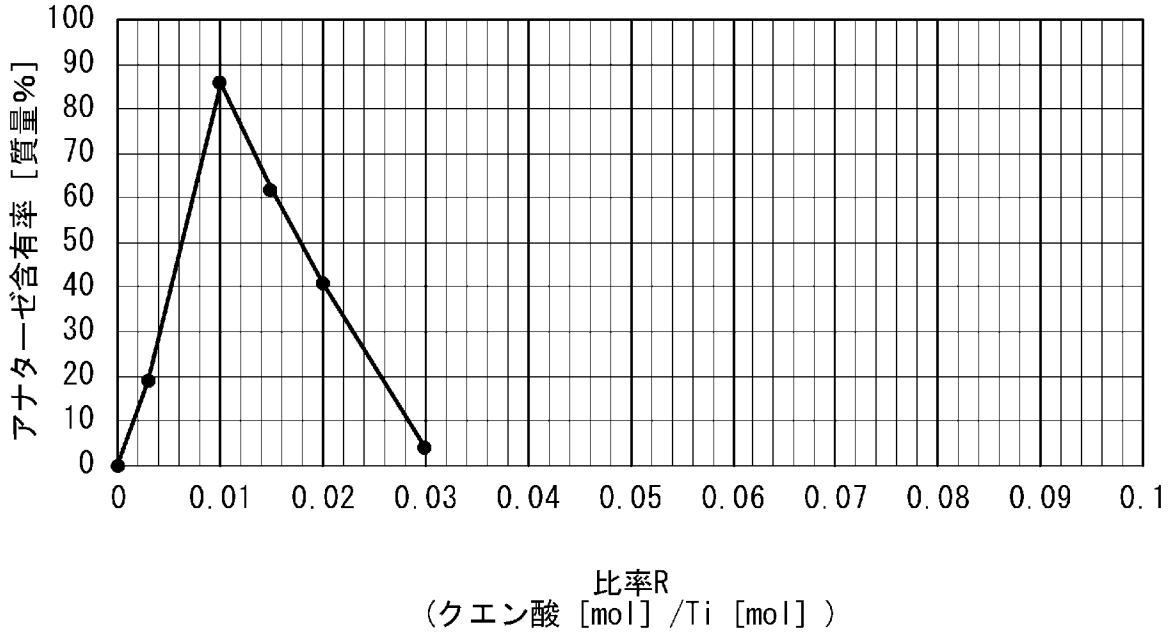
[図2]


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
強度[arb.units]
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
2θ[°]

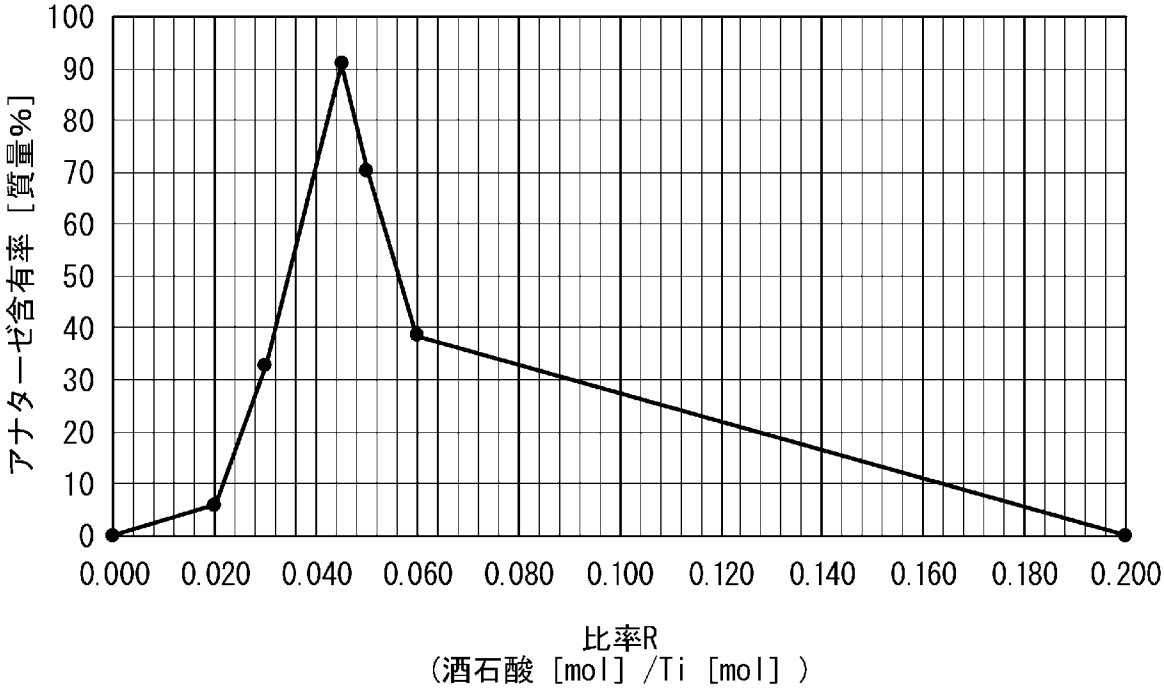
[図3]


4000
3000
2000
1000
0
強度[arb.units]
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
2θ[°]

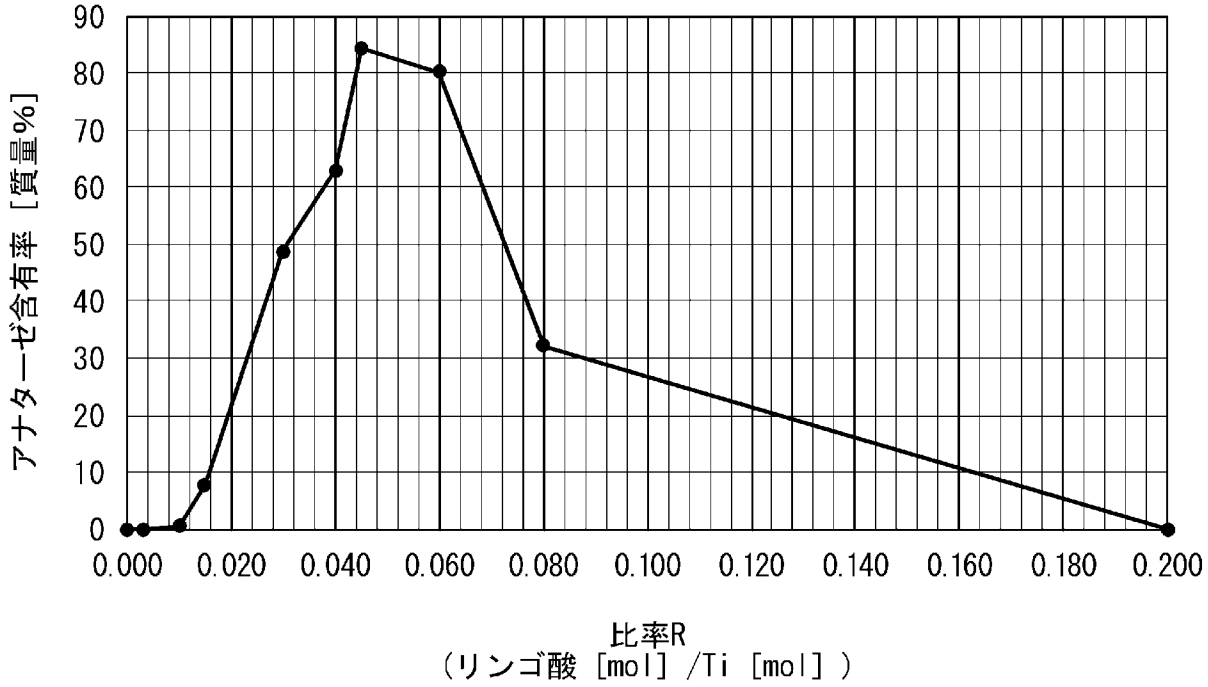
[図4]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
アナターゼ含有率［質量%］
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.1
比率R
（クエン酸［mol］/Ti［mol］）

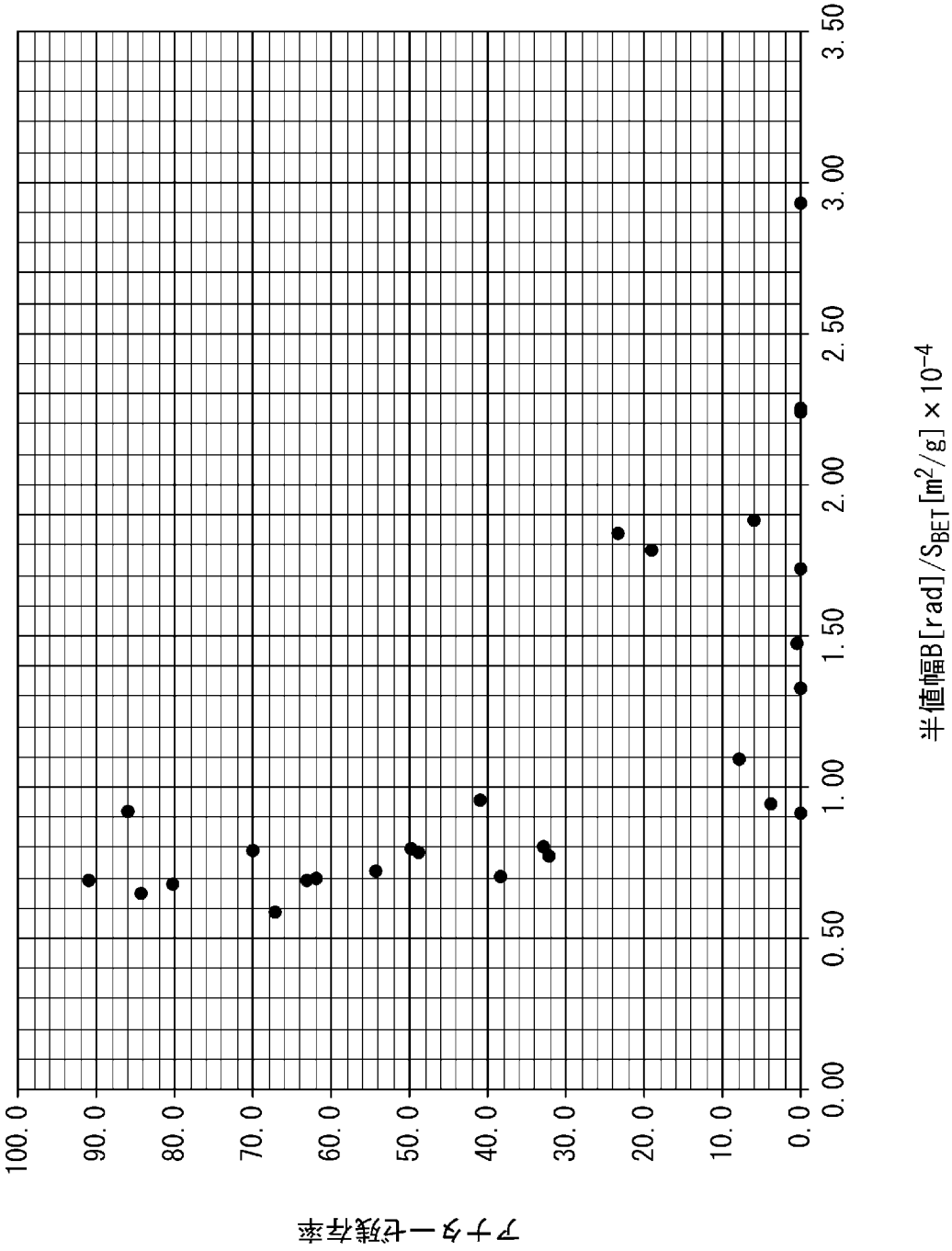
[図5]


アナターゼ含有率［質量%］
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.000
0.020
0.040
0.060
0.080
0.100
0.120
0.140
0.160
0.180
0.200
比率R
（酒石酸［mol］/Ti［mol］）

[図6]


アナターゼ含有率［質量%］
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.000
0.020
0.040
0.060
0.080
0.100
0.120
0.140
0.160
0.180
0.200
比率R
（リンゴ酸［mol］/Ti［mol］）

[図7]


アナターゼ残存率
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50
半値幅B[rad]/S_BET[m^2/g] × 10^-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/005430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C01L23/053(2006.01)i
FI: C01G23/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C01G23/053

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2008-179528 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 07 August 2008, claims, paragraphs [0058], [0059], table 1 | 1-3 |
| X | JP 10-230169 A (FURUKAWA CO., LTD.) 02 September 1998, paragraphs [0041]-[0046], fig. 3 | 1-3 |
| X | JP 11-506155 A (RHODIA CHIMIE) 02 June 1999, page 30, line 21 to page 31, line 8 | 1-3 |
| A | JP 2013-173667 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 05 September 2013, paragraph [0060] | 1-3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 06.04.2020 | 14.04.2020 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2020/005430

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2011-63496 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 31 March 2011, example 1 | 1-3 |
| A | JP 2017-114700 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 29 June 2017, examples 8, 9 | 1-3 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/005430

| Patent Documents referred to in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| JP 2008-179528 A | 07.08.2008 | (Family: none) | |
| JP 10-230169 A | 02.09.1998 | (Family: none) | |
| JP 11-506155 A | 02.06.1999 | US 2003/0082122 A1<br>paragraphs [0186]-[0196]<br>WO 1997/030130 A1<br>EP 880564 A1<br>CN 1211272 A | |
| JP 2013-173667 A | 05.09.2013 | (Family: none) | |
| JP 2011-63496 A | 31.03.2011 | (Family: none) | |
| JP 2017-114700 A | 29.06.2017 | US 2018/0237311 A1<br>examples 8, 9<br>WO 2017/111150 A1<br>EP 3393976 A1<br>KR 10-2018-0077220 A<br>CN 108367938 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/005430

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01G 23/053(2006.01)i
FI: C01G23/053

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））

C01G23/053

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 | １９７１－２０２０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２０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/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2008-179528 A (東邦チタニウム株式会社) 07.08.2008 (2008-08-07)<br>特許請求の範囲, [0058],[0059], 表1 | 1-3 |
| X | JP 10-230169 A (古河機械金属株式会社) 02.09.1998 (1998-09-02)<br>[0041]-[0046], 図3 | 1-3 |
| X | JP 11-506155 A (ロディア シミ) 02.06.1999 (1999-06-02)<br>第30頁第21行-第31頁第8行 | 1-3 |
| A | JP 2013-173667 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 05.09.2013 (2013-09-05)<br>[0060] | 1-3 |
| A | JP 2011-63496 A (堺化学工業株式会社) 31.03.2011 (2011-03-31)<br>実施例1 | 1-3 |
| A | JP 2017-114700 A (昭和電工株式会社) 29.06.2017 (2017-06-29)<br>実施例8, 9 | 1-3 |

☐ 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抵触するものではなく、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 |
|---|---|
| 06.04.2020 | 14.04.2020 |

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

中田　光祐 4G 1146

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/005430

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2008-179528 A | 07.08.2008 | （ファミリーなし） | |
| JP 10-230169 A | 02.09.1998 | （ファミリーなし） | |
| JP 11-506155 A | 02.06.1999 | US 2003/0082122 A1<br>[0186]-[0196]<br>WO 1997/030130 A1<br>EP 880564 A1<br>CN 1211272 A | |
| JP 2013-173667 A | 05.09.2013 | （ファミリーなし） | |
| JP 2011-63496 A | 31.03.2011 | （ファミリーなし） | |
| JP 2017-114700 A | 29.06.2017 | US 2018/0237311 A1<br>実施例8, 9<br>WO 2017/111150 A1<br>EP 3393976 A1<br>KR 10-2018-0077220 A<br>CN 108367938 A | |