



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I616403 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：105142078

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl. : C01G23/04 (2006.01)

C01G23/053 (2006.01)

(30)優先權：2015/12/21 日本

2015-249054

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：水江圭 MIZUE, KEI (JP)；鹿山進 KAYAMA, SUSUMU (JP)；小古井久雄 KOGOI, HISAO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201509817A

US 8741431B2

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

氧化鈦及其製造方法

TITANIUM OXIDE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明係揭示氧化鈦之製造方法，該以液相法使四氯化鈦水解而製造氧化鈦之方法中，具有將四氯化鈦水溶液加入溫度高於該四氯化鈦水溶液之溫水中的步驟，前述步驟中前述溫水之溫度為 30℃ 以上、95℃ 以下，以前述溫水中之鈦原子濃度上升率為 0.25mmol/L/min 以上、5.0mmol/L/min 以下的方式添加前述四氯化鈦水溶液，使前述步驟後之前述溫水中的鈦原子濃度為 280mmol/L 以下。

Provided is a method of producing a titanium oxide in which titanium tetrachloride is hydrolyzed using a liquid-phase method. This method includes a step of adding an aqueous titanium tetrachloride solution to warm water having a higher temperature than the aqueous titanium tetrachloride solution, in which in the step, the temperature of the warm water is 30℃ to 95℃ and the aqueous titanium tetrachloride solution is added to the warm water such that an increase rate of titanium atomic concentration in the warm water is 0.25 mmol/L/min to 5.0 mmol/L/min, and a titanium atomic concentration in the warm water after the step is 280 mmol/L or lower. °C

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氧化鈦及其製造方法

Titanium oxide and method of producing the same

【技術領域】

[0001] 本發明係有關氧化鈦及其製造方法。

本申請書係基於 2015 年 12 月 21 日於日本申請之特願 2015-249054 號主張優先權，且援用其內容。

【先前技術】

[0002] 氧化鈦被使用於光觸媒材料、介電體材料、鋰離子電池用之電極材料等各種用途。該等用途中多半係將氧化鈦淤漿化再利用。

[0003] 將氧化鈦淤漿化來利用時多半具有，藉由攪拌或超音波分散等之分散操作，以解開凝聚之氯化鈦的步驟。因此推斷氧化鈦相對水等之極性溶劑的分散性對該等之製品特性具有大的影響力。一般而言，氧化鈦之粒子小時傾向易凝聚，而粒子越大時越顯示良好分散性。

[0004] 又，上述般氧化鈦之應用領域中，氧化鈦被要求為微粒子化。因此也要求氧化鈦即使為微粒子化，相對於水等之極性溶劑仍具有良好分散性。

[0005] 解決該問題之方法，可列舉提高氧化鈦粒子

表面之親水性，即每單位面積之水分吸附量。若可得到顯示高親水性之氧化鈦時可增加水分吸附量，而具有所謂毛細管現象般，積極吸附水分之效果。藉由該效果推斷也可提升解開淤漿化時凝聚之速度，而提升分散性。

[0006] 推斷提升表面之親水性的方法之一為，增加粒子表面之羥基。為了增加粒子表面之羥基，控制氧化鈦之結晶型具有效果。氧化鈦之結晶型主要有銳鈦礦型、板鈦礦型、金紅石型三種。氧化鈦之表面係被藉由化學性鍵結鈦原子或氧原子之羥基所覆蓋，其中銳鈦礦型的粒子表面每單位面積之羥基數最多，故推測銳鈦礦型之親水性最高。

[0007] 氧化鈦之製造方法已知如，將四氯化鈦加入溫水中進行水解之液相法。專利文獻 1 曾記載，布氏酸存在下進行四氯化鈦水解，而生成含有布氏鹼之氧化鈦溶膠。

[0008] 專利文獻 2 曾記載，進行某程度之水解的階段中，添加硫酸之氧化鈦的製造方法。藉由該方法可得粒徑（粒徑、粒子尺寸）較小，且含有較多銳鈦礦型結晶之氧化鈦。

[0009] 專利文獻 3 曾記載，短時間內混合 80℃ 以上之水與常溫之四氯化鈦水溶液並冷卻，以防止粒子凝聚的同時可防止結晶型由銳鈦礦型改變為金紅石型。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0010]

專利文獻 1：國際公開第 99/58451 號

專利文獻 2：日本特開 2007-314418 號公報

專利文獻 3：日本特許第 5021106 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0011] 但專利文獻 1 係以直接使用鈦溶膠成膜為前提，故不適合以粉體再度分散於水，不易作為製品處理，因此不利於輸送及管理成本面。專利文獻 2 於水解後具有添加硫酸之步驟，故恐因增加步驟及設備複雜化而增加成本。專利文獻 3 係得到比表面積較大，即粒徑較小且高銳鈦礦率之氧化鈦，但因水分吸附量不足，故仍有改良分散性之餘地。

又，即便具有良好分散性，但例如容積密度較低時，僅極少氣流也會使粒子飛散，因此淤漿化時會發生處理性問題，而降低生產性，故恐因對應用設備而增加成本。

[0012] 有鑑於上述事情，本發明之目的為，提供既便粒子尺寸較小，相對於水等之極性溶劑仍具有較高分散性，而具有良好處理性，且低成本之氧化鈦及其製造方法。

〔解決課題之方法〕

[0013] 如上述般提高氧化鈦粒子之分散性的方法

如，提高粒子表面之水分吸附量。又，為了確保上述處理性係需控制容積密度，容積密度較高時雖易處理，但過高時會降低水分吸附量。

即，提高粒子表面之水分吸附量且使容積密度為適當範圍下，可得即使粒子尺寸較小，相對於水等之極性溶劑仍具有較高分散性，且處理性良好之氧化鈦粒子。因此針對藉由液相法之超微粒子氧化鈦的製法進行各種檢討，結果發現將四氯化鈦水溶液加入溫水中，以比先前更緩慢之添加速度進行時，可得比較先前具有格外高之水分吸附量，分散時具有適當容積密度之氧化鈦粒子。

[0014] 本發明係提供下述方法。

[1] 一種氧化鈦之製造方法，其特徵為以液相法水解四氯化鈦而製造氧化鈦之方法中，具有將四氯化鈦水溶液添加於溫度高於該四氯化鈦水溶液之溫水中的步驟，又，前述步驟中前述溫水之溫度為 30°C 以上， 95°C 以下，以前述溫水中鈦的原子濃度上升率為 0.25 mmol/L/min 以上、 5.0 mmol/L/min 以下的方式添加前述四氯化鈦水溶液，使前述步驟後之前述溫水中鈦的原子濃度為 280 mmol/L 以下。

[2] 如[1]之氧化鈦的製造方法，其中水解前述四氯化鈦係於具有羧基之水溶性的有機酸及/或無機酸存在下進行。

[3] 如[2]之氧化鈦之製造方法，其中前述有機酸及/或無機酸為多價之酸。

乾燥狀態之氧化鈦的質量所吸附之水分的質量之比例。具體上吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 係表示（乾燥後氧化鈦所吸附之水分的質量 / （乾燥狀態之氧化鈦的質量））。又，（乾燥後氧化鈦所吸附之水分的質量）=（25℃，相對濕度 90%（RH）之恆溫恆濕槽內放置 5 小時以上，達成水蒸氣吸附平衡之氧化鈦的質量）-（乾燥狀態之氧化鈦的質量）。

[0018] 每單位面積之水分吸附量有助於氧化鈦相對於水等之極性溶劑的分散性，較多時可提高分散性。因此每單位面積之水分吸附量較佳為 $0.8 (\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{m}^2$ 以上，更佳為 $0.9 (\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{m}^2$ 以上。

但每單位面積之水分吸附量過多時，會使粉末分散於溶劑而成為乳液狀，恐降低作業性。因此每單位面積之水分吸附量較佳為 $1.5 (\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{m}^2$ 以下。

[0019] 粒徑（平均一次粒徑）與 BET 比表面積幾乎成反比關係。基為銳鈦礦型結晶之氧化鈦時，粒徑與 BET 比表面積之關係為下述式所表示。

粒徑[nm]= $6 / \{ \text{氧化鈦之密度} : [\text{g}/\text{cm}^3] \times \text{BET 比表面積} [\text{m}^2/\text{mg}] \}$

又，氧化鈦為銳鈦礦型結晶時其密度為 $4.00 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0020] 如上述般，氧化鈦之應用領域中要求氧化鈦為微粒子化。相當於作為製品用之較佳粒徑尺寸的 BET 比表面積為 $0.200 \text{m}^2/\text{mg} \cdot \text{TiO}_2$ 以上（粒徑 7.5nm 以下），又以 $0.280 \text{m}^2/\text{mg} \cdot \text{TiO}_2$ 以上（粒徑 5.4nm 以下）

為佳，更佳為 $0.300 \text{ m}^2/\text{mg}$ 以上（粒徑 5.0nm 以下）。但粒子尺寸太小時易凝聚而降低分散性，因此 BET 比表面積較佳為 $0.500 \text{ m}^2/\text{mg} \cdot \text{TiO}_2$ 以下（粒徑 3.0nm 以上），又以 $0.450 \text{ m}^2/\text{mg} \cdot \text{TiO}_2$ 以下（粒徑 3.3nm 以上）為佳，更佳為 $0.420 \text{ m}^2/\text{mg} \cdot \text{TiO}_2$ 以下（粒徑 3.6nm 以上）。

[0021] 為了提高氧化鈦相對於水之分散性，氧化鈦每 1mg 之吸水量較佳為 $0.20 (\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)$ 以上，又以 $0.26 (\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)$ 以上為佳，更佳為 $0.30 (\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)$ 以上。

[0022] 推斷氧化鈦粒子表面每單位面積之羥基數量以銳鈦礦型最多。羥基數量較多時，藉由與水分子之相互作用可預測氧化鈦具有良好親和性。具有良好親水性時推斷也可提高水分吸附量。因此銳鈦礦型所佔有之比例較高時，推斷可使氧化鈦之水分吸附量居於優勢。故銳鈦礦型結晶之比例較佳為 85 質量%以上。又，為了得到良好水分吸附量，氧化鈦之銳鈦礦率以 90 質量%以上為更佳，又以 100 質量%，即以銳鈦礦單相為最佳。

[0023] 殘留氯量較佳為 0.1 質量%以下。因氯為腐蝕性成分，故將該氧化鈦使用於介電體原料、太陽能電池用途、光觸媒用途時，推斷可防止基材之腐蝕及變質。

[0024] 容積密度為 0.2g/ml 以上， 0.8g/ml 以下。因容積密度較低之粉體中粒子與粒子間含有大量氣體，故以溶劑取代粒子間之空氣較耗時，因此氧化鈦將難分散於水等之極性溶劑中。又，容積密度較高時易處理，但過高時

會降低水分吸附量。為了提高上述效果又以 0.5g/ml 以上、0.8g/ml 以下為佳，更佳為 0.6g/ml 以上、0.8g/ml 以下。

[0025]

<氧化鈦之製造方法>

本實施形態的氧化鈦之製造方法為，以液相法水解四氯化鈦而製造氧化鈦之方法中，具有將四氯化鈦水溶液加入溫度高於該四氯化鈦水溶液之溫水中的步驟，前述步驟中前述溫水之溫度為 30℃ 以上、95℃ 以下，以前述溫水中鈦的原子濃度上升率為 0.25 mmol/L/min 以上、5.0 mmol/L/min 以下般添加前述四氯化鈦水溶液，使前述步驟之後的前述溫水中鈦的原子濃度為 280 mmol/L 以下。

該步驟中將四氯化鈦水解而達到過飽和狀態（以超出粒子生成所必須之鈦濃度下未形成粒子核之狀態）時，推斷會生成粒子。

[0026] 該步驟係於將四氯化鈦加入溫水中起開始水解。因此四氯化鈦水溶液之溫度比溫水之溫度低（即，溫水之溫度高於四氯化鈦水溶液之溫度）。藉由於溫水中進行水解的另一方面為，可防止於四氯化鈦水溶液中進行水解。

具體上四氯化鈦水溶液之溫度較佳為未達 35℃，又以 30℃ 以下為佳，更佳為 25℃ 以下，但會因濃度等之條件而異，於可防止進行水解下非限定於此。

[0027] 又，將溫水之溫度管理於 30℃ 以上、95℃ 以

下之間。溫水之溫度較佳為 35°C 以上 90°C 以下，其上限又以 80°C 以下為佳，更佳為 75°C 以下。但藉由濃度等之條件可進行水解下非限定於此。將溫度控制於該範圍時，可使過飽和度及核生成溫度維持於適當領域。藉此可避免過度的凝聚成長，而抑制粒徑及結晶型。

[0028] 添加四氯化鈦水溶液之方法具體如，相對於溫水液面滴入四氯化鈦，但非限定於此，也可為使用唧筒等將四氯化鈦水溶液供給溫水中之方法等。

此時溫水中鈦之原子濃度係指，由溫水中鈦化合物所含有的鈦原子之莫耳數算出的莫耳濃度。控制溫水中鈦之原子濃度上升率，可賦予充分之擴散稀釋熱用的時間，使核均勻生成。四氯化鈦水溶液之添加速度過快時，會使鈦之過飽和度過度上升，而提高核形成時之粒子濃度，故推斷會形成細緻凝聚體。因此推斷會降低氧化鈦粒子之水分吸附量。又，四氯化鈦水溶液之添加速度太慢時會降低生產性。

[0029] 「溫水中鈦之原子濃度上升率」係指，開始將四氯化鈦水溶液加入溫水起至結束為止之時間率平均的鈦之原子濃度上升率。

四氯化鈦水溶液之添加速度較佳為一定，但無需為一定，可依情形藉由脈衝添加。此時時間平均的鈦之原子濃度上升率係調整為 0.25 mmol/L/min 以上、 5.00 mmol/L/min 以下。

[0030] 結束添加四氯化鈦水溶液時，使鈦之原子濃

(實施例 1)

將離子交換水 850mL 投入附梳子形攪拌機之反應槽內。以約 300rpm 旋轉梳子形攪拌機，且藉由外部加熱器加熱至 35℃ 成為溫水。將溫水之溫度保持於一定的同時，滴入室溫（20℃）之四氯化鈦水溶液（鈦濃度 18 質量%）。此時四氯化鈦水溶液中之鈦濃度[質量%]係由，將含有四氯化鈦（ TiCl_4 ）之質量換算為鈦（Ti）成分之質量所得的濃度。當加入之四氯化鈦水溶液達 20g 時停止滴液，直接冷卻混合所得之液體。滴液時係以一定速度進行 44 分鐘。結束滴液時溫水中鈦之原子濃度（即，藉由所添加之四氯化鈦，與滴入四氯化鈦水溶液所測得之溫水體積所算出的鈦之原子濃度）為 88mM。因此滴液中溫水中之時間平均的鈦之原子濃度上升率為 2.0 mmol/L/min。又，滴液前後溫水之體積變化較小約為 10 mL，故實際鈦之原子濃度上升率於開始滴液起（最大值）與結束滴液時（最小值）之間的上述時間平均之值幾乎未改變，即使與後述比較例 4（滴入四氯化鈦水溶液的總量較多時）仍為 ± 0.1 mmol/L/min。冷卻後以氨水中和，再以超濾膜過濾回收，以離子交換水洗淨後，以 80℃ 烤箱乾燥，得氧化鈦粉末。

[0040]

(實施例 2~7)

以下實施例 2~7 幾乎以同實施例 1 之方法製作氧化鈦，但改變生成條件。下面將僅說明實施例 2~7 相對於實

施例 1 之不同的條件。

[0041] 實施例 2 為，使離子交換水（溫水）之溫度為 75°C 。實施例 3 為，使時間平均之鈦的原子濃度上升率為 0.5 mmol/L/min （即，滴液時間為 176 分鐘），實施例 4 為，使時間平均之該上升率為 0.3 mmol/L/min （滴液時間為 293 分 20 秒），實施例 5 為，使時間平均之該上升率為 4.4 mmol/L/min （滴液時間為 20 分鐘）。實施例 6 為，所添加之四氯化鈦水溶液為 50g，結束滴液後鈦之原子濃度為 216 mmol/L （滴液時間為 108 分鐘）。實施例 7 為，使離子交換水（溫水）之溫度為 90°C 。

[0042]

（實施例 8）

將離子交換水 850 mL 投入附梳子形攪拌機之反應槽內。以約 300 rpm 旋轉梳子形攪拌機，藉由外部加熱器加熱至 75°C 成為溫水。

又，預先將作為添加劑用之檸檬酸一水合物，以相對於鈦 1 mol 量之檸檬酸為 1 mol% 般添加四氯化鈦水溶液（鈦濃度 18 質量%）。

滴入該四氯化鈦水溶液之步驟與實施例 1 相同，另外加入之四氯化鈦水溶液為 20 g（即，滴液後鈦之原子濃度為 88 mM），滴液時係以一定速度進行 44 分鐘，結束滴液後馬上冷卻混合液體。因此滴液中溫水中之時間平均的鈦之原子濃度上升率為 2.0 mmol/L/min 。

[0043]

測定粉末 X 線繞射時，測定裝置係使用 PANalytical 公司製「X' pert PRO」，使用銅靶及 Cu-K α 1 線，以管電壓 45kV，管電流 40mA、測定範圍 $2\theta = 10 \sim 80 \text{deg}$ 、取樣幅 0.0167deg 、掃描速度 0.0192deg/s 之條件進行 X 線繞射測定。

[0050]

（元素分析）

藉由下述方法測定實施例及比較例之氯（Cl）、硫（S）、矽（Si）之含量。

氯（Cl）係使用硝酸銀以電位差滴定法，測定氟酸水溶液加入氧化鈦後以微波爐加熱溶解所得之液體而得。

硫（S）係以高頻感應爐燃燒・紅外線吸收法測定。

矽（Si）係以螢光 X 線分析法（XRF）測定。

[0051]

（測定比表面積）

使用島津製作所製比表面積測定裝置（機種：佛洛索 II，2300）測定表面 BET1 點法之比表面積 $S \text{ (m}^2/\text{g)}$ 。

[0052]

（測定吸水量）

以玻璃皿乘載氧化鈦 10g 後，減壓下以 120°C 之恆溫槽乾燥 2 小時，測定此時氧化鈦之質量 M_1 。其後放置於 25°C ，相對濕度 90%（RH）之恆溫恆濕槽內 5 小時以上，再測定達成水蒸氣之吸附平衡後的氧化鈦之質量 M_2 。由該等測定值之差值 $M_2 - M_1$ 求取吸附之水分質量

M_3 。其次藉由下述式求取氧化鈦每 1mg 之吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 。

氧化鈦每 1mg 之吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)] = \{ (\text{乾燥後氧化鈦所吸附之水分質量 } M_3) / (\text{乾燥後氧化鈦之質量 } M_1) \}$

又，如上述般由吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)] / \text{BET 比表面積} [\text{m}^2 / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 求取每單位面積之水分吸附量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{m}^2]$ 。

[0053]

(測定容積密度)

測定機械式分接填入氧化鈦粉體之容器後的容積密度。具體為，將氧化鈦粉體填入附補助用筒之 100ml 定容容器後，以分接沖程 20mm、180 次之條件將該容器分接 3 分鐘後，測定該粉體重量以求取容積密度。

[0054]

(評估分散性)

以磁力攪拌器攪拌水 470ml 的同時加入分散劑（波伊滋 532A（商品名，花王股份公司製））5g。其次加入準備之氧化鈦 25g，攪拌混合 10 分鐘，製作淤漿。將該淤漿放入玻璃製量筒內，靜置以評估是否發生淤漿沉澱性。靜置後 1 小時，5 小時後觀察量筒底部。

1 小時後觀察到沉澱物時為 x，5 小時後觀察到沉澱物時為 Δ ，即使經過 5 小時也未觀察到沉澱物時為 $\bigcirc$ 。

[0055]

【表1】

	製造條件					結晶含有率			元素分析			粉體特性					
	溫水之溫度	Ti之原子濃度上升率(時間平均)	滴液終了後之Ti之原子濃度	添加劑	銳鈦礦	板鈦礦	金紅石	Cl	Si	S	吸水量	BET比表面積	平均1次粒徑	每單位面積之水分吸著量	容積密度		分散性
	°C	mmol/L/min	mM		mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	mass%	(mg·H ₂ O)/(mg·TiO ₂)	m ² /(mg·TiO ₂)	nm	(mg·H ₂ O)/m ²	g/ml		
實施例 1	35	2.0	88	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.36	0.392	3.83	0.93	0.56		○
實施例 2	75	2.0	88	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.34	0.332	4.52	1.02	0.55		○
實施例 3	35	0.5	88	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.34	0.403	3.72	0.84	0.61		○
實施例 4	35	0.3	88	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.27	0.325	4.62	0.82	0.71		○
實施例 5	35	4.4	88	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.32	0.416	3.61	0.77	0.73		○
實施例 6	35	2.0	216	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.32	0.312	4.80	1.01	0.69		○
實施例 7	90	2.0	88	無	85	15	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.27	0.288	5.21	0.95	0.75		○
實施例 8	75	2.0	88	檸檬酸	100	0	0	0.02	<0.02	<0.03	0.39	0.344	4.36	1.13	0.72		○
實施例 9	75	2.0	88	蘋果酸	100	0	0	0.02	<0.02	<0.03	0.38	0.355	4.23	1.07	0.76		○
實施例 10	75	2.0	88	硫酸	100	0	0	0.02	<0.02	<0.03	0.37	0.367	4.09	1.01	0.77		○
比較例1	98	2.0	88	無	82	15	3	<0.01	<0.02	<0.03	0.18	0.275	5.45	0.67	0.81		△
比較例2	35	8.8	88	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.25	0.405	3.70	0.62	0.81		△
比較例3	35	0.2	88	無	100	0	0	<0.01	<0.02	<0.03	0.22	0.318	4.72	0.69	0.72		×
比較例4	35	2.0	300	無	80	2	18	0.02	<0.02	<0.03	0.18	0.345	4.35	0.53	0.84		×
比較例5	市售品			無	97	0	3	0.08	<0.01	<0.01	0.05	0.091	16.5	0.57	0.08		○
比較例6	95	530	265	無	97	≤3	≤3	<0.1	<0.002	<0.001	0.15	0.350	4.29	0.43	0.65		×

[0056]

<評估結果>

各試料之評估結果如表 1 所示。

實施例 1~10 為，由比表面積之值得知任何粒子之尺寸均充分小。又，實施例 1~10 之氧化鈦為，具有高銳鈦礦率，每單位面積之水分吸附量為良好之值（ 0.7mg/m^2 以上），又，容積密度為適當範圍（ 0.2g/ml 以上、 0.8g/ml 以下），具有良好分散性。

[0057] 另一方面離子交換水之溫度為 98°C 的比較例 1 中，BET 比表面積尚不足，粒子尺寸較大。又，每單位面積之水分吸附量較少，分散性尚不足。四氯化鈦之添加速度太快的比較例 2（鈦之原子濃度上升率（時間平均） 8.8 mmol/L/min ）為，每單位面積之水分吸附量較少，分散性尚不足。四氯化鈦之添加速度太慢的比較例 3（鈦之原子濃度上升率（時間平均） 0.2 mmol/L/min ）的每單位面積之水分吸附量均較少，分散性不良。

[0058] 添加四氯化鈦水溶液後鈦之原子濃度過高的比較例 4（ 300mM ）中多半形成金紅石型，每單位面積之水分吸附量較少，故分散性不良。使用市售之氧化鈦的比較例 5 為，BET 比表面積不足，粒子尺寸較大。又，容積密度較低（即，處理性不良），每單位面積之水分吸收量較少。由專利文獻 3 所記載之方法製造的比較例 6 為，每單位面積之水分吸附量不足，分散性也不良。

[0059] 由上述評估結果得知，以實施例 1~10 之條件生成的氧化鈦為，具有高於比較例 1~5 之氧化鈦的每單位

面積之水吸附量。又，粒子尺寸也充分小，容積密度也為良好值，且具有良好分散性。因此以實施例 1~10 之條件生成的氧化鈦為，即使粒子尺寸較小，相對於水等之極性溶劑仍具有較高分散性，且處理性良好。

發明摘要

※申請案號：105142078

※申請日：105 年 12 月 19 日

※IPC 分類：**C01G 23/04** (2006.01)
C01G 23/053 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氧化鈦及其製造方法

Titanium oxide and method of producing the same

【中文】

本發明係揭示氧化鈦之製造方法，該以液相法使四氯化鈦水解而製造氧化鈦之方法中，具有將四氯化鈦水溶液加入溫度高於該四氯化鈦水溶液之溫水中的步驟，前述步驟中前述溫水之溫度為 30℃ 以上、95℃ 以下，以前述溫水中之鈦原子濃度上升率為 0.25 mmol/L/min 以上、5.0 mmol/L/min 以下的方式添加前述四氯化鈦水溶液，使前述步驟後之前述溫水中的鈦原子濃度為 280 mmol/L 以下。

【 英文 】

Provided is a method of producing a titanium oxide in which titanium tetrachloride is hydrolyzed using a liquid-phase method. This method includes a step of adding an aqueous titanium tetrachloride solution to warm water having a higher temperature than the aqueous titanium tetrachloride solution, in which in the step, the temperature of the warm water is 30 °C to 95 °C and the aqueous titanium tetrachloride solution is added to the warm water such that an increase rate of titanium atomic concentration in the warm water is 0.25 mmol/L/min to 5.0 mmol/L/min, and a titanium atomic concentration in the warm water after the step is 280 mmol/L or lower. °C

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

[4] 如[2]或[3]之氧化鈦之製造方法，其中將前述四氯化鈦水溶液加入前述溫水之前，預先將前述有機酸及/或無機酸加入前述四氯化鈦水溶液中。

[5] 如[1]~[4]中任一項之氧化鈦之製造方法，其中具有使用由超濾膜、逆滲透膜、離子交換樹脂及電透析膜所成群中所選出之至少一種，將加入前述四氯化鈦水溶液之步驟所生成的氧化鈦與鹽酸分離之脫氯步驟。

[6] 一種氧化鈦，其特徵為相對濕度（RH）90%、25℃下氧化鈦每 1 mg 之吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 除以 BET 比表面積 $[\text{m}^2 / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 所算出的每單位面積之水分吸附量為 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{m}^2$ 以上，且容積密度為 0.2g/ml 以上，0.8g/ml 以下。

[7] 如[6]之氧化鈦，其中銳鈦礦型結晶之比例為 85 質量%以上。

[8] 如[6]或[7]之氧化鈦，其中前述 BET 比表面積之範圍 $0.2 \text{ m}^2/\text{mg}$ 以上， $0.5 \text{ m}^2/\text{mg}$ 以下。

[9] 如[6]~[8]中任一項之氧化鈦，其中前述吸水量為 $0.2 [(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 以上。

[10] 一種組成物，其含有上述[6]~[9]中任一項之氧化鈦。

[11] 一種介電體材料，其含有上述[6]~[9]中任一項之氧化鈦。

[12] 一種太陽能電池用材料，其含有上述[6]~[9]中任一項之氧化鈦。

[13] 一種鋰離子電池用電極材料，其含有上述[6]~[9]中任一項之氧化鈦。

發明之效果

[0015] 本發明可提供即使粒子尺寸較小，相對於水等之極性溶劑仍具有較高分散性，而具有良好處理性，具低成本之氧化鈦及其製造方法。

【實施方式】

[0016] 下面將說明本發明之實施形態的氧化鈦及其製造方法。

以下面所說明之例示的內容為一例，但本發明非限定於該等，於能得本發明效果之範圍內可適當變更實施。又，本實施形態中氧化鈦係指氧化鈦（IV）（ TiO_2 ）。

[0017]

<氧化鈦>

本實施形態之氧化鈦為，相對濕度（RH：relative humidity）90%、25℃下測得的氧化鈦每 1mg 之吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ （以下也單稱為「吸水量」）除以 BET 比表面積 $[\text{m}^2 / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 所算出的，每單位面積之水分吸附量（即，吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)] / \text{BET 比表面積} [\text{m}^2 / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 為 $0.7[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / \text{m}^2]$ 以上。

此時吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}) / (\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 為，相對於

第 105142078 號

民國 106 年 9 月 15 日修正

為 280mM (mmol/L) 以下般。其為 280mM (mmol/L) 以下時，可避免水分吸附量降低。又，考量生產性時較佳為 80mM 以上。另外上述鈦之原子濃度又以 80mM 以上、250mM 以下為佳，更佳為 80mM 以上、230mM 以下。

[0031] 結束四氯化鈦滴液後冷卻溫水。減緩溫水冷卻時可能會降低所得氧化鈦粉末之容積密度，因此較佳為滴液後迅速進行冷卻。其後必要時可以氨水等之鹼進行中和，再過濾回收氧化鈦。必要時以離子交換水等洗淨回收的氧化鈦，其後乾燥得氧化鈦之粉末。

[0032] 相對於溫水或四氯化鈦水溶液可添加具有羧基之水溶性的有機酸，例如檸檬酸、蘋果酸、乳酸、乙醇酸、甘胺酸等，或無機酸之硫酸、硝酸。即，可添加具有羧基之水溶性的有機酸及無機酸中至少一方。藉此可抑制水解反應，可有效提高親水性。特別是檸檬酸、蘋果酸、硫酸般含有多價離子之添加劑對提高親水性具有效果。藉此可增加藉由所生成的氧化鈦粒子表面之吸附而防止粒子間接觸的，有效吸附之表面羧基量。

[0033] 本實施形態的氧化鈦之製造方法中，可具有使用超濾膜、逆滲透膜、離子交換樹脂及電透析膜所成群中所選出之至少一種，以分離水解反應所生成之氧化鈦與鹽酸的脫氯步驟。

[0034] 上述所說明之本實施形態的該步驟中，水解四氯化鈦後使溫水中部分的鈦達到過飽和狀態，故推斷會生成粒子。又，其後因所添加之四氯化鈦維持於過飽和

度，故會抑制粒子成長。

[0035] 由此生成之氧化鈦的粒子尺寸較小。該氧化鈦因具有較高之銳鈦礦率故親水性較高，且每單位面積之水分吸附量較多。又，該氧化鈦具有適合範圍之容積密度，故相對於溶劑可寄予良好處理性。因此本實施形態之氧化鈦粉末為，即使粒子尺寸較小但相對於水等之極性溶劑仍具有較高分散性，且處理性良好。又，本實施形態之該步驟無需導入較大設備及步驟，可以低成本進行。

[0036] 因此藉由本實施形態可以低成本提供，即使粒子尺寸較小但相對於水等之極性溶劑仍具有較高分散性，且良好處理性之氧化鈦及其製造方法。該類氧化鈦即使以粉體保管後再加工為淤漿化時，相對於水等之極性溶劑仍具有分散性較高的良好的作業性。因此推斷本實施形態所得之氧化鈦非常適合應用於各種組成物，特別是介電體材料、太陽能電池用材料及鋰電池用電極材料上。

實施例

[0037] 下面將說明本發明之實施例，但本發明非限定於該等實施例。

[0038]

<準備氧化鈦之方法>

如下述實施例 1~7 及比較例 1~6 般準備氧化鈦。各條件如表 1 之製造條件欄所示。

[0039]

第 105142078 號

民國 106 年 9 月 15 日修正

(實施例 9)

實施例 9 中除了將實施例 8 之檸檬酸變更為蘋果酸外，同實施例 8 之條件製作氧化鈦。

[0044]

(實施例 10)

實施例 10 中除了將實施例 8 之檸檬酸變更為硫酸外，同實施例 8 之條件製作氧化鈦。

[0045]

(比較例 1~4)

相對於比較例 1~4 也僅說明不同於實施例 1 之條件。

比較例 1 中使離子交換水之溫度為 98℃。比較例 2 中時間平均之鈦的原子濃度上升率為 8.8 mmol/L/min (滴液時間為 10 分鐘)，比較例 3 中時間平均之該上升率為 0.2 mmol/L/min (滴液時間為 40 分鐘)。比較例 4 中所添加之四氯化鈦水溶液為 70g，結束滴液後鈦之原子濃度 300 mmol/L (滴液時間為 150 分鐘)。

[0046]

(比較例 5)

比較例 5 係準備市售之氧化鈦 (昭和電工股份公司製斯帕泰 (登記商標) F-6)。

[0047]

(比較例 6)

比較例 6 係仿效上述專利文獻 3 之實施例 1 以下述方式製作氧化鈦。

將離子交換水放入附梳子形攪拌機之反應槽內，預熱至 95℃。以約 300rpm 攪拌時加熱使溫度保持於 95℃，同時以 30 秒滴入室溫（20℃）之四氯化鈦水溶液 50g（Ti 濃度 18 質量%），於反應槽內攪拌混合。時間平均之鈦的原子濃度上升率為 530 mmol/L/min，結束滴液後之鈦的原子濃度為 265 mmol/L。對水滴入四氯化鈦後會馬上均勻混合，故滴液時間可近似於混合時間。投入後也將混合液維持於 95℃ 下 4 分鐘。將該反應槽於冰浴中以未達 1 分鐘之方式冷卻至 50℃（至 60℃ 需 40 秒）。以電透析裝置去除反應所生成之鹽酸，得氧化鈦溶膠，以 100℃ 乾燥機進行乾燥後，以研鉢擊碎得氧化鈦粉末。

[0048]

<氧化鈦之評估方法>

對上述方法所製作之準備的試料進行各種評估。評估結果如表 1 所示。評估內容及方法如下所述。

[0049]

（測定結晶含有率）

過氧化鈦乾燥後所得之粉末進行 X 線繞射測定，由對應銳鈦礦型結晶之峰高度（簡稱 Ha），對應板鈦礦型結晶之峰高度（簡稱 Hb）及對應金紅石型結晶之峰高度（簡稱 Hr），藉由下述式算出各結晶含有率。

$$\text{銳鈦礦含有率 (\%)} = \{H_a / (H_a + H_b + H_r)\} \times 100$$

$$\text{板鈦礦含有率 (\%)} = \{H_b / (H_a + H_b + H_r)\} \times 100$$

$$\text{金紅石含有率 (\%)} = \{H_r / (H_a + H_b + H_r)\} \times 100$$

申請專利範圍

1. 一種氧化鈦之製造方法，其特徵為，
以液相法水解四氯化鈦而製造氧化鈦之方法中，
具有將四氯化鈦水溶液添加於溫度高於該四氯化鈦水
溶液之溫水中的步驟，

前述步驟中前述溫水之溫度為 30°C 以上、 95°C 以
下，以前述溫水中鈦之原子濃度上升率為 0.25
 mmol/L/min 以上、 5.0 mmol/L/min 以下的方式添加前述
四氯化鈦水溶液，

前述步驟之後的前述溫水中鈦之原子濃度為
 280mmol/L 以下。

2. 如請求項 1 之氧化鈦之製造方法，其中水解前述
四氯化鈦係於具有羧基之水溶性的有機酸及/或無機酸存
在下進行。

3. 如請求項 2 之氧化鈦之製造方法，其中前述有機
酸及/或無機酸為多價之酸。

4. 如請求項 2 或 3 之氧化鈦之製造方法，其中將前
述四氯化鈦水溶液添加於前述溫水之前，預先將前述有機
酸及/或無機酸加入前述四氯化鈦水溶液中。

5. 如請求項 2 或 3 之氧化鈦之製造方法，其中具有
使用由超濾膜、逆滲透膜、離子交換樹脂及電透析膜所成
群中所選出之至少一種，分離前述添加四氯化鈦水溶液之
步驟所生成的氧化鈦與鹽酸之脫氯步驟。

6. 一種氧化鈦，其特徵為，相對濕度(RH)90%，25

℃ 下氧化鈦每 1mg 之吸水量 $[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O})/(\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 除以 BET 比表面積 $[(\text{m}^2)/(\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 所算出的每單位面積之水吸附量為 $0.8\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{m}^2$ 以上，且容積密度為 $0.2\text{g}/\text{ml}$ 以上、 $0.8\text{g}/\text{ml}$ 以下。

7. 如請求項 6 之氧化鈦，其中銳鈦礦型結晶之比例為 85 質量%以上。

8. 如請求項 6 或 7 之氧化鈦，其中前述 BET 比表面積之範圍為 $0.2\text{m}^2/\text{mg}$ 以上、 $0.5\text{m}^2/\text{mg}$ 以下。

9. 如請求項 6 或 7 之氧化鈦，其中前述吸水量為 $0.2[(\text{mg} \cdot \text{H}_2\text{O})/(\text{mg} \cdot \text{TiO}_2)]$ 以上。

10. 一種組成物，其含有如請求項 6~9 中任一項之氧化鈦。

11. 一種介電體材料，其含有如請求項 6~9 中任一項之氧化鈦。

12. 一種太陽能電池用材料，其含有如請求項 6~9 中任一項之氧化鈦。

13. 一種鋰離子電池用電極材料，其含有如請求項 6~9 中任一項之氧化鈦。