

(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  
2022年10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/210091 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 25/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013146
- (22) 国際出願日: 2022年3月22日(22.03.2022)
- (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 2021-060929 2021年3月31日(31.03.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド(FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP];  
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 小早川 大樹(KOBAYAKAWA, Hiroki);  
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁

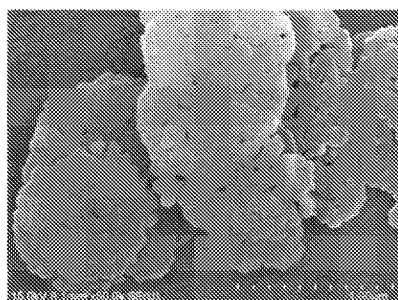
目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 野村 涼(NOMURA, Ryo);  
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 上村 泰英(UEMURA, Yasuhide);  
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 三輪 直也(MIWA, Naoya);  
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 芦▲高▼圭史(ASHITAKA, Keiji);  
〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES);  
〒1020082 東京都千代田区一番町10番地2 Tokyo (JP).

(54) Title: PLATE-LIKE TITANIUM PYROPHOSPHATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 板状ピロリン酸チタンおよびその製造方法

[図3]



(57) Abstract: The present invention is able to provide a plate-like titanium pyrophosphate which is expected to have high usefulness, while achieving a good balance between high size uniformity and specific particle shape. The present invention relates to a plate-like titanium pyrophosphate which is configured such that: the aspect ratio, which is expressed by the ratio of the length  $D_{PL50}$  in the plane direction of primary particles, at the length the accumulated frequency from the smallest particle diameter reaching 50% in the volume-based cumulative particle size distribution, to the thickness  $D_{PT50}$  of primary particles, at the thickness the accumulated frequency from the smallest particle diameter reaching 50% in the volume-based cumulative particle size distribution, namely (length  $D_{PL50}$  in plane direction of primary particles)/(thickness  $D_{PT50}$  of primary particles) is 5 or more; and the particle diameter  $D_{10}$  of secondary particles, at which the accumulated frequency from the smallest particle diameter reaches 10% in the volume-based cumulative particle size distribution, the particle diameter  $D_{50}$  of secondary particles, at which the accumulated frequency from the smallest particle diameter reaches 50% in the volume-based cumulative particle size distribution, and the particle diameter  $D_{90}$  of secondary particles, at which the accumulated frequency from the smallest particle diameter reaches 90% in the volume-based cumulative particle size distribution, satisfy a specific relationship. The present invention also relates to a method for producing this plate-like titanium pyrophosphate.



WO 2022/210091 A1

(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, IT, JM, 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))

(57) 要約: 本発明によれば、高い有用性が期待され、高いサイズの均一性と、特定の粒子形状とを両立する板状ピロリン酸チタンが提供されうる。本発明は、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ に対する、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ の比(一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ /一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ )で表されるアスペクト比が5以上であり、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D10$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D50$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D90$ とが特定の関係を満たす、板状ピロリン酸チタン、およびその製造方法に関する。

## 明 細 書

**発明の名称**：板状ピロリン酸チタンおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、板状ピロリン酸チタンおよびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] リン酸チタンには結晶性のものと無定形のものとの2種類が存在するが、結晶性リン酸チタンは一般に層状構造をとり、無機イオン交換体、触媒などへの応用が検討されている。この結晶性リン酸チタンは、いくつかの水和物が知られている。また、ピロリン酸チタンは、結晶性リン酸チタンと同様の用途に使用できることが知られている。

[0003] 結晶性リン酸チタンおよびピロリン酸チタンについて、特開平01-119507号公報には、不溶性層状リン酸チタンの製造方法、および不溶性層状リン酸チタンの製造と同様の手法にて、反応条件を変更した場合、ピロリン酸チタンが生成されることが開示されている。また、特開2000-007311号公報には、結晶性リン酸チタンの双晶粒子の製造方法、および当該双晶粒子を原料とするピロリン酸チタンの製造方法が開示されている。

### 発明の概要

[0004] しかしながら、特開平01-119507号公報および特開2000-007311号公報に記載の結晶性リン酸チタンは、その優れた特性から種々の用途が期待されているものの、結晶水の存在より、水が存在しない方が望ましい用途では十分な特性が得られないとの問題がある。

[0005] 一方、結晶性リン酸チタンやピロリン酸チタンについては、特定の粒子形状が望ましい用途も存在する。しかしながら、特開平01-119507号公報に記載のピロリン酸チタンの製造方法では、特定の粒子形状のリン酸チタンを原料として使用していないことから、所望の粒子形状のピロリン酸チタンを製造することは困難である。また、特開2000-007311号公報に記載のピロリン酸チタンの製造方法では、疑似球形の粒子形状のリン酸

チタンを原料としてピロリン酸チタンを製造することから、球状や疑似球形以外の粒子形状のピロリン酸チタンを製造することは困難である。そして、特開平01-119507号公報および特開2000-007311号公報に記載のピロリン酸チタンの製造方法では、高いサイズの均一性を有するピロリン酸チタンを製造することができない場合がある。このように、特開平01-119507号公報および特開2000-007311号公報に記載のピロリン酸チタンの製造方法では、高いサイズの均一性と、特定の粒子形状とを有するピロリン酸チタンを製造ができない場合があるとの問題がある。

[0006] そこで、本発明は、高い有用性が期待され、高いサイズの均一性と、特定の粒子形状とを両立する板状ピロリン酸チタンを提供することを目的とする。

[0007] 本発明の上記課題は、以下の手段によって解決されうる：

体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ に対する、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ の比（一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ ／一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ ）で表されるアスペクト比が5以上であり、

体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D10$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D50$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D90$ との関係が、下記式（1）で表される、板状ピロリン酸チタン。

[0008] [数1]

$$\frac{(D90 - D10)}{D50} \leq 1.65$$

(1)

- [0009] また、本発明の上記課題は、以下の手段によっても解決されうる：
- 水熱合成により前駆体である板状リン酸チタンを製造する前駆体製造工程と、
- 前記板状リン酸チタンを、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段により乾燥する前駆体乾燥工程と、
- 前記前駆体乾燥工程の後、前記板状リン酸チタンを700℃超で熱処理する熱処理工程と、
- を含む、板状ピロリン酸チタンの製造方法。

### 図面の簡単な説明

- [0010] [図1]XRD測定における、実施例1の粒子のスペクトル、比較例1の粒子のスペクトル、実施例および比較例の前駆体の製造により得られた板状リン酸チタンのスペクトル、ピロリン酸チタン結晶の標準データ（標準チャート）、ならびにリン酸チタン結晶の標準データ（標準チャート）を表すグラフである。
- [図2]実施例1の粒子および比較例2の粒子の粒度分布の測定結果を示すグラフである。
- [図3]実施例1の粒子の、表面における凹凸の状況（凹凸の有無など）が確認可能なSEM像である。
- [図4]比較例1の粒子の、表面における凹凸の状況（凹凸の有無など）が確認可能なSEM像である。

### 発明を実施するための形態

- [0011] 以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。
- [0012] 本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20℃以上25℃以下の範囲）の条件で測定する。
- [0013] <板状ピロリン酸チタン>
- 本発明の一態様は、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ に対する、体積基準の積算粒

子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の比（一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ ／一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ ）で表されるアスペクト比が5以上であり、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D10$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D50$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D90$ との関係が、下記式（1）で表される、板状ピロリン酸チタン（板状ピロリン酸チタン粒子、板状ピロリン酸チタン粒子からなる粉体）に関する。本態様によれば、高い有用性が期待され、高いサイズの均一性と、特定の粒子形状とを両立する板状ピロリン酸チタンが提供されうる。

[0014] [数2]

$$\frac{(D90 - D10)}{D50} \geq 1.65$$

(1)

[0015] 本発明者らは、本発明によって上記課題が解決されうるメカニズムを以下のように推測している。

[0016] 本発明に係る板状ピロリン酸チタンは、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ ／一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ で表されるアスペクト比（本明細書において、単に「アスペクト比」とも称する）が5以上である。すなわち、1つの粒子が大きな平面を有することから、特に板状粒子であることが有利な用途で板状ピロリン酸チタンを対象物に添加する際に、ピロリン酸チタン由来の特性をより効率的に付与することが可能となる。また、本発明に係る板状ピロリン酸チタンは、粒度分布が狭く、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ ／一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ で表されるアスペクト比が5以上である粒子形状を有し、かつ、粒子のサイズが均一であることで、配向性が向上する。このことから、対象物に対してピロリン酸チタン由来の特性をより効率的に付与することが可能となる。

- [0017] なお、上記メカニズムは推測に基づくものであり、その正誤が本発明の技術的範囲に影響を及ぼすものではない。また、本明細書における他の推測事項についても同様に、その正誤が本発明の技術的範囲に影響を及ぼすものではない。
- [0018] ピロリン酸チタンは、化学式  $TiP_2O_7$  で表される。本発明の一実施形態において、板状ピロリン酸チタンは、板状結晶性ピロリン酸チタン（板状結晶性ピロリン酸チタン粒子、板状結晶性ピロリン酸チタン粒子からなる粉体）であることが好ましい。粒子状物質がピロリン酸チタンであることは、X線回折（X-ray diffraction、XRD）測定により評価することができる。なお、測定方法の詳細は、実施例に記載する。
- [0019] 本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンは、結晶性リン酸チタンのように結晶水を含まない。よって、樹脂材料やゴム材料等のマトリクス（母材）への混練時に、結晶水の脱離によるマトリクスの劣化を生じさせることがなく、また結晶水がマトリクスとの界面で揮発することで欠陥を生じさせることもない。したがって、高い有用性が期待されるとの観点から、フィラー等の用途が特に好適である。
- [0020] 板状ピロリン酸チタンの粒子形状（一次粒子の粒子形状）は、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）（SU8000、株式会社日立ハイテク）を用いて、得られたSEM像を目視にて確認することで評価することができる。なお、測定方法の詳細は実施例に記載する。
- [0021] 例えば、粒子形状が円板状（板面の形状が真円でない場合、例えば、小判状やくびれのある瓢箪状の場合も含む）や、多角板状（例えば、六角板状や、その他の多角板状等）である場合には、粒子形状が板状であると判断する。
- [0022] 板状ピロリン酸チタンの、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ  $D_{PL50}$  は、特に制限されない。しかしながら、板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ  $D_{PL}$

50は、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以上である。これらの範囲であると、板状ピロリン酸チタンの有用性がより高まる。板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ は、好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは7  $\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは4  $\mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲であると、生産効率がより向上する。板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の好ましい範囲の例としては、0.1  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下、0.5  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下、1  $\mu\text{m}$ 以上7  $\mu\text{m}$ 以下、3  $\mu\text{m}$ 以上4  $\mu\text{m}$ 以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0023] 板状ピロリン酸チタンの、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ は、特に制限されない。しかしながら、板状ピロリン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ は、好ましくは0.01  $\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上である。これらの範囲であると、生産性が向上する。板状ピロリン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ は、好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは2  $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは1.4  $\mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲であると、板状ピロリン酸チタンの有用性が高まる。板状ピロリン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ の好ましい範囲の例としては、0.01  $\mu\text{m}$ 以上3  $\mu\text{m}$ 以下、0.05  $\mu\text{m}$ 以上2  $\mu\text{m}$ 以下、0.1  $\mu\text{m}$ 以上1.4  $\mu\text{m}$ 以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0024] 板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ および一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ は、以下のように測定、算出することができる。板状ピロリン酸チタンを走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) でランダムに測定する。次いで、得られたSEM像について、株式会社マウンテック製の画像解析ソフト「Mac-View ver. 4」を用いて、100点以上 (好ましくは、100点以上20

0点以下)の一次粒子(板状の一次粒子)を計測し、各々の一次粒子の面方向の長径( $\mu\text{m}$ )と、面方向の短径( $\mu\text{m}$ )と、厚さ( $\mu\text{m}$ )とを求める。ここで、個々の一次粒子の面方向の長径( $\mu\text{m}$ )は、一次粒子に外接する四角形(長方形または正方形)のうち、辺の長さが最大となる四角形の長辺の長さとする。また、個々の一次粒子の面方向の短径( $\mu\text{m}$ )は、一次粒子に外接する四角形のうち、辺の長さが最大となる四角形の短辺の長さとする。なお、外接する四角形が正方形となる場合、一辺の長さを長辺および短辺の長さとする。ここで、辺の長さが最大となる四角形とは、選択された一次粒子を $360^\circ$ 回転しながら各回転角度において外接する四角形を算出し、その中で一辺(長辺)の長さが最大となる四角形である。なお、個々の一次粒子の面方向の長径( $\mu\text{m}$ )および面方向の短径( $\mu\text{m}$ )を求める際の、一次粒子に外接する四角形とは、一次粒子の板面に外接する四角形である。そして、個々の一次粒子の面方向の長径( $\mu\text{m}$ )について、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる値を、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ ( $\mu\text{m}$ )とする。また、個々の一次粒子の厚さ( $\mu\text{m}$ )について、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる値を、一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ ( $\mu\text{m}$ )とする。なお、測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0025] 板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ は、原料である板状リン酸チタンの水熱合成条件により制御することができる。例えば、原料である板状リン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ を大きくすることで、板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ を大きくすることができる。

[0026] 板状ピロリン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ は、原料である板状リン酸チタンの水熱合成条件により制御することができる。例えば、原料である板状リン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ を大きくすることで、板状ピロリン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ を大きくすることができる。

[0027] 本発明の上記の態様に係る板状ピロリン酸チタンは、一次粒子の面方向長

さ  $D_{PL} 50$  / 一次粒子の厚さ  $D_{PT} 50$  で表されるアスペクト比が5以上である。板状ピロリン酸チタンのアスペクト比が5未満であると、従来の粒子よりも高い有用性を得ることができない。板状ピロリン酸チタンのアスペクト比は、5以上であれば特に制限されないが、好ましくは6以上であり、より好ましくは7以上であり、さらに好ましくは8以上である。これらの範囲であると、板状ピロリン酸チタンの有用性がより高まる。板状ピロリン酸チタンのアスペクト比は、5以上であれば特に制限されないが、100以下であることが好ましく、50以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましい。これらの範囲であると、生産効率がより向上する。板状ピロリン酸チタンのアスペクト比の好ましい範囲の例としては、5以上100以下、6以上100以下、7以上50以下、8以上10以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0028] なお、アスペクト比の算出において、一次粒子の面方向長さ  $D_{PL} 50$  および一次粒子の厚さ  $D_{PT} 50$  の単位は同じもの（例えば、 $\mu m$ ）を用いる。

[0029] 板状ピロリン酸チタンのアスペクト比は、上記の板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ  $D_{PL} 50$  または上記の板状ピロリン酸チタンの一次粒子の厚さ  $D_{PT} 50$  の制御によって制御することができる。板状ピロリン酸チタンのアスペクト比は、特に、上記の板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ  $D_{PL} 50$  の制御によって制御することが好ましい。

[0030] 板状ピロリン酸チタンのアスペクト比が5以上である場合、高い有用性が期待されるとの観点から、ガスバリアフィラー、固体潤滑フィラー、またはプロトン導電性フィラー等の用途が特に好適である。

[0031] 本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンがガスバリアフィラーとして高い有用性が期待される理由は、以下のように推測される。本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンを、樹脂材料やゴム材料等のマトリクスの中に、ガス透過方向に対して垂直方向に配向するよう分散させる。板状ピロリン酸チタンのアスペクト比が大きいことから、ガス分子は、板状ピロリン酸チタンを迂回して移動する必要が生じる。この際、マトリクスの中を

透過しようとするガス分子の経路をより長く、より複雑にする、いわゆる迷路効果が生じることとなる。この結果、マトリクス内のガス分子の透過が阻害され、優れたガスバリア性を付与することができる。本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンの、ガスバリアフィラーとしての用途の具体例としては、特に制限されないが、食品パッケージや電界コンデンサのような水分や溶剤の揮発を嫌う封止剤の添加剤等が挙げられる。

[0032] 本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンが固体潤滑フィラーとして高い有用性が期待される理由は、以下のように推測される。本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンを、潤滑性が要求される樹脂コーティングの中に、摺動方向と同一方向に配向するよう分散させる。この際、板状ピロリン酸チタンのアスペクト比が大きいことから、樹脂コーティングが平滑な面を形成しやすくなる。この結果、これらの表面の大きな粗さが低減され、摩擦力が低下し、優れた潤滑性を有する樹脂コーティングが得られることとなる。また、本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンを、潤滑性が要求される、グリース、またはオイルの中に分散させる。この際、板状ピロリン酸チタンのアスペクト比が大きいことから、摺動部材同士の間には粒子が配向して引き込まれ易くなる。この際、摺動部材同士が直接接触する頻度がより低下し、オイル、またはグリースのみでの潤滑に対して、焼付などの損傷の抑制効果がより高まる。

[0033] 本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンがプロトン導電性フィラーとして高い有用性が期待される理由は、以下のように推測される。例えば、燃料電池の電解質材料としてリン酸亜鉛ガラスのような材料と、ピロリン酸チタン粒子との複合電解質が知られており、これらの界面に形成されるナノスケールの層内をプロトンが伝導する。本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンを、プロトン伝導方向に配向させる。この際、本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンは、アスペクト比が大きいことから、プロトン伝導経路がより繋がりやすくなる。この結果、高いプロトン伝導率を示す燃料電池用固体電解質が得られる。

[0034] 板状ピロリン酸チタンの、個々の一次粒子の面方向の短径について、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる値を一次粒子の短径 $D_{PS50}$ とする場合に算出される、一次粒子の短径 $D_{PS50}$ に対する一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の比（一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$  / 一次粒子の短径 $D_{PS50}$ ）は、特に制限されない。しかしながら、一次粒子の短径 $D_{PS50}$ に対する、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の比（一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$  / 一次粒子の短径 $D_{PS50}$ ）は、1以上であることが好ましい。一次粒子の短径 $D_{PS50}$ に対する一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の比（一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$  / 一次粒子の短径 $D_{PS50}$ ）は、5以下であることが好ましい。なお、個々の一次粒子の面方向の短径の測定方法は、上記の一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ および一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ の測定および算出方法において説明したものと同様である。

[0035] なお、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$  / 一次粒子の短径 $D_{PS50}$ の値の算出において、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ および一次粒子の短径 $D_{PS50}$ の単位は同じもの（例えば、 $\mu\text{m}$ ）を用いる。

[0036] 本発明の上記の態様に係る板状ピロリン酸チタンは、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D_{10}$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D_{50}$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D_{90}$ との関係が、下記式（1）で表される。

[0037] [数3]

$$\frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \leq 1.65$$

(1)

[0038] 板状ピロリン酸チタンの上記式（1）の（二次粒子の粒子径 $D_{90}$  - 二次粒子の粒子径 $D_{10}$ ） / 二次粒子の粒子径 $D_{50}$ の計算値（本明細書において、単に「式（1）の値」とも称する。）が小さいほど、粒度分布が狭いこ

とを表す。板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値が1.65超であると、粒度分布が広くなり、従来の粒子よりも高い有用性を得ることができない。板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値は、1.65以下であれば特に制限されないが、好ましくは1.6以下であり、より好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.4以下である。これらの範囲であると、板状ピロリン酸チタンの有用性がより高まる。また、板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値は、特に制限されないが、例えば、0超とすることができる。板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値の好ましい範囲の例としては、0超1.65以下、0超1.6以下、0超1.5以下、0超1.4以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0039] なお、上記式(1)の値の算出において、二次粒子の粒子径 $D_{10}$ 、二次粒子の粒子径 $D_5$ および二次粒子の粒子径 $D_{90}$ の単位は同じもの(例えば、 $\mu\text{m}$ )を用いる。

[0040] 板状ピロリン酸チタンの二次粒子の粒子径 $D_{50}$ は、特に制限されない。しかしながら、板状ピロリン酸チタンの二次粒子の粒子径 $D_{50}$ は、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上である。これらの範囲であると、板状ピロリン酸チタンの有用性がより高まる。板状ピロリン酸チタンの二次粒子の粒子径 $D_{50}$ は、特に制限されないが、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲であると、生産効率がより向上する。板状ピロリン酸チタンの二次粒子の粒子径 $D_{50}$ の好ましい範囲の例としては、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下、 $3\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0041] 板状ピロリン酸チタンの、二次粒子の粒子径 $D_{10}$ 、二次粒子の粒子径 $D_{50}$ および二次粒子の粒子径 $D_{90}$ は、粒度分布測定装置LA-950(株式会社堀場製作所製)を用いて測定することができる。なお、測定方法の詳細

細は実施例に記載する。

[0042] 板状ピロリン酸チタンの二次粒子の粒子径D50は、原料である板状リン酸チタンの水熱合成条件や、製造時の前駆体乾燥工程における乾燥方法や乾燥温度により制御することができる。例えば、原料である板状リン酸チタンの二次粒子の粒子径D50を大きくすることで、板状ピロリン酸チタンの二次粒子の粒子径D50を大きくすることができる。また、例えば、製造時の前駆体乾燥工程における乾燥方法として、気流乾燥や凍結乾燥を用いることで、板状ピロリン酸チタンの二次粒子の粒子径D50を小さくすることができる。

[0043] 板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値は、原料である板状リン酸チタンの上記一般式(1)の値や、製造時の前駆体乾燥工程における乾燥方法や乾燥温度により制御することができる。例えば、原料である板状リン酸チタンの上記一般式(1)の値を小さくすることで、板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値を小さくすることができる。また、例えば、製造時の前駆体乾燥工程における乾燥方法として、気流乾燥や凍結乾燥を用いることで、板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値を小さくすることができる。

[0044] 板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値を満たす場合、高い有用性が期待されるとの観点から、配向性を有するフィラーの用途が特に好適である。粒子の配向は、一般的に、粒子にかかる剪断力や、粒子を保持するマトリクスの収縮力などによって発生する。粒度分布が狭い場合、粒子が一方向へと配向することがより容易となり、より多くの粒子が一方向へと配向することとなる。フィルム内へ異方的な形状を有する粒子を分散させる方法の一例としては、当該粒子を分散させ溶融した熱可塑性樹脂をTダイから押し出し、寸法制御のためにロールによる圧延を行い、同時に熱可塑性樹脂内の当該粒子を配向させる方法が挙げられる。例えば、板状粒子では、面方向の長さが大きい粒子は配向しやすく、面方向の長さが小さい粒子は配向しにくい傾向が見られることから、粒子径分布が狭い場合には、多くの粒子を均一に配向させ易くなる。その結果、異方的な形状を有する粒子によって得られる効果

がより良好に発揮されることとなる。また、これらのことから、板状ピロリン酸チタンの上記式(1)の値を満たす場合には、板状ピロリン酸チタンのアスペクト比が5以上である場合の有用性がより向上する。

[0045] 板状ピロリン酸チタンの、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ に対する、二次粒子の粒子径 $D50$ の比(二次粒子の粒子径 $D50$  / 一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ )は、特に制限されないが、1に近いほど好ましい。当該比の値が1に近いほど、板状ピロリン酸チタンは、一次粒子の状態に近い状態で分散しており好ましい。当該比の値は、例えば、1以上であってもよく、1超であってもよい。また、当該比の値は、好ましくは10未満であり、より好ましくは5未満であり、さらに好ましくは3未満である。ここで、板状ピロリン酸チタンの、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ および二次粒子の粒子径 $D50$ の測定方法は、それぞれ、上記と同様である。板状ピロリン酸チタンの、二次粒子の粒子径 $D50$  / 一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の好ましい範囲の例としては、1以上10未満、1超5未満、1超3未満等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0046] なお、二次粒子の粒子径 $D50$  / 一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の値の算出において、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ および二次粒子の粒子径 $D50$ の単位は同じもの(例えば、 $\mu\text{m}$ )を用いる。

[0047] 本発明の一実施形態に係る板状ピロリン酸チタンは、表面に凹凸形状を有することが好ましい。すなわち、板状ピロリン酸チタンは、粒子表面(一次粒子の表面)に凹凸を有することが好ましい。なお、凹凸は空孔であってもよい。

[0048] 板状ピロリン酸チタンの表面における凹凸形状の有無は、板状ピロリン酸チタンを走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope、SEM)(SU8000、株式会社日立ハイテク)を用いて、得られたSEM像を目視にて確認することで評価することができる。なお、測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0049] 板状ピロリン酸チタンが表面に凹凸形状を有することによって、板状ピロ

リン酸チタンの有用性がより向上すると推測される。この理由は、粒子の表面積が増加するからであると推測される。例えば、燃料電池の電解質材料において、板状ピロリン酸チタンをプロトン導電体として使用する場合、板状ピロリン酸チタンの表面と、周囲のマトリクスとの界面にて、プロトン伝導が生じる。この際、板状ピロリン酸チタンが表面に凹凸形状を有することによって、板状ピロリン酸チタンはその表面により多くのプロトンを保持できることから、プロトン導電率の向上に寄与することとなると推測される。光学的性質の観点では、板状ピロリン酸チタンが表面に凹凸形状を有することによって、入射光に対する光散乱効果がより向上すると推測される。例えば、板状ピロリン酸チタンを、インクのコーティング剤、または化粧品の添加剤等として使用することで、インク、または化粧品等のコーティング膜にヘイズを付与することができると推測される。板状ピロリン酸チタンが表面に凹凸形状を有することによって、有機物吸着性が向上するため、化学繊維の添加剤として使用することができると推測される。ただし、表面に凹凸形状を有する板状ピロリン酸チタンの用途はこれらに限定されるものではない。

[0050] 板状ピロリン酸チタンは、特に制限されないが、比表面積  $S$  と、一次粒子の面方向長さ  $D_{PL50}$  との関係が、下記式 (2) で表される板状ピロリン酸チタンであることが好ましい。

[0051] [数4]

$$\text{比表面積 } S \text{ (m}^2/\text{g)} \times \text{一次粒子の面方向長さ } D_{PL50} \text{ (}\mu\text{m)} \geq 9 \text{ (}\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g)} \quad (2)$$

[0052] ここで、板状ピロリン酸チタンの上記式 (2) の比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )  $\times$  一次粒子の面方向長さ  $D_{PL50}$  ( $\mu\text{m}$ ) の計算値 ( $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ) (本明細書において、単に「式 (2) の値」とも称する。) は、粒子表面 (一次粒子の表面) の凹凸の程度の指標となる。板状ピロリン酸チタンの上記式 (2) の値が大きくなると、粒子表面 (一次粒子の表面) の凹凸形状の確認が容易となり、凹凸の程度も大きくなる。板状ピロリン酸チタンの上記式 (2) の値は、 $15 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$  以上であることがより好ましく、 $17 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$

g以上であることがさらに好ましい。板状ピロリン酸チタンの上記式(2)の値は、(粒子)粉体の取扱いの観点から、 $150 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。板状ピロリン酸チタンの上記式(2)の値の好ましい範囲の例としては、 $9 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $15 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $17 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0053] 板状ピロリン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL} 50 (\mu\text{m})$ は、上記の方法によって測定および算出することができる。板状ピロリン酸チタンの比表面積は、BET比表面積法によって測定することができる。なお、板状ピロリン酸チタンの比表面積の測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0054] 板状ピロリン酸チタンの静摩擦係数は、特に限定されないが、潤滑性の観点、例えば、摩耗や焼き付きによる機械装置の損傷防止等の観点から小さいことが好ましい。板状ピロリン酸チタンの静摩擦係数は、0.80以下であることが好ましく、0.75以下であることがより好ましく、0.70以下であることがさらに好ましい。板状ピロリン酸チタンの静摩擦係数は、触感の観点、例えば、化粧品用途のような触感を重視するような用途での触感等の観点から、0.30以上であることが好ましい。板状ピロリン酸チタンの静摩擦係数の好ましい範囲の例としては、0.30以上0.80以下、0.30以上0.75以下、0.30以上0.70以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0055] 板状ピロリン酸チタンの静摩擦係数は、往復摺動試験を行うことで測定することができる。なお、測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0056] 板状ピロリン酸チタン1gに対するメチレンブルーの吸着量(mg)は、特に制限されないが、消臭性の観点から大きいことが好ましい。板状ピロリン酸チタン1gに対するメチレンブルーの吸着量(mg)は、1.0mg以上であることが好ましく、4.0mg以上であることがより好ましく、7.0mg以上であることがさらに好ましいが、これらに限定されない。

[0057] 板状ピロリン酸チタン1gに対するメチレンブルーの吸着量(mg)の測

定方法の詳細は、実施例に記載する。

[0058] 板状ピロリン酸チタンの不純物濃度は、小さいほど好ましい。不純物濃度は、板状ピロリン酸チタンの総質量に対して、好ましくは5質量%未満であり、より好ましくは1質量%未満であり、さらに好ましくは100質量ppm未満である。また、不純物濃度は、特に制限されないが、例えば、1質量ppm以上であってもよい。

[0059] <板状ピロリン酸チタンの製造方法>

上記の板状ピロリン酸チタンの製造方法は、これが製造可能な方法であれば、特に制限されない。

[0060] 本発明の他の一態様は、水熱合成により前駆体である板状リン酸チタンを製造する前駆体製造工程と、前記板状リン酸チタンを、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段により乾燥する前駆体乾燥工程と、前記前駆体乾燥工程の後、前記板状リン酸チタンを700℃超で熱処理する熱処理工程と、を含む、板状ピロリン酸チタン（板状ピロリン酸チタン粒子、板状ピロリン酸チタン粒子からなる粉体）の製造方法に関する。本態様によれば、高い有用性が期待され、高いサイズの均一性と、特定の粒子形状とを両立する板状ピロリン酸チタンが提供されうる。

[0061] 本態様に係る製造方法によれば、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ に対する、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の比（一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$  / 一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ ）で表されるアスペクト比が5以上であり、

体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D10$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D50$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D90$ との関係が、下記式（1）で表される、板状ピロリン酸チタンを良好に製造することができる。

[0062] [数5]

$$\frac{(\text{二次粒子の粒子径 } D_{90} - \text{二次粒子の粒子径 } D_{10})}{\text{二次粒子の粒子径 } D_{50}} \leq 1.65$$

(1)

[0063] 以上のことから、本態様に係る製造方法は、上記の板状ピロリン酸チタンの好ましい製造方法であるとも言える。なお、本発明の一実施形態に係る製造方法で製造される板状ピロリン酸チタンの詳細は、上記で説明した通りである。

[0064] リン酸チタンを原料としてピロリン酸チタンを製造する場合には、リン酸チタンの乾燥処理および熱処理を行うことが一般的である。本発明者らは、板状ピロリン酸チタンを製造するために板状リン酸チタンを原料として使用することを検討したが、板状リン酸チタンの乾燥処理や熱処理を行う際に、板状構造が崩れてしまう場合があることを見出した。また、板状ピロリン酸チタンを製造するために板状リン酸チタンを原料として使用する場合には、粗大粒子が形成され易いことを見出した。

[0065] 一方、本態様に係る製造方法では、板状リン酸チタンの乾燥処理の際に、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段により乾燥を行う。従来の乾燥処理では、原料であるリン酸チタンが板状である場合、板状リン酸チタン同士の接触面積が大きくなることから、熱処理中に固着して粗大粒子が形成され易くなる場合があると推測される。しかしながら、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段を用いて乾燥処理を行うことで、粗大粒子の形成が抑制され、粒度分布が狭い、上記式(1)の関係を満たす板状ピロリン酸チタンが良好に製造されると推測される。また、本態様に係る製造方法では、乾燥処理後の板状リン酸チタンの熱処理温度として、所定の温度を採用する。その結果、板状リン酸チタン由来の板状の粒子形状を維持しつつ、板状ピロリン酸チタンの生成をより進行させることができ、一次粒子の面方向長さ  $D_{PL50}$  / 一次粒子の厚さ  $D_{PT50}$  で表されるアスペクト比が5以上である板状ピロリン酸チタンが良好に製造されると推測される。

## [0066] [前駆体合成工程]

本発明の上記態様に係る製造方法は、水熱合成により前駆体である板状リン酸チタン（板状リン酸チタン粒子）を製造する前駆体製造工程を含む。

[0067] 水熱合成とは、高温の水、特に、高温高圧の水の存在下で行われる物質の合成および結晶成長の方法である。

[0068] リン酸チタンは、化学式  $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ （ $n$ は0以上の整数）で表され、ビス（リン酸-水素）チタンとも称される。ここで、 $n$ は、特に制限されないが、好ましくは0以上2以下の整数であり、より好ましくは0以上1以下の整数である。本発明の一実施形態において、板状リン酸チタンは、板状結晶性リン酸チタンであることが好ましい。

[0069] 上記水熱合成は、チタンと、リンとを含有する原料を水熱合成によって反応させる方法であれば、特に制限されない。当該方法としては、公知の方法を使用してもよく、好ましい一例としては、国際公開第2018/180797号に記載の方法が挙げられる。

[0070] 板状リン酸チタンの原料である、チタンと、リンとを含有する原料は、特に制限されず、チタンと、リンとを含有する化合物であってもよく、チタンを含有する化合物と、リンを含有する化合物との混合物であってもよい。チタンと、リンとを含有する化合物、チタンを含有する化合物およびリンを含有する化合物は、それぞれ、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、板状リン酸チタンの原料の好ましい一例としては、硫酸チタン(IV) ( $Ti(SO_4)_2$ ) または硫酸チタニル ( $TiOSO_4$ ) と、リン酸 ( $H_3PO_4$ ) との混合物が挙げられる。チタン源として硫酸チタンまたは硫酸チタニルを使用することにより、板状リン酸チタンをより効率的に製造することができる。これらの中でも、チタン源としては、硫酸チタニルがより好ましい。

[0071] 板状リン酸チタンの原料中のチタンのモル濃度  $[Ti]$  に対するリンのモル濃度  $[P]$  の比  $[P] / [Ti]$  は、特に制限されないが、好ましくは3以上であり、より好ましくは5以上である。また、 $[P] / [Ti]$  は、特

に制限されないが、好ましくは21以下である。これらの範囲であると、板状リン酸チタンをより効率的に製造することができる。[P] / [Ti] の好ましい範囲の例としては、3以上21以下、5以上21以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0072] 板状リン酸チタンの原料中のチタンのモル濃度は、特に制限されないが、好ましくは0.05 mol/L以上であり、より好ましくは0.2 mol/L以上である。また、板状リン酸チタンの原料のチタンのモル濃度は、特に制限されないが、好ましくは1 mol/L以下であり、より好ましくは0.6 mol/L以下である。これらの範囲であると、板状リン酸チタンをより効率的に製造することができる。

[0073] 板状リン酸チタンの原料中のチタンおよびリンのモル濃度は、それぞれ、添加量から算出することにより確認することができる。

[0074] 水熱合成における反応温度は、特に制限されないが、好ましくは100℃以上であり、より好ましくは110℃以上である。これらの範囲であると、板状リン酸チタンをより効率的に製造することができる。また、水熱合成における反応温度は、特に制限されないが、好ましくは160℃以下である。この範囲であると、汎用設備での製造が可能となり、生産性がより向上する。水熱合成における反応温度の好ましい範囲の例としては、100℃以上160℃以下、110℃以上160℃以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0075] 水熱合成における圧力は、特に制限されないが、0.1 MPa以上であることが好ましい。この範囲であると、板状リン酸チタンをより効率的に製造することができる。また、水熱合成における圧力は、特に制限されないが、1 MPa以下であることが好ましい。この範囲であると、汎用設備での製造が可能となり、生産性がより向上する。

[0076] 水熱合成における加熱時間は、特に制限されないが、好ましくは1時間以上であり、より好ましくは3時間以上である。これらの範囲であると、板状リン酸チタンをより効率的に製造することができる。また、水熱合成におけ

る加熱時間は、特に制限されないが、好ましくは12時間以下であり、より好ましくは6時間以下である。この範囲であると、生産性がより向上する。水熱合成における加熱時間の好ましい範囲の例としては、1時間以上12時間以下、3時間以上6時間以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0077] 水熱合成に用いられる装置は、特に制限されず、例えば、ガラスライニング素材製の反応容器や、オートクレーブ等が挙げられる。

[0078] 板状リン酸チタンの粒子形状（一次粒子の粒子形状）は、上記の板状ピロリン酸チタンの粒子形状と同様に、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）（製品名SU8000、株式会社日立ハイテク製）を用いて、得られたSEM像を目視にて確認することで評価することができる。なお、板状リン酸チタン粒子形状の判断方法もまた、上記の板状ピロリン酸チタンの粒子形状の判断方法と同様である。

[0079] 板状リン酸チタンの、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ は、特に制限されないが、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上である。また、板状リン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ は、特に制限されないが、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $7\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $4\mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲であると、上記の板状ピロリン酸チタンの生産効率がより向上する。本発明の好ましい一実施形態において、板状リン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である。また、板状リン酸チタンの一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の好ましい範囲の例としては、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上 $7\mu\text{m}$ 以下、 $3\mu\text{m}$ 以上 $4\mu\text{m}$ 以下等も挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] 板状リン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ は、特に制限されないが、好

ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上である。また、板状リン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ は、 $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。これらの範囲であると、上記の板状ピロリン酸チタンの生産効率がより向上する。板状リン酸チタンの一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ の好ましい範囲の例としては、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0081] 板状リン酸チタンの、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ ／一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ で表されるアスペクト比は、特に制限されないが、好ましくは5以上であり、より好ましくは6以上であり、さらに好ましくは7以上であり、特に好ましくは8以上である。また、板状リン酸チタンのアスペクト比は、特に制限されないが、100以下であることが好ましく、50以下であることが好ましく、10以下であることがさらに好ましい。これらの範囲であると、上記の板状ピロリン酸チタンの生産効率がより向上する。板状リン酸チタンのアスペクト比の好ましい範囲の例としては、5以上100以下、6以上100以下、7以上50以下、8以上10以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0082] なお、アスペクト比の算出において、一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ および一次粒子の厚さ $D_{PT50}$ の単位は同じもの（例えば、 $\mu\text{m}$ ）を用いる。

[0083] 板状リン酸チタンの、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D_{10}$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D_{50}$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D_{90}$ との関係は、特に制限されない。しかしながら、板状リン酸チタンの（二次粒子の $D_{90}$ －二次粒子の $D_{10}$ ）／二次粒子の粒子径 $D_{50}$ の計算値は、好ましくは製造される板状ピロリン酸チタンの上記式（1）の上限値以下、すなわち、好ましくは1.65以下であり（二次粒子の $D_{90}$ －二次粒子の $D_{10}$ ）／二次粒子の粒子径 $D_{50} \leq 1.65$ 。

65)、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下である。また、板状リン酸チタンの(二次粒子のD<sub>90</sub> - 二次粒子のD<sub>10</sub>) / 二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>の計算値は、特に制限されないが、例えば、0超とすることができる。なお、板状リン酸チタンの(二次粒子のD<sub>90</sub> - 二次粒子のD<sub>10</sub>) / 二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>の計算値は、この値が小さいほど、板状リン酸チタンの粒度分布が狭いことを表す。板状リン酸チタンの(二次粒子のD<sub>90</sub> - 二次粒子のD<sub>10</sub>) / 二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>の計算値の好ましい範囲の例としては、0超1.65以下、0超1.6以下、0超1.5以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0084] なお、(二次粒子のD<sub>90</sub> - 二次粒子のD<sub>10</sub>) / 二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>の値の算出において、二次粒子のD<sub>10</sub>、二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>および二次粒子のD<sub>90</sub>の単位は同じもの(例えば、 $\mu\text{m}$ )を用いる。

[0085] 板状リン酸チタンの二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>は、特に制限されないが、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以上である。また、板状リン酸チタンの二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>は、特に制限されないが、好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは7  $\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは4  $\mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲であると、上記の板状ピロリン酸チタンの生産効率がより向上する。板状リン酸チタンの二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>の好ましい範囲の例としては、0.1  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下、0.5  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下、1  $\mu\text{m}$ 以上7  $\mu\text{m}$ 以下、3  $\mu\text{m}$ 以上4  $\mu\text{m}$ 以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0086] 板状リン酸チタンの、一次粒子の面方向長さD<sub>PL</sub>50、一次粒子の厚さD<sub>PT</sub>50、二次粒子の粒子径D<sub>10</sub>、二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>、および二次粒子の粒子径D<sub>90</sub>の評価方法は、それぞれ、上記の板状ピロリン酸チタンにおける同様の項目の評価方法と同様である。

[0087] 前駆体合成工程において、板状リン酸チタンがスラリー状で製造される場合、板状リン酸チタンスラリー(板状リン酸チタンを含むスラリー)の分散

媒は、特に制限されない。しかしながら、分散媒は、水を含むことが好ましく、水であることがより好ましい。なお、分散媒は、水に加えて他の溶媒、例えば、有機溶媒をさらに含んでもよい。板状リン酸チタンスラリー中の板状リン酸チタンの含有量は、特に制限されないが、板状リン酸チタンスラリーの総質量に対して、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは1質量%以上である。これらの範囲であると、板状リン酸チタンをより効率的に製造することができる。また、板状リン酸チタンスラリー中の板状リン酸チタンの含有量は、特に制限されないが、板状リン酸チタンスラリーの総質量に対して、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。この範囲であると、生産性がより向上する。

[0088] 前駆体合成工程において、板状リン酸チタンがスラリー状で製造される場合であって、板状リン酸チタンスラリーが水を含む場合、そのpHは、特に制限されない。しかしながら、板状リン酸チタンスラリーのpHは、好ましくは1以上12以下であり、より好ましくは、4以上10以下であり、さらに好ましくは6以上8以下であり、特に好ましくは7である。pHは板状リン酸チタンスラリーの溶媒を純水で置換することで制御することができる。さらに濃度29質量%のアンモニア水を板状リン酸チタンスラリーに滴下することによって、板状リン酸チタンスラリーのpHが調整されてもよい。pHは、pHメーターを用いて測定することができ、その詳細は実施例に記載する。

[0089] [前駆体乾燥工程]

本発明の上記態様に係る製造方法は、板状リン酸チタン（板状リン酸チタン粒子）を、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段により乾燥する前駆体乾燥工程を含む。乾燥処理によって前駆体の凝集が大きく進行しないことは、例えば、乾燥処理前後の板状リン酸チタンのろ過性の変化、すなわち、乾燥処理前との比較において、乾燥処理後においても板状リン酸チタンが一定以上のろ過性を維持することで確認することができる。

[0090] 前駆体乾燥工程において乾燥処理される板状リン酸チタンは、スラリー状

、すなわち板状リン酸チタンスラリー（板状リン酸チタンを含むスラリー）であることが好ましい。

[0091] 凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段は、特に制限されないが、上記式（1）の関係を満たす板状ピロリン酸チタンの製造の観点から、気流乾燥または凍結乾燥が好ましく、気流乾燥がより好ましい。また、気流乾燥と、凍結乾燥とを組み合わせてもよい。凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段は、気流乾燥、凍結乾燥、またはこれらの組み合わせが好ましい。

[0092] 気流乾燥とは、一定以上の温度および一定以上の風速の気流中に、ケーキ状やスラリー状等の含水粉体を供給し、瞬間的に乾燥することで分散された乾燥粉体を得る乾燥手段を表す。

[0093] 気流乾燥における気流の温度は、特に制限されないが、好ましくは150℃以上であり、より好ましくは200℃以上であり、さらに好ましくは220℃以上である。気流の温度が低すぎると含水粉体中の水分が十分に蒸発しきれず、板状リン酸チタンの凝集が進行する場合があるところ、これらの範囲であれば、乾燥処理後に、より良好に分散された板状リン酸チタンを得ることができる。また、気流乾燥における気流の温度は、特に制限されないが、好ましくは300℃以下であり、より好ましくは270℃以下であり、さらに好ましくは250℃以下である。これらの範囲であると、板状リン酸チタンの分解をより抑制することができる。気流乾燥における気流の温度の好ましい範囲の例としては、150℃以上300℃以下、200℃以上270℃以下、220℃以上250℃以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0094] 気流乾燥における気流の風速は、特に制限されないが、好ましくは5 m<sup>3</sup>/分以上であり、より好ましくは7 m<sup>3</sup>/分以上であり、さらに好ましくは10 m<sup>3</sup>/分以上である。気流の風速が小さすぎると含水粉体中の水分が十分に蒸発しきれず、板状リン酸チタンの凝集が進行する場合があるところ、これらの範囲であれば、乾燥処理後に、より良好に分散された板状リン酸チタンを

得ることができる。また、気流乾燥における気流の風速は、特に制限されないが、好ましくは $15\text{ m}^3/\text{分}$ 以下であり、より好ましくは $12\text{ m}^3/\text{分}$ 以下であり、さらに好ましくは $10\text{ m}^3/\text{分}$ 以下である。これらの範囲であると、水分がより十分に蒸発した板状リン酸チタンを得ることができる。気流乾燥における気流の風速の好ましい範囲の例としては、 $5\text{ m}^3/\text{分以上}15\text{ m}^3/\text{分以下}$ 、 $7\text{ m}^3/\text{分以上}12\text{ m}^3/\text{分以下}$ 、 $10\text{ m}^3/\text{分以上}12\text{ m}^3/\text{分以下}$ 、 $7\text{ m}^3/\text{分以上}10\text{ m}^3/\text{分以下}$ 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0095] 気流乾燥における処理速度は、特に制限されないが、好ましくは $5\text{ kg}/\text{時間}$ 以上であり、より好ましくは $10\text{ kg}/\text{時間}$ 以上であり、さらに好ましくは $20\text{ kg}/\text{時間}$ 以上である。これらの範囲であると、生産効率がより向上する。また、気流乾燥における処理速度は、特に制限されないが、好ましくは $30\text{ kg}/\text{時間}$ 以下であり、より好ましくは $25\text{ kg}/\text{時間}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\text{ kg}/\text{時間}$ 以下である。これらの範囲であると、水分がより十分に蒸発した板状リン酸チタンを得ることができる。気流乾燥における処理速度の好ましい範囲の例としては、 $5\text{ kg}/\text{時間以上}30\text{ kg}/\text{時間以下}$ 、 $10\text{ kg}/\text{時間以上}25\text{ kg}/\text{時間以下}$ 、 $20\text{ kg}/\text{時間以上}25\text{ kg}/\text{時間以下}$ 、 $10\text{ kg}/\text{時間以上}20\text{ kg}/\text{時間以下}$ 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0096] 気流乾燥に用いる気流乾燥装置としては、特に制限されないが、市販品の例としては、株式会社平岩鉄工所の気流式乾燥機H I R A I W Aターボジェットドライヤー、株式会社セイシン企業製の連続瞬間気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー（例えば、F J D - 4等）等が挙げられる。

[0097] 凍結乾燥とは、減圧または真空環境下にケーキ状やスラリー状等の含水粉体を晒し、昇華現象の原理を利用して分散された乾燥粉体を得る乾燥手段である。

[0098] 凍結乾燥の条件は、ケーキ状やスラリー状等の含水粉体中の水分を十分に除去し、分散された乾燥粉体を得られるものであれば特に制限されない。凍

結乾燥における乾燥温度としては、特に制限されないが、 $-70^{\circ}\text{C}$ 以上 $0^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。また、凍結乾燥における圧力としては、特に制限されないが、 $0\text{ Pa}$ 超 $100\text{ Pa}$ 以下が好ましい。そして、凍結乾燥における乾燥時間としては、特に制限されないが、2時間以上72時間以下が好ましい。

[0099] 凍結乾燥に用いる装置としては、ケーキ状やスラリー状等の含水粉体中の水分を十分に除去し、分散された乾燥粉体を得られるものであれば特に制限されない。凍結乾燥装置の市販品の例としては、株式会社アルバック製の凍結真空乾燥装置DFB-10シリーズ等が挙げられる。

[0100] [熱処理工程]

本発明の上記態様に係る製造方法は、前駆体乾燥工程の後、板状リン酸チタン（板状リン酸チタン粒子）を $700^{\circ}\text{C}$ 超で熱処理（焼成）する熱処理工程を含む。加熱温度が $700^{\circ}\text{C}$ 以下であると、ピロリン酸チタンの生成が十分に進行しない。

[0101] 熱処理方法としては、特に制限されないが、例えば、大気雰囲気下での熱処理が可能な方法が挙げられる。

[0102] 熱処理時の昇温速度は、特に制限されないが、例えば、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上とすることができる。また、熱処理時の昇温速度は、特に制限されないが、例えば、 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下とすることができる。熱処理時の昇温速度の好ましい範囲の例としては、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0103] 熱処理時の加熱温度（焼成温度）は、 $700^{\circ}\text{C}$ 超であれば特に制限されないが、例えば、 $720^{\circ}\text{C}$ 以上、 $740^{\circ}\text{C}$ 以上、 $750^{\circ}\text{C}$ 超、 $770^{\circ}\text{C}$ 以上、 $775^{\circ}\text{C}$ 以上、 $790^{\circ}\text{C}$ 以上、 $800^{\circ}\text{C}$ 以上、 $820^{\circ}\text{C}$ 以上、 $825^{\circ}\text{C}$ 以上、 $840^{\circ}\text{C}$ 以上、 $870^{\circ}\text{C}$ 以上、 $890^{\circ}\text{C}$ 以上、 $925^{\circ}\text{C}$ 以上、 $950^{\circ}\text{C}$ 以上等が挙げられる。これらの範囲であると、板状ピロリン酸チタンをより良好に得ることができる。また、アスペクト比および上記式（1）の値がより良好な板状ピロリン酸チタンを得ることができる。また、熱処理時の加熱温度（焼成温度）は、 $700^{\circ}\text{C}$ 超であれば特に制限されないが、例えば、10

00℃以下、975℃未満、950℃以下、925℃以下、910℃以下、900℃以下、880℃以下、860℃以下、830℃以下、825℃以下、810℃以下、800℃以下、780℃以下、775℃以下、760℃以下、730℃以下、710℃以下等が挙げられる。温度が高すぎると、板状ピロリン酸チタンの一次粒子の形状が崩れ、良好な形状の板状ピロリン酸チタンを得ることが難しくなる場合もあるところ、これらの範囲であると、アスペクト比の値がより良好な板状ピロリン酸チタンを得ることができる。熱処理工程における、板状リン酸チタンを熱処理する温度(加熱温度、焼成温度)の好ましい範囲としては、例えば、750℃超975℃未満が挙げられる。この範囲であると、ピロリン酸チタンの生成をより十分に行うことができ、板状形状の崩れ、粒子同士の焼結の進行などが抑制され、板状ピロリン酸チタンの生成をより十分に行うことができる。また、熱処理工程における、板状リン酸チタンを熱処理する温度(加熱温度、焼成温度)の好ましい範囲の例としては、750℃超950℃以下、750℃超925℃以下、750℃超825℃以下、750℃超775℃以下、775℃以上975℃未満、775℃以上950℃以下、775℃以上925℃以下、775℃以上825℃以下、800℃以上975℃未満、800℃以上950℃以下、800℃以上925℃以下、800℃以上825℃以下、825℃以上975℃未満、825℃以上950℃以下、825℃以上925℃以下、925℃以上975℃未満、925℃以上950℃以下、950℃以上975℃未満等も挙げられるが、これらに限定されない。

[0104] 熱処理時の保持時間は、特に制限されないが、好ましくは1分以上であり、より好ましくは10分以上であり、さらに好ましくは100分以上である。これらの範囲であると、板状ピロリン酸チタンをより良好に得ることができる。また、アスペクト比および上記式(1)の値がより良好な板状ピロリン酸チタンを得ることができる。また、熱処理時の保持時間は、特に制限されないが、好ましくは1200分以下であり、より好ましくは600分以下であり、さらに好ましくは300分以下である。これらの範囲であると、上

記式（１）の値がより良好な板状ピロリン酸チタンを得ることができる。また、生産効率がより向上する。熱処理時の保持時間の好ましい範囲の例としては、１分以上１２００分以下、１０分以上６００分以下、１００分以上３００分以下等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0105] 熱処理時の熱処理装置としては、特に制限されず、例えば、汎用の焼成炉を使用することができる。市販品の例としては、アドバンテック東洋株式会社製の電気マッフル炉KM-420等が挙げられる。また、板状リン酸チタンは、耐熱容器中に充填された状態で熱処理されてもよい。耐熱容器としては、特に制限されず、例えば、るつぼ等が挙げられる。るつぼの例としては、アルミナ製るつぼ等が挙げられる。

[0106] [他の工程]

本発明の一実施形態に係る製造方法は、他の工程をさらに有していてもよい。しかしながら、本発明の一実施形態に係る製造方法は、板状リン酸チタンや、熱処理工程により得られた生成物（板状ピロリン酸チタン）を解砕する、解砕工程を含まないことが好ましい（すなわち、本発明の一実施形態に係る製造方法は、板状リン酸チタンを解砕する、解砕工程を含まず、熱処理工程により得られた生成物（板状ピロリン酸チタン）を解砕する、解砕工程を含まないことが好ましい）。本発明の一実施形態に係る製造方法によって得られる上記の板状ピロリン酸チタンは、上記式（１）を満たし、粒度分布が狭い。これにより、粉碎などで原料である板状リン酸チタンを解砕しなくとも、熱処理により得られた生成物（板状ピロリン酸チタン）の粗大粒子を解砕しなくとも、粒度分布が高く有用性の高い板状ピロリン酸チタンを得ることができる。また、本発明の好ましい一実施形態に係る製造方法は、解砕工程を含まないことから、生産効率が向上し、解砕工程における意図せぬ一次粒子の破壊による、アスペクト比の低下の可能性もなくすことができ、粒度分布の拡大の可能性もなくすことができる。

## 実施例

[0107] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。た

だし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「質量%」および「質量部」を意味する。また、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）の条件下で行われた。

[0108] <粒子の製造>

[実施例1]

(前駆体の製造)

硫酸チタニル水溶液と、リン酸水溶液とを、チタンのモル濃度  $[Ti]$  に対するリンのモル濃度  $[P]$  の比  $[P] / [Ti]$  が 1.0、2 となる割合で混合して混合液を得た。次に、この混合液を 200L のオートクレーブ内に入れて、攪拌しながら 110℃ で 5 時間加熱した。加熱終了後、攪拌しながら室温まで自然放冷した後、オートクレーブからスラリーを取出した。スラリー中の溶液を純水で置換し、固形分が 10 質量% になるように調製した。その後、スラリーを攪拌しながら濃度 29 質量% のアンモニア水を滴下しながら、スラリーの pH を 7 にすることで、ピロリン酸チタン前駆体のスラリーを得た。ここで、pH は、pH メーター（株式会社堀場製作所製 型番：F-51）を用いて測定した。

[0109] 得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリーについて、粒度分布測定装置 LA-950（株式会社堀場製作所製）を用いて、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が 10% となる二次粒子の粒子径  $D_{10}$  ( $\mu\text{m}$ ) と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が 50% となる二次粒子の粒子径  $D_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が 90% となる二次粒子の粒子径  $D_{90}$  ( $\mu\text{m}$ ) を測定した。ここで、二次粒子の粒子径  $D_{50}$  は 1.34  $\mu\text{m}$  であった。

[0110] 続いて、上記で算出された二次粒子の粒子径  $D_{10}$  ( $\mu\text{m}$ )、二次粒子の粒子径  $D_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) および二次粒子の粒子径  $D_{90}$  ( $\mu\text{m}$ ) を用いて、（二次粒子の粒子径  $D_{90}$  - 二次粒子の粒子径  $D_{10}$ ） / 二次粒子の粒子径  $D$

50の計算を行ったところ、当該計算値は1.22であった。

[0111] なお、ピロリン酸チタン前駆体のスラリーの、二次粒子の粒子径D10 ( $\mu\text{m}$ )、二次粒子の粒子径D50 ( $\mu\text{m}$ )、および二次粒子の粒子径D90 ( $\mu\text{m}$ )の評価は、それぞれ、後述する評価方法で行った。

[0112] また、後述するX線回折測定や走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) 観察の結果、ピロリン酸チタン前駆体のスラリーに含まれる粒子は、ピロリン酸チタン前駆体である板状リン酸チタンであることが確認された。これより、ピロリン酸チタン前駆体のスラリーを、粒度分布測定装置LA-950 (株式会社堀場製作所製) を用いて測定することで得られた、二次粒子の粒子径D10 ( $\mu\text{m}$ )、二次粒子の粒子径D50 ( $\mu\text{m}$ )、および二次粒子の粒子径D90 ( $\mu\text{m}$ )の値は、ピロリン酸チタン前駆体である板状リン酸チタンの値であることが確認された。

[0113] また、得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリーを105°Cで24時間加熱することでピロリン酸チタン前駆体の粉体を得た。粉体を、X線回折 (X-ray diffraction、XRD) 測定により分析した結果、粉体を構成する粒子は、構造式が $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である結晶性リン酸チタンであることを確認した。

[0114] なお、XRD測定は、後述する実施例および比較例の粒子に対するピロリン酸チタンの生成の有無の評価と同様の装置および条件を用いて行った。得られたピロリン酸チタン前駆体のXRD測定のスペクトルを図1に示す。

[0115] そして、得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリーを105°Cで24時間加熱することでピロリン酸チタン前駆体 (リン酸チタン) の粉体を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) (SU8000、株式会社日立ハイテク) で観察したところ、粉体を構成する粒子の形状 (一次粒子の形状) は板状であり、株式会社マウンテック製の画像解析ソフト「Mac-View ver. 4」を用いて解析した結果、体積基準の積算粒子径分布における一次粒

子の面方向長さ $D_{PL}50$  ( $\mu m$ ) は $1.11 \mu m$ であり、体積基準の積算粒子径分布における一次粒子の長さ $D_{PT}50$  ( $\mu m$ ) は $0.143 \mu m$ であり、一次粒子の長さ $D_{PT}50$  ( $\mu m$ ) に対する一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$  ( $\mu m$ ) の比 (一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$  / 板状粒子の一次粒子の長さ $D_{PT}50$ ) で表されるアスペクト比は8であった。

[0116] なお、得られたピロリン酸チタン前駆体 (リン酸チタン) の、粒子形状、体積基準の積算粒子径分布における一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$  ( $\mu m$ )、板状粒子の体積基準の積算粒子径分布における一次粒子の長さ $D_{PT}50$  およびアスペクト比の評価は、それぞれ、後述する評価方法で行った。

[0117] これらの結果、上記で得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリーは、板状リン酸チタンスラリー、すなわち、板状リン酸チタンを含むスラリーであることを確認した。

[0118] (前駆体の乾燥処理)

連続瞬間気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤーFJD-4 (株式会社セイシン企業製) を用いて、 $250^{\circ}C$  に加熱した風速 $10 m^3$  / 分の気流中に、上記で得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリー (板状リン酸チタンスラリー) を $20 kg$  / 時間の速度で供給して、気流乾燥を行い、乾燥処理後の板状リン酸チタン (粉体) を得た。

[0119] (熱処理 (焼成))

乾燥処理後の板状リン酸チタンをアルミナ製のつばに充填し、電気マッフル炉KM-420 (アドバンテック東洋株式会社製) を用いて、昇温速度 $10^{\circ}C$  / 分で昇温し、 $800^{\circ}C$  に到達後、180分保持し、その後、室温まで自然放冷することで、実施例1の粒子 (粉体) を得た。

[0120] [実施例2~5]

熱処理時の到達温度を、下記表1のように変更した以外は実施例1と同様にして、それぞれ、実施例2~5の粒子 (粉体) を得た。

[0121] [比較例1]

熱処理時の到達温度を、 $800^{\circ}C$  から $700^{\circ}C$  に変更した以外は実施例1

と同様にして、比較例 1 の粒子（粉体）を得た。

[0122] [比較例 2]

前駆体の乾燥処理方法を、気流乾燥から下記の棚乾燥に変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 の粒子（粉体）を得た。

[0123] （棚乾燥による前駆体の乾燥処理）

送風型恒温槽 LC-124（エスペック株式会社製）中に、上記の前駆体の製造で得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリー（板状リン酸チタンスラリー）を充填したバットを設置し、105℃で24時間静置することで、棚乾燥を行い、乾燥処理後の板状リン酸チタン（粉体）を得た。

[0124] なお、実施例および比較例の粒子の製造では、後述するピロリン酸チタン生成の有無の評価と同様の方法によって、前駆体の乾燥処理ではピロリン酸チタン結晶は生成されないことを確認した。

[0125] [乾燥処理による前駆体の凝集の確認]

実施例および比較例とそれぞれ同様の方法で、上記の前駆体の製造で得られた板状リン酸チタンスラリーの乾燥処理を行って、乾燥処理後の板状リン酸チタンを準備した。次いで、密閉容器（広口アイボーイ500mL、アズワン株式会社製）に純水450gを測りとり、準備した乾燥処理後の板状リン酸チタンを50g加えた。続いて、密閉容器の蓋を閉め、数回手振りし、容器底面に沈降物が堆積していないことを確認した後、密閉容器の内容物について、ナイロンメッシュ（NY20-HC、株式会社田中三次郎商店製）を設置した吸引濾過処理を実施した。その結果、1分以内に、ケーキが堆積せずに、ろ過ができた場合には、乾燥処理における乾燥手段は、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段であると判断した。また、1分以上ろ過に時間がかかった場合、ケーキが堆積した場合、または途中で詰まった場合には、乾燥処理における乾燥手段は、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段ではないと判断した。

[0126] また、本確認に際しては、乾燥処理前のピロリン酸チタン前駆体のスラリー（板状リン酸スラリー）についても、上記の乾燥処理による前駆体の凝集

の確認と同様の操作を行ったところ、1分以内に、ケーキが堆積せずに、ろ過ができることを確認した。

[0127] 本確認の結果、実施例1～5および比較例1の気流乾燥は、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段であり、比較例2の棚乾燥は、凝集を抑制しながら乾燥することができない手段であることが確認された。

[0128] <粒子の評価>

[ピロリン酸チタン生成の有無]

上記で得られた実施例および比較例の粒子について、以下の条件により、X線回折 (X-ray diffraction、XRD) 測定を実施した：

《XRD測定条件》

装置名 : 試料水平型多目的X線回折装置Ultima IV (株式会社リガク製)

管球 : Cu

管電圧 : 20 kV

管電流 : 10 mA

発散スリット : 1.0°

散乱スリット : 2.0°

受光スリット : 0.15 mm

ステップ幅 : 0.01° / step。

[0129] ピロリン酸チタン結晶の標準データ (JCPSDのNo 00-038-1468) と、XRD測定より得られたスペクトルデータとの対比において、ピロリン酸チタン結晶の標準データで見られる1～3番目に強度の高いピークと同様に、XRD測定より得られたスペクトルデータの1番目に強度の高いピークが回折角 $2\theta = 22.5^\circ$ 付近に、XRD測定より得られたスペクトルデータの2番目に強度の高いピークが回折角 $2\theta = 25.3^\circ$ 付近に、およびXRD測定より得られたスペクトルデータの3番目に強度の高いピークが回折角 $2\theta = 27.7^\circ$ 付近にそれぞれ存在する場合、ピロリン酸チタ

ン $TiP_2O_7$ が主相であると判定して、ピロリン酸チタン結晶が生成されたと判断した。すなわち、粒子はピロリン酸チタンであると判断した。

[0130] 一方、ピロリン酸チタン結晶の標準データとは異なり、XRD測定より得られたスペクトルデータの1番目のピークが回折角 $2\theta = 22.5^\circ$ 付近以外の位置に存在する場合、XRD測定より得られたスペクトルデータの2番目に強度の高いピークが回折角 $2\theta = 25.3^\circ$ 付近以外の位置に存在する場合、および／またはXRD測定より得られたスペクトルデータの3番目に強度の高いピークが回折角 $2\theta = 27.7^\circ$ 付近以外の位置に存在する場合には、ピロリン酸チタン結晶が生成されていないと判断した。すなわち、粒子はピロリン酸チタンではないと判断した。

[0131] なお、XRD測定における、実施例1の粒子のスペクトル、比較例1の粒子のスペクトル、実施例および比較例の前駆体の製造により得られたピロリン酸チタン前駆体（板状リン酸チタン）のスペクトル、ピロリン酸チタン結晶の標準データ（標準チャート）、ならびにリン酸チタン結晶の標準データ（標準チャート）を図1に示す。

[0132] [粒子の特徴]

（粒子形状）

上記の前駆体の製造で得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリー（板状リン酸チタンスラリー）を、 $105^\circ\text{C}$ で24時間加熱することによって、板状リン酸チタンの粒子（粉体）を準備した。

[0133] 次いで、上記で得られた実施例および比較例の粒子、ならびに上記で得られた板状リン酸チタンの粒子を、それぞれ、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）（SU8000、株式会社日立ハイテク製、一視野の粒子数が10個以上確認できる倍率）でランダムに測定し、得られたSEM像を目視にて確認し、粒子形状（一次粒子の形状）を確認した。

[0134] また、上記で得られたSEM像を目視にて確認し、粒子表面（一次粒子の表面）の凹凸の有無を確認した。

[0135] なお、実施例1の粒子の、表面における凹凸の状況（凹凸の有無など）が確認可能なSEM像を図3に、比較例1の粒子の、表面における凹凸の状況（凹凸の有無など）が確認可能なSEM像を図4に、それぞれ示す。

[0136] （一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ 、一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ およびアスペクト比）

上記の前駆体の製造で得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリー（板状リン酸チタンスラリー）を、 $105^{\circ}\text{C}$ で24時間加熱することによって、板状リン酸チタンの粒子（粉体）を準備した。

[0137] 次いで、上記で得られた実施例および比較例の粒子、ならびに上記で得られた板状リン酸チタンの粒子を、それぞれ、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）でランダムに測定した。次いで、得られたSEM像について、株式会社マウンテック製の画像解析ソフト「Mac-View ver. 4」を用いて、100点以上200点以下の一次粒子（板状の一次粒子）を計測し、各々の一次粒子の面方向の長径（ $\mu\text{m}$ ）と、面方向の短径（ $\mu\text{m}$ ）と、厚さ（ $\mu\text{m}$ ）とを求めた。ここで、個々の一次粒子の面方向の長径（ $\mu\text{m}$ ）は、一次粒子に外接する四角形（長方形または正方形）のうち、辺の長さが最大となる四角形の長辺の長さとした。また、個々の一次粒子の面方向の短径（ $\mu\text{m}$ ）は、一次粒子に外接する四角形のうち、辺の長さが最大となる四角形の短辺の長さとした。なお、外接する四角形が正方形となる場合、一辺の長さを長辺および短辺の長さとした。ここで、辺の長さが最大となる四角形とは、選択された一次粒子を $360^{\circ}$ 回転しながら各回転角度において外接する四角形を算出し、その中で一辺（長辺）の長さが最大となる四角形であった。なお、個々の一次粒子の面方向の長径（ $\mu\text{m}$ ）および面方向の短径（ $\mu\text{m}$ ）を求める際の、一次粒子に外接する四角形とは、一次粒子の板面に外接する四角形であった。そして、個々の一次粒子の面方向の長径（ $\mu\text{m}$ ）について、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる値を、一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ （ $\mu\text{m}$ ）とした。また、個々の一次粒子の厚さ（ $\mu$

m) について、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる値を、一次粒子の厚さ $D_{PT}50$  ( $\mu\text{m}$ ) とした。

[0138] そして、上記で算出された一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$  ( $\mu\text{m}$ )、および一次粒子の厚さ $D_{PT}50$  ( $\mu\text{m}$ ) より、一次粒子の厚さ $D_{PT}50$  ( $\mu\text{m}$ ) に対する一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$  ( $\mu\text{m}$ ) の比 (一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$  / 板状粒子の一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ ) で表されるアスペクト比を算出した。アスペクト比が5以上であれば、板状粒子の有用性が十分に発現すると判断した。

[0139] (二次粒子の粒子径 $D10$ 、二次粒子の粒子径 $D50$ および二次粒子の粒子径 $D90$ 、ならびに粒度分布)

上記で得られた実施例および比較例の粒子 (粉体)、ならびに上記の前駆体の製造で得られたピロリン酸チタン前駆体のスラリー (板状リン酸チタンスラリー) について、粒度分布測定装置LA-950 (株式会社堀場製作所製) を用いて、分散媒として純水を使用して、分散媒屈折率1.33、粒子屈折率1.70、粒子吸収率0の条件で測定を行った。個々の粒子の粒子径の頻度から、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D10$  ( $\mu\text{m}$ ) と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D50$  ( $\mu\text{m}$ ) と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D90$  ( $\mu\text{m}$ ) とを算出した。

[0140] 続いて、上記で算出された二次粒子の粒子径 $D10$  ( $\mu\text{m}$ )、二次粒子の粒子径 $D50$  ( $\mu\text{m}$ ) および二次粒子の粒子径 $D90$  ( $\mu\text{m}$ ) を用いて、(二次粒子の粒子径 $D90$  - 二次粒子の粒子径 $D10$ ) / 二次粒子の粒子径 $D50$  の計算を行い、計算値を得た。この計算値が小さいほど粒度分布は狭くなり、この計算値が1.65以下であれば、狭い粒度分布が十分に狭いと判断した。なお、実施例1の粒子および比較例2の粒子の粒度分布の測定結果を図2に示す。

[0141] (比表面積 $S$  と、一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$  との積)

上記で得られた実施例および比較例の粒子について、比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) と、上記で算出された一次粒子の面方向長さ  $D_{PL50}$  ( $\mu\text{m}$ ) とを用いて、比表面積  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )  $\times$  一次粒子の面方向長さ  $D_{PL50}$  ( $\mu\text{m}$ ) の計算を行い、計算値 ( $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ) を得た。

[0142] ここで、比表面積  $S$  は、マウンテック株式会社製の全自動比表面積測定装置 Macsorb (登録商標) HM Model-1200 Series を用いて、BET比表面積法によって測定を行った。より詳細には、粒子をガラス管に投入し、 $180^\circ\text{C}$  で10分間の条件で脱気処理を行った。脱気処理は、ガラス管へ窒素ガスを流しながら実施した。次いで、脱気した粒子の入ったガラス管を液体窒素に浸漬することで窒素の吸着処理をした後、大気開放し、吸着させた窒素の脱離を行った。続いて、ガラス管に、混合ガス(窒素ガス30体積%、ヘリウム70体積%)を流し、混合ガスの濃度変化による熱伝導度の変化を検出し、熱伝導度の変化から吸着した窒素量を算出して、吸着した窒素量から粒子の表面積を算出した。そして、得られた粒子の表面積を、投入した粒子の質量で除することにより、比表面積  $S$  の値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を得た。比表面積  $S$  の測定における各ガスの条件を以下に示す：

窒素圧力：0.3 MPa

混合ガス圧力：0.15 MPa

窒素流量：25 mL/分

混合ガス流量：25 mL/分。

[0143] 粒子の評価結果を下記表1にまとめる。

[0144]

[表1]

(表1) 粒子の製造条件および粒子の特徴

	乾燥方法	熱処理(焼成)温度 [°C]	ピロリン酸チタン生成の有無	粒子形状	表面における凹凸形状の有無	一次粒子			二次粒子			比表面積S × 一次粒子の面方向長さ D <sub>p</sub> 50の計算値 [μm <sup>2</sup> /g]	
						面方向長さ D <sub>p</sub> 50 [μm]	厚さ D <sub>p</sub> 50 [μm]	アスペクト比	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]		(D90-D10)/D50の計算値
実施例1	気流	800	有り	板状	有り	1.38	0.16	8.61	1.64	3.49	6.43	1.37	17.33
実施例2	気流	775	有り	板状	有り	1.28	0.16	8.06	1.40	2.80	5.96	1.63	24.38
実施例3	気流	825	有り	板状	無し	1.26	0.14	8.77	1.46	2.99	6.16	1.58	12.36
実施例4	気流	925	有り	板状	無し	1.37	0.16	8.48	1.51	3.08	5.89	1.42	10.34
実施例5	気流	950	有り	板状	無し	1.33	0.21	6.25	1.47	3.09	6.12	1.50	9.22
比較例1	気流	700	無し	板状	無し	1.39	0.16	8.78	1.42	2.93	6.24	1.64	13.46
比較例2	棚	800	有り	板状	有り	1.21	0.16	7.37	1.55	4.37	9.31	1.78	16.31

[0145] 上記表1の結果より、実施例1の粒子は、板状結晶性ピロリン酸チタンで

あることが確認された。また、実施例1での粒子は、アスペクト比が5以上であり、 $(\text{二次粒子のD}_{90} - \text{二次粒子の粒子径D}_{10}) / \text{二次粒子の粒子径D}_{50}$ の計算値が1.65以下であって（すなわち、二次粒子の粒子径D<sub>10</sub>と、二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>と、二次粒子の粒子径D<sub>90</sub>との関係が、上記式(1)で表され）、粒度分布が狭いことが確認された。このような粒子は、高い有用性を有すると推測される。また、上記表1の結果より、実施例2～5の粒子もまた、板状結晶性ピロリン酸チタンであることが確認された。また、実施例2～5での粒子は、アスペクト比が5以上であり、 $(\text{二次粒子のD}_{90} - \text{二次粒子の粒子径D}_{10}) / \text{二次粒子の粒子径D}_{50}$ の計算値が1.65以下であって（すなわち、二次粒子の粒子径D<sub>10</sub>と、二次粒子の粒子径D<sub>50</sub>と、二次粒子の粒子径D<sub>90</sub>との関係が、上記式(1)で表され）、粒度分布が狭いことが確認された。このような粒子は、高い有用性を有すると推測される。

[0146] 一方、比較例1の粒子は、ピロリン酸チタンではないことが確認された。また、比較例2での粒子は、板状結晶性ピロリン酸チタンではあるものの、 $(\text{二次粒子のD}_{90} - \text{二次粒子の粒子径D}_{10}) / \text{二次粒子の粒子径D}_{50}$ の計算値が1.65を超え、上記式(1)の関係を満たさず、粒度分布が広いことが確認された。

[0147] (静摩擦係数)

上記で得られた実施例4および実施例5の粒子について、株式会社トリニティーラボ製の多機能型摩擦測定機 *i-tester* TL-201を用いて、往復摺動試験を行い、静摩擦係数を測定した。より詳細には、粒子の静摩擦係数は、以下のように評価した。粒子と、純水と混合して、粒子の濃度が5質量%のスラリーを得た。次いで、摩擦基板としてステンレス板（ケニス株式会社製 型番：B-26）を、試験機側の摺動子としてSUS304のφ10mmボール（新東科学株式会社製 Φ10mm 型番：SUS304）を使用して、基板と、摺動子の間に、上記で得られたスラリーを1mL滴下して、評価を行った。往復摺動試験の条件を以下に示す：

摺動幅：70 mm

摺動速度：66.7 mm/秒

荷重：10 g

評価時間：1分

摺動回数：60回

評価N数：5回。

[0148] 1回の摺動で得られる静摩擦力（摺動開始直後に得られた摩擦力の最大値）を解析ソフト（Tribo Analysis Soft）で読み取り、60回（すなわち、往復回数30回）の摺動の平均値を静摩擦力とした。得られた静摩擦力を荷重により発生する重力で除することにより静摩擦係数を算出した。

[0149] 各粒子の静摩擦係数の評価結果を、上記で得られた一次粒子のアスペクト比の評価結果と併せて、下記表2に示す。

[0150] [表2]

（表2）一次粒子のアスペクト比および静摩擦係数

	実施例4	実施例5
一次粒子のアスペクト比	8.48	6.25
静摩擦係数	0.69	0.76

[0151] 上記表2の結果から、アスペクト比がより大きい実施例4の板状ピロリン酸チタンは、アスペクト比がより小さい実施例5の板状ピロリン酸チタンと比較して、静摩擦係数がより小さいことが確認された。

[0152] （粒子1gに対するメチレンブルーの吸着量）

上記で得られた実施例2および実施例4の粒子について、粒子1gに対するメチレンブルーの吸着量を確認した。より詳細には、粒子に対するメチレンブルーの吸着量は、以下のように評価した。メチレンブルー水溶液（濃度：0.025 g/100 mL）15 mLに、粒子0.5 gを浸漬し、室温で24時間吸着処理を行った。吸着処理後、ろ過を行い、ろ液中のメチレンブルーの残留量を測定した。そして、元のメチレンブルー水溶液中のメチレンブルーの量と、ろ液中のメチレンブルーの残留量との差（元のメチレンブルー

一水溶液中のメチレンブルーの含有量一ろ液中のメチレンブルーの残留量)の計算値を用いて、粒子1gに対するメチレンブルーの吸着量(mg)を算出した。元のメチレンブルー水溶液中のメチレンブルーの量、およびろ液中のメチレンブルーの残留量は、メチレンブルー水溶液中のメチレンブルーの濃度と、その濃度におけるメチレンブルー水溶液の吸光度との関係を示す検量線を用いて判断した。

[0153] メチレンブルー水溶液の吸光度は、株式会社島津製作所製の紫外可視分光光度計 UV-2450を用いて、ダブルビーム測光方式によって測定した。より詳細には、測定対象のメチレンブルー水溶液を、ガラスセルに、当該ガラスセルの8割程度を満たすようにして投入した後、メチレンブルー水溶液が入ったガラスセルを装置にセットして、吸光度を測定した。吸光度の測定条件を以下に示す：

測定波長：900～190nm

スキャン速度：中速

サンプリングピッチ：0.5nm

スリット幅：0.2nm

光源切替波長：360nm。

[0154] 得られたグラフの540nm～720nmの間のスペクトルの面積をソフト(株式会社島津製作所製 UV Prove)により解析して、得られた値を吸光度とした。

[0155] 各粒子についての粒子1gに対するメチレンブルーの吸着量(mg)を、上記で得られた一次粒子の表面における凹凸形状の有無、および上記で得られた比表面積 $S \times$ 一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の計算値の評価結果と併せて、下記表3に示す。

[0156] [表3]

(表3) 一次粒子の表面における凹凸形状の有無、比表面積 $S \times$ 一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の計算値の計算値、およびメチレンブルーの吸着量

	実施例2	実施例4
一次粒子の表面における凹凸形状の有無	有り	無し
比表面積 $S \times$ 一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ の計算値 [ $\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ]	24.38	10.34
粒子1gに対するメチレンブルーの吸着量 [mg]	11.0	4.4

[0157] 上記表3の結果から、一次粒子の表面における凹凸形状を有し、比表面積  $S \times$  一次粒子の面方向長さ  $D_{PL} 50$  の計算値がより大きい実施例2の板状ピロリン酸チタンは、一次粒子の表面における凹凸形状を有せず、比表面積  $S \times$  一次粒子の面方向長さ  $D_{PL} 50$  の計算値がより小さい実施例4の板状ピロリン酸チタンと比較して、メチレンブルーの吸着量がより大きいことが確認された。

[0158] 本出願は、2021年3月31日に出願された日本特許出願番号2021-060929号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として組み入れられている。

## 請求の範囲

[請求項1] 体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ に対する、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ の比（一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ ／一次粒子の厚さ $D_{PT}50$ ）で表されるアスペクト比が5以上であり、

体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が10%となる二次粒子の粒子径 $D10$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる二次粒子の粒子径 $D50$ と、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が90%となる二次粒子の粒子径 $D90$ との関係が、下記式（1）で表される、

板状ピロリン酸チタン。

[数1]

$$\frac{\langle \text{二次粒子の粒子径 } D90 - \text{二次粒子の粒子径 } D10 \rangle}{\text{二次粒子の粒子径 } D50} \geq 1.65$$

(1)

[請求項2] 表面に凹凸形状を有する、請求項1に記載の板状ピロリン酸チタン。

[請求項3] 比表面積 $S$ と、一次粒子の面方向長さ $D_{PL}50$ との関係が、下記式（2）で表される、請求項1または2に記載の板状ピロリン酸チタン。

[数2]

$$\text{比表面積 } S \text{ (m}^2/\text{g)} \times \text{一次粒子の面方向長さ } D_{PL}50 \text{ (}\mu\text{m)} \geq 9 \text{ (}\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g)}$$

(2)

[請求項4] 水熱合成により前駆体である板状リン酸チタンを製造する前駆体製造工程と、

前記板状リン酸チタンを、凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段により乾燥する前駆体乾燥工程と、

前記前駆体乾燥工程の後、前記板状リン酸チタンを700℃超で熱処理する熱処理工程と、

を含む、板状ピロリン酸チタンの製造方法。

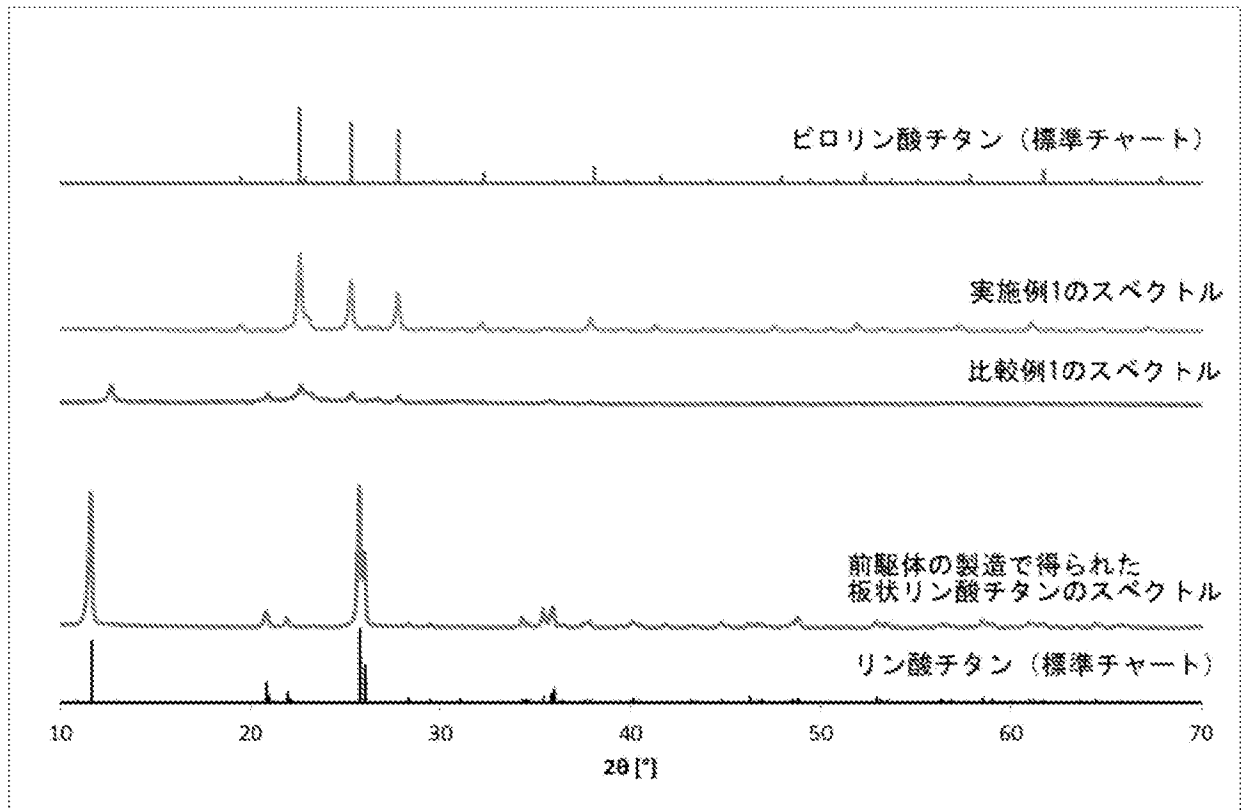
[請求項5] 前記熱処理工程において、前記板状リン酸チタンを750℃超975℃未満で熱処理する、請求項4に記載の板状ピロリン酸チタンの製造方法。

[請求項6] 前記凝集を抑制しながら乾燥することが可能な手段は、気流乾燥または凍結乾燥である、請求項4または5に記載の製造方法。

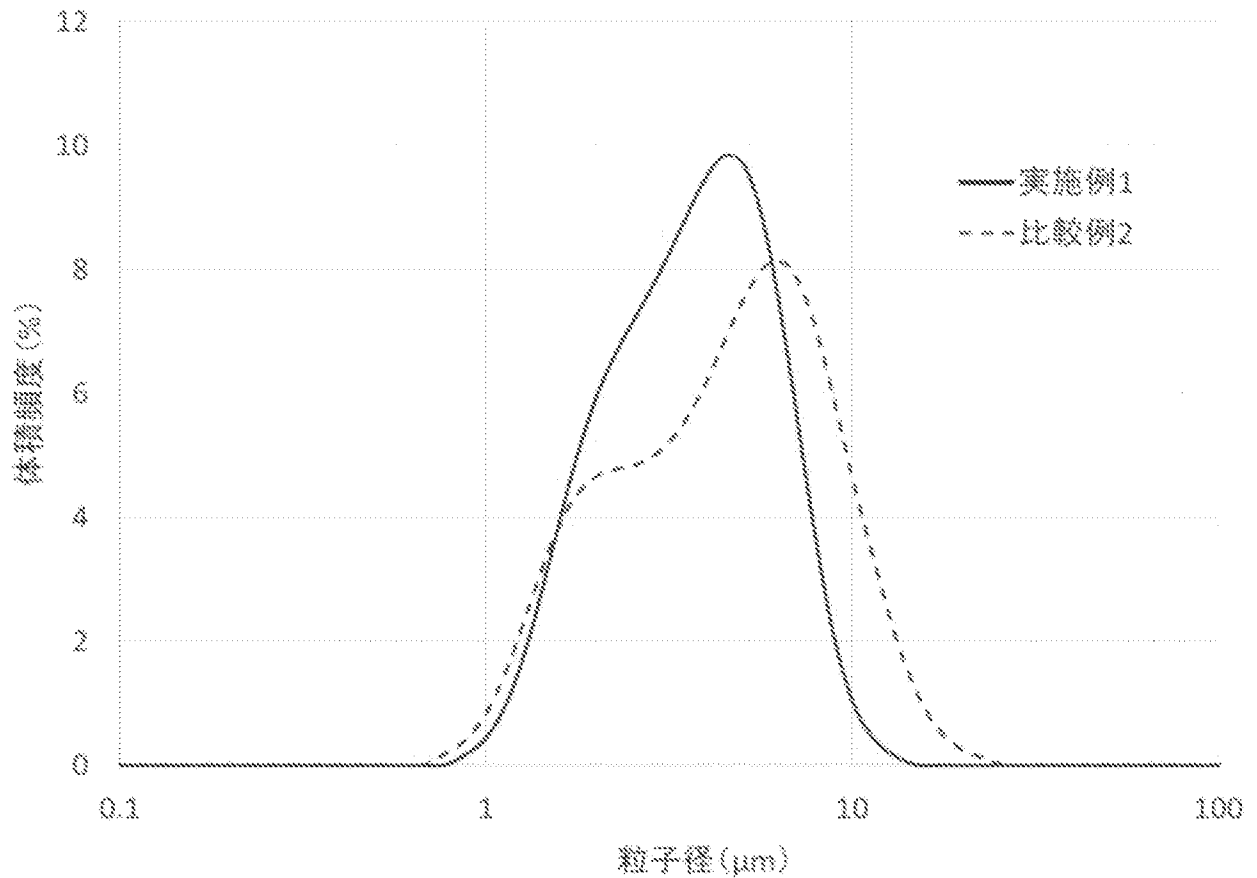
[請求項7] 前記板状リン酸チタンは、体積基準の積算粒子径分布において小粒径側からの積算頻度が50%となる一次粒子の面方向長さ $D_{PL50}$ が0.1  $\mu\text{m}$ 以上15  $\mu\text{m}$ 以下である、請求項4～6のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記板状リン酸チタンを解砕する、解砕工程を含まず、前記熱処理工程により得られた生成物を解砕する、解砕工程を含まない、請求項4～7のいずれか1項に記載の製造方法。

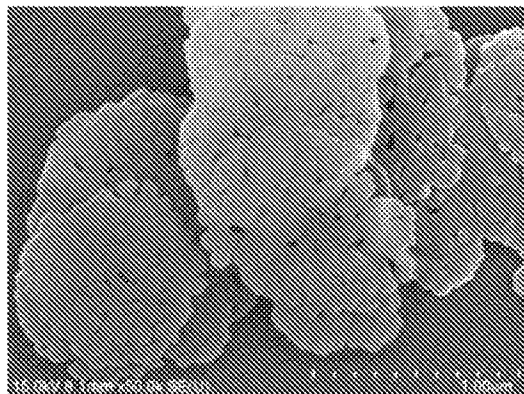
[図1]



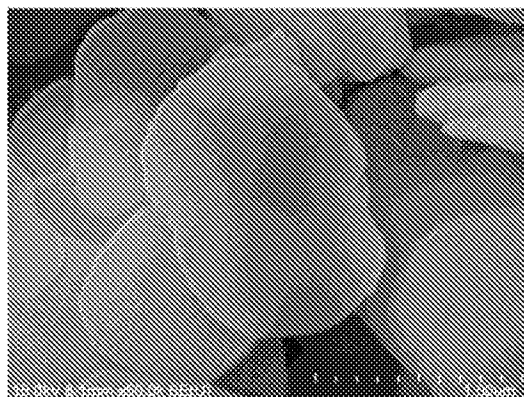
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013146

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C01B 25/42(2006.01)i FI: C01B25/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B25/42		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-55735 A (NIPPON CHEMICAL IND) 09 April 2020 (2020-04-09) abstract, paragraphs [0003], [0007]-[0020], [0035]-[0064], [0080]-[0087]	1-8
A	JP 2000-7311 A (TAYCA CORP) 11 January 2000 (2000-01-11) paragraph [0002]	1-8
A	JP 1-119507 A (RASA KOGYO KK) 11 May 1989 (1989-05-11) claims	1-8
A	US 5733519 A (MONSANTO COMPANY) 31 March 1998 (1998-03-31) entire text	1-8
A	WO 2018/180797 A1 (FUJIMI INC) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text	1-8
A	JP 2016-503561 A (LG CHEM, LTD) 04 February 2016 (2016-02-04) entire text	1-8
A	JP 2020-516568 A (CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG) 11 June 2020 (2020-06-11) entire text	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>16 May 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 May 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/013146**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-180229 A (TAIHEI CHEMICAL INDUSTRIAL CO LTD) 20 September 2012 (2012-09-20) entire text	1-8
.....		

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

International application No.

**PCT/JP2022/013146**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-55735	A	09 April 2020	(Family: none)	
JP	2000-7311	A	11 January 2000	(Family: none)	
JP	1-119507	A	11 May 1989	KR 10-1989-0008158	A
				claims	
US	5733519	A	31 March 1998	US 006114427	A1
				entire text	
WO	2018/180797	A1	04 October 2018	US 2020-0377369	A1
				entire text	
				EP 003604218	A1
				entire text	
				KR 10-2019-0113990	A
				CN 110461765	A
JP	2016-503561	A	04 February 2016	US 2015-0072238	A1
				entire text	
				EP 002874211	A1
				entire text	
				CN 104662717	A
				KR 10-2015-0027727	A
JP	2020-516568	A	11 June 2020	US 2020-0103565	A1
				entire text	
				EP 003601423	A1
				entire text	
				CN 110475815	A
				KR 10-2019-0135476	A
JP	2012-180229	A	20 September 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 25/42(2006.01)i FI: C01B25/42		
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）） C01B25/42 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 (JDreamII) ; 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 2020-55735 A (日本化学工業株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) [要約]、[0003]、[0007]～[0020]、[0035]～[0064]、[0080]～ [0087]	1-8
A	JP 2000-7311 A (テイカ株式会社) 11.01.2000 (2000-01-11) [0002]	1-8
A	JP 1-119507 A (ラサ工業株式会社) 11.05.1989 (1989-05-11) [特許請求の範囲]	1-8
A	US 5733519 A (MONSANTO COMPANY) 31.03.1998 (1998-03-31) 全文	1-8
A	WO 2018/180797 A1 (株式会社フジミインコーポレーテッド) 04.10.2018 (2018- 10-04) 全文	1-8
A	JP 2016-503561 A (エルジー・ケム・リミテッド) 04.02.2016 (2016-02-04) 全文	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 16.05.2022	国際調査報告の発送日 24.05.2022	
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） 廣野 知子 4G 9266 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2020-516568 A (ケミッシュ ファブリーク ブーデンハイム カーゲー) 11.06.2020 (2020 - 06 - 11) 全文	1-8
A	JP 2012-180229 A (太平化学産業株式会社) 20.09.2012 (2012 - 09 - 20) 全文	1-8

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/JP2022/013146

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-55735 A	09.04.2020	(ファミリーなし)	
JP 2000-7311 A	11.01.2000	(ファミリーなし)	
JP 1-119507 A	11.05.1989	KR 10-1989-0008158 A claims	
US 5733519 A	31.03.1998	US 006114427 A1 全文	
WO 2018/180797 A1	04.10.2018	US 2020-0377369 A1 全文 EP 003604218 A1 全文 KR 10-2019-0113990 A CN 110461765 A	
JP 2016-503561 A	04.02.2016	US 2015-0072238 A1 全文 EP 002874211 A1 全文 CN 104662717 A KR 10-2015-0027727 A	
JP 2020-516568 A	11.06.2020	US 2020-0103565 A1 全文 EP 003601423 A1 全文 CN 110475815 A KR 10-2019-0135476 A	
JP 2012-180229 A	20.09.2012	(ファミリーなし)	