

(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
2015年8月20日(20.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/122181 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) B01J 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000618
- (22) 国際出願日: 2015年2月10日(10.02.2015)
- (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 2014-026628 2014年2月14日(14.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 勉(SASAKI, Tsutomu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 田中 淳(TANAKA, Atsushi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 真之(SUZUKI, Masayuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 阿

尻 雅文(ADSCHIRI, Tadafumi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-3 新横浜KSビル 7階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, 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, 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), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR STRONTIUM TITANATE FINE PARTICLES, AND STRONTIUM TITANATE FINE PARTICLES

(54) 発明の名称: チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法およびチタン酸ストロンチウム微粒子

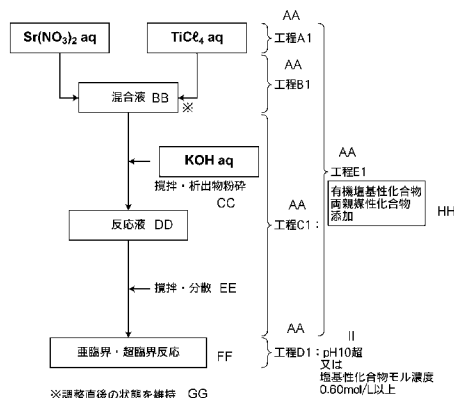


FIG. 1:

- AA Step
BB Mixed solution
CC Stirring/precipitate grinding
DD Reaction solution
EE Stirring/dispersion
FF Sub-critical/super-critical reaction
GG Maintains state from directly after preparation
HH Addition of organic basic compound and amphiphatic compound
II pH greater than 10 or molar concentration of at least 0.60mol/L for basic compound

(57) Abstract: [Problem] To provide: a manufacturing method for strontium titanate fine particles which enables the high yield manufacture of strontium titanate fine particles having a controlled shape; and strontium titanate fine particles. [Solution] A manufacturing method for strontium titanate fine particles comprising: step A1, in which an Sr-containing aqueous solution and a Ti-containing aqueous solution are prepared; step B1, in which the Sr-containing aqueous solution and the Ti-containing aqueous solution are mixed to prepare a mixed solution; step C1, in which a basic compound is added to the mixed solution to adjust the mixed solution so as to be basic, and a reaction solution is prepared; a step D1, in which the reaction solution is subjected to a sub-critical or super-critical reaction; and a step E1, in which, prior to the implementation of step D1, an amphiphatic compound, which has a carboxyl group, and an organic basic compound, which does not contain a metallic element, are added to the Sr-containing aqueous solution, the Ti-containing aqueous solution, the mixed solution, or the reaction solution. The pH of the reaction solution used in step D1 is greater than 10.

(57) 要約: 【課題】生産性の良く形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を製造可能なチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法およびチタン酸ストロンチウム微粒子を提供する。【解決手段】Sr含有水溶液とTi含有水溶液をそれぞれ調整する工程A1と、Sr含有水溶液と、Ti含有水溶液とを混合して混合溶液を調製する工程B1と、該混合溶液中に塩基性化合物を加えて混合溶液を塩基性に調整して反応液を調製する工程C1と、該反応液を亜臨界反応又は超臨界反応させる工程D1と、工程D1を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とをSr含有水溶液、Ti含有水溶液、混合溶液、又は反応液に加える工程E1とを有し、工程D1で用いる反応液のpHを10超としてチタン酸ストロンチウム微粒子を製造する。

媒性化合物とをSr含有水溶液、Ti含有水溶液、混合溶液、又は反応液に加える工程E1とを有し、工程D1で用いる反応液のpHを10超としてチタン酸ストロンチウム微粒子を製造する。



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).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補
正を受理した際には再公開される。(規則
48.2(h))

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：

チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法およびチタン酸ストロンチウム微粒子

技術分野

[0001] 本発明は、誘電材料や光触媒の母触媒として好適な形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) は、誘電特性、熱電特性、光触媒能、高屈折率性など、機能性材料として様々な用途への展開が期待される複合酸化物である。近年のエネルギー問題、環境問題の観点から、光触媒能が注目されており、チタン酸ストロンチウムは、光照射下での高い安定性や光還元力の強さから、太陽光のみを利用した水素製造を可能にする光触媒として期待が高まっている。

[0003] 水素生成光触媒としては、太陽光の多くの割合を占める可視光に対して活性を有することが好ましい。可視光活性を有する高効率な水素生成を可能なチタン酸ストロンチウム光触媒として、Pt, Rh, Cu等の金属を助触媒として担持させてなるチタン酸ストロンチウムや、更に、RhやIrをドーピングしたチタン酸ストロンチウム等が提案されている（特許文献1，特許文献2等）。

[0004] 一方、様々な機能性材料において、微粒子（ナノ粒子）材料は、特有の優れた特性・機能を発現しうることから、製品の高精度化及び小型化、軽量化を実現できるものとして期待されており、金属酸化物材料においてもナノ粒子化技術が検討されている。特許文献3には、排ガス浄化触媒材料として知られているセリアを、触媒活性の高い結晶面の比率の多い立方体形状のナノ結晶粒子として製造する方法として、有機物質の共存下における高温高压の水熱合成法、好ましくは超臨界合成により製造する方法が提案されている。

[0005] 特許文献4, 5には、チタン酸化物微粒子又は微粉末を、高温、高圧の水熱合成により製造する方法が記載されており、水熱合成又は亜臨界・超臨界の反応場である水溶液中において合成反応を実施しつつ合成される微粒子と有機修飾剤と反応させることにより、ナノサイズの結晶性の高い粒子を、凝集を抑制して製造できることが報告されている。しかしながら、これらの文献には、特許文献3のように特定の結晶面を有するように形状制御することについては記載されておらず、実際に製造した例は単純酸化物のみであり、ペロブスカイト型酸化物などの複合酸化物については実施例がない。

同じチタン酸化物であっても、単純酸化物と複合酸化物とでは合成反応メカニズムが異なり、単純酸化物の製造方法を複合酸化物にそのまま適用することは通常難しい。

[0006] チタン酸ストロンチウムの微粒子の製造方法は、固相法、フラックス法、ゾルゲル法、水熱合成法等があるが、特許文献3～5と同様、水熱合成法は、ナノオーダーの微粒子も合成することができる手法であることが知られている（特許文献6～7）。

[0007] 特許文献6には、水酸化ストロンチウムとチタンペルオキシ乳酸アンモニウム等の水溶性チタン化合物とを、オレイン酸等の両親媒性化合物及びヒドラジン等の金属元素非含有塩基性化合物存在下で、200℃、強アルカリ条件で水熱合成することにより、結晶形状が制御されたチタン酸ストロンチウムナノ粒子を凝集させることなく製造可能であることが記載されている。

[0008] また、特許文献7には、キュービック状チタン酸ストロンチウムナノ結晶を基板上に整列させる方法、及びナノ結晶からなる膜を作製する方法が開示されており、段落[0015]に、チタン酸ストロンチウムのナノ結晶の合成において、オレイン酸等の有機カルボン酸の分子が(111)面に付着した状態で結晶成長が進行するため、(111)面の結晶成長が有機カルボン酸分子に邪魔されずに進んで8個全ての(111)面の成長が進んで頂点を形成し、全体として立方形状になりやすいことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特許4 0 7 6 7 9 3号公報
特許文献2：特許3 4 4 0 2 9 5号公報
特許文献3：特開2 0 0 7－2 1 7 2 6 5号公報
特許文献4：特許第3 9 2 5 9 3 2号号公報
特許文献5：特許第4 3 3 6 8 5 6号号公報
特許文献6：特開2 0 1 1－6 8 5 0 0号公報
特許文献7：特開2 0 1 2－1 8 8 3 3 5号公報
特許文献8：特許第2 7 0 9 2 2 2号号公報
特許文献9：特公平3－3 9 0 1 6号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 特許文献6及び特許文献7によれば、チタン酸ストロンチウム微粒子を立方体形状に制御して製造可能であるが、特許文献6の方法では、200℃における水熱反応を24時間、特許文献7については、200℃における水熱反応を72時間実施する必要がある、いずれも合成時間が長時間であり生産性が非常に悪いという問題がある。
- [0011] 水熱合成法以外においても、チタン酸ストロンチウムのナノ粒子化についての報告はあるが、特定の結晶面を有する立方体（又は直方体）形状に形状制御する方法については記載も示唆もされていない（特許文献8、特許文献9）。
- [0012] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、特定の結晶面を有する立方体（又は直方体）形状に形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を生産性良く製造する方法、及び、それを用いて得られる形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の第1の製造方法は、

S r 含有水溶液と T i 含有水溶液をそれぞれ調製する工程 A 1 と、
調製した S r 含有水溶液と、 T i 含有水溶液とを混合して混合溶液を調製する工程 B 1 と、

この混合溶液中に塩基性化合物を加えて混合溶液を塩基性に調整して反応液を調製する工程 C 1 と、

この反応液を亜臨界反応又は超臨界反応させる工程 D 1 と、

工程 D 1 を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを、 S r 含有水溶液、 T i 含有水溶液、混合溶液、又は反応液に加える工程 E 1 とを有しており、工程 D 1 で用いる反応液の pH が 10 超となっている。

[0014] 工程 E 1 において、「工程 D 1 を実施する前」とは、工程 D 1 を実施する前に存在する、工程全て及び工程間の全てを意味する。すなわち、工程 A 1 から工程 C 1 の各工程中または工程 A 1 から工程 D 1 の各工程間を意味するものとする。工程 E 1 は 1 回だけ実施してもよいし、複数回実施してもよい。

[0015] 本明細書において、「反応液を反応させる」とは、反応液中に含まれる単数又は複数の成分を反応させることを意味する。

[0016] また、本明細書中、用語「微粒子」とは、その平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満のサイズのものを意味するものとし、好ましくはナノ粒子である。該ナノ粒子は、一般的にはその平均粒子径が $200\ \text{nm}$ 以下のサイズのものを指しているが、好ましくは $200\ \text{nm}$ 以下のサイズのものが挙げられる。ある場合には、該ナノ粒子は、その平均粒子径が $100\ \text{nm}$ 以下のサイズのものの、また別の場合にはその平均粒子径が $50\ \text{nm}$ 以下のサイズのものであってよい。また好適な場合には、該ナノ粒子は、その平均粒子径が $20\ \text{nm}$ 以下のサイズのものの、また別の場合にはその平均粒子径が $10\ \text{nm}$ 以下のサイズのもののあるいは $5\ \text{nm}$ 以下のサイズのものであってよい。また好適な場合には、該ナノ粒子の粒子サイズは均一なものが好ましいが、一定の割合でその粒子サイズの異なるものの混合しているものが好ましい場合もある。

[0017] 平均粒子径の測定は当該分野で知られた方法によりそれを行うことができ、例えば、電子顕微鏡（TEM、SEM）、吸着法、光散乱法、X線小角散乱（SAXS）などにより測定できる。電子顕微鏡観察において、粒子径分布が広い場合には、視野内に入った粒子が全粒子を代表しているか否かに注意を払う必要がある。

[0018] また、本明細書において、水の臨界点（温度 374℃、圧力 22MPa）より上の温度、圧力の領域の水を超臨界水、温度 350℃付近の臨界点近傍の領域の水を亜臨界水とし、超臨界水中の反応を超臨界反応、亜臨界水中の反応を亜臨界反応とする。

[0019] また、工程 D1 を実施する前に、塩基性物質又酸性物質を Sr 含有水溶液、Ti 含有水溶液、混合溶液、又は反応液に加える工程 F1 を有していてもよい。

[0020] 工程 D1 で用いる反応液の pH は 11 以上であることが好ましい。

[0021] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の第 2 の製造方法は、
Sr 含有水溶液と Ti 含有水溶液をそれぞれ調製する工程 A1 と、
調製した Sr 含有水溶液と、Ti 含有水溶液とを混合して混合溶液を調製する工程 B1 と、

この混合溶液中に塩基性化合物を加えて混合溶液を塩基性に調整して反応液を調製する工程 C1 と、

この反応液を亜臨界反応又は超臨界反応させる工程 D1 と、

工程 D1 を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを、Sr 含有水溶液、Ti 含有水溶液、混合溶液、又は反応液に加える工程 E1 とを有しており、

工程 C1 において、塩基性化合物の電離度が 0.8 以上であり、

工程 D1 で用いる反応液の塩基性化合物の濃度が 0.60mol/L 以上となっている。

[0022] 第 2 の製造方法において、工程 D1 で用いる反応液の塩基性化合物の濃度は 0.70mol/L 以上であることが好ましい。

- [0023] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の第1及び第2の製造方法において、両親媒性化合物は炭素数2以上20以下の有機酸であることが好ましく、炭素数10以上20以下の有機酸であることがより好ましい。かかる両親媒性化合物としては、オレイン酸、デカン酸、ラウリン酸、ウンデセン酸、リノール酸、及びリノレン酸のうち少なくとも1種が挙げられる。
- [0024] また、有機塩基性化合物は、アミン化合物、アンモニア、ヒドラジン、及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種であることが好ましく、ヒドラジン、ヒドラジン1水和物、オレイルアミン、及びヒドラジン誘導体のうち少なくとも1種であることがより好ましい。
- [0025] 両親媒性化合物と有機塩基性化合物の組み合わせは、オレイン酸とヒドラジンの組み合わせが好ましい。
- [0026] 工程D1で用いる反応液中において、前記Tiのモル数Xと、両親媒性化合物のモル数Yと、有機塩基性化合物のモル数Zは、 $0 < Y/X \leq 6$ 及び $0 \leq Z/X \leq 8$ を満足することが好ましく、 $1 \leq Y/X \leq 4$ を更に満足することがより好ましく、 $0 \leq Z/X \leq 4$ を更に満足することが最も好ましい。
- [0027] 工程D1で用いる反応液中において、Ti成分の濃度は 0.1 mmol/L 以上 20 mol/L 以下であることが好ましい。
- [0028] Sr含有水溶液とTi含有水溶液を調製する工程A1において、Sr含有水溶液としては、ストロンチウムの酢酸塩、又は水酸化物もしくは硝酸塩を水に溶解させてなるものが好ましく、Ti含有水溶液としては、四塩化チタン水溶液であることが好ましい。
- [0029] 第1の製造方法及び第2の製造方法において、混合溶液を調製する工程B1で用いるTi含有水溶液は、Ti成分の主成分として、 TiO_2 を含まないものであることが好ましく、とりわけルチル型 TiO_2 を含んでいないことが好ましい。
- 本明細書において、「主成分」とは、含量50質量%以上の成分を意味する。
- [0030] 工程B1において、SrとTiのモル比 Sr/Ti が1以上となるように

混合溶液を調製することが好ましい。また、工程B1において、Ti成分の主成分としてルチル型TiO₂を含んでいないTi含有水溶液を用いることが好ましい。

[0031] 工程C1において、塩基性化合物は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましい。また、工程C1において反応液を塩基性に調整する間に発生する固形物は粉碎することが好ましい。

[0032] 工程D1で用いる反応液は、Ti(OH)₄及び／又はHTiO₃⁻イオンをTi成分の主成分として含んでなる反応液であることが好ましい。

また、工程D1において、亜臨界反応又は超臨界反応における反応温度の保持時間は10分以内とすることができる。

[0033] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子は、上記本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法により製造されてなり、形状が立方体若しくは直方体である。

本明細書において、「立方体若しくは直方体であるチタン酸ストロンチウム微粒子」とは、立方体又は直方体の頂点が面取りされた不完全な形状のものも含むこととする。このとき、面取りの割合は、立方体若しくは直方体の各面において、面積の20%以内とする。面取り部は、辺の長さから定義した。その方法は、TEMによって粒子を直接観察し、立方体状の粒子の一辺の長さと、面取り部の長さを測定し、一辺に対する割合を算出した。かかるチタン酸ストロンチウム微粒子は、この立方体若しくは直方体の表面に露出されている結晶面の85%以上が{100}面であることが好ましい。また、立方体若しくは直方体の1辺の長さが、10nm以上500nm以下であることが好ましい。

発明の効果

[0034] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法は、Sr含有水溶液とTi含有水溶液とを含むpH10超、若しくは、電離度0.8以上の塩基性化合物を0.60mol/L以上含んでなる反応液を亜臨界又は超臨界反応させる方法であって、反応前に、塩基性の反応液中に、金属元素を含まない有機

塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを加える工程を有している。かかる構成によれば、チタン酸ストロンチウム結晶の（１１１）面を優先的に成長させて、表面が{１００}面を有するように形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を生産性良く製造することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法のフロー図

[図2]反応液中に含まれる両親媒性化合物のモル数及び有機塩基性化合物の*Ti*モル数に対する割合と形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子の製造可否の関係を示す図。

[図3]実施例１で得られたチタン酸ストロンチウム微粒子の電子顕微鏡写真

[図4]比較例１で得られた不定形チタン酸ストロンチウム微粒子の電子顕微鏡写真

[図5A]実施例１で得られたチタン酸ストロンチウム微粒子の拡大電子顕微鏡写真

[図5B]実施例１で得られたチタン酸ストロンチウム微粒子の結晶面の解析結果を示す電子顕微鏡写真

発明を実施するための形態

[0036] 「チタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法」

図面を参照して、本発明にかかる一実施形態のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法について説明する。図１は本実施形態のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法のフロー図を示したものである。

[0037] 既に述べたように、チタン酸ストロンチウム微粒子を立方体形状に制御する方法として、特許文献６や特許文献７のように、２００℃における水熱反応を２４時間以上実施する方法が挙げられている。

一方で、特許文献４等のように、単純酸化物である二酸化チタン微粒子を亜臨界又は超臨界反応により、結晶性のよい微粒子を凝集させることなく得られることが記載されている。

特許文献３では、単純酸化物であるセリア微粒子を、有機物質の共存下に

おける高温高压の水熱合成法、好ましくは超臨界合成により立方体形状に制御して製造している。

[0038] 特許文献3には、反応場を200℃の水熱反応から、超臨界に変化させることにより、製造された微粒子中における、(001)面及びそれと等価な面からなる立方体状のセリア微粒子の割合が、70%から80%に上昇することが記載されている。一方で、水熱反応場と超臨界反応場とは反応時間は変化させておらず、この反応場の違いにより反応時間を短縮させられるということは記載も示唆もされていない。また、チタン酸ストロンチウムは、複合酸化物であることから、結晶構造がセリアや二酸化チタン等の単純酸化物に比して複雑であるため、単純酸化物と同じメカニズムで反応は進行せず、同じ超臨界反応場であっても、粒子の形状制御の製造条件としてはより厳しい条件が求められると考えられる。

[0039] 発明者らは、反応液の水が臨界点を超えると物質の溶解度が急激に低下し、結晶核の生成及びその成長が急速に進むと考えられることから、特許文献6及び特許文献7において、反応場を超臨界として粒子合成を試み、より短時間で立方体形状（直方体形状も含む）に形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を製造可能かどうか確認した（後記比較例4, 5）。その結果、得られた粒子は不定形であり、合成時間の短縮はおろか形状制御をすることすらできなかった。

[0040] 発明者らが、比較例4, 5において形状制御ができなかった理由について鋭意検討した結果、Ti源として用いているTi錯体は、Ti原子が周りを大きな錯体配位子により強固に囲われてなる形で存在しているため、錯体配位子によりTiが保護されて、速い合成速度について行けず、複合酸化物を良好に形成できないためであると推察した。

[0041] そこで、特許文献6や特許文献7において、チタン源として四塩化チタン等の錯体ではないチタン化合物を用い、チタン酸ストロンチウム微粒子の製造を試みた。その結果、実施例に記載されているように、反応場を亜臨界又は超臨界として、立方体形状（直方体形状も含む）に形状制御されたチタン

酸ストロンチウム微粒子を製造することに成功した。また、その反応時間は 10 分程度と短く、特許文献 6 では 24 時間を要していたのに比して大幅な反応時間の短縮を実現した。

[0042] すなわち、本発明にかかるチタン酸ストロンチウム微粒子の第 1 の製造方法は、

Sr 含有水溶液と Ti 含有水溶液をそれぞれ調製する工程 A 1 と、
調製した Sr 含有水溶液と、Ti 含有水溶液とを混合して混合溶液を調製する工程 B 1 と、

この混合溶液中に塩基性化合物を加えて混合溶液を塩基性に調整して反応液を調製する工程 C 1 と、

この反応液を亜臨界反応又は超臨界反応させる工程 D 1 と、

工程 D 1 を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを、Sr 含有水溶液、Ti 含有水溶液、混合溶液、又は反応液に加える工程 E 1 とを有しており、工程 D 1 で用いる反応液の pH が 10 超となっている。

[0043] また、本発明にかかるチタン酸ストロンチウム微粒子の第 2 の製造方法は、

Sr 含有水溶液と Ti 含有水溶液をそれぞれ調製する工程 A 1 と、
調製した Sr 含有水溶液と、Ti 含有水溶液とを混合して混合溶液を調製する工程 B 1 と、

この混合溶液中に塩基性化合物を加えて混合溶液を塩基性に調整して反応液を調製する工程 C 1 と、

この反応液を亜臨界反応又は超臨界反応させる工程 D 1 と、

工程 D 1 を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを、Sr 含有水溶液、Ti 含有水溶液、混合溶液、又は反応液に加える工程 E 1 とを有しており、

工程 C 1 において、塩基性化合物の電離度が 0.8 以上であり、

工程 D 1 で用いる反応液の前記塩基性化合物の濃度が 0.60 mol/L 以上

となっている。

[0044] 第1の製造方法と第2の製造方法とは、工程C1において用いる塩基性化合物についての規定と、工程D1で用いる反応液の塩基性度の規定のしかたが異なっている以外は同様である。第1の製造方法において、工程C1において用いる塩基性化合物の限定は特にされていないが、第2の製造方法と同様に、電離度が0.8以上の塩基性化合物を用いることが好ましい。

以下、各工程について、図1を参照して説明する。

[0045] <工程(A1)>

工程A1は、Sr含有水溶液とTi含有水溶液をそれぞれ調製する工程である。

Sr含有水溶液としては特に制限されないが、Srの水酸化物、酸化物、塩化物、フッ化物、ヨウ化物等のハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、乳酸塩等の有機酸塩等を水に溶解させるものが挙げられるが、酢酸塩、又は水酸化物もしくは硝酸塩のいずれかを水に溶解させるものが好ましい。

[0046] Sr含有水溶液の調製方法は特に制限されず、物質に応じた公知の方法を適宜採用することができる。

[0047] Ti含有水溶液としては特に制限されないが、Tiの水酸化物、酸化物、塩化物、フッ化物、ヨウ化物等のハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩等の無機酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、乳酸塩等の有機酸塩等を水に溶解させるものが挙げられるが、塩化物である四塩化チタンが好ましい。

Ti含有水溶液の調製方法は特に制限されず、物質に応じた公知の方法を適宜採用することができる。

[0048] また、詳細は次工程の説明にて記載するが、Ti含有水溶液は、調製直後の状態を維持した水溶液を次工程において用いることが好ましいため、調製後ただちに次工程B1を実施しない場合は、調製直後の状態を維持するために、調製後、直ちに遮光し冷蔵又は冷凍して保存する。

[0049] <工程(B1)>

工程 B 1 は、工程 A 1 で調製した S r 含有水溶液と T i 含有水溶液を混合する工程である。混合する方法については特に制限されないが、工程 B 1 において、S r 含有水溶液と混合する T i 含有水溶液は、T i O₂ を T i 成分の主成分として含まないものであることが好ましい。

[0050] 本発明者らは、亜臨界合成又は超臨界合成によるチタン酸ストロンチウム微粒子の合成において、結晶性の良いチタン酸ストロンチウム微粒子を製造するには、中間生成物である二酸化チタンの析出を抑制して合成を進めることが重要だと考えた。

[0051] 本発明者は、T i 含有水溶液の不安定性に着目し、T i の電位－p H 図に注目した。T i の電位－p H 図によれば、室温（25℃）において、弱酸～p H 12 未満の弱アルカリ環境下において、T i はイオン解離状態ではなく二酸化チタンの水和物（T i O₂・H₂O）が安定であることから、室温では、弱酸～p H 12 未満の弱アルカリ環境下である場合に T i 含有水溶液の調製後まもなく二酸化チタン水和物への変化が開始されと考えられる。

一方、p H 12 以上のアルカリ環境下では、電位－p H 図から、T i は、T i 水酸化物（T i （O H）₄）又は H T i O₃⁻イオン状態となると考えられる。従って、強アルカリ環境下では、二酸化チタンが析出せずに水溶液状態を保つことができていると考えられる。

[0052] 本発明者は、水熱合成の反応場として、反応液中の T i が、T i （O H）₄ 又は H T i O₃⁻イオン状態を維持した反応液を用いることにより、合成速度が速くなる亜臨界水や超臨界水においても、結晶性の良好なペロブスカイト型酸化物を製造できると考えた。そして、かかる反応液に形状制御可能な条件を加えることにより、立方体形状(直方体形状)に形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を生産性良く製造できると考えた。形状制御可能な条件については、後記工程 E 1 の項目にて詳述する。

[0053] また、本発明者は、T i 含有水溶液調製後、水溶液中の T i イオンは紫外線や温度条件など経時変化により、二酸化チタン水和物への変化を開始し、次いで二酸化チタンの白色結晶が析出しはじめることを確認している。そし

て、この段階で形成される二酸化チタンの結晶構造は主にルチル型であり、一旦ルチル型の不均一で粒径の大きな結晶が析出すると、均一で結晶性の良好なチタン酸ストロンチウム微粒子の製造が難しいことを確認した。従って、工程B1では、Ti成分の主成分としてルチル型TiO₂を含んでいないTi含有水溶液を用いることが好ましい。

[0054] かかる結果は、ストロンチウム含有水溶液と、チタン含有水溶液とを混合させる段階で、サイズの大きな二酸化チタンの骨格形成又は析出を最小限に抑制することができれば、結晶性の良好なチタン酸ストロンチウムを製造可能であることを示唆している。

[0055] 本発明者は、水熱反応させる反応液のpHを10超（あるいは、反応液中の電離度0.8以上のアルカリ性化合物の濃度を0.6mmol以上）とすることにより、Ti含有水溶液を調製直後の状態を保ってSr含有水溶液と混合させることで、混合溶液中においてサイズの大きな二酸化チタンの骨格形成又は析出をほぼ抑制可能とし、その後の亜臨界反応、又は超臨界反応により結晶性の高いチタン酸ストロンチウムを合成可能であると考えている。

[0056] 既に述べたように、Ti含有水溶液は、室温において、pH12以上の強アルカリ環境以外の状態では、調製後まもなく二酸化チタンの水和物への変化を生じると考えられる。その他の温度、pHの条件では、その変化の有無やその速度は異なると考えられるので、二酸化チタンの水和物への変化が起こりにくい条件では、必ずしも調製直後の状態で次工程の混合溶液の調製を実施しなければならないわけではないが、Ti含有水溶液の調製直後の状態で、次工程の混合溶液の調製を行えば、後工程を後記する方法で実施することにより、温度条件やpH条件に関わらず、結晶性の高いチタン酸ストロンチウム微粒子を形成することができる。

従って、工程B1は、Ti含有水溶液調製後直ちに実施するか、そうでない場合は、調製後、直ちに遮光し冷蔵又は冷凍して保存したTi含有水溶液を用いて実施することが好ましい。

[0057] 工程B1において、反応液中のSrとTiのモル比Sr/Tiは1以上と

なるように混合溶液を調製することが好ましい。二酸化チタンの水和物の安定性が高い、より中性に近いpH10超12未満の条件とする場合は、Ti含有水溶液を調製直後の状態を保ってSr含有水溶液と混合させることに加えて、反応液中のSr量をTi量のモル数よりも多くしたSrリッチな状態で、超臨界反応させることが好ましい。混合溶液中におけるSr成分とTi成分のモル比Sr/Tiは、好ましくは1.3以上であり、更に好ましくは1.3以上1.7以下である。

[0058] 臨界点をこえた、超臨界反応では、水が非極性のガス状となることからイオンが不安定化し、金属塩水溶液の平衡がイオン解離状態から、水酸化物側、更には酸化物側に極めて高速にシフトする。また、Tiイオンの存在下では、Srは、水酸化物よりも、酸化物よりもチタン酸ストロンチウムが安定であることが推測され、Srリッチ環境を反応液中で形成することにより、水熱反応を急速に進行させて、異相の少ない結晶性の良好なチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することができる。

[0059] 工程B1において、混合溶液調製中に混合溶液中に析出物を生じることを極力抑制する観点で、工程B1中は、よく攪拌を行うことが好ましい。また、攪拌は、次工程C1を実施する直前まで実施することがより好ましい。

[0060] <工程C1, 工程D1, 工程E1, 工程F1>

工程C1, E1, F1は、工程D1において、立方体形状（直方体形状）に形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を、亜臨界反応又は超臨界反応により得ることができるように、工程D1で反応させる反応液の塩基性度の調整する工程（C1, F1）及び形状制御に必要な反応を実施する工程（E1）である。

[0061] 工程E1と工程F1は、工程D1を実施する前であればいつ実施されてもよい工程であるが、塩基性物質又酸性物質をSr含有水溶液, Ti含有水溶液, 混合溶液, 又は反応液に加える工程F1は、工程D1を実施する反応液の最終的な塩基性度の調整を行う工程であるので、工程D1の実施直前に行うことが好ましい。工程F1において使用する塩基性物質としては、水酸化

カリウム水溶液や水酸化ナトリウム水溶液、酸性物質としては、硝酸、塩酸などが挙げられる。

一方、工程 E 1 は、工程 C 1 の途中で実施することが好ましく、工程 C 1 において塩基性化合物の添加直後から実施することが好ましい。工程 E 1 及び工程 F 1 はそれぞれ 1 回だけ実施してもよいし、複数回実施してもよい。

[0062] 工程 D 1 で反応させる反応液は、塩基性度が、pH で表した場合は 10 超、塩基性物質のモル濃度で表した場合は、0.60 mol/L 以上（塩基性物質が電離度 0.8 以上の場合）に調整された反応液であり、好ましくは、pH で表した場合は 11 以上、塩基性物質のモル濃度で表した場合は、0.70 mol/L 以上（塩基性物質が電離度 0.8 以上の場合）に調整された反応液である。

[0063] 工程 D 1 で反応させる反応液の塩基性度は、反応温度が高いほど低アルカリ条件であってもペロブスカイト型のチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することが可能となりやすい。

[0064] 反応液の塩基性度の上限は、反応液を貯留させる反応容器が腐食されなければ特に限定されない。pH 13.5 を超えるような強アルカリ条件にて亜臨界合成、又は超臨界合成を行うためには、反応容器に耐アルカリ性が必須である。耐アルカリ性を有する反応容器としては、テフロン（登録商標）製やハステロイ（登録商標）製のものが知られているが、テフロン（登録商標）製のものは耐熱性に限りがあるため反応温度に限界があり、またハステロイ（登録商標）製のものは非常に高価であるため、装置コストが高くなってしまいう問題がある。耐熱性、装置コストの観点からは、反応容器としては、耐熱性に優れ、汎用性が高く安価である SUS 製の反応容器を使用することが好ましく、そのためには、できるだけ中性よりの低アルカリ条件にて製造することが好ましい。

[0065] また、工程 D 1 で反応させる反応液は、工程 D 1 を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを、工程 A 1 ～工程 B 1 の実施前までにおいては Sr 含有水溶液又は Ti

含有水溶液に、工程B 1～工程C 1完了前までは混合溶液に、工程C 1完了後は反応液に加える工程E 1が実施されたものである。以下、わかりやすくするため、工程E 1及び工程F 1が実施されるS_r含有水溶液、T_i含有水溶液、混合溶液、反応液を総称して被添加液とする。

[0066] まず、形状制御に必要な反応を実施する工程（E 1）について説明する。既に述べたように、工程E 1は、工程C 1の途中で実施することが好ましく、工程C 1において塩基性化合物の添加直後から実施することが好ましい。工程E 1において、被添加液に加えられるカルボキシル基を有する両親媒性化合物と、金属を含まない塩基性化合物の添加順序は特に制限されない。水層と塩基性化合物もしくはカルボキシル基を有する両親媒性化合物層とが分離することがあるが、その場合はよく攪拌することが好ましい。攪拌については、後記する工程C 1において析出物が発生した場合と同様の方法を用いることができる。

[0067] 工程E 1において、被添加液に加えられる金属元素を含まない塩基性化合物としては、水溶液中で塩基性を示すものであれば特に限定されず公知の化合物を使用可能であり、例えば、4級アンモニウム化合物、アミン化合物、アンモニア、ピリジン及びその誘導体等の金属元素を有さない塩基性有機化合物並びにヒドラジン及びその誘導体等が挙げられる。

[0068] 具体的には、ヒドラジン、1-モノメチルヒドラジン、1, 1-ジメチルヒドラジン、1-エチル-2-メチルヒドラジン等のヒドラジン誘導体；メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、エタノールアミン等の1級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン等の2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン等を挙げることができる。中でも、得られるチタン酸ストロンチウム微粒子の性能に悪影響を及ぼす金属不純物を含まず、扱いが比較的容易であり、形状制御に対する効果がより顕著である点からヒドラジン、ヒドラジン1水和物、オレイルアミン、及びヒドラジン誘導体のうち少なくとも1種が好ましく、ヒドラジンが最も好ましい。特にヒドラジンは、強い還元剤としての機能も併せ持つため、カルボキシル

基を有する両親媒性化合物の酸化などを防止する役目もあると推測している。

[0069] これらの金属元素を含まない塩基性化合物は2種以上併用することもできるが、そのうちの1種としてヒドラジン又はその誘導体を使用することが、得られる複合酸化物ナノ粒子の形状を立方体に制御できるために好ましい。

[0070] 工程E1において、被添加液に加えられるカルボキシル基を有する両親媒性化合物（以下、両親媒性化合物とする）としては、化合物中にカルボキシル基（親水性基）及び疎水性基を有していれば特に制限されず公知の化合物を用いることができる。かかる化合物としては、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の飽和脂肪酸類、 α -リノレン酸、ステアリドン酸、エイコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、リノール酸、 γ -リノレン酸、ジホモ- γ -リノレン酸、アラキドン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ネルボン酸等の不飽和脂肪酸等が挙げられる。

[0071] 中でも炭素数2以上20以下の有機酸であることが好ましく、炭素数10以上20以下の有機酸であることがより好ましいことから、オレイン酸、デカン酸、ラウリン酸、ウンデセン酸、リノール酸、及びリノレン酸のうち少なくとも1種が好ましく、オレイン酸が最も好ましい。

[0072] チタン酸ストロンチウムは、成長初期においては、各種面方位を含む、微小な不定形として合成されていると推測される。オレイン酸等の有機両親媒性化合物は、カルボキシル基が(100)面に吸着しやすい。そのため、有機両親媒性化合物存在下で結晶成長が進む場合は、(100)面に両親媒性化合物が吸着した状態で結晶が成長するため、(111)面の結晶成長が優先的に進むことになる。その結果、全ての(111)面の成長が進んで頂点を形成し、全体として立方体形状に形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子が合成される。

[0073] 両親媒性化合物と有機塩基性化合物の組み合わせは、オレイン酸とヒドラ

ジンの組み合わせが好ましい。

[0074] 両親媒性化合物、及び、金属元素を含まない塩基性化合物の配合量は特に限定されないが、配合量が少なすぎると得られる微粒子の粒子径が大きくなり、多過ぎると目的とする物質が得られなくなる。

[0075] 図2は、工程D1で反応させる反応液において、Ti成分の含有量を100とした時の、両親媒性化合物の含有量を横軸、金属を含まない塩基性化合物の配合量を縦軸とした図において、後記する実施例において立方体形状（又は直方体形状）に形状制御されたチタン酸ストロンチウムが得られた条件の所に●プロットを記した図である。

図示されるように、工程D1で用いる反応液中において、Tiのモル数Xと、両親媒性化合物のモル数Yと、金属を含まない有機塩基性化合物のモル数Zは、 $0 < Y/X \leq 6$ 及び $0 \leq Z/X \leq 8$ を満足することが好ましく、 $1 \leq Y/X \leq 4$ を更に満足することがより好ましく、 $0 \leq Z/X \leq 4$ を更に満足することが最も好ましい。

工程D1で用いる反応液中において、Ti成分の濃度は0.1 mmol/L以上20 mol/L以下であることが好ましい。

[0076] 次に工程C1及び工程F1について説明する。工程C1と工程F1は、工程D1で反応させる反応液の塩基性度の調整する工程である。塩基性度の調整は、通常工程C1のみで足りるが、工程E1を工程C1の実施後に行う場合等、塩基性度の微調整が必要となる場合は、工程F1を実施することが好ましい。既に述べたように、工程F1は、工程D1を実施する反応液の最終的な塩基性度の調整を行う工程であるので、工程D1の実施直前に行うことが好ましい。工程F1において使用する塩基性物質としては、水酸化カリウム水溶液や水酸化ナトリウム水溶液、酸性物質としては、硝酸、塩酸などが挙げられる。

[0077] 工程C1で用いる塩基性水溶液としては特に制限されないが、電離度が0.8以上の塩基性化合物の水溶液が望ましく、1近傍の強塩基性化合物の水溶液を用いることが好ましい。かかる塩基性化合物としては、水酸化ナトリ

ウム又は水酸化カリウムが好ましく例示される。

[0078] 塩基性水溶液の滴下は、１滴ずつ慎重に滴下していくことが好ましい。工程Ｃ１において塩基性化合物の添加直後から、ゲル状の析出物が発生する。かかる析出物を生じること自体に問題はないが、析出物の大きさのばらつきが大きい場合や、ばらつきは小さくとも析出物自体がミリ単位以上の大きなものとなると、次工程終了時に結晶性の良好なチタン酸ストロンチウムの収率が低くなりやすいことが推測される。従って、析出物を生じた場合は、できるだけ細くなるように、攪拌又は粉砕を行うことが好ましい。攪拌や粉砕の手段は特に制限されず、手動で攪拌棒等を用いて実施してもよいし、スターラーや超音波処理により分散させる手法も用いることができる。

[0079] 既に述べたように、工程Ｄ１は、塩基性度が、ｐＨで表した場合は１０超、または塩基性物質のモル濃度では、０．６０mol/L以上（塩基性物質が電離度０．８以上の場合）に調整された反応液を亜臨界反応、又は超臨界反応させる工程である。

[0080] 工程Ｄ１において、反応温度の保持時間は特に制限されないが、超臨界条件であれば、実施例に記載されているように、１０分以内の保持時間で立方体形状（直方体形状）に形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することができる。

[0081] 工程Ｄ１は、亜臨界反応・又は超臨界反応であるので、反応液を貯留させた反応容器をオートクレーブ等の密閉加熱装置内（以下、オートクレーブとする）に設置し、亜臨界条件、超臨界条件となるように加熱することにより実施される。このとき、室温状態のオートクレーブ内に反応容器を設置した後徐々に加熱してもよいが、オートクレーブを、あらかじめ亜臨界条件又は超臨界条件の温度雰囲気調節された環境中に設置する方が、昇温速度が速く、水熱反応の進行をできるだけ抑制することができるので好ましい。

以上のようにして、チタン酸ストロンチウム微粒子を得ることができる。

[0082] 「チタン酸ストロンチウム微粒子」

上記本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法によれば、形状が

立方体又は直方体であるチタン酸ストロンチウム微粒子を生産性良く製造することができる（後記実施例図3を参照）。

[0083] チタン酸ストロンチウムは、最も安定な結晶構造が立方晶であり、立方晶の場合、本来の結晶形状は立方体であり、表面に露出されている結晶面は{100}面となる。後記実施例1（図3，図5A，B）に示されるように、上記本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法によれば、立方体若しくは直方体の表面に露出されている結晶面の85%以上が{100}面であるチタン酸ストロンチウム微粒子を製造することができる。

[0084] また、立方体若しくは直方体形状の粒子の1辺の長さが、10nm以上500nm以下であることが好ましい。

[0085] 本発明のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法は、Sr含有水溶液とTi含有水溶液とを含むpH10超、若しくは、電離度0.8以上の塩基性化合物を0.60mol/L以上含んでなる反応液を亜臨界又は超臨界反応させる方法であって、反応前に、塩基性の反応液中に、金属元素を含まない有機塩基性化合物と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを加える工程を有している。かかる構成によれば、チタン酸ストロンチウム結晶の(111)面を優先的に成長させて、表面が{100}面を有するように形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子を生産性良く製造することができる。

[0086] チタン酸ストロンチウムは、背景技術において述べたように、太陽光照射によって光触媒活性を発現するペロブスカイト型酸化物である。チタン酸ストロンチウムは、より高効率な光触媒能を与える態様として、特許文献1や特許文献2に記載されているような、表面にPt，Rh，Cu等の金属助触媒を担持してなる微粒子が好ましいことが知られている。

[0087] 金属助触媒を担持したチタン酸ストロンチウム微粒子は、光照射によってチタン酸ストロンチウム内で励起された電子が、表面の金属助触媒の存在により表面に速やかに移動するため、正孔との再結合の抑制と高効率な還元反応を可能にする。抑制し、且つ、効率良く還元反応を起こすため、効率良く水素を生成することができる。

[0088] しかしながら、金属助触媒を担持させる方法は、含浸法や光電着法等で水溶性金属塩を担持させてから金属イオンを還元して付着させる方法が一般的であり、このような方法によって付着させられた金属は、母触媒であるチタン酸ストロンチウムとの間（界面）に電子のトラップを生じやすい。

[0089] 電子トラップを生じにくくするためには、チタン酸ストロンチウム微粒子は、できるだけ担持金属と格子整合性の良い結晶面を有することが好ましい。上記のようにして形状制御された、立方晶チタン酸ストロンチウムの格子定数は0.3905 nmである。かかる格子定数と担持金属である、Pt, Ir, Pd, Rh, Ru, Cu, Ni, Coの格子定数とは不整合率が10%以下であり、Ir, Rhは5%以下、Pt, Pdは0.5%以下であることから、表面の{100}面率の高い立方体形状のチタン酸ストロンチウム微粒子とすることにより、担持金属との界面の電子トラップの少ない高効率な光触媒を実現しうる。更に、かかる立方体形状のチタン酸ストロンチウム微粒子は、光触媒用途以外においても、特許文献6、特許文献7にも記載されているように、立方体形状は立方晶粒子本来の形状であること、また、配列させやすいこと、緻密膜を形成しやすいこと、等様々な利点を有している。

[0090] 「設計変更」

本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、適宜変更可能である。

実施例

[0091] （実施例1～実施例7）

表1に記載の条件で、以下のようにしてチタン酸ストロンチウム微粒子を作製した。

まず、Sr含有水溶液として、必要量の精製水を採取し、硝酸ストロンチウムを秤量し、硝酸ストロンチウム水溶液を調製した。また、Ti含有水溶液として、四塩化チタン水溶液を調製した。アンプル状のTiCl₄を1滴ずつゆっくりと精製水に滴下する。その際、攪拌し冷却しながら行い、指定濃

度に調整後すぐに遮光し冷蔵保存する。特に記載がない限り、溶媒の水は精製水を用いた。

四塩化チタン水溶液は、遮光し、調製後直ちに冷蔵庫で保管して調整直後の状態を維持した状態で、硝酸ストロンチウム水溶液と混合し、混合溶液を得た。混合の際、混合溶液中のS r成分とT i成分とのモル比S r／T iは1となるように混合した。

[0092] 次に、混合溶液をビーカー内に貯留させ、その混合溶液中に、水酸化カリウム水溶液（15 mol/L）を1滴ずつ滴下し、その後、更にヒドラジンを混合溶液中に滴下し、オレイン酸を引き続き滴下した。水酸化カリウム水溶液を滴下直後より、ゲル状の白色析出物を生じたため、攪拌してその析出物を粉砕しながら、水酸化カリウム水溶液及びヒドラジン、オレイン酸の滴下を実施し、最終的に混合溶液のpHが12となるように調整し、反応液を調製した。

[0093] 得られた反応液を反応容器に入れ、オートクレーブを400℃雰囲気投入して超臨界反応を実施した。チタン酸ストロンチウム微粒子の合成を実施した。反応条件を表1に示す。

合成は、反応液を各温度に応じて内容積約5 cm³のハステロイ（登録商標）製容器（AKICO社製）内に指定量投入し、それをステンレス製の耐圧容器内に入れて密封し、表1に記載の温度条件、及び圧力30 MPaにて10分間反応させ、その後急冷した。

[0094] 得られたチタン酸ストロンチウム微粒子の形状はいずれも立方体形状であった。図3に、実施例1で得られた微粒子の顕微鏡写真を、また、図4に、比較例1で得られた微粒子の顕微鏡写真を示す。

[0095] また、既に述べたように、図2は、反応液中に含まれる両親媒性化合物のモル数及び有機塩基性化合物のT iモル数に対する割合と形状制御されたチタン酸ストロンチウム微粒子の製造可否の関係を示したものである。

[0096] また、図5Aは実施例1で得られたチタン酸ストロンチウム微粒子の拡大電子顕微鏡写真であり、図5Bは、そのチタン酸ストロンチウム微粒子の結

晶面の解析結果を示す電子顕微鏡写真である。図5Bに示されるように、えられた粒子の $\{100\}$ 面でない部分は、1辺の一端において 2.2 nm であり、1辺の長さが 37.6 nm であることから計算すると、 $2.2 \times 2 / 37.6 = 0.116$ となる。従って得られた粒子の $\{100\}$ 率は、 88.4% であることが確認された。

[0097] (比較例1～5)

表1に示されるように、実施例と条件を変化させてチタン酸ストロンチウム微粒子を製造した。比較例1, 3, 4, 5においてはいずれも立方体形状の微粒子は得られなかった。比較例2では、立方体形状の微粒子は得られたものの反応時間が24時間と長時間であった。

[0098]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組成	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3	SrTiO_3
形状	Cubic	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic	cubic	不定形	Cubic	不定形	不定形	不定形
修飾材	オレイン酸(OA) とドデシル水和物 (HYD)	OA HYD	OA HYD	OA HYD	OA HYD	OA HYD	OA HYD	無	OA HYD	OA HYD	OA HYD	OA HYD
合成条件	400°C 10min pH12	350°C 10min pH12	400°C 10min pH12	400°C 10min pH12	400°C 10min pH12	400°C 10min pH12	350°C 10min pH12	300— 400°C 10min pH12	180-200°C 24h pH13.5	300°C 10min pH12	400°C 10min pH13.5	400°C 10min pH14
原料	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ TALH TMAH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TiCl ₄ KOH	$\text{Sr}(\text{OH})_2$ TALH TMAH	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ TALH NaOH
反応液中の Tiモル数に 対する修飾 剤のモル数 の比	Ti:OA:HYD=1:2:2	Ti:OA:HYD =1:2:2	Ti:OA:HYD =1:1:1	Ti:OA:HYD =1:2:0	Ti:OA:HYD =1:2:4	Ti:OA:HYD =1:2:8	Ti:OA:HYD =1:4:2	—	Ti:OA:HYD =1:4:0.16	Ti:OA:HYD =1:2:2	Ti:OA:HYD =1:4:0.16	Ti:OA:HYD =1:2:4

産業上の利用可能性

[0099] 本発明は、光触媒や、熱電材料や誘電材料などの電子部品用機能性材料、

また、レンズ材料として好適なチタン酸ストロンチウム微粒子の製造に適用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] S r 含有水溶液と T i 含有水溶液をそれぞれ調製する工程 A 1 と、
 前記 S r 含有水溶液と、前記 T i 含有水溶液とを混合して混合溶液
 を調製する工程 B 1 と、
 該混合溶液中に塩基性化合物を加えて前記混合溶液を塩基性に調整
 して反応液を調製する工程 C 1 と、
 該反応液を亜臨界反応又は超臨界反応させる工程 D 1 と、
 該工程 D 1 を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物
 と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを前記 S r 含有水溶液
 ，前記 T i 含有水溶液，前記混合溶液，又は前記反応液に加える工程
 E 1 とを有し、
 該工程 D 1 で用いる前記反応液の p H が 1 0 超であるチタン酸スト
 ロンチウム微粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記工程 D 1 を実施する前に塩基性物質又酸性物質を前記 S r 含有
 水溶液，前記 T i 含有水溶液，前記混合溶液，又は前記反応液に加え
 る工程 F 1 を有する請求項 1 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の
 製造方法。
- [請求項3] 前記工程 D 1 で用いる前記反応液の p H が 1 1 以上である請求項 1
 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。
- [請求項4] S r 含有水溶液と T i 含有水溶液をそれぞれ調製する工程 A 1 と、
 前記 S r 含有水溶液と、前記 T i 含有水溶液とを混合して混合溶液
 を調製する工程 B 1 と、
 該混合溶液中に塩基性化合物を加えて前記混合溶液を塩基性に調整
 して反応液を調製する工程 C 1 と、
 該反応液を亜臨界反応又は超臨界反応させる工程 D 1 と、
 該工程 D 1 を実施する前に、金属元素を含まない有機塩基性化合物
 と、カルボキシル基を有する両親媒性化合物とを前記 S r 含有水溶液
 ，前記 T i 含有水溶液，前記混合溶液，又は前記反応液に加える工程

E 1 とを有し、

前記工程 C 1 において、前記塩基性化合物の電離度が 0.8 以上であり、

前記工程 D 1 で用いる前記反応液の前記塩基性化合物の濃度が 0.60 mol/L 以上であるチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項5] 前記工程 D 1 で用いる前記反応液の前記塩基性化合物の濃度が 0.70 mol/L 以上である請求項 4 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項6] 前記両親媒性化合物が炭素数 2 以上 20 以下の有機酸である請求項 1～5 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項7] 前記両親媒性化合物が炭素数 10 以上 20 以下の有機酸である請求項 6 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項8] 前記両親媒性化合物が、オレイン酸、デカン酸、ラウリン酸、ウンデセン酸、リノール酸、及びリノレン酸のうち少なくとも 1 種である請求項 7 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項9] 前記有機塩基性化合物が、アミン化合物、アンモニア、ヒドラジン、及びこれらの誘導体のうち少なくとも 1 種である請求項 1～8 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項10] 前記有機塩基性化合物が、ヒドラジン、ヒドラジン 1 水和物、オレイルアミン、及びヒドラジン誘導体のうち少なくとも 1 種である請求項 9 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項11] 前記両親媒性化合物が、オレイン酸であり、前記有機塩基性化合物が、ヒドラジンである請求項 1～8 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項12] 前記工程 D 1 で用いる前記反応液中において、前記 T i のモル数 X と、前記両親媒性化合物のモル数 Y と、前記有機塩基性化合物のモル数 Z が、

$0 < Y/X \leq 6$ 及び $0 \leq Z/X \leq 8$ を満足する請求項 1 ～ 11 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項13] 前記 X と前記 Y と前記 Z が、 $1 \leq Y/X \leq 4$ を更に満足する請求項 12 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項14] 前記 X と前記 Y と前記 Z が、 $0 \leq Z/X \leq 4$ を更に満足する請求項 13 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項15] 前記工程 D1 で用いる前記反応液中において、Ti 成分の濃度が 0.1 mmol/L 以上 20 mmol/L 以下である請求項 1 ～ 14 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項16] 前記工程 B1 において、Sr と Ti のモル比 Sr/Ti が 1 以上となるように前記混合溶液を調製する請求項 1 ～ 15 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項17] 前記工程 B1 において、Ti 成分の主成分としてルチル型 TiO_2 を含んでいない前記 Ti 含有水溶液を用いる請求項 1 ～ 16 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム粒子の製造方法。

[請求項18] 前記工程 A1 において、前記 Sr 含有水溶液が、ストロンチウムの酢酸塩、又は水酸化物もしくは硝酸塩を水に溶解させてなるものである請求項 1 ～ 17 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

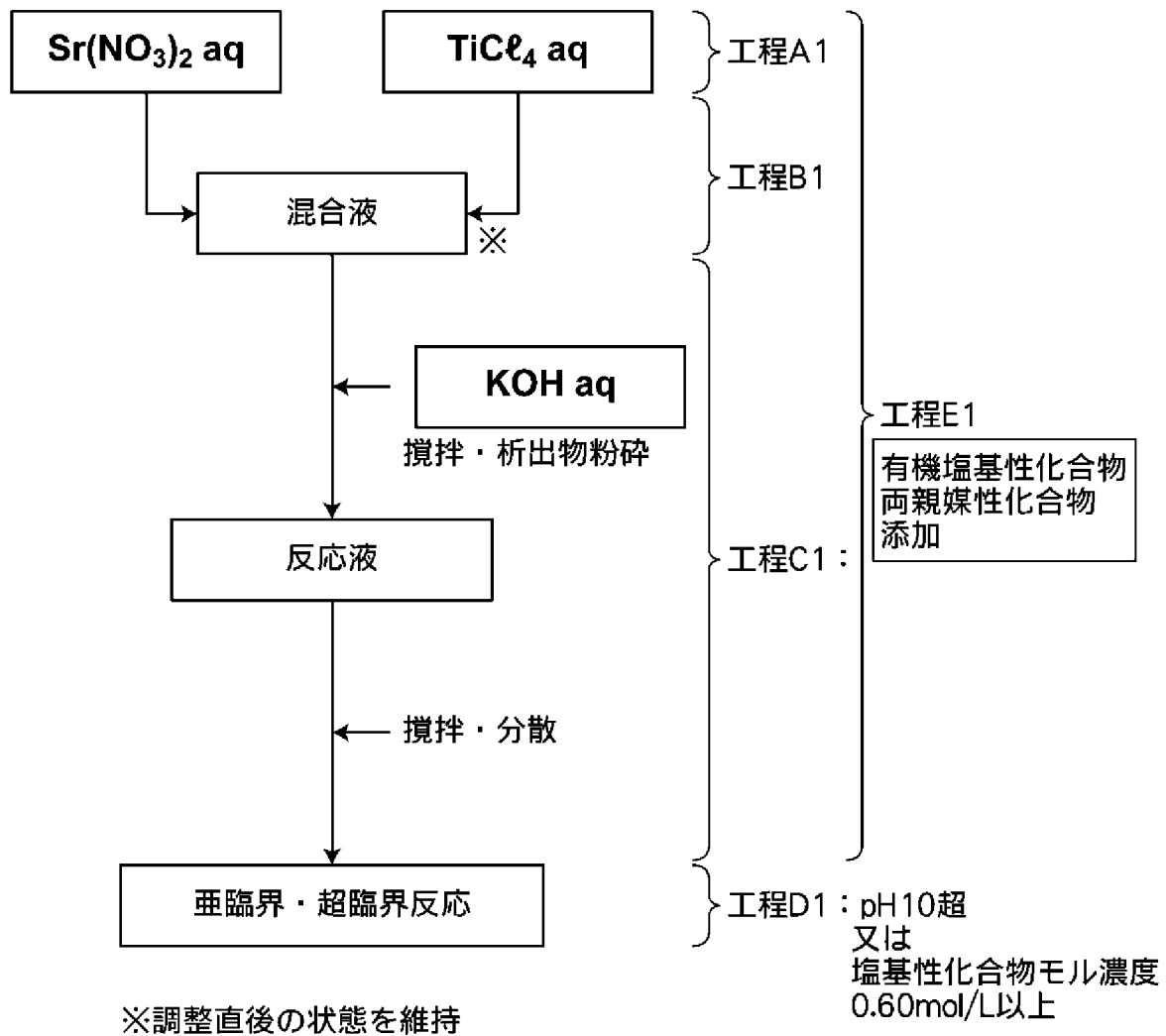
[請求項19] 前記工程 D1 で用いる前記反応液は、 $Ti(OH)_4$ 及び／又は $HTiO_3^-$ イオンを Ti 成分の主成分として含んでなる請求項 1 ～ 18 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

[請求項20] 前記工程 A1 において、前記 Ti 含有水溶液として四塩化チタン水溶液を調製する請求項 1 ～ 19 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

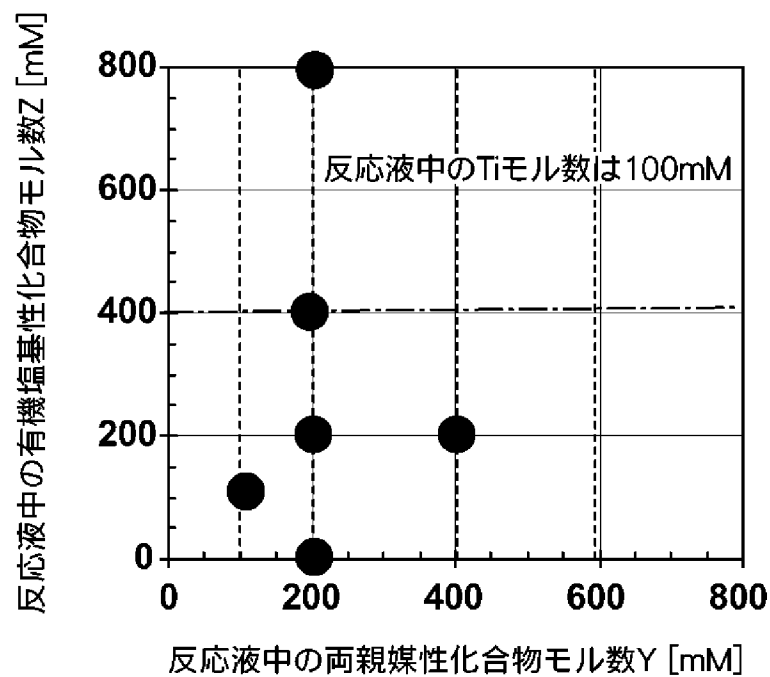
[請求項21] 前記工程 C1 において、前記塩基性化合物が、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである請求項 1 ～ 20 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。

- [請求項22] 前記工程 C 1 において、前記調整中に発生する固形物を粉砕する請求項 1 ～ 2 1 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。
- [請求項23] 前記工程 D 1 において、前記亜臨界反応又は前記超臨界反応における反応温度の保持時間が 1 0 分以内である請求項 1 ～ 2 2 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法。
- [請求項24] 請求項 1 ～ 2 3 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子の製造方法により製造されてなり、形状が立方体若しくは直方体であるチタン酸ストロンチウム微粒子。
- [請求項25] 前記立方体若しくは直方体の表面に露出されている結晶面は、85%以上が {1 0 0} 面である請求項 2 4 記載のチタン酸ストロンチウム微粒子。
- [請求項26] 前記立方体若しくは直方体の 1 辺の長さが、1 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下である請求項 2 4 又は 2 5 いずれか 1 項記載のチタン酸ストロンチウム微粒子。

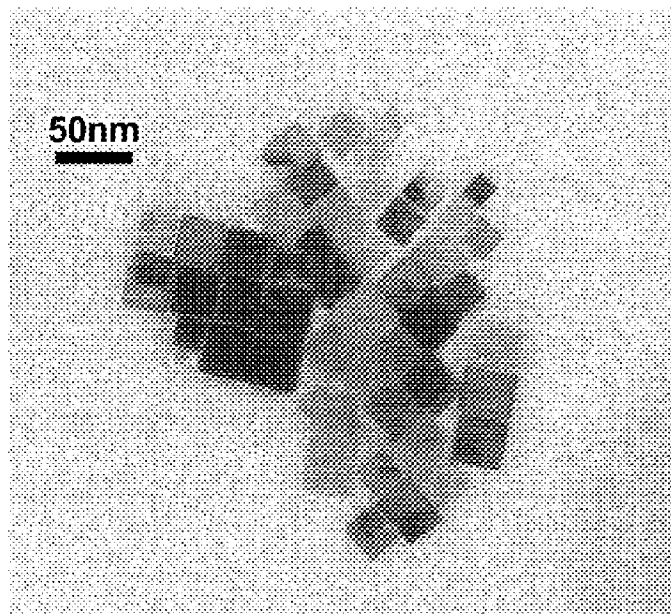
[図1]



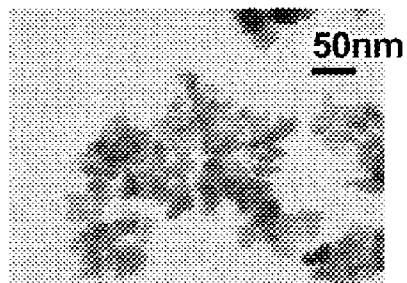
[図2]



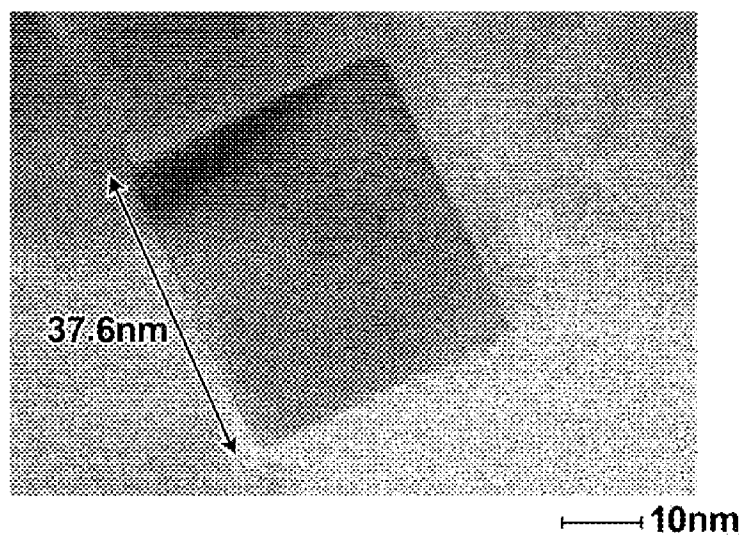
[図3]



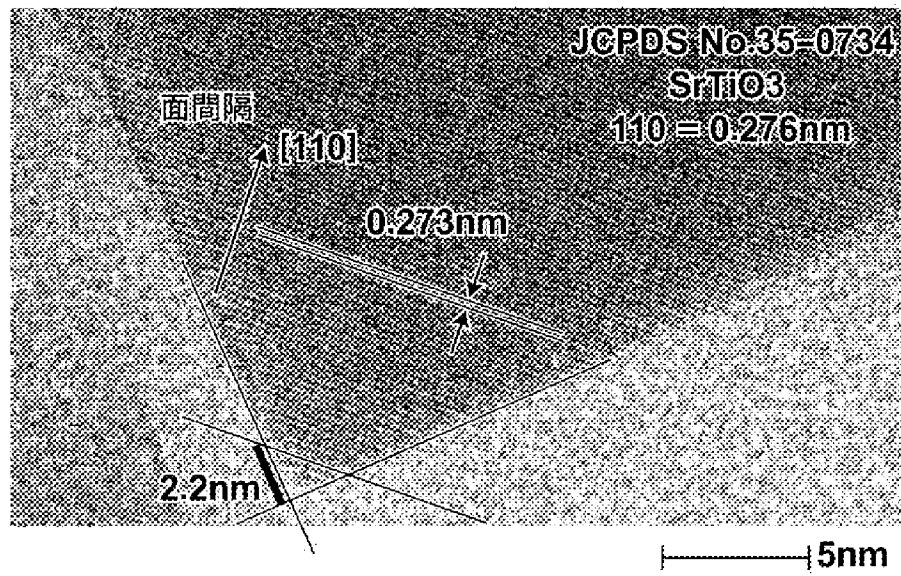
[図4]



[図5A]



[図5B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G23/00(2006.01)i, B01J3/00(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)

C01G23/00, B01J3/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(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 2011-68500 A (Tokuyama Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; paragraphs [0007], [0012], [0019] to [0036]; examples 1 to 13; tables 1, 2 (Family: none)	1-20, 22, 24-26
Y		4, 5, 12-16
X	Feng DANG et al., Thermoelectric Performance of SrTiO ₃ Enhanced by Nanostructuring Self- Assembled Particulate Film of Nanocubes, Appl. Mater. Interfaces, 2013, Vol.5 Iss.21, pp.10933-10937	1-11, 17-19, 21, 22, 24-26
Y		4, 5, 12-16, 21

☒ 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
01 June 2015 (01.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Junpei KAMIYA et al., "Suiyosei Titanium Sakutai o Mochiita Strontium Titanate Nanocube no Gosei", Abstracts of Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Heisei 21 Nen Shuki Taikai, 27 October 2009 (27.10.2009), page 3-50B	1-3, 6-11, 17-19, 22, 24-26
Y		4, 5, 12-16, 21
X	JP 2010-14854 A (Canon Inc.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraphs [0122] to [0126]; table 2 (Family: none)	24, 26
X	JP 2012-188335 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 October 2012 (04.10.2012), claims; examples (Family: none)	24, 26
A	Kazuki TSURUTA et al., "Nb Hyomen Dope shita La-SrTiO ₃ Nanocube no Gosei to Jiko Soshikika Ryushimaku no Hyoka", The Ceramic Society of Japan 2013 Nen Nenkai Koen Yokoshu, 11 March 2013 (11.03.2013), page 2D24	1-26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01G23/00(2006.01)i, B01J3/00(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（I P C））

Int.Cl. C01G23/00, B01J3/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/JMEDPlus/JST7580 (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 2011-68500 A (株式会社トクヤマ) 2011.04.07, 特許請求の範囲、 [0007]、[0012]、[0019] - [0036]、実施例1 - 1 3、表1, 2 (ファミリーなし)	1-20, 22, 24-2 6
Y		4, 5, 12-16
X	Feng DANG et al., Thermoelectric Performance of SrTiO ₃ Enhanced by Nanostructuring Self-Assembled Particulate Film of Nanocubes, Appl. Mater. Interfaces, 2013, Vol.5 Iss.21, pp. 10933-10937	1-11, 17-19, 2 1, 22, 24-26
Y		4, 5, 12-16, 21

☒ 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

0 1 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

延平 修一

4 G

4 0 3 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 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	神谷 純平 ほか, 水溶性チタン錯体を用いたチタン酸ストロンチウムナノキューブの合成, 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成21年秋季大会, 2009.10.27, p. 3-50B	1-3, 6-11, 17-19, 22, 24-26
Y		4, 5, 12-16, 21
X	JP 2010-14854 A (キヤノン株式会社) 2010.01.21, 特許請求の範囲、[0122]-[0126]、表2 (ファミリーなし)	24, 26
X	JP 2012-188335 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.10.04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	24, 26
A	鶴田 一樹 ほか, Nb 表面ドーピングした La-SrTiO ₃ ナノキューブの合成と自己組織化粒子膜の評価, 公益社団法人日本セラミックス協会 2013 年 年会 講演予稿集, 2013.03.11, p. 2D24	1-26