



(10) 申请公布号 CN 117136168 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202280025727.8

(22) 申请日 2022.03.22

(30) 优先权数据

2021-060929 2021.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/013146 2022.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/210091 JA 2022.10.06

(71) 申请人 福吉米株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 小早川大树 野村凉 上村泰英

三轮直也 芦高圭史

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

C01B 25/42 (2006.01)

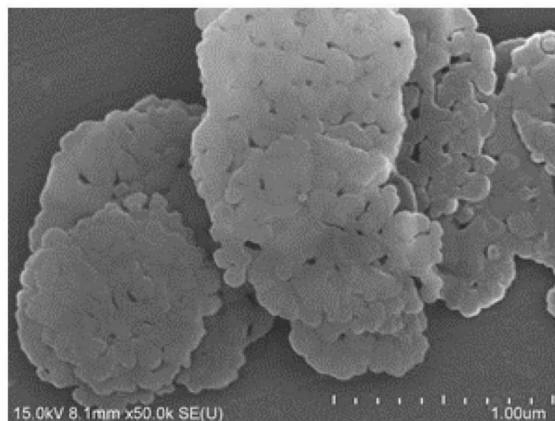
权利要求书1页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

板状焦磷酸钛及其制造方法

(57) 摘要

根据本发明,能够提供可期待高有用性、兼顾高的尺寸均匀性和特定的颗粒形状的板状焦磷酸钛。本发明涉及一种板状焦磷酸钛及其制造方法,该板状焦磷酸钛的、由体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 相对于体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 的比(一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} /一次颗粒的厚度 D_{PT50})表示的长径比为5以上,体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为10%的二次颗粒的粒径 D_{10} 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径 D_{50} 和体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为90%的二次颗粒的粒径 D_{90} 满足特定的关系。



1. 一种板状焦磷酸钛,其中,由体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 相对于体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ 的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$)表示的长径比为5以上,

体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为10%的二次颗粒的粒径 $D10$ 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径 $D50$ 和体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为90%的二次颗粒的粒径 $D90$ 的关系由下述式(1)表示:

$$(\text{二次颗粒的粒径}D90 - \text{二次颗粒的粒径}D10) / \text{二次颗粒的粒径}D50 \leq 1.65 \quad (1)。$$

2. 根据权利要求1所述的板状焦磷酸钛,其表面具有凹凸形状。

3. 根据权利要求1或2所述的板状焦磷酸钛,其中,比表面积 S 和一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 的关系由下述式(2)表示:

$$\text{比表面积}S (\text{m}^2/\text{g}) \times \text{一次颗粒的面方向长度}D_{PL}50 (\mu\text{m}) \geq 9 (\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}) \quad (2)。$$

4. 一种板状焦磷酸钛的制造方法,其包含以下工序:

通过水热合成来制造作为前体的板状磷酸钛的前体制造工序;

利用能够一边抑制聚集一边干燥的手段对所述板状磷酸钛进行干燥的前体干燥工序;

和

所述前体干燥工序之后,在超过 700°C 下对所述板状磷酸钛进行热处理的热处理工序。

5. 根据权利要求4所述的板状焦磷酸钛的制造方法,其中,在所述热处理工序中,在超过 750°C 且小于 975°C 下对所述板状磷酸钛进行热处理。

6. 根据权利要求4或5所述的制造方法,其中,所述能够一边抑制聚集一边干燥的手段为气流干燥或冷冻干燥。

7. 根据权利要求4~6中任一项所述的制造方法,其中,所述板状磷酸钛的体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

8. 根据权利要求4~7中任一项所述的制造方法,其不包含对所述板状磷酸钛进行破碎的破碎工序,也不包含对通过所述热处理工序得到的产物进行破碎的破碎工序。

板状焦磷酸钛及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及板状焦磷酸钛及其制造方法。

背景技术

[0002] 磷酸钛存在结晶性的磷酸钛和无定形的磷酸钛这2种,结晶性磷酸钛通常采用层状结构,研究了在无机离子交换体、催化剂等中的应用。该结晶性磷酸钛已知有几种水合物。另外,已知焦磷酸钛可以用于与结晶性磷酸钛同样的用途。

[0003] 关于结晶性磷酸钛和焦磷酸钛,在日本特开平01-119507号公报中公开了不溶性层状磷酸钛的制造方法、以及利用与不溶性层状磷酸钛的制造同样的方法变更反应条件时生成焦磷酸钛。另外,日本特开2000-007311号公报中公开了结晶性磷酸钛的孪晶颗粒的制造方法、以及以该孪晶颗粒为原料的焦磷酸钛的制造方法。

发明内容

[0004] 然而,日本特开平01-119507号公报和日本特开2000-007311号公报中记载的结晶性磷酸钛虽然由于其优异的特性而被期待各种用途,但由于结晶水的存在,有在期望不存在水的用途中得不到充分的特性的问题。

[0005] 另一方面,对于结晶性磷酸钛、焦磷酸钛,也存在期望特定的颗粒形状的用途。然而,在日本特开平01-119507号公报中记载的焦磷酸钛的制造方法中,由于不使用特定的颗粒形状的磷酸钛作为原料,因此难以制造所期望的颗粒形状的焦磷酸钛。另外,在日本特开2000-007311号公报中记载的焦磷酸钛的制造方法中,由于以类球形的颗粒形状的磷酸钛为原料制造焦磷酸钛,因此难以制造球状、类球形以外的颗粒形状的焦磷酸钛。而且,在日本特开平01-119507号公报和日本特开2000-007311号公报中记载的焦磷酸钛的制造方法中,有时无法制造具有高的尺寸均匀性的焦磷酸钛。这样,在日本特开平01-119507号公报和日本特开2000-007311号公报中记载的焦磷酸钛的制造方法中,存在有时无法制造具有高的尺寸均匀性和特定的颗粒形状的焦磷酸钛的问题。

[0006] 因此,本发明的目的在于提供可期待高有用性、兼顾高的尺寸均匀性和特定的颗粒形状的板状焦磷酸钛。

[0007] 本发明的上述技术问题可以通过以下的手段解决:

[0008] 一种板状焦磷酸钛,其中,由体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 $D_{pL}50$ 相对于体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的厚度 $D_{pT}50$ 的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{pL}50$ /一次颗粒的厚度 $D_{pT}50$)表示的长径比为5以上,

[0009] 体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为10%的二次颗粒的粒径 D_{10} 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径 D_{50} 和体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为90%的二次颗粒的粒径 D_{90} 的关系由下述式(1)表示:

- [0010] (二次颗粒的粒径D90-二次颗粒的粒径D10)/二次颗粒的粒径D50 \leq 1.65 (1)。
- [0011] 另外,本发明的上述技术问题也可以通过以下的手段解决:
- [0012] 一种板状焦磷酸钛的制造方法,其包含以下工序:
- [0013] 通过水热合成来制造作为前体的板状磷酸钛的前体制造工序;
- [0014] 利用能够一边抑制聚集一边干燥的手段对所述板状磷酸钛进行干燥的前体干燥工序;和
- [0015] 所述前体干燥工序之后,在超过700℃下对所述板状磷酸钛进行热处理的热处理工序。

附图说明

- [0016] 图1为表示XRD测定中的实施例1的颗粒的图谱、比较例1的颗粒的图谱、通过实施例和比较例的前体的制造而得到的板状磷酸钛的图谱、焦磷酸钛晶体的标准数据(标准图)以及磷酸钛晶体的标准数据(标准图)的图表。
- [0017] 图2为表示实施例1的颗粒和比较例2的颗粒的粒度分布的测定结果的图表。
- [0018] 图3为能够确认实施例1的颗粒的表面的凹凸的情况(凹凸的有无等)的SEM图像。
- [0019] 图4为能够确认比较例1的颗粒的表面的凹凸的状况(凹凸的有无等)的SEM图像。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下的实施方式。

[0021] 本说明书中,只要没有特别记载,则操作和物性等的测定在室温(20℃以上且25℃以下的范围)的条件下测定。

[0022] <板状焦磷酸钛>

[0023] 本发明的一个方式涉及一种板状焦磷酸钛(板状焦磷酸钛颗粒、由板状焦磷酸钛颗粒构成的粉体),其中,由体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 相对于体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ 的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$)表示的长径比为5以上,体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为10%的二次颗粒的粒径D10、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径D50和体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为90%的二次颗粒的粒径D90的关系由下述式(1)表示。根据本方式,能够提供可期待高有用性、兼顾高的尺寸均匀性和特定的颗粒形状的板状焦磷酸钛。

[0024] (二次颗粒的粒径D90-二次颗粒的粒径D10)/二次颗粒的粒径D50 \leq 1.65 (1)。

[0025] 本发明人等如下所述地推测了通过本发明能够解决上述技术问题的机理。

[0026] 本发明的板状焦磷酸钛的由一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ 表示的长径比(本说明书中,也简称为“长径比”)为5以上。即,由于1个颗粒具有大的平面,因此在特别是作为板状颗粒而有利的用途中将板状焦磷酸钛添加于对象物时,能够更高效地赋予源自焦磷酸钛的特性。另外,本发明的板状焦磷酸钛具有粒度分布窄、一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ 所示的长径比为5以上的颗粒形状,并且颗粒的尺寸

均匀,从而取向性提高。由此,能够更高效地对对象物赋予源自焦磷酸钛的特性。

[0027] 需要说明的是,上述机理基于推测,其正误对本发明的技术范围没有影响。另外,关于本说明书中的其他推测事项也同样地,其正误不会对本发明的技术范围造成影响。

[0028] 焦磷酸钛由化学式 TiP_2O_7 表示。在本发明的一个实施方式中,板状焦磷酸钛优选为板状结晶性焦磷酸钛(板状结晶性焦磷酸钛颗粒、由板状结晶性焦磷酸钛颗粒构成的粉体)。颗粒状物质为焦磷酸钛可以通过X射线衍射(X-ray diffraction、XRD)测定来评价。另外,测定方法的详细情况记载于实施例。

[0029] 本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛不像结晶性磷酸钛那样含有结晶水。因此,在向树脂材料、橡胶材料等的基质(母材)的混炼时,不会产生由结晶水的脱离而引起的基质的劣化,另外,也不会因结晶水在与基质的界面挥发而产生缺陷。因此,从期待高有用性的观点出发,特别适宜填料等用途。

[0030] 板状焦磷酸钛的颗粒形状(一次颗粒的颗粒形状)可以通过使用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope、SEM)(SU 8000、日立高新技术株式会社)以目视确认得到的SEM图像来评价。另外,测定方法的详细情况记载于实施例。

[0031] 例如,在颗粒形状为圆板状(在板面的形状不是正圆的情况下,例如也包括小判状(椭圆状)、具有缩颈的葫芦状的情况)、多边板状(例如六边板状、其他多边板状等)的情况下,判断为颗粒形状为板状。

[0032] 板状焦磷酸钛的、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 没有特别限制。但是,板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 优选为 $0.1\mu m$ 以上、更优选为 $0.5\mu m$ 以上、进一步优选为 $1\mu m$ 以上、特别优选为 $3\mu m$ 以上。为这些范围时,板状焦磷酸钛的有用性进一步提高。板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 优选为 $15\mu m$ 以下、更优选为 $10\mu m$ 以下、进一步优选为 $7\mu m$ 以下、特别优选为 $4\mu m$ 以下。为这些范围时,生产效率进一步提高。作为板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的优选范围的例子,可列举出 $0.1\mu m$ 以上且 $15\mu m$ 以下、 $0.5\mu m$ 以上且 $10\mu m$ 以下、 $1\mu m$ 以上且 $7\mu m$ 以下、 $3\mu m$ 以上且 $4\mu m$ 以下等,但并不限定于此。

[0033] 板状焦磷酸钛的、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 没有特别限制。但是,板状焦磷酸钛的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 优选为 $0.01\mu m$ 以上、更优选为 $0.05\mu m$ 以上、进一步优选为 $0.1\mu m$ 以上。为这些范围时,生产率提高。板状焦磷酸钛的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 优选为 $3\mu m$ 以下、更优选为 $2\mu m$ 以下、进一步优选为 $1.4\mu m$ 以下。为这些范围时,板状焦磷酸钛的有用性提高。作为板状焦磷酸钛的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 的优选范围的例子,可列举出 $0.01\mu m$ 以上且 $3\mu m$ 以下、 $0.05\mu m$ 以上且 $2\mu m$ 以下、 $0.1\mu m$ 以上且 $1.4\mu m$ 以下等,但并不限定于此。

[0034] 板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 和一次颗粒的厚度 D_{PT50} 可以按照以下内容测定、计算。用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope、SEM)随机测定板状焦磷酸钛。接着,对于得到的SEM图像,使用Mountech Co.,Ltd.制的图像解析软件“Mac-View ver.4”,测量100点以上(优选100点以上且200点以下)的一次颗粒(板状的一次颗粒),求出各个一次颗粒的面方向的长径(μm)、面方向的短径(μm)和厚度(μm)。此处,各个一次颗粒的面方向的长径(μm)设为与一次颗粒外接的四边形(长方形或正方形)中的边长最大的四边形的长边的长度。另外,各个一次颗粒的面方向的短径(μm)设为与一次颗粒外

接的四边形中的边长最大的四边形的短边的长度。需要说明的是,在外接的四边形为正方形的情况下,将一边的长度作为长边以及短边的长度。此处,边长最大的四边形是指,边将所选择的一次颗粒旋转 360° 边算出在各旋转角度下外接的四边形,其中一边(长边)的长度最大的四边形。需要说明的是,求出各个一次颗粒的面方向的长径(μm)和面方向的短径(μm)时的与一次颗粒外接的四边形是指与一次颗粒的板面外接的四边形。而且,关于各个一次颗粒的面方向的长径(μm),将在体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的值设为一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ (μm)。另外,关于各个一次颗粒的厚度(μm),将在体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的值作为一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$ (μm)。另外,测定方法的详细情况记载于实施例中。

[0035] 板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 可以通过作为原料的板状磷酸钛的水热合成条件来控制。例如,通过增大作为原料的板状磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$,能够增大板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 。

[0036] 板状焦磷酸钛的一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$ 可以通过作为原料的板状磷酸钛的水热合成条件来控制。例如,通过增大作为原料的板状磷酸钛的一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$,能够增大板状焦磷酸钛的一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$ 。

[0037] 本发明的上述方式的板状焦磷酸钛的由一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ /一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$ 表示的长径比为5以上。板状焦磷酸钛的长径比小于5时,无法得到比以往的颗粒高的有用性。板状焦磷酸钛的长径比只要为5以上就没有特别限制,优选为6以上、更优选为7以上、进一步优选为8以上。为这些范围时,板状焦磷酸钛的有用性进一步提高。板状焦磷酸钛的长径比只要为5以上就没有特别限制,优选为100以下、优选为50以下、进一步优选为10以下。为这些范围时,生产效率进一步提高。作为板状焦磷酸钛的长径比的优选范围的例子,可列举出5以上且100以下、6以上且100以下、7以上且50以下、8以上且10以下等,但并不限定于此。

[0038] 需要说明的是,在长径比的计算中,一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 和一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$ 的单位使用相同的单位(例如 μm)。

[0039] 板状焦磷酸钛的长径比可以通过控制上述板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 或上述板状焦磷酸钛的一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$ 来控制。板状焦磷酸钛的长径比特别优选通过控制上述板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 来控制。

[0040] 板状焦磷酸钛的长径比为5以上时,从期待高有用性的观点出发,特别适宜阻气填料、固体润滑填料或质子导电性填料等用途。

[0041] 本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛作为阻气填料可期待高的有用性的理由推测如下。使本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛以沿着与气体透过方向垂直的方向取向的方式分散在树脂材料、橡胶材料等的基质中。由于板状焦磷酸钛的长宽比大,因此气体分子需要绕过板状焦磷酸钛而移动。此时,产生使想要透过基质中的气体分子的路径更长、更复杂的所谓迷宫效应。其结果,阻碍气体分子在基质的透过,能够赋予优异的阻气性。对于本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛的作为阻气填料的用途的具体例,没有特别限制,可列举出食品包装袋、电场电容器这样的不希望水分、溶剂挥发的密封剂的添加剂等。

[0042] 本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛作为固体润滑填料可期待高的有用性的理由推测如下。使本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛以沿着与滑动方向相同的方向取

向的方式分散在要求润滑性的树脂涂层中。此时,由于板状焦磷酸钛的长径比大,因此树脂涂层容易形成平滑的面。其结果,这些表面的大的粗糙度降低,摩擦力降低,得到具有优异的润滑性的树脂涂层。另外,使本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛分散在要求润滑性的润滑脂或油中。此时,由于板状焦磷酸钛的长径比大,因此颗粒容易取向并引入至滑动构件彼此之间。此时,滑动构件彼此直接接触的频率进一步降低,相对于仅靠油或润滑脂的润滑,烧结等损伤的抑制效果进一步提高。

[0043] 本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛作为质子导电性填料可期待高的有用性的理由推测如下。例如,作为燃料电池的电解质材料,已知磷酸锌玻璃这样的材料与焦磷酸钛颗粒的复合电解质,质子在形成于它们的界面处的纳米级的层内进行传导。使本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛沿质子传导方向取向。此时,本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛的长径比大,因此质子传导路径更容易相连。其结果,得到显示出高质子传导率的燃料电池用固体电解质。

[0044] 关于板状焦磷酸钛的各个一次颗粒的面方向的短径,将在体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的值设为一次颗粒的短径 $D_{PS}50$ 时算出的、一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 相对于一次颗粒的短径 $D_{PS}50$ 的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的短径 $D_{PS}50$)没有特别限制。但是,一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 相对于一次颗粒的短径 $D_{PS}50$ 的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的短径 $D_{PS}50$)优选为1以上。一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 相对于一次颗粒的短径 $D_{PS}50$ 的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的短径 $D_{PS}50$)优选为5以下。需要说明的是,各个一次颗粒的面方向的短径的测定方法与上述的一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 和一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ 的测定和算出方法中说明的方法相同。

[0045] 需要说明的是,在一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /一次颗粒的短径 $D_{PS}50$ 的值的计算中,一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 和一次颗粒的短径 $D_{PS}50$ 的单位使用相同的单位(例如 μm)。

[0046] 本发明的上述方式的板状焦磷酸钛的体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为10%的二次颗粒的粒径 $D10$ 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径 $D50$ 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为90%的二次颗粒的粒径 $D90$ 的关系由下述式(1)表示。

[0047] (二次颗粒的粒径 $D90$ -二次颗粒的粒径 $D10$)/二次颗粒的粒径 $D50 \leq 1.65$ (1)

[0048] 板状焦磷酸钛的上述式(1)的(二次颗粒的粒径 $D90$ -二次颗粒的粒径 $D10$)/二次颗粒的粒径 $D50$ 的计算值(本说明书中,也简称为“式(1)的值”)越小,表示粒度分布越窄。板状焦磷酸钛的上述式(1)的值超过1.65时,粒度分布变宽,无法得到比以往的颗粒高的有用性。板状焦磷酸钛的上述式(1)的值只要为1.65以下就没有特别限制,优选为1.6以下、更优选为1.5以下、进一步优选为1.4以下。为这些范围时,板状焦磷酸钛的有用性进一步提高。另外,板状焦磷酸钛的上述式(1)的值没有特别限制,例如可以设为超过0。作为板状焦磷酸钛的上述式(1)的值的优选范围的例子,可列举出超过0且1.65以下、超过0且1.6以下、超过0且1.5以下、超过0且1.4以下等,但并不限于于此。

[0049] 需要说明的是,上述式(1)的值的计算中,二次颗粒的粒径 $D10$ 、二次颗粒的粒径 $D50$ 和二次颗粒的粒径 $D90$ 的单位使用相同的单位(例如 μm)。

[0050] 板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径 $D50$ 没有特别限制。但是,板状焦磷酸钛的二次颗

粒的粒径D50优选为0.1 μm 以上、更优选为0.5 μm 以上、进一步优选为1 μm 以上、特别优选为3 μm 以上。为这些范围时,板状焦磷酸钛的有用性进一步提高。板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D50没有特别限制,优选为15 μm 以下、更优选为10 μm 以下、进一步优选为7 μm 以下、特别优选为4 μm 以下。为这些范围时,生产效率进一步提高。作为板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D50的优选范围的例子,可列举出0.1 μm 以上且15 μm 以下、0.5 μm 以上且10 μm 以下、1 μm 以上且7 μm 以下、3 μm 以上且4 μm 以下等,但并不限定于此。

[0051] 板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D10、二次颗粒的粒径D50和二次颗粒的粒径D90可以使用粒度分布测定装置LA-950(堀场制作所株式会社制)进行测定。另外,测定方法的详细情况记载于实施例中。

[0052] 板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D50可以通过作为原料的板状磷酸钛的水热合成条件、制造时的前体干燥工序中的干燥方法、干燥温度来控制。例如,通过增大作为原料的板状磷酸钛的二次颗粒的粒径D50,能够增大板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D50。另外,例如,作为制造时的前体干燥工序中的干燥方法,通过使用气流干燥、冷冻干燥,能够减小板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D50。

[0053] 板状焦磷酸钛的上述式(1)的值可以通过作为原料的板状磷酸钛的上述通式(1)的值、制造时的前体干燥工序中的干燥方法、干燥温度来控制。例如,通过减小作为原料的板状磷酸钛的上述通式(1)的值,能够减小板状焦磷酸钛的上述式(1)的值。另外,例如,作为制造时的前体干燥工序中的干燥方法,通过使用气流干燥、冷冻干燥,能够减小板状焦磷酸钛的上述式(1)的值。

[0054] 在满足板状焦磷酸钛的上述式(1)的值的值的情况下,从期待高有用性的观点出发,特别适宜具有取向性的填料的用途。颗粒的取向通常因施加于颗粒的剪切力、保持颗粒的基质的收缩力等而产生。在粒度分布窄的情况下,颗粒更容易向一个方向取向,更多的颗粒变得向一个方向取向。作为使具有各向异性形状的颗粒向膜内分散的方法的例子,可列举出如下方法:将分散有该颗粒并熔融的热塑性树脂从T模头挤出,为了控制尺寸而利用辊进行压延,同时使热塑性树脂内的该颗粒取向。例如,在板状颗粒中,观察到面方向的长度大的颗粒容易取向、面方向的长度小的颗粒难以取向的倾向,因此在粒径分布窄的情况下,容易使大量的颗粒均匀地取向。其结果,能够更良好地发挥由具有各向异性形状的颗粒得到的效果。另外,由此,在满足板状焦磷酸钛的上述式(1)的值的值的情况下,板状焦磷酸钛的长径比为5以上时的有用性进一步提高。

[0055] 板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D50相对于一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 之比(二次颗粒的粒径D50/一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$)没有特别限制,越接近1越优选。该比值越接近1,板状焦磷酸钛越以接近一次颗粒的状态分散,因此优选。该比值例如可以为1以上,也可以超过1。另外,该比值优选小于10、更优选小于5、进一步优选小于3。此处,板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 和二次颗粒的粒径D50的测定方法分别与上述同样。作为板状焦磷酸钛的二次颗粒的粒径D50/一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 的优选范围的例子,可列举出1以上且小于10、超过1且小于5、超过1且小于3等,但并不限定于此。

[0056] 需要说明的是,在二次颗粒的粒径D50/一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 的值的计算中,一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 和二次颗粒的粒径D50的单位使用相同的单位(例如 μm)。

[0057] 本发明的一个实施方式的板状焦磷酸钛优选在表面具有凹凸形状。即,板状焦磷

酸钛优选在颗粒表面(一次颗粒的表面)具有凹凸。另外,凹凸也可以是空孔。

[0058] 板状焦磷酸钛的表面中的凹凸形状的有无可以通过使用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope、SEM)(SU 8000、日立高新技术株式会社)对板状焦磷酸钛得到SEM图像,以目视确认而评价。另外,测定方法的详细情况记载于实施例中。

[0059] 推测通过使板状焦磷酸钛在表面具有凹凸形状,板状焦磷酸钛的有用性进一步提高。推测其理由是因为颗粒的表面积增加。例如,在燃料电池的电解质材料中,在使用板状焦磷酸钛作为质子导电体的情况下,在板状焦磷酸钛的表面与周围的基质的界面产生质子传导。此时,推测通过使板状焦磷酸钛在表面具有凹凸形状,从而板状焦磷酸钛能够在其表面保持更多的质子,因此有助于质子电导率的提高。从光学性质的观点出发,推测通过使板状焦磷酸钛在表面具有凹凸形状,对于入射光的光散射效果进一步提高。例如,推测通过使用板状焦磷酸钛作为墨的涂布剂或化妆品的添加剂等,能够对墨或化妆品等的涂布膜赋予雾度。推测通过使板状焦磷酸钛在表面具有凹凸形状,有机物吸附性提高,因此可以用作化学纤维的添加剂。但是,表面具有凹凸形状的板状焦磷酸钛的用途并不限于此。

[0060] 板状焦磷酸钛没有特别限制,优选比表面积 S 与一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的关系为下述式(2)所示的板状焦磷酸钛。

[0061] 比表面积 S (m^2/g) \times 一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} (μm) ≥ 9 ($\mu m \cdot m^2/g$) (2)

[0062] 此处,板状焦磷酸钛的上述式(2)的比表面积 S (m^2/g) \times 一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} (μm)的计算值($\mu m \cdot m^2/g$)(在本说明书中,也简称为“式(2)的值”)成为颗粒表面(一次颗粒的表面)的凹凸程度的指标。板状焦磷酸钛的上述式(2)的值变大时,颗粒表面(一次颗粒的表面)的凹凸形状的确变得容易,凹凸的程度也变大。板状焦磷酸钛的上述式(2)的值更优选为 $15\mu m \cdot m^2/g$ 以上、进一步优选为 $17\mu m \cdot m^2/g$ 以上。从(颗粒)粉体的处理的观点出发,板状焦磷酸钛的上述式(2)的值优选为 $150\mu m \cdot m^2/g$ 以下。作为板状焦磷酸钛的上述式(2)的值的优选范围的例子,可列举出 $9\mu m \cdot m^2/g$ 以上且 $150\mu m \cdot m^2/g$ 以下、 $15\mu m \cdot m^2/g$ 以上且 $150\mu m \cdot m^2/g$ 以下、 $17\mu m \cdot m^2/g$ 以上且 $150\mu m \cdot m^2/g$ 以下等,但并不限于此。

[0063] 板状焦磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} (μm)可以通过上述方法进行测定和计算。板状焦磷酸钛的比表面积可以通过BET比表面积法来测定。另外,板状焦磷酸钛的比表面积的测定方法的详细情况记载于实施例中。

[0064] 板状焦磷酸钛的静摩擦系数没有特别限定,从润滑性的观点、例如防止由磨损、烧结导致的机械装置的损伤等观点出发,优选静摩擦系数小。板状焦磷酸钛的静摩擦系数优选为0.80以下、更优选为0.75以下、进一步优选为0.70以下。从触感观点、例如化妆品用途这样的重视触感的用途中的触感等观点出发,板状焦磷酸钛的静摩擦系数优选为0.30以上。作为板状焦磷酸钛的静摩擦系数的优选范围的例子,可列举出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,但并不限于此。

[0065] 板状焦磷酸钛的静摩擦系数可以通过进行往复滑动试验来测定。另外,测定方法的详细情况记载于实施例中。

[0066] 亚甲基蓝相对于板状焦磷酸钛1g的吸附量(mg)没有特别限制,从除臭性的观点出发,优选吸附量大。亚甲基蓝相对于板状焦磷酸钛1g的吸附量(mg)优选为1.0mg以上、更优选为4.0mg以上、进一步优选为7.0mg以上,但并不限于此。

[0067] 亚甲基蓝相对于板状焦磷酸钛1g的吸附量(mg)的测定方法的详细情况记载于实

施例中。

[0068] 板状焦磷酸钛的杂质浓度越小越优选。杂质浓度相对于板状焦磷酸钛的总质量优选小于5质量%、更优选小于1质量%、进一步优选小于100质量ppm。另外,杂质浓度没有特别限制,例如可以为1质量ppm以上。

[0069] <板状焦磷酸钛的制造方法>

[0070] 上述的板状焦磷酸钛的制造方法只要是能够制造该板状焦磷酸钛的方法,就没有特别限制。

[0071] 本发明的另一方式涉及一种板状焦磷酸钛(板状焦磷酸钛颗粒、由板状焦磷酸钛颗粒构成的粉体)的制造方法,其包含以下工序:通过水热合成来制造作为前体的板状磷酸钛的前体制造工序;利用能够一边抑制聚集一边干燥的手段对所述板状磷酸钛进行干燥的前体干燥工序;和所述前体干燥工序之后,在超过700℃下对所述板状磷酸钛进行热处理的热处理工序。根据本方式,可提供可期待高有用性、兼顾高的尺寸均匀性和特定的颗粒形状的板状焦磷酸钛。

[0072] 根据本方式的制造方法,能够良好地制造板状焦磷酸钛,所述板状焦磷酸钛的由体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 相对于体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 之比(一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} /一次颗粒的厚度 D_{PT50})表示的长径比为5以上,体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率为10%的二次颗粒的粒径 D_{10} 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径 D_{50} 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率为90%的二次颗粒的粒径 D_{90} 的关系由下述式(1)表示。

[0073] $(\text{二次颗粒的粒径}D_{90}-\text{二次颗粒的粒径}D_{10})/\text{二次颗粒的粒径}D_{50}\leq 1.65$ (1)

[0074] 根据以上内容,可以说本方式的制造方法是上述板状焦磷酸钛的优选的制造方法。需要说明的是,利用本发明的一个实施方式的制造方法制造的板状焦磷酸钛的详细情况如上所述。

[0075] 在以磷酸钛为原料制造焦磷酸钛的情况下,通常进行磷酸钛的干燥处理和热处理。本发明人等为了制造板状焦磷酸钛而研究了使用板状磷酸钛作为原料,但发现在进行板状磷酸钛的干燥处理、热处理时,有时板状结构会破坏。另外发现,在为了制造板状焦磷酸钛而使用板状磷酸钛作为原料的情况下,容易形成粗大颗粒。

[0076] 另一方面,在本方式的制造方法中,在板状磷酸钛的干燥处理时,利用能够一边抑制聚集一边干燥的手段进行干燥。在以往的干燥处理中,在作为原料的磷酸钛为板状的情况下,板状磷酸钛彼此的接触面积变大,因此推测有时在热处理中固着而容易形成粗大颗粒。但是,推测通过使用能够一边抑制聚集一边干燥的手段进行干燥处理,粗大颗粒的形成得到抑制,能够良好地制造粒度分布窄的、满足上述式(1)的关系的板状焦磷酸钛。另外,在本方式的制造方法中,作为干燥处理后的板状磷酸钛的热处理温度,采用规定的温度。其结果,推测能够维持源自板状磷酸钛的板状的颗粒形状并且进一步进行板状焦磷酸钛的生成,从而良好地制造由一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} /一次颗粒的厚度 D_{PT50} 表示的长径比为5以上的板状焦磷酸钛。

[0077] [前体合成工序]

[0078] 本发明的上述方式的制造方法包含通过水热合成制造作为前体的板状磷酸钛(板状磷酸钛颗粒)的前体制造工序。

[0079] 水热合成是指在高温的水、特别是高温高压的水的存在下进行的物质的合成和晶体生长的方法。

[0080] 磷酸钛由化学式 $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ (n 为0以上的整数)表示,也称为双(磷酸-氢)钛。此处, n 没有特别限制,优选为0以上且2以下的整数,更优选为0以上且1以下的整数。在本发明的一个实施方式中,板状磷酸钛优选为板状结晶性磷酸钛。

[0081] 上述水热合成只要是通过水热合成使含有钛和磷的原料反应的方法,就没有特别限制。作为该方法,可以使用公知的方法,作为优选的例子,可列举出国际公开第2018/180797号中记载的方法。

[0082] 作为板状磷酸钛的原料的含有钛和磷的原料没有特别限制,可以为含有钛和磷的化合物,也可以为含有钛的化合物与含有磷的化合物的混合物。含有钛和磷的化合物、含有钛的化合物和含有磷的化合物分别可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。其中,作为板状磷酸钛的原料的优选的一例,可列举出硫酸钛(IV)($Ti(SO_4)_2$)或硫酸氧钛($TiOSO_4$)与磷酸(H_3PO_4)的混合物。通过使用硫酸钛或硫酸氧钛作为钛源,能够更高效地制造板状磷酸钛。其中,作为钛源,更优选硫酸氧钛。

[0083] 板状磷酸钛的原料中的磷的摩尔浓度[P]相对于钛的摩尔浓度[Ti]的比[P]/[Ti]没有特别限制,优选为3以上、更优选为5以上。另外,[P]/[Ti]没有特别限制,优选为21以下。为这些范围时,能够更高效地制造板状磷酸钛。作为[P]/[Ti]的优选范围的例子,可列举出3以上且21以下、5以上且21以下等,但并不限定于此。

[0084] 板状磷酸钛的原料中的钛的摩尔浓度没有特别限制,优选为0.05mol/L以上、更优选为0.2mol/L以上。另外,板状磷酸钛的原料的钛的摩尔浓度没有特别限制,优选为1mol/L以下、更优选为0.6mol/L以下。为这些范围时,能够更高效地制造板状磷酸钛。

[0085] 板状磷酸钛的原料中的钛和磷的摩尔浓度分别可以通过由添加量计算而进行确认。

[0086] 水热合成中的反应温度没有特别限制,优选为100°C以上、更优选为110°C以上。为这些范围时,能够更有效地制造板状磷酸钛。另外,水热合成中的反应温度没有特别限制,优选为160°C以下。为该范围时,则能够利用通用设备进行制造,生产率进一步提高。作为水热合成中的反应温度的优选范围的例子,可列举出100°C以上且160°C以下、110°C以上且160°C以下等,但并不限定于此。

[0087] 水热合成中的压力没有特别限制,优选为0.1MPa以上。为该范围时,则能够更高效地制造板状磷酸钛。另外,水热合成中的压力没有特别限制,优选为1MPa以下。为该范围时,能够利用通用设备进行制造,生产率进一步提高。

[0088] 水热合成中的加热时间没有特别限制,优选为1小时以上、更优选为3小时以上。为这些范围时,能够更高效地制造板状磷酸钛。另外,水热合成中的加热时间没有特别限制,优选为12小时以下、更优选为6小时以下。为该范围时,生产率进一步提高。作为水热合成中的加热时间的优选范围的例子,可列举出1小时以上且12小时以下、3小时以上且6小时以下等,但并不限定于此。

[0089] 水热合成中使用的装置没有特别限制,例如可列举出玻璃衬里原材料制的反应容

器、高压釜等。

[0090] 板状磷酸钛的颗粒形状(一次颗粒的颗粒形状)与上述的板状焦磷酸钛的颗粒形状同样地,可以通过使用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope、SEM)(产品名SU 8000、日立高新技术株式会社制),以目视确认得到的SEM图像来评价。另外,板状磷酸钛颗粒形状的判断方法也与上述板状焦磷酸钛的颗粒形状的判断方法相同。

[0091] 板状磷酸钛的体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 没有特别限制,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以上。另外,板状磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 没有特别限制,优选为 $15\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $7\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $4\mu\text{m}$ 以下。为这些范围时,上述板状焦磷酸钛的生产效率进一步提高。在本发明的一个优选实施方式中,板状磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 为 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下。另外,作为板状磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的优选范围的例子,也可列举出 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上且 $7\mu\text{m}$ 以下、 $3\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下等,但并不限于此。

[0092] 板状磷酸钛的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 没有特别限制,优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上。另外,板状磷酸钛的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 优选为 $3\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下。为这些范围时,上述的板状焦磷酸钛的生产效率进一步提高。作为板状磷酸钛的一次颗粒的厚度 D_{PT50} 的优选的范围的例子,可列举出 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $3\mu\text{m}$ 以下、 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下等,但并不限于此。

[0093] 板状磷酸钛的由一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} /一次颗粒的厚度 D_{PT50} 表示的长径比没有特别限制,优选为5以上、更优选为6以上、进一步优选为7以上、特别优选为8以上。另外,板状磷酸钛的长径比没有特别限制,优选为100以下、优选为50以下、进一步优选为10以下。为这些范围时,上述板状焦磷酸钛的生产效率进一步提高。作为板状磷酸钛的长径比的优选范围的例子,可列举出5以上且100以下、6以上且100以下、7以上且50以下、8以上且10以下等,但并不限于此。

[0094] 需要说明的是,在长径比的计算中,一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 和一次颗粒的厚度 D_{PT50} 的单位使用相同的单位(例如 μm)。

[0095] 板状磷酸钛的体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为10%的二次颗粒的粒径 D_{10} 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径 D_{50} 、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为90%的二次颗粒的粒径 D_{90} 的关系没有特别限制。但是,板状磷酸钛的(二次颗粒的 D_{90} -二次颗粒的 D_{10})/二次颗粒的粒径 D_{50} 的计算值优选为所制造的板状焦磷酸钛的上述式(1)的上限值以下,即优选为1.65以下((二次颗粒的 D_{90} -二次颗粒的 D_{10})/二次颗粒的粒径 $D_{50} \leq 1.65$)、更优选为1.6以下、进一步优选为1.5以下。另外,板状磷酸钛的(二次颗粒的 D_{90} -二次颗粒的 D_{10})/二次颗粒的粒径 D_{50} 的计算值没有特别限制,例如可以设为超过0。需要说明的是,板状磷酸钛的(二次颗粒的 D_{90} -二次颗粒的 D_{10})/二次颗粒的粒径 D_{50} 的计算值越小,表示板状磷酸钛的粒度分布越窄。作为板状磷酸钛的(二次颗粒的 D_{90} -二次颗粒的 D_{10})/二次颗粒的粒径 D_{50} 的计算值的优选范围的例子,可列举出超过0且1.65以下、超过0且1.6以下、超过0且1.5以下等,但并不限于此。

[0096] 另外,在(二次颗粒的 D_{90} -二次颗粒的 D_{10})/二次颗粒的粒径 D_{50} 的值的计算中,二

次颗粒的D10、二次颗粒的粒径D50和二次颗粒的D90的单位使用相同的单位(例如, μm)。

[0097] 板状磷酸钛的二次颗粒的粒径D50没有特别限制, 优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以上。另外, 板状磷酸钛的二次颗粒的粒径D50没有特别限制, 优选为 $15\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $7\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $4\mu\text{m}$ 以下。为这些范围时, 上述的板状焦磷酸钛的生产效率进一步提高。作为板状磷酸钛的二次颗粒的粒径D50的优选的范围的例子, 可列举出 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下、 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上且 $7\mu\text{m}$ 以下、 $3\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下等, 但并不限于此。

[0098] 板状磷酸钛的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}}50$ 、一次颗粒的厚度 $D_{\text{PT}}50$ 、二次颗粒的粒径D10、二次颗粒的粒径D50和二次颗粒的粒径D90的评价方法分别与上述板状焦磷酸钛中的同样项目的评价方法相同。

[0099] 在前体合成工序中, 以浆料状制造板状磷酸钛的情况下, 板状磷酸钛浆料(包含板状磷酸钛的浆料)的分散介质没有特别限制。但是, 分散介质优选包含水, 更优选为水。需要说明的是, 分散介质除了水以外还可以包含其他溶剂、例如有机溶剂。板状磷酸钛浆料中的板状磷酸钛的含量没有特别限制, 相对于板状磷酸钛浆料的总质量, 优选为 0.1 质量%以上, 更优选为 1 质量%以上。为这些范围时, 能够更有效地制造板状磷酸钛。另外, 板状磷酸钛浆料中的板状磷酸钛的含量没有特别限制, 相对于板状磷酸钛浆料的总质量, 优选为 50 质量%以下, 更优选为 30 质量%以下。为该范围时, 生产率进一步提高。

[0100] 在前体合成工序中, 在以浆料状制造板状磷酸钛且板状磷酸钛浆料包含水的情况下, 其pH没有特别限制。但是, 板状磷酸钛浆料的pH优选为 1 以上且 12 以下、更优选为 4 以上且 10 以下、进一步优选为 6 以上且 8 以下、特别优选为 7 。pH可以通过用纯水置换板状磷酸钛浆料的溶剂来控制。进而, 也可以通过将浓度 29 质量%的氨水滴加至板状磷酸钛浆料来调整板状磷酸钛浆料的pH。pH可以使用pH计来测定, 其详细情况记载于实施例。

[0101] [前体干燥工序]

[0102] 本发明的上述方式的制造方法包含利用能够一边抑制聚集一边干燥的手段对板状磷酸钛(板状磷酸钛颗粒)进行干燥的前体干燥工序。通过干燥处理, 前体的聚集未大幅进行例如可以通过干燥处理前后的板状磷酸钛的过滤性的变化来确认, 即, 通过在与干燥处理前的比较中, 即使在干燥处理后板状磷酸钛也维持一定以上的过滤性来确认。

[0103] 在前体干燥工序中被干燥处理的板状磷酸钛优选为浆料状、即板状磷酸钛浆料(包含板状磷酸钛的浆料)。

[0104] 能够一边抑制聚集一边干燥的手段没有特别限制, 从制造满足上述式(1)的关系的板状焦磷酸钛的观点出发, 优选气流干燥或冷冻干燥, 更优选气流干燥。另外, 也可以组合气流干燥和冷冻干燥。能够一边抑制聚集一边干燥的手段优选为气流干燥、冷冻干燥或它们的组合。

[0105] 气流干燥表示向一定以上的温度和一定以上的风速的气流中供给滤饼状、浆料状等含水粉体, 通过瞬间干燥而得到分散的干燥粉体的干燥手段。

[0106] 气流干燥中的气流的温度没有特别限制, 优选为 150°C 以上、更优选为 200°C 以上、进一步优选为 220°C 以上。气流的温度过低时, 含水粉体中的水分无法充分蒸发, 有时进行板状磷酸钛的聚集, 如果为这些范围, 则在干燥处理后, 能够得到更良好地分散的板状磷酸钛。另外, 气流干燥中的气流的温度没有特别限制, 优选为 300°C 以下、更优选为 270°C 以下、

进一步优选为250℃以下。为这些范围时,能够进一步抑制板状磷酸钛的分解。作为气流干燥中的气流温度的优选范围的例子,可列举出150℃以上且300℃以下、200℃以上且270℃以下、220℃以上且250℃以下等,但并不限于此。

[0107] 气流干燥中的气流的风速没有特别限制,优选为5m³/分钟以上、更优选为7m³/分钟以上、进一步优选为10m³/分钟以上。气流的风速过小时,含水粉体中的水分无法充分蒸发,有时进行板状磷酸钛的聚集,如果为这些范围,则在干燥处理后,能够得到更良好地分散的板状磷酸钛。另外,气流干燥中的气流的风速没有特别限制,优选为15m³/分钟以下、更优选为12m³/分钟以下、进一步优选为10m³/分钟以下。为这些范围时,能够得到水分更充分地蒸发的板状磷酸钛。作为气流干燥中的气流的风速的优选范围的例子,可列举出5m³/分钟以上且15m³/分钟以下、7m³/分钟以上且12m³/分钟以下、10m³/分钟以上且12m³/分钟以下、7m³/分钟以上且10m³/分钟以下等,但并不限于此。

[0108] 气流干燥中的处理速度没有特别限制,优选为5kg/小时以上、更优选为10kg/小时以上、进一步优选为20kg/小时以上。为这些范围时,生产效率进一步提高。另外,气流干燥中的处理速度没有特别限制,优选为30kg/小时以下、更优选为25kg/小时以下、进一步优选为20kg/小时以下。为这些范围时,能够得到水分更充分地蒸发的板状磷酸钛。作为气流干燥中的处理速度的优选范围的例子,可列举出5kg/小时以上且30kg/小时以下、10kg/小时以上且25kg/小时以下、20kg/小时以上且25kg/小时以下、10kg/小时以上且20kg/小时以下等,但并不限于此。

[0109] 作为用于气流干燥的气流干燥装置,没有特别限制,作为市售品的例子,可列举出平岩铁工所株式会社的气流式干燥机HIRAIWA涡轮喷射干燥机、SEISHIN ENTERPRISE Co., Ltd.制的连续瞬间气流式干燥机闪蒸喷射干燥机(例如,FJD-4等)等。

[0110] 冷冻干燥是指将滤饼状、浆料状等含水粉体暴露在减压或真空环境下,利用升华现象的原理得到分散的干燥粉体的干燥手段。

[0111] 对于冷冻干燥的条件,只要能够充分去除滤饼状、浆料状等含水粉体中的水分并得到分散的干燥粉体,就没有特别限制。作为冷冻干燥中的干燥温度,没有特别限制,优选为-70℃以上且0℃以下。另外,作为冷冻干燥中的压力,没有特别限制,优选超过0Pa且100Pa以下。并且,作为冷冻干燥中的干燥时间,没有特别限制,优选为2小时以上且72小时以下。

[0112] 作为用于冷冻干燥的装置,只要能够充分去除滤饼状、浆料状等含水粉体中的水分,得到分散的干燥粉体,就没有特别限制。作为冷冻干燥装置的市售品的例子,可列举出ULVAC, Inc.制的冷冻真空干燥装置DFB-10系列等。

[0113] [热处理工序]

[0114] 本发明的上述方式的制造方法包含在前体干燥工序之后,在超过700℃下对板状磷酸钛(板状磷酸钛颗粒)进行热处理(焙烧)的热处理工序。加热温度为700℃以下时,焦磷酸钛的生成无法充分进行。

[0115] 作为热处理方法,没有特别限制,例如可列举出能够在大气气氛下进行热处理的方法。

[0116] 热处理时的升温速度没有特别限制,例如可以设为1℃/分钟以上。另外,热处理时的升温速度没有特别限制,例如可以设为100℃/分钟以下。作为热处理时的升温速度的优

选范围的例子,可列举出1℃/分钟以上且100℃/分钟以下等,但并不限于此。

[0117] 热处理时的加热温度(焙烧温度)只要超过700℃就没有特别限制,例如可列举出720℃以上、740℃以上、超过750℃、770℃以上、775℃以上、790℃以上、800℃以上、820℃以上、825℃以上、840℃以上、870℃以上、890℃以上、925℃以上、950℃以上等。为这些范围时,能够更良好地得到板状焦磷酸钛。另外,能够得到长径比和上述式(1)的值更良好的板状焦磷酸钛。另外,热处理时的加热温度(焙烧温度)只要超过700℃就没有特别限制,例如可列举出1000℃以下、低于975℃、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。如果温度过高,则板状焦磷酸钛的一次颗粒的形状破坏,有时难以得到良好形状的板状焦磷酸钛,如果为这些范围,则可以得到长径比的值更良好的板状焦磷酸钛。作为热处理工序中的对板状磷酸钛进行热处理的温度(加热温度、焙烧温度)的优选范围,例如可列举出超过750℃且低于975℃。为该范围时,可以更充分地进行焦磷酸钛的生成,可以抑制板状形状的破坏、颗粒彼此的烧结的进行等,可以更充分地进行板状焦磷酸钛的生成。另外,作为热处理工序中的对板状磷酸钛进行热处理的温度(加热温度、焙烧温度)的优选范围的例子,可列举出超过750℃且950℃以下、超过750℃且925℃以下、超过750℃且825℃以下、超过750℃且775℃以下、775℃以上且低于975℃、775℃以上且950℃以下、775℃以上且925℃以下、775℃以上且825℃以下、800℃以上且低于975℃、800℃以上且950℃以下、800℃以上且925℃以下、800℃以上且825℃以下、825℃以上且低于975℃、825℃以上且950℃以下、825℃以上且925℃以下、925℃以上且低于975℃、925℃以上且950℃以下、950℃以上且低于975℃等,但并不限于此。

[0118] 热处理时的保持时间没有特别限制,优选为1分钟以上、更优选为10分钟以上、进一步优选为100分钟以上。为这些范围时,能够更良好地得到板状焦磷酸钛。另外,能够得到长径比和上述式(1)的值更良好的板状焦磷酸钛。另外,热处理时的保持时间没有特别限制,优选为1200分钟以下,更优选为600分钟以下,进一步优选为300分钟以下。为这些范围时,能够得到上述式(1)的值更良好的板状焦磷酸钛。另外,生产效率进一步提高。作为热处理时的保持时间的优选范围的例子,可列举出1分钟以上且1200分钟以下、10分钟以上且600分钟以下、100分钟以上且300分钟以下等,但并不限于此。

[0119] 作为热处理时的热处理装置,没有特别限制,例如可以使用通用的焙烧炉。作为市售品的例子,可列举出TOYO ROSHI KAISHA,LTD.制的电马弗炉KM-420等。另外,板状磷酸钛也可以在填充于耐热容器中的状态下进行热处理。作为耐热容器,没有特别限制,例如列举出坩埚等。作为坩埚的例子,可列举出氧化铝制坩埚等。

[0120] [其他工序]

[0121] 本发明的一个实施方式的制造方法还可以具有其它工序。但是,本发明的一个实施方式的制造方法优选不包含对板状磷酸钛、通过热处理工序得到的产物(板状焦磷酸钛)进行破碎的破碎工序(即,本发明的一个实施方式的制造方法优选不包含对板状磷酸钛进行破碎的破碎工序也不包含对通过热处理工序得到的产物(板状焦磷酸钛)进行破碎的破碎工序)。通过本发明的一个实施方式的制造方法得到的上述板状焦磷酸钛满足上述式(1),粒度分布窄。由此,即使不通过粉碎等对作为原料的板状磷酸钛进行破碎、不对通过热处理得到的生成物(板状焦磷酸钛)的粗大颗粒进行破碎,也能够得到粒度分布高且有用性

高的板状焦磷酸钛。另外,本发明的优选的一个实施方式的制造方法由于不包含破碎工序,因此生产效率提高,也可以消除破碎工序中的意外的一次颗粒的破坏导致的长径比的降低的可能性,也可以消除粒度分布扩大的可能性。

[0122] 实施例

[0123] 使用以下的实施例和比较例进一步详细说明。但是,本发明的技术范围并不限于以下的实施例。需要说明的是,只要没有特别记载,则“%”和“份”分别是指“质量%”和“质量份”。另外,在下述实施例中,只要没有特别记载,则操作在室温(25℃)的条件下进行。

[0124] <颗粒的制造>

[0125] [实施例1]

[0126] (前体的制造)

[0127] 将硫酸氧钛水溶液和磷酸水溶液以磷的摩尔浓度[P]相对于钛的摩尔浓度[Ti]的比[P]/[Ti]为10.2的比例混合,从而获得混合液。接着,将该混合液放入200L的高压釜内,一边搅拌一边在110℃下加热5小时。加热结束后,一边搅拌一边自然冷却至室温后,从高压釜中取出浆料。将浆料中的溶液用纯水置换,以固体成分成为10质量%的方式进行制备。然后,一边搅拌浆料一边滴加浓度29质量%的氨水,同时使浆料的pH为7,由此得到焦磷酸钛前体的浆料。此处,pH使用pH计(堀场制作所株式会社制型号:F-51)测定。

[0128] 对于得到的焦磷酸钛前体的浆料,使用粒度分布测定装置LA-950(堀场制作所株式会社制),测定体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率为10%的二次颗粒的粒径D10(μm)、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的二次颗粒的粒径D50(μm)、体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率为90%的二次颗粒的粒径D90(μm)。此处,二次颗粒的粒径D50为1.34μm。

[0129] 接着,使用上述计算出的二次颗粒的粒径D10(μm)、二次颗粒的粒径D50(μm)和二次颗粒的粒径D90(μm),进行(二次颗粒的粒径D90-二次颗粒的粒径D10)/二次颗粒的粒径D50的计算,结果该计算值为1.22。

[0130] 需要说明的是,焦磷酸钛前体的浆料的二次颗粒的粒径D10(μm)、二次颗粒的粒径D50(μm)和二次颗粒的粒径D90(μm)的评价分别通过后述的评价方法进行。

[0131] 另外,后述的X射线衍射测定、扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)观察的结果,确认焦磷酸钛前体的浆料中所含的颗粒为作为焦磷酸钛前体的板状磷酸钛。由此,确认了通过使用粒度分布测定装置LA-950(堀场制作所株式会社制)测定焦磷酸钛前体的浆料而得到的二次颗粒的粒径D10(μm)、二次颗粒的粒径D50(μm)和二次颗粒的粒径D90(μm)的值为作为焦磷酸钛前体的板状磷酸钛的值。

[0132] 另外,将得到的焦磷酸钛前体的浆料在105℃下加热24小时,由此得到焦磷酸钛前体的粉体。利用X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)测定对粉体进行分析,结果确认了构成粉体的颗粒是结构式为 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶性磷酸钛。

[0133] 需要说明的是,XRD测定使用与对后述的实施例和比较例颗粒进行的焦磷酸钛的生成的有无的评价同样的装置和条件进行。将得到的焦磷酸钛前体的XRD测定的图谱示于图1。

[0134] 然后,将得到的焦磷酸钛前体的浆料在105℃下加热24小时,由此得到焦磷酸钛前体(磷酸钛)的粉体。用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)(SU

8000、日立高新技术株式会社) 观察所得到的粉体时, 构成粉体的颗粒的形状(一次颗粒的形状) 为板状, 使用Mountech Co., Ltd. 制的图像分析软件“Mac-View ver.4”进行分析, 结果体积基准的累积粒径分布中的一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ (μm) 为 $1.11\mu\text{m}$, 体积基准的累积粒径分布中的一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ (μm) 为 $0.143\mu\text{m}$, 由一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ (μm) 相对于一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ (μm) 的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /板状颗粒的一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$) 表示的长径比为8。

[0135] 需要说明的是, 得到的焦磷酸钛前体(磷酸钛) 的颗粒形状、体积基准的累积粒径分布中的一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ (μm)、板状颗粒的体积基准的累积粒径分布中的一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ 和长径比的评价分别通过后述的评价方法进行。

[0136] 根据这些结果, 确认了上述中得到的焦磷酸钛前体的浆料为板状磷酸钛浆料, 即, 包含板状磷酸钛的浆料。

[0137] (前体的干燥处理)

[0138] 使用连续瞬间气流式干燥机闪蒸喷射干燥机FJD-4 (SEISHIN ENTERPRISE Co., Ltd. 制), 在加热至 250°C 的风速 10m^3 /分钟的气流中, 以 20kg /小时的速度供给上述中得到的焦磷酸钛前体的浆料(板状磷酸钛浆料), 进行气流干燥, 得到干燥处理后的板状磷酸钛(粉体)。

[0139] (热处理(焙烧))

[0140] 将干燥处理后的板状磷酸钛填充到氧化铝制坩埚中, 使用电马弗炉KM-420 (TOYO ROSHI KAISHA, LTD. 制), 以升温速度 10°C /分钟进行升温, 到达 800°C 后, 保持180分钟, 然后, 自然冷却至室温, 由此得到实施例1的颗粒(粉体)。

[0141] [实施例2~5]

[0142] 除了如下述表1那样变更热处理时的到达温度以外, 与实施例1同样地分别得到实施例2~5的颗粒(粉体)。

[0143] [比较例1]

[0144] 除了将热处理时的到达温度从 800°C 变更为 700°C 以外, 与实施例1同样地得到比较例1的颗粒(粉体)。

[0145] [比较例2]

[0146] 除了将前体的干燥处理方法从气流干燥变更为下述的架干燥以外, 与实施例1同样地得到比较例2的颗粒(粉体)。

[0147] (利用架干燥的前体的干燥处理)

[0148] 在送风型恒温槽LC-124 (ESPEC CORP. 制) 中设置填充有上述前体的制造中得到的焦磷酸钛前体的浆料(板状磷酸钛浆料) 的槽, 在 105°C 下静置24小时, 由此进行架干燥, 得到干燥处理后的板状磷酸钛(粉体)。

[0149] 需要说明的是, 在实施例和比较例的颗粒的制造中, 通过与后述的焦磷酸钛生成的有无的评价同样的方法, 确认了在前体的干燥处理中未生成焦磷酸钛晶体。

[0150] [干燥处理造成的前体聚集的确认]

[0151] 通过分别与实施例和比较例同样的方法, 进行上述前体的制造中得到的板状磷酸钛浆料的干燥处理, 准备干燥处理后的板状磷酸钛。接着, 在密闭容器(广口瓶(I-Boy) 500mL 、AS ONE CORPORATION制) 中量取纯水 450g , 加入所准备的干燥处理后的板状磷酸钛

50g。接着,关闭密闭容器的盖,用手振荡数次,确认在容器底面未堆积沉降物后,对密闭容器的内容物实施设置有尼龙网(NY20-HC、田中三次郎商店株式会社制)的抽滤处理。其结果,在1分钟以内滤饼未堆积且能够过滤的情况下,判断干燥处理中的干燥手段为能够一边抑制聚集一边干燥的手段。另外,过滤花费1分钟以上的时间的情况下、滤饼堆积的情况下、或在中途堵塞的情况下,判断干燥处理中的干燥手段不是能够一边抑制聚集一边干燥的手段。

[0152] 另外,在本确认时,对于干燥处理前的焦磷酸钛前体的浆料(板状磷酸浆料),也进行与上述的干燥处理造成的前体聚集的确认同样的操作,结果确认了在1分钟以内滤饼不会堆积,能够过滤。

[0153] 本确认的结果,确认了实施例1~5和比较例1的气流干燥是能够一边抑制聚集一边干燥的手段,比较例2的架干燥是无法一边抑制聚集一边干燥的手段。

[0154] <颗粒的评价>

[0155] [焦磷酸钛生成的有无]

[0156] 对上述得到的实施例和比较例的颗粒,通过以下的条件,实施X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测定:

[0157] 《XRD测定条件》

[0158] 装置名:试样水平型多用途X射线衍射装置Ultima IV(理科株式会社制)

[0159] 管球:Cu

[0160] 管电压:20kV

[0161] 管电流:10mA

[0162] 发散狭缝:1.0°

[0163] 散射狭缝:2.0°

[0164] 受光狭缝:0.15mm

[0165] 步宽:0.01°/step。

[0166] 在焦磷酸钛晶体的标准数据(JCPSD的No00-038-1468)与通过XRD测定得到的图谱数据的对比中,与在焦磷酸钛晶体的标准数据中看到的强度第1~第3高的峰同样地,在通过XRD测定得到的图谱数据的强度第1高的峰存在于衍射角 $2\theta=22.5^\circ$ 附近、通过XRD测定得到的图谱数据的强度第2高的峰存在于衍射角 $2\theta=25.3^\circ$ 附近、以及通过XRD测定得到的图谱数据的强度第3高的峰存在于衍射角 $2\theta=27.7^\circ$ 附近的情况下,判定为焦磷酸钛 TiP_2O_7 为主相,且判断为生成了焦磷酸钛晶体。即,判断颗粒为焦磷酸钛。

[0167] 另一方面,与焦磷酸钛晶体的标准数据不同,在通过XRD测定得到的图谱数据的第1的峰存在于衍射角 $2\theta=22.5^\circ$ 附近以外的位置、通过XRD测定得到的图谱数据的强度第2高的峰存在于衍射角 $2\theta=25.3^\circ$ 附近以外的位置、和/或通过XRD测定得到的图谱数据的强度第3高的峰存在于衍射角 $2\theta=27.7^\circ$ 附近以外的位置的情况下,判断为未生成焦磷酸钛晶体。即,判断颗粒不是焦磷酸钛。

[0168] 需要说明的是,将XRD测定中的实施例1的颗粒的图谱、比较例1的颗粒的图谱、通过制造实施例和比较例的前体而得到的焦磷酸钛前体(板状磷酸钛)的图谱、焦磷酸钛晶体的标准数据(标准图)以及磷酸钛晶体的标准数据(标准图)示于图1。

[0169] [颗粒的特征]

[0170] (颗粒形状)

[0171] 将上述前体的制造中得到的焦磷酸钛前体的浆料(板状磷酸钛浆料)在105℃下加热24小时,由此准备板状磷酸钛的颗粒(粉体)。

[0172] 接着,分别用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)(SU 8000,日立高新技术株式会社制,能够确认一个视野的颗粒数为10个以上的倍率)随机测定上述得到的实施例和比较例的颗粒以及上述得到的板状磷酸钛的颗粒,以目视确认得到的SEM图像,确认颗粒形状(一次颗粒的形状)。

[0173] 另外,以目视确认上述得到的SEM图像,确认颗粒表面(一次颗粒的表面)的凹凸的有无。

[0174] 需要说明的是,分别将实施例1的颗粒的能够确认表面中的凹凸的状况(凹凸的有无等)的SEM图像示于图3,将比较例1的颗粒的能够确认表面中的凹凸的状况(凹凸的有无等)的SEM图像示于图4。

[0175] (一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ 、一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ 和长径比)

[0176] 将上述前体的制造中得到的焦磷酸钛前体的浆料(板状磷酸钛浆料)在105℃下加热24小时,由此准备板状磷酸钛的颗粒(粉体)。

[0177] 接着,分别用扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)随机测定上述得到的实施例和比较例的颗粒以及上述得到的板状磷酸钛的颗粒。接着,对于得到的SEM图像,使用Mountech Co.,Ltd.制的图像分析软件“Mac-View ver.4”,测量100点以上且200点以下的一次颗粒(板状的一次颗粒),求出各个一次颗粒的面方向的长径(μm)、面方向的短径(μm)和厚度(μm)。此处,各个一次颗粒的面方向的长径(μm)设为与一次颗粒外接的四边形(长方形或正方形)中的边长最大的四边形的长边的长度。另外,各个一次颗粒的面方向的短径(μm)设为与一次颗粒外接的四边形中的边长最大的四边形的短边的长度。需要说明的是,在外接的四边形为正方形的情况下,将一边的长度设为长边及短边的长度。此处,边的长度最大的四边形是指,边将所选择的一次颗粒旋转360°边算出在各旋转角度下外接的四边形,其中一边(长边)的长度最大的四边形。需要说明的是,求出各个一次颗粒的面方向的长径(μm)和面方向的短径(μm)时的与一次颗粒外接的四边形是指与一次颗粒的板面外接的四边形。而且,关于各个一次颗粒的面方向的长径(μm),将在体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的值设为一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ (μm)。另外,关于各个一次颗粒的厚度(μm),将在体积基准的累积粒径分布中从小粒径侧起的累积频率成为50%的值作为一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ (μm)。

[0178] 然后,由上述算出的一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ (μm)和一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ (μm)算出由一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ (μm)相对于一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$ (μm)的比(一次颗粒的面方向长度 $D_{PL}50$ /板状颗粒的一次颗粒的厚度 $D_{PT}50$)表示的长径比。如果长径比为5以上,则判断为充分表现出板状颗粒的有用性。

[0179] (二次颗粒的粒径D10、二次颗粒的粒径D50和二次颗粒的粒径D90、以及粒度分布)

[0180] 对于上述得到的实施例和比较例的颗粒(粉体)、以及上述前体的制造中得到的焦磷酸钛前体的浆料(板状磷酸钛浆料),使用粒度分布测定装置LA-950(堀场制作所株式会社制),使用纯水作为分散介质,在分散介质折射率为1.33、颗粒折射率为1.70、颗粒吸收率为0的条件下进行测定。根据各个颗粒的粒径的频率,算出在体积基准的累计粒径分布中从

小粒径侧起的累计频率成为10%的二次颗粒的粒径D10 (μm)、在体积基准的累计粒径分布中从小粒径侧起的累计频率成为50%的二次颗粒的粒径D50 (μm)、在体积基准的累计粒径分布中从小粒径侧起的累计频率成为90%的二次颗粒的粒径D90 (μm)。

[0181] 接着,使用上述算出的二次颗粒的粒径D10 (μm)、二次颗粒的粒径D50 (μm)和二次颗粒的粒径D90 (μm),进行(二次颗粒的粒径D90-二次颗粒的粒径D10)/二次颗粒的粒径D50的计算,得到计算值。该计算值越小,粒度分布越窄,如果该计算值为1.65以下,则判断为窄的粒度分布充分窄。另外,将实施例1的颗粒和比较例2的颗粒的粒度分布的测定结果示于图2。

[0182] (比表面积S与一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}50}$ 的积)

[0183] 对于上述得到的实施例和比较例的颗粒,使用比表面积S (m^2/g)和上述算出的一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}50}$ (μm),进行比表面积S (m^2/g) \times 一次颗粒的面方向长度 $D_{\text{PL}50}$ (μm)的计算,得到计算值($\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)。

[0184] 此处,比表面积S使用MOUNTECH Co.,Ltd.制的全自动比表面积测定装置Macsoorb(注册商标)HM Model-1200 Series,通过BET比表面积法进行测定。更详细而言,将颗粒投入玻璃管,在180°C、10分钟的条件下进行脱气处理。脱气处理一边向玻璃管流通氮气一边实施。接着,将装有脱气后的颗粒的玻璃管浸渍于液氮中,由此进行氮的吸附处理后,向大气开放,进行吸附的氮的脱离。接着,在玻璃管中流通混合气体(氮气30体积%、氦70体积%),检测由混合气体的浓度变化引起的热导率的变化,由热导率的变化算出所吸附的氮量,由所吸附的氮量算出颗粒的表面积。然后,将得到的颗粒的表面积除以投入的颗粒的质量,由此得到比表面积S的值(m^2/g)。比表面积S的测定中的各气体的条件如下所示:

[0185] 氮气压力:0.3MPa

[0186] 混合气体压力:0.15MPa

[0187] 氮气流量:25mL/分钟

[0188] 混合气体流量:25mL/分钟。

[0189] 颗粒的评价结果汇总于下述表1。

[0190] [表1]

[0191]

(表 1) 颗粒的制造条件以及颗粒的特征

	干燥方法	热处理(焙烧)温度 [°C]	焦磷酸钛生成的有无	一次颗粒				二次颗粒			比表面积S × 一次颗粒的面方向长度 D _{PL50} 的计算值 [μm·m ² /g]		
				颗粒形状	表面中的凹凸形状的有无	面方向长度 D _{PL50} [μm]	厚度 D _{PT50} [μm]	长径比	D10 [μm]	D50 [μm]		D90 [μm]	(D90-D10)/D50的计算值
实施例1	气流	800	有	板状	有	1.38	0.16	8.61	1.64	3.49	6.43	1.37	17.33
实施例2	气流	775	有	板状	有	1.28	0.16	8.06	1.40	2.80	5.96	1.63	24.38
实施例3	气流	825	有	板状	无	1.26	0.14	8.77	1.46	2.99	6.16	1.58	12.36
实施例4	气流	925	有	板状	无	1.37	0.16	8.48	1.51	3.08	5.89	1.42	10.34
实施例5	气流	950	有	板状	无	1.33	0.21	6.25	1.47	3.09	6.12	1.50	9.22
比较例1	气流	700	无	板状	无	1.39	0.16	8.78	1.42	2.93	6.24	1.64	13.46
比较例2	架	800	有	板状	有	1.21	0.16	7.37	1.55	4.37	9.31	1.78	16.31

[0192] 根据上述表1的结果,确认了实施例1的颗粒为板状结晶性焦磷酸钛。另外,实施例1中的颗粒的长径比为5以上,(二次颗粒的D90-二次颗粒的粒径D10)/二次颗粒的粒径D50的计算值为1.65以下(即,二次颗粒的粒径D10、二次颗粒的粒径D50和二次颗粒的粒径D90的关系由上述式(1)表示),确认了粒度分布窄。推测这样的颗粒具有高有用性。另外,根据

上述表1的结果,确认了实施例2~5的颗粒也是板状结晶性焦磷酸钛。另外,实施例2~5中的颗粒的长径比为5以上,(二次颗粒的D90-二次颗粒的粒径D10)/二次颗粒的粒径D50的计算值为1.65以下(即,二次颗粒的粒径D10、二次颗粒的粒径D50和二次颗粒的粒径D90的关系由上述式(1)表示),确认了粒度分布窄。推测这样的颗粒具有高有用性。

[0193] 另一方面,确认了比较例1的颗粒不是焦磷酸钛。另外,确认了比较例2中的颗粒虽然为板状结晶性焦磷酸钛,但(二次颗粒的D90-二次颗粒的粒径D10)/二次颗粒的粒径D50的计算值超过1.65,不满足上述式(1)的关系,粒度分布宽。

[0194] (静摩擦系数)

[0195] 对于上述得到的实施例4和实施例5的颗粒,使用Trinity-lab.Inc.制的多功能型摩擦测定机i-tester TL-201,进行往复滑动试验,测定静摩擦系数。更详细而言,颗粒的静摩擦系数如下进行评价。将颗粒与纯水混合,得到颗粒的浓度为5质量%的浆料。接着,使用不锈钢板(KENIS,Ltd.制型号:B-26)作为摩擦基板,使用SUS 304的 Φ 10mm球(新东科学株式会社制 Φ 10mm型号:SUS 304)作为试验机侧的滑动件,在基板与滑动件之间滴加1mL上述得到的浆料,进行评价。往复滑动试验的条件如下:

[0196] 滑动宽度:70mm

[0197] 滑动速度:66.7mm/秒

[0198] 载荷:10g

[0199] 评价时间:1分

[0200] 滑动次数:60次

[0201] 评价N数:5次。

[0202] 用分析软件(Tribo Analysis Soft)读取由1次滑动得到的静摩擦力(滑动刚开始后得到的摩擦力的最大值),将60次(即,往复次数30次)的滑动的平均值作为静摩擦力。通过将得到的静摩擦力除以由载荷产生的重力,计算出静摩擦系数。

[0203] 将各颗粒的静摩擦系数的评价结果与上述得到的一次颗粒的长径比的评价结果一并示于下述表2。

[0204] [表2]

[0205] (表2)一次颗粒的长径比以及静摩擦系数

[0206]	实施例4	实施例5
一次颗粒的长径比	8.48	6.25
静摩擦系数	0.69	0.76

[0207] 由上述表2的结果确认了:长径比更大的实施例4的板状焦磷酸钛与长径比更小的实施例5的板状焦磷酸钛相比,静摩擦系数更小。

[0208] (亚甲基蓝相对于颗粒1g的吸附量)

[0209] 对于上述得到的实施例2和实施例4的颗粒,确认亚甲基蓝相对于颗粒1g的吸附量。更详细而言,亚甲基蓝相对于颗粒的吸附量如下进行评价。在亚甲基蓝水溶液(浓度:0.025g/100mL)15mL中浸渍0.5g颗粒,在室温下进行24小时吸附处理。吸附处理后,进行过滤,测定滤液中的亚甲基蓝的残留量。然后,使用原亚甲基蓝水溶液中的亚甲基蓝的量与滤液中的亚甲基蓝的残留量的差(原亚甲基蓝水溶液中的亚甲基蓝的含量-滤液中的亚甲基蓝的残留量)的计算值,算出亚甲基蓝相对于颗粒1g的吸附量(mg)。原亚甲基蓝水溶液中的

亚甲基蓝的量和滤液中的亚甲基蓝的残留量使用表示亚甲基蓝水溶液中的亚甲基蓝的浓度与该浓度下的亚甲基蓝水溶液的吸光度的关系的标准曲线来判断。

[0210] 亚甲基蓝水溶液的吸光度使用岛津制作所株式会社制的紫外可见分光光度计UV-2450,通过双光束测光方式进行测定。更详细而言,将测定对象的亚甲基蓝水溶液以填满该玻璃比色皿的八成左右的方式投入玻璃比色皿后,将放有亚甲基蓝水溶液的玻璃比色皿设置于装置,测定吸光度。吸光度的测定条件如下所示:

[0211] 测定波长:900~190nm

[0212] 扫描速度:中速

[0213] 采样间距:0.5nm

[0214] 狭缝宽度:0.2nm

[0215] 光源切换波长:360nm。

[0216] 通过软件(岛津制作所株式会社制UV Prove)对得到的图的540nm~720nm之间的光谱的面积进行解析,将得到的值作为吸光度。

[0217] 将关于各颗粒的亚甲基蓝相对于颗粒1g的吸附量(mg)与上述得到的一次颗粒的表面中的凹凸形状的有无、以及上述得到的比表面积 $S \times$ 一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的计算值的评价结果一并示于下述表3。

[0218] [表3]

[0219] (表3)一次颗粒的表面中的凹凸形状的有无、比表面积 $S \times$ 一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的计算值的计算值、以及亚甲基蓝的吸附量

	实施例 2	实施例 4
一次颗粒的表面中的凹凸形状的有无	有	无
[0220] 比表面积 $S \times$ 一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的计算值 [$\mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$]	24.38	10.34
亚甲基蓝的相对于颗粒1g的吸附量[mg]	11.0	4.4

[0221] 由上述表3的结果确认了:具有一次颗粒的表面中的凹凸形状、比表面积 $S \times$ 一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的计算值更大的实施例2的板状焦磷酸钛与不具有一次颗粒的表面中的凹凸形状、比表面积 $S \times$ 一次颗粒的面方向长度 D_{PL50} 的计算值更小的实施例4的板状焦磷酸钛相比,亚甲基蓝的吸附量更大。

[0222] 本申请基于在2021年3月31日申请的日本专利申请号2021-060929号,其公开内容通过参照而作为整体被并入。

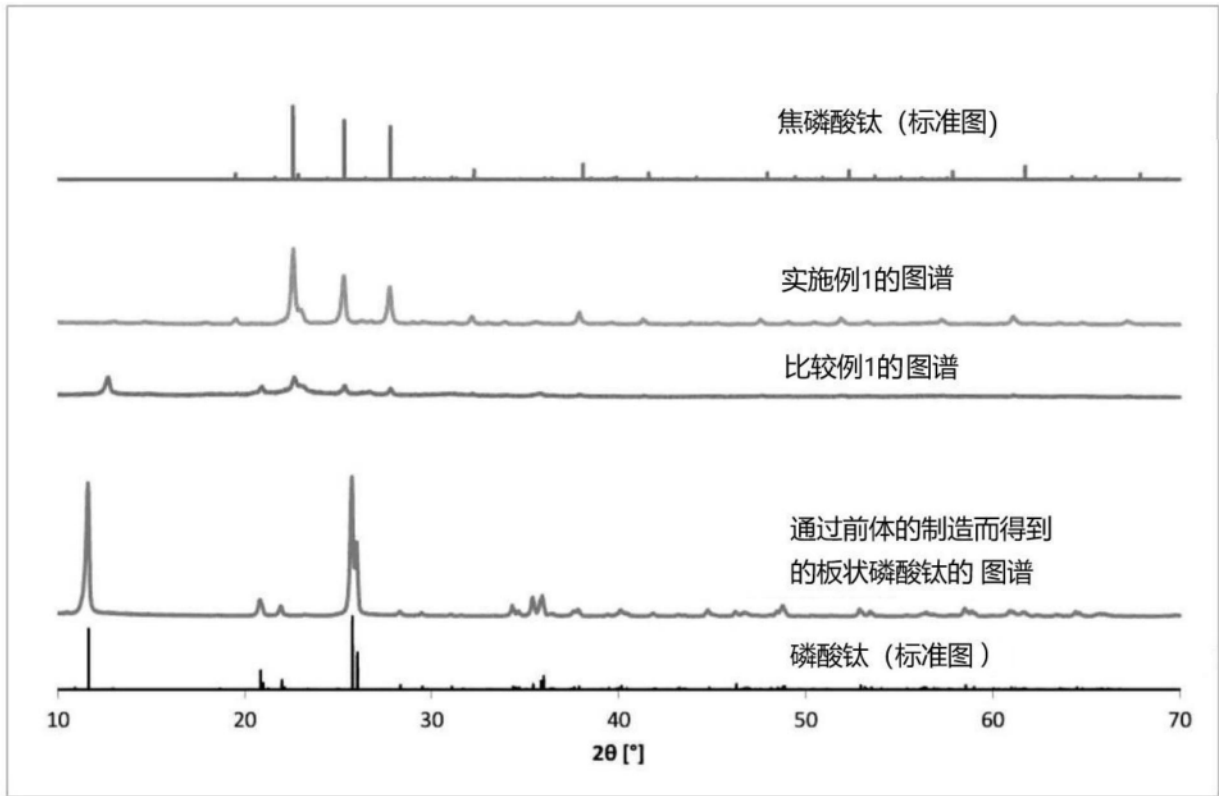


图1

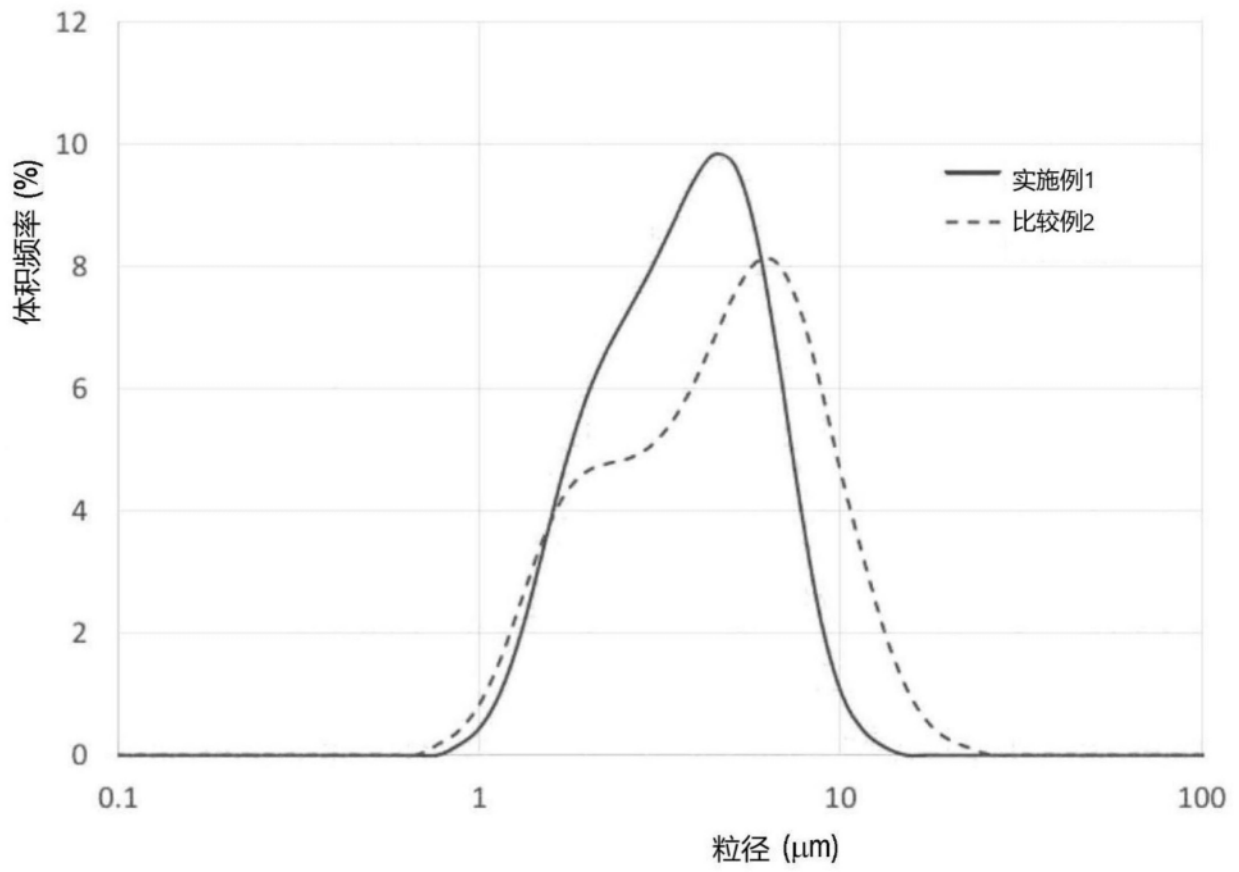


图2

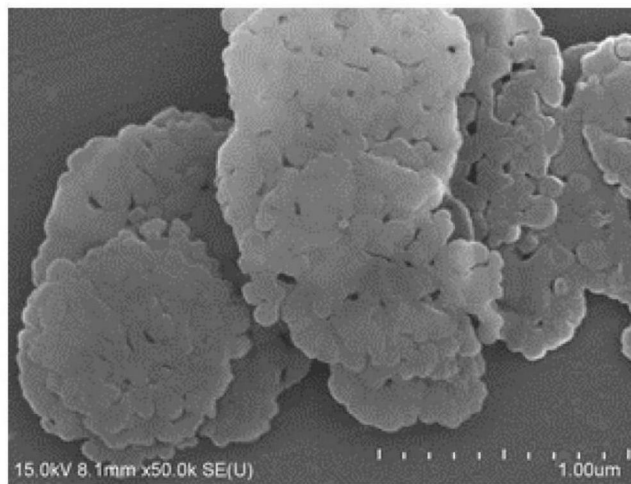


图3

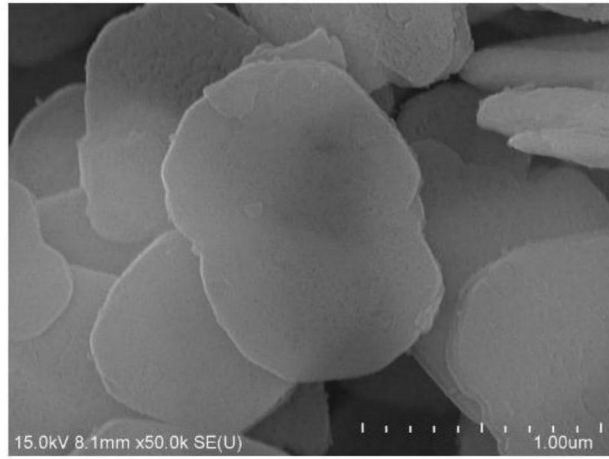


图4