



(10) 申请公布号 CN 117295692 A

(43) 申请公布日 2023.12.26

(21) 申请号 202280034748.6

(22) 申请日 2022.04.28

(30) 优先权数据

2021-083292 2021.05.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/019383 2022.04.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/244620 JA 2022.11.24

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 古本祥康 鹿山进 小古井久雄

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 王潇悦 段承恩

(51) Int.Cl.

C01G 23/07 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页 附图2页

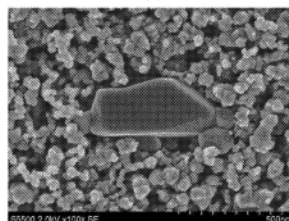
(54) 发明名称

氧化钛粒子及其制造方法

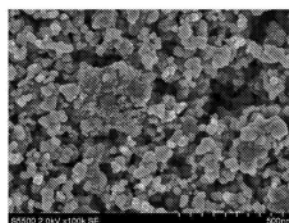
(57) 摘要

提供一种均匀性和分散性优异、且粗大粒子少的氧化钛粒子及其制造方法,以及含有该氧化钛的浆料、分散体、组合物和电介质原料。本发明的氧化钛粒子,采用激光衍射/散射分析法测定出的氧化钛粒子的D90(LD)/D50(LD)大于1.0且为2.0以下,并且,相对于用场发射型扫描电子显微镜观察到的一次粒子的D50(SEM),超过D50(SEM)的16倍的粗大粒子浓度(个数基准)为20ppm以下。在其制造中,在将原料气体和氧化性气体导入反应管中使其反应时,在反应管内壁设置清扫介质的吹出口,从反应管内壁吹出清扫介质的吹出角度和清扫介质的吹出流速(B),以清扫介质沿着反应管内壁回旋的方式导入。

(a)



(b)



1. 一种氧化钛粒子,采用激光衍射/散射分析法测定出的氧化钛粒子的D90(LD)/D50(LD)大于1.0且为2.0以下,并且,相对于用场发射型扫描电子显微镜观察到的一次粒子的D50(SEM),超过D50(SEM)的16倍的粗大粒子浓度以个数基准计为20ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的氧化钛粒子,用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的D90(SEM)/D50(SEM)大于1.0且为2.0以下。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的[D90(SEM) - D10(SEM)]/D50(SEM)为0.82以下。

4. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的D99(SEM)/D50(SEM)大于1.0且为2.0以下。

5. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,采用动态光散射法测定出的氧化钛粒子的D90(DLS)/D50(DLS)大于1.0且为2.0以下。

6. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,采用动态光散射法测定出的氧化钛粒子的D90(DLS)与用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的D90(SEM)之比、即D90(DLS)/D90(SEM)为2.2以下。

7. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,采用激光衍射/散射分析法测定出的氧化钛粒子的D90(LD)为3000nm以下。

8. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,采用动态光散射法测定出的氧化钛粒子的D90(DLS)以及用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的D90(SEM)为200nm以下,D50(SEM)为10~150nm。

9. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,锐钛矿含有率为70%以上。

10. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,BET比表面积为5~200m²/g。

11. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,采用硝酸银电位差滴定法测定出的氧化钛粒子的Cl含量为0.2质量%以下。

12. 根据权利要求1或2所述的氧化钛粒子,Na、Al、S、Fe、Ni、Cr、Nb和Zr的含量分别为10质量ppm以下,Si和C的含量分别为500质量ppm以下。

13. 一种氧化钛粒子的制造方法,

在通过将原料气体和氧化性气体导入反应管使其反应后进行冷却来制造氧化钛粒子的工序中,所述原料气体含有四氯化钛和惰性气体,所述氧化性气体含有氧气和水蒸气中的至少一种以及惰性气体,

在反应管内壁设置清扫介质的吹出口,以沿反应管内壁回旋的方式导入清扫介质,在投影到与反应管的轴线垂直的反应管的横截面的面上,相对于连结清扫介质的吹出口与反应管中心轴线的线,从反应管内壁吹出的清扫介质的吹出角度 α 为50°以上,清扫介质的吹出流速B为35m/s以上。

14. 根据权利要求13所述的氧化钛粒子的制造方法,在投影到包含反应管的轴线在内的反应管的纵截面的面上,相对于反应管的轴线方向,从反应管内壁吹出的清扫介质的吹出角度 β 以反应气体流的顺行侧为0°时为60°以上。

15. 根据权利要求13或14所述的氧化钛粒子的制造方法,在将反应管内的由原料气体和氧化性气体形成的反应气体的流速设为A、并将清扫介质的吹出流速设为B时,以B/A成为0.5以上的方式导入清扫介质。

16. 一种浆料, 包含权利要求1或2所述的氧化钛粒子。
17. 一种分散体, 包含权利要求1或2所述的氧化钛粒子。
18. 一种组合物, 包含权利要求1或2所述的氧化钛粒子。
19. 一种电介质原料, 包含权利要求1或2所述的氧化钛粒子。

氧化钛粒子及其制造方法

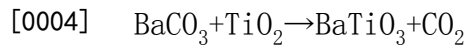
技术领域

[0001] 本发明涉及氧化钛粒子及其制造方法、以及含有氧化钛粒子的浆料、分散体、组合物和电介质原料。

背景技术

[0002] 氧化钛的工业应用领域极其广泛,以化妆品、紫外线屏蔽材料、硅橡胶的添加剂为代表,近年来,其用途涉及光催化剂、太阳能电池、电介质原料、Li离子电池用电极材料原料等多个方面。再者,“氧化钛”在日本工业标准(JIS)中记载为二氧化钛,但由于氧化钛作为一般名称被广泛使用,因此在本说明书中将二氧化钛(TiO_2)简称为氧化钛。

[0003] 最近,氧化钛作为高性能的电介质原料,例如 BaTiO_3 的原料受到关注。 BaTiO_3 在加热下通过以下反应得到。



[0005] 上述反应是固相反应,此时,首先在高温下 BaCO_3 分解生成 BaO , BaO 在 TiO_2 粒子中扩散固溶而成为 BaTiO_3 。因此, BaTiO_3 粒子的大小受 TiO_2 粒子的大小支配。近年来,随着叠层陶瓷电容器的小型化,电介质层的薄层化成为课题,为此, BaTiO_3 粒子的微粒化及均匀化变得不可缺少。另外,如果存在比电介质层厚度更大的 BaTiO_3 粒子,则在叠层陶瓷电容器内发生短路,导致设备故障。因此,作为 BaTiO_3 原料的 TiO_2 的微粒化及均匀化是必要的,并且优选不含有粗大的 TiO_2 粒子。在其他用途中,同样要求氧化钛粒子的微粒化及均匀化,并且优选不含粗大粒子。

[0006] 氧化钛的制造方法大致分为使四氯化钛或硫酸钛水解的液相法、和使四氯化钛与氧或水蒸气在高温下反应的气相法。

[0007] 液相法具有能够在比较温和的条件下制造氧化钛,容易得到微细的一次粒子的优点,但由于氧化钛是以溶胶或浆料的状态得到的,因此在该状态下使用时,存在用途受到限制的问题。为了将该溶胶或浆料作为氧化钛粒子使用,需要使其干燥,干燥后一般凝聚会变剧烈。这样凝聚剧烈的氧化钛粒子存在粒度分布不均匀的问题。另外,还存在使干燥得到的该氧化钛粒子分散在溶剂中时的分散性差的问题。如果分散性差,则在为了生成上述 BaTiO_3 而混合原料时,氧化钛粒子和其他原料不充分混合,使原料成分产生不均匀,反应时引起不均匀生长,产生品质偏差等。

[0008] 另一方面,根据气相法,能够通过调整温度等制造条件来调整生成的氧化钛的一次粒径。另外,由于气相法中不使用溶剂,因此氧化钛以粉末形式得到,很少产生液相法中列举的问题。进而,气相法中,由于在比液相法更高的温度下反应,所以具有得到的氧化钛的结晶性高的优点。

[0009] 但是,气相法中,在比液相法高的温度下反应,因此在反应管内或导入冷却介质后的冷却管内,在温度过高或氧化钛粒子的滞留时间过长等氧化钛粒子受到的热量大的情况下,氧化钛粒子彼此的烧结过度进行,难以得到氧化钛的微粒,粒度分布也变得不均匀。如果为了避免氧化钛彼此的烧结而使反应区域的温度过低,则无法充分进行氧化钛的核生

成,难以得到微粒,或者只能得到结晶性低的氧化钛。另一方面,通过利用冷却介质立即冷却反应气体,能够抑制氧化钛彼此的烧结,得到微粒的氧化钛。在不立即进行冷却的情况或冷却不均匀的情况下,粒子彼此的烧结不均匀地发生,难以得到均匀的氧化钛微粒。

[0010] 专利文献1以通过气相法得到均匀的氧化钛粒子为目的,记载了一种氧化钛粒子的制造方法,使卤化钛气体和氧化性气体在特定条件下反应。

[0011] 另外,专利文献2以通过气相法得到没有粗大粒子的均匀氧化钛粒子为目的,记载了一种氧化钛粒子的制造方法,通过使 $TiCl_4$ 蒸气和氧化剂反应,将氧化剂以层流导入反应管,由此抑制在反应管上形成氧化皮,直径大于100nm的金属氧化物的粒子少。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献1:日本特开2006-265094号公报

[0014] 专利文献2:日本特开2005-209877号公报

发明内容

[0015] 如上所述,期望均匀性和分散性优异的氧化钛粒子,与通过液相法得到的氧化钛粒子相比,气相法具有均匀性和分散性优异的优点。因此,本发明人基于气相法制造氧化钛粒子,为了制造均匀性和分散性更优异的氧化钛粒子而进行了研究,弄清了即使采用气相法制造均匀性和分散性优异的氧化钛微粒,有时氧化钛粒子也显著粗大化,存在无法避免粗大粒子向氧化钛微粒混入的问题。

[0016] 本发明是为了解决上述问题而完成,本发明的课题在于提供一种在气相法中均匀性和分散性都优异且粗大粒子少的氧化钛微粒及其制造方法,以及含有该氧化钛粒子的浆料、分散体及组合物和电介质原料。

[0017] 本发明人鉴于上述课题进行了深入研究,结果发现,专利文献1中对于氧化钛向反应管壁的附着并未采取对策,产生了氧化钛向反应管壁的附着,包含因氧化钛粉向反应管壁附着滞留而推进烧结的粗大粒子,专利文献2中必须减小氧化剂气体的雷诺数,因此原料混合性差,转化率低,粒径容易变得不均匀等,产生生产率和品质上的课题,而且发现,在反应管内使含有四氯化钛和惰性气体及含有氧化性气体的气体反应来制造氧化钛粒子的工序中,将含有四氯化钛气体和含有氧化性气体的气体分别导入反应管中使其反应后,在特定条件下沿着管壁导入清扫介质,由此抑制粉向管壁的附着,能够制造均匀性和优选分散性也优异且粗大粒子少的氧化钛粒子,从而完成了本发明。

[0018] 根据本发明,至少提供下述方式,但不限于于这些方式。

[0019] (方式1)

[0020] 一种氧化钛粒子,采用激光衍射/散射分析法测定出的氧化钛粒子的 $D_{90}(LD)/D_{50}(LD)$ 大于1.0且为2.0以下,并且,相对于用场发射型扫描电子显微镜观察到的一次粒子的 $D_{50}(SEM)$,超过 $D_{50}(SEM)$ 的16倍的粗大粒子浓度(个数基准)为20ppm以下。

[0021] (方式2)

[0022] 根据方式1所述的氧化钛粒子,用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的 $D_{90}(SEM)/D_{50}(SEM)$ 大于1.0且为2.0以下。

[0023] (方式3)

[0024] 根据方式1或2所述的氧化钛粒子,用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒

子的一次粒子的 $[D90(SEM) - D10(SEM)]/D50(SEM)$ 为0.82以下。

[0025] (方式4)

[0026] 根据方式1~3中任一项所述的氧化钛粒子,用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的 $D99(SEM)/D50(SEM)$ 大于1.0且为2.0以下。

[0027] (方式5)

[0028] 根据方式1~4中任一项所述的氧化钛粒子,采用动态光散射法测定出的氧化钛粒子的 $D90(DLS)/D50(DLS)$ 大于1.0且为2.0以下。

[0029] (方式6)

[0030] 根据方式1~5中任一项所述的氧化钛粒子,采用动态光散射法测定出的氧化钛粒子的 $D90(DLS)$ 与用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的 $D90(SEM)$ 之比、即 $D90(DLS)/D90(SEM)$ 为2.2以下。

[0031] (方式7)

[0032] 根据方式1~6中任一项所述的氧化钛粒子,采用激光衍射/散射分析法测定出的氧化钛粒子的 $D90(LD)$ 为3000nm以下。

[0033] (方式8)

[0034] 根据方式1~7中任一项所述的氧化钛粒子,采用动态光散射法测定出的氧化钛粒子的 $D90(DLS)$ 以及用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的 $D90(SEM)$ 为200nm以下, $D50(SEM)$ 为10~150nm。

[0035] (方式9)

[0036] 根据方式1~8中任一项所述的氧化钛粒子,锐钛矿含有率为70%以上。

[0037] (方式10)

[0038] 根据方式1~9中任一项所述的氧化钛粒子,BET比表面积为5~200m²/g。

[0039] (方式11)

[0040] 根据方式1~10中任一项所述的氧化钛粒子,采用硝酸银电位差滴定法测定出的氧化钛粒子的Cl含量为0.2质量%以下。

[0041] (方式12)

[0042] 根据方式1~11中任一项所述的氧化钛粒子,Na、Al、S、Fe、Ni、Cr、Nb和Zr的含量分别为10质量ppm以下,Si和C的含量分别为500质量ppm以下。

[0043] (方式13)

[0044] 一种氧化钛粒子的制造方法,在通过将原料气体和氧化性气体导入反应管使其反应后进行冷却来制造氧化钛粒子的工序中,所述原料气体含有四氯化钛和惰性气体,所述氧化性气体含有氧气和水蒸气中的至少一种以及惰性气体,在反应管内壁设置清扫介质的吹出口,以沿反应管内壁回旋的方式导入清扫介质,在投影到与反应管的轴线垂直的反应管的横截面的面上,相对于连结清扫介质的吹出口与反应管中心轴线的线,从反应管内壁吹出的清扫介质的吹出角度 α 为50°以上,清扫介质的吹出流速(B)为35m/s以上。

[0045] (方式14)

[0046] 根据方式13所述的氧化钛粒子的制造方法,在投影到包含反应管的轴线在内的反应管的纵截面的面上,相对于反应管的轴线方向,从反应管内壁吹出的清扫介质的吹出角度 β 以反应气体流的顺行侧为0°时为60°以上。

[0047] (方式15)

[0048] 根据方式13或14所述的氧化钛粒子的制造方法,在将反应管内的由原料气体和氧化性气体形成的反应气体的流速设为A、并将清扫介质的吹出流速设为B时,以B/A成为0.5以上的方式导入清扫介质。

[0049] (方式16)

[0050] 一种浆料,包含方式1~12中任一项所述的氧化钛粒子。

[0051] (方式17)

[0052] 一种分散体,包含方式1~12中任一项所述的氧化钛粒子。

[0053] (方式18)

[0054] 一种组合物,包含方式1~12中任一项所述的氧化钛粒子。

[0055] (方式19)

[0056] 一种电介质原料,包含方式1~12中任一项所述的氧化钛粒子。

[0057] 根据本发明,可以提供均匀性、进而优选分散性优异且粗大粒子少的氧化钛粒子及其制造方法,以及含有该氧化钛的浆料、分散体和组合物以及电介质原料。

附图说明

[0058] 图1(a)、(b)是本发明的氧化钛粒子的显微镜照片。

[0059] 图2是说明本发明的氧化钛粒子的制造方法中的第1工序的优选例的示意图。

[0060] 图3是说明本发明的氧化钛粒子的制造方法中的第1工序的优选例的示意横截面图。

[0061] 图4是说明本发明的氧化钛粒子的制造方法中的第1工序的优选例的示意纵截面图。

具体实施方式

[0062] 本说明书中的各种测定值的数值,只要没有特别说明,并且没有从前后的上下文教导存在不同的意思,所定义的数值就是考虑有效数字而确定的。例如,0ppm是指小于0.5ppm。

[0063] 本说明书中,D10(SEM)、D50(SEM)、D90(SEM)、D99(SEM)、D50(LD)、D90(LD)、D50(DLS)、D90(DLS)中的D10、D50、D90和D99,是指以数量、体积、质量、摩尔数等为基准,在各自的累计粒度分布中从粒度小的一方开始的基准量的累计合计值分别为总累计值的10%、50%、90%和99%时的粒度(粒径),SEM是指场发射型扫描电子显微镜,LD是指激光衍射·散射分析法,DLS表示基于动态光散射法的测定。

[0064] 在本发明这样的微粒领域中,如后所述,希望分别进行SEM观察、激光衍射·散射分析法测定、动态光散射法测定,对氧化钛粒子的均匀性·分散性进行综合判断。

[0065] [氧化钛粒子]

[0066] 本发明一实施方式中的氧化钛粒子,采用激光衍射·散射分析法测定出的氧化钛粒子的D90(LD)/D50(LD)大于1.0且为2.0以下,并且超过D50(SEM)的16倍的粗大粒子浓度(个数基准)为20ppm以下。该氧化钛粒子的均匀性和分散性优异,可以采用后述的氧化钛粒子的制造方法合适地制造。

[0067] 采用激光衍射·散射分析法测定出的氧化钛粒子的D90(LD)/D50(LD)若大于1.0且为2.0以下,则氧化钛粒子的粒度均匀性优异,优选为1.8以下,更优选为1.6以下,最优选为1.5以下。若为2.0以下,则粒度分布均匀,因此优选。另外,可以为1.1以上。

[0068] 如果超过D50(SEM)的16倍的粗大粒子浓度为20ppm以下,则氧化钛粒子的粗大粒子少。粒度均匀且粗大粒子少的氧化钛粒子,由于氧化钛粒子所要求的品质及均匀性更高,所以在化妆品、紫外线遮蔽材料、硅酮橡胶的添加剂、光催化剂、太阳能电池、电介质原料、Li离子电池用电极材料原料等广泛的用途中是优秀而有用的。

[0069] ·采用激光衍射·散射法得到的D50(LD)、D90(LD)

[0070] 氧化钛粒子一般大多形成其一次粒子凝聚而成的二次粒子。氧化钛粒子的凝聚状态(一次粒子和二次粒子的集合体)下的粒度D50和D90采用激光衍射式粒度分布装置测定(本说明书中将上述D50和D90分别称为D50(LD)和D90(LD))。再者,在粒子的粒度分布的测定法中,根据“超微粒子手册”斋藤进六主编,富士技术系统,p93、(1990),有沉降法、显微镜法、激光衍射·散射分析法(光散射法)、直接计数法等,其中沉降法、直接计数法可测定的粒径为数百nm以上,不适合测定粒径为100nm以下的微粒的粒度分布。另外,显微镜法也存在因对象试料的取样或试料的预处理而使测定值变动的情况,不能说是优选的测定法。与此相对,激光衍射·散射分析法(光散射法)能够在数nm~数 μm 的范围测定粒径,适合于微粒的测定。关于采用激光衍射·散射分析法(光散射法)的粒度分布的测定顺序的详情,在实施例中说明。

[0071] 本发明一实施方式中的氧化钛粒子的D50(LD)优选为1000nm以下,更优选为500nm以下。D50(LD)相当于溶解于溶剂时的有效粒径(凝聚粒径),数值越细显示越良好的分散性。

[0072] 另外,D90(LD)的值若小,则判断为氧化钛粒子的凝聚力弱,对溶剂显示良好的分散性。本发明一实施方式中的氧化钛粒子的D90(LD)优选为3000nm以下,更优选为2000nm以下,进一步优选为1000nm以下,更进一步优选为600nm以下。

[0073] ·采用场发射型扫描电子显微镜得到的氧化钛粒子的一次粒子的D10(SEM)、D50(SEM)、D90(SEM)、D99(SEM)

[0074] 本发明一实施方式中的用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的D90(SEM)/D50(SEM)优选大于1.0且为2.0以下。如果大于1.0且为2.0以下,则即使在浆料化、分散了的氧化钛粒子中,粒度的均匀性也能够优异。从同样的观点出发,D90(SEM)/D50(SEM)优选大于1.2,更优选为1.3以上、1.4以上、进一步优选为1.5以上。关于测定顺序的详情,在实施例中说明。

[0075] 本发明一实施方式中的用场发射型扫描电子显微镜观察到的氧化钛粒子的一次粒子的D99(SEM)/D50(SEM)的值若小,则判断为具有均匀的一次粒子的粒度分布。氧化钛粒子的D99(SEM)/D50(SEM)的值可以大于1.0且为2.0以下,优选为1.9以下,更优选为1.8以下,最优选为1.7以下。若为2.0以下,则粒度分布均匀,因此优选。另外,也可以为1.1以上。

[0076] 如上所述,作为与大于D50(SEM)的粒子有关的粒度分布的均匀性的指标,使用D90(SEM)/D50(SEM),作为评价从小于D50(SEM)的粒子到大于D50(SEM)的粒子包含的粒度分布整体的均匀性的指标,有时使用[D90(SEM) - D10(SEM)]/D50(SEM),其也适用于本公开,其值越小,就判断为具有越均匀的粒度分布。本发明一实施方式中的[D90(SEM) - D10(SEM)]/

D50 (SEM) 优选为0.82以下,更优选为0.80以下。此外, $[D90 (SEM) - D10 (SEM)] / D50 (SEM)$ 也可以为0.75以下或0.71以下。

[0077] 本发明一实施方式中的氧化钛粒子的D50 (SEM) 优选为10~100nm,更优选为10~50nm,进一步优选为10~30nm。这样的氧化钛粒子适合于要求亚微米粒径的光催化剂、太阳能电池、电介质等用途。

[0078] 另外,如果D90 (SEM) 的值小,则大于D90 (SEM) 的粒子数受到限制,因此本发明一实施方式中的氧化钛粒子的D90 (SEM) 优选为200nm以下,更优选为100nm以下,进一步优选为50nm以下。

[0079] • 由动态光散射法得到的D50 (DLS)、D90 (DLS)

[0080] 将作为测定对象的氧化钛粒子破碎,采用动态光散射法测定氧化钛粒子的D50及D90(本说明书中将上述D50和D90分别称为D50 (DLS) 和D90 (DLS))。D50 (DLS) 和D90 (DLS) 通过动态光散射法粒度分布装置测定。在此,破碎是指分离二次粒子而不破坏一次粒子的处理,与一次粒子被破坏的粉碎处理不同。经该粉碎处理后的粒子的粒度分布是表示二次粒子的破碎性及分散性的指标,反映了一次粒子彼此的结合状态和凝聚粒子的松散度。

[0081] 破碎处理可以用与粉碎处理类似的方法(特别是球磨处理)进行,但为了不破坏一次粒子地分离二次粒子,要调整球的尺寸和重量、处理时间。采用动态光散射法得到的D50 (DLS)、D90 (DLS) 是在100g氧化钛粒子中加入300ml纯水,作为分散剂加入相对于氧化钛重量为5%的聚羧酸型高分子分散剂(丙烯酸聚合物100%铵盐)制成浆料,将该浆料装入1L球磨机容器(聚丙烯制、尺寸 $\phi 92\text{mm} \times 198\text{mm}$)中,加入1.2kg氧化锆球 $0.5\text{mm} \phi$ (ニッカトー制YTZ球),置于球磨机的架台上,以7rpm旋转72小时,得到破碎后的氧化钛浆料。通过动态光散射法粒度分布测定装置,测定这样得到的氧化钛浆料的粒度分布(体积累计粒度分布)。粒度分布测定装置可以使用例如大塚电子制的ELS-Z等。再者,在破碎处理中发生粉碎情况下,由于粉碎,浆料中的氧化钛的一次粒径变小,BET比表面积(m^2/g)增加,因此对于将破碎处理后的浆料在100℃以下干燥而得到的氧化钛粉末,可以通过用BET比表面积测定装置测定得到的BET比表面积与破碎处理前的氧化钛粉末的BET比表面积相比没有显著差异来确认。在此,显著差异是指破碎处理前后的氧化钛粉末的BET比表面积之差超过测定时的波动偏差的范畴的差。BET比表面积测定装置可以使用例如マウンテック制的比表面积测定装置(マックソープ)等。测定顺序的详情在实施例中说明。

[0082] D90 (DLS) / D50 (DLS) 的值若小,则判断为氧化钛粒子具有均匀的粒度分布,因此本发明一实施方式中的氧化钛粒子的D90 (DLS) / D50 (DLS) 优选大于1.0且为2.0以下,更优选为1.8以下,进一步优选为1.7以下,最优选为1.6以下。若为2.0以下,则粒度分布均匀,因此优选。另外,也可以为1.1以上。

[0083] D90 (DLS) 的值若小,则能够判断为氧化钛粒子的凝聚力弱,破碎性良好,因此本发明一实施方式中的氧化钛粒子的D90 (DLS) 优选为500nm以下,更优选为300nm以下,进一步优选为200nm以下,最优选为100nm。

[0084] 本发明一实施方式中的D90 (DLS) 和D90 (SEM) 这两者的值优选均为200nm以下,更优选为100nm以下。本发明一实施方式中的D90 (DLS) / D90 (SEM) 的值优选为2.2以下,可以为1.1以上且2.0以下。如果为2.2以下,则表示容易散开的二次粒子的比例多,在用于叠层陶瓷电容器的电介质时不易发生短路。D90 (DLS) / D90 (SEM) 的值更优选为2.1以下,进一步优

选为2.0以下。

[0085] 本发明一实施方式中的氧化钛粒子的D50 (DLS) 优选为10~150nm,更优选为10~100nm,进一步优选为10~65nm。存在D50 (DLS) 越小,越能良好地分散在亲和性溶剂中的倾向。

[0086] • 氧化钛粗大粒子的粒子浓度

[0087] 氧化钛粒子中的粗大粒子由通过场发射型扫描电子显微镜 (SEM) 测定的一次粒子的尺寸定义,氧化钛粗大粒子的含量也通过场发射型扫描电子显微镜测定。测定步骤的详情记载在实施例。

[0088] 粗大的一次粒子和凝聚粒子(二次粒子)应该通过外观来区别,例如粗大的粒子具有如图1(a)的中央部所示的外观。如图1(b)所示,由细小的一次粒子聚集而构成的粒子被视为凝聚粒子,不作为粗大粒子计数。在难以判别是粗大粒子还是凝聚粒子的情况下,希望将观察倍率提高到容易判别的程度。

[0089] 本说明书中,氧化钛的粗大粒子是指用上述测定方法测定出的一次粒径超过D50 (SEM) 的16倍的粒子。本发明一实施方式中的氧化钛粒子是超过D50 (SEM) 的16倍的粒子浓度(个数基准)为20ppm以下的氧化钛粒子,更优选为10ppm以下,进一步优选为5ppm以下。

[0090] 叠层陶瓷电容器的电介质厚度据说在最顶端的低于1 μ m,一实施方式的氧化钛优选尽可能不含有特定尺寸以上的粒子。一般而言,在叠层陶瓷电容器内部的电介质层中,含有粗大粒子的电介质层与不含有粗大粒子的电介质层相比,具有绝缘电阻降低的倾向,容易发生由绝缘不良引起的故障(短路)。这样,特定尺寸以上的粗大粒子的含有浓度小,在氧化钛的各种用途中可以是优选的特性。

[0091] • 锐钛矿含有率

[0092] 如专利文献1所述,在光电化学活性方面,氧化钛优选锐钛矿型。本发明一实施方式中的氧化钛的锐钛矿含有率(摩尔基准)优选为70%以上,更优选为75%以上,进一步优选为95%以上。若为70%以上,则可充分发挥光电化学活性,因此优选。在此,锐钛矿含有率是指氧化钛中的锐钛矿型晶体的含有率。

[0093] • BET比表面积

[0094] 从得到均匀性和分散性优异的氧化钛粒子的观点出发,本发明一实施方式中的氧化钛粒子的BET比表面积(m^2/g) 优选为5~200 m^2/g ,更优选为10~150 m^2/g ,进一步优选为20~100 m^2/g 。BET比表面积若大于5 m^2/g ,则可得到微粒,因此优选。BET比表面积若小于200 m^2/g ,则可得到合适的BET比表面积,因此优选。

[0095] • 氯(C1)含量

[0096] 本发明一实施方式中的氧化钛粒子的C1(氯原子)浓度若为0.20质量%以下,则在将该氧化钛粒子作为原料使用的情况下,在后续工序中成为问题的情况少,因此优选。例如,在将C1浓度超过0.20质量%的氧化钛粒子用于BaTiO₃等的原料的情况下,烧成时造成焊剂的原因。熔融了的焊剂容易局部存在,在该局部存在的部分凝集增多,与其他部分之间产生品质偏差。另外,如果粒子凝聚,则BaTiO₃粒子的晶体生长而成为异常粒子,也会使BaTiO₃的介电特性降低。从该观点出发,氧化钛粒子中的C1含量更优选为0.15质量%以下,进一步优选为0.10质量%以下。

[0097] • 其他杂质的含量

[0098] 本发明一实施方式中的氧化钛粒子的Na、Al、S、Fe、Ni、Cr、Nb和Zr的含量分别优选为50质量ppm以下,更优选为10质量ppm以下。另外,氧化钛粒子中的Si和C的含量分别优选为500质量ppm以下,更优选为100质量ppm以下。这样,如果杂质少,则在将该氧化钛作为原料使用的情况下,在后续工序中出现问题的情况少。例如,在以氧化钛粒子为原料得到电介质时,可抑制因杂质的存在而使介电特性变差。另外,将该氧化钛粒子用于光催化剂或太阳能电池的用途时,可防止或抑制由Fe引起的着色导致的透明性降低,并且,可防止或抑制由Al、S等引起的晶格缺陷导致的作为光催化剂或太阳能电池的功能降低。

[0099] 本发明的氧化钛粒子中,氧化钛的含量优选为99.0质量%以上,更优选为99.9质量%以上。由此,纯度变高,如上所述的杂质造成的影响小。

[0100] [浆料、分散体、组合物和电介质原料]

[0101] 本发明一实施方式中的浆料、分散体、组合物和电介质原料含有上述氧化钛粒子。浆料是在液体中混合有粒子的混合物,大多指粘性强(粘稠)的流动物。分散体通常是指固体粒子分散在液体中的混合物,包括低浓度的分散体。组合物是指由多种成分构成的组合物。电介质原料是指用于制造电介质的原料。一实施方式的浆料、分散体、组合物和电介质原料适用于光催化剂用途、太阳能电池用途、电介质用途等。再者,含有氧化钛粒子的浆料、分散体、组合物的其他用途是公知的。使用本公开的氧化钛粒子制造浆料、分散体、组合物和电介质原料的方法可以使用公知方法。本发明一实施方式中的含有一实施方式的氧化钛粒子的浆料、分散体、组合物和电介质原料,由于不含粗大粒子,所以能够使最终制品的均匀性、品质优异。特别是在叠层陶瓷电容器的电介质的薄膜化中,不含粗大粒子有助于防止短路、提高品质。在叠层陶瓷电容器的一例中,希望尽量减少0.7 μm 以上、甚至0.5 μm 以上的粗大粒子。

[0102] [氧化钛粒子的制造方法]

[0103] 示出本发明一实施方式的氧化钛粒子的制造方法。

[0104] 在本发明一实施方式的制造方法中,其特征在于,通过将含有四氯化钛和惰性气体的原料气体(G1)、以及含有氧气和水蒸气中的至少一种及惰性气体的氧化性气体(G2),导入反应管使其反应后进行冷却,来制造氧化钛粒子,上述工序中,在反应管内壁设置清扫介质的吹出口,以沿反应管内壁回旋的方式导入清扫介质,在投影到与反应管的轴线垂直的反应管的横截面的面上,相对于连结清扫介质的吹出口与反应管中心轴线的线,从反应管内壁吹出的清扫介质的吹出角度 α 为50°以上,清扫介质的吹出流速(B)为35m/s以上。

[0105] 通过使从反应管内壁吹出的清扫介质的吹出角度 α 为50°以上,并使清扫介质的吹出流速(B)为35m/s以上,能够在反应管内一边使清扫介质沿反应管壁回旋一边导入,促进在反应管壁附近形成清扫介质层,能够防止氧化钛粉附着滞留在管壁面上,抑制氧化钛的烧结。

[0106] 以下,更详细地叙述本发明一实施方式的氧化钛粒子的制造方法。

[0107] (原料气体G1)

[0108] 原料气体G1含有四氯化钛和惰性气体。从经济性的观点出发,四氯化钛的供给速度优选为100mol/hr(摩尔/小时)以上,更优选为200mol/hr以上。从抑制由反应热引起的烧结粒生长的观点出发,优选为5000mol/hr以下,更优选为3000mol/hr以下,进一步优选为2000mol/hr以下。在原料气体G1中,从将得到的氧化钛粒子的粒径抑制为小的观点出发,惰

性气体相对于1摩尔四氯化钛的含量优选为0.01摩尔以上,更优选为0.1摩尔以上,进一步优选为1摩尔以上。另外,从促进反应的观点出发,优选为50摩尔以下,更优选为10摩尔以下,进一步优选为5摩尔以下。作为该惰性气体,可举出氮气、氦气、氩气等,但从经济性的观点出发优选氮气。G1优选加热(预热)至600℃以上且低于1200℃后导入反应管,更优选700℃以上且低于1200℃,进一步优选800℃以上且低于1200℃。

[0109] (氧化性气体G2)

[0110] 氧化性气体G2含有氧气和水蒸气中的至少1种以及惰性气体。相对于原料气体G1中的四氯化钛1摩尔,氧化性气体G2中的氧化性气体和水蒸气的合计量优选为2~150摩尔,更优选为2~50摩尔,进一步优选为2~15摩尔。如果增加氧化性气体G2的量,则核产生数增加,容易得到超微粒子,而且由于高温滞留时间缩短,所以使一次粒径的均匀性提高。如果超过150摩尔,则生产率恶化。另一方面,如果相对于1摩尔四氯化钛,氧化性气体和水蒸气中的至少1种低于2摩尔,则成为氧缺陷多的氧化钛而着色。含有惰性气体的氧化性气体G2中的氧气和水蒸气中的至少1种的比例优选为80~99.5摩尔%,更优选为90~99.5摩尔%。优选将G2加热(预热)至600℃以上且低于1200℃后导入反应管。惰性气体优选与在原料气体G1的项目中说明过的气体相同。而且,优选为与原料气体G1中一样的惰性气体。

[0111] (反应管)

[0112] 为了使原料气体、氧化性气体、清扫介质、反应气体的流动均匀,反应管可以是卧式反应管,但优选圆形截面的立式反应管,更优选从加热了的反应管的上端将预热了的原料气体和氧化性气体从各自的供给管向反应管的下方导入,从反应管的侧面沿着反应管壁的方向导入清扫介质,能够使清扫介质以沿着反应管壁的方式回旋。清扫介质相对于反应管的导入方向优选上述的角度 α 为50°以上,且后述的角度 β 为60°以上。导入反应管中的原料气体和氧化性气体、作为其混合气体的反应气体在反应管向下方流动,通过导入冷却介质等,来冷却反应气体使反应停止。冷却气体的导入角度可以是相对于反应气体的流动垂直、朝向反应管的圆形截面中心的角度,但也可以不一定是该角度。冷却后的氧化钛粒子和残留的气体在反应管的下部向外部排出。再者,反应气体中也可以含有作为反应产物的氧化钛。

[0113] 原料气体G1和氧化性气体G2从反应管的入口(端面侧)沿反应管的轴线方向导入,反应管入口(反应管的端面或横截面)的截面积(S1)与原料气体G1和氧化性气体G2的导入管出口的截面积的总和(S2)之比(S1/S2)优选为1以上且7.0以下。通过设为该范围,能够使反应区域的温度和高温区域时间接近均匀。在此,反应管入口的截面积(S1)是包含原料气体G1和氧化性气体G2的导入管出口的截面积(S2)在内的截面积。比(S1/S2)更优选为1以上且2.5以下、1以上且2.0以下、1以上且1.5以下。从导入管供给的原料气体G1和氧化性气体G2在反应管内混合、反应,为了使氧化钛粒子的生长均匀,优选使反应区域的温度和高温区时间接近均匀。在从反应管的端面侧导入原料气体G1和氧化性气体G2的情况下,不考虑反应管截面积(S1)比原料导入管的截面积总和(S2)小(S1/S2<1)的情况。在S1/S2超过2.5的情况下,由于向相对于气体流动垂直的方向的扩散的影响变大,因此有时一次粒径变得不均匀。优选将原料气体G1和氧化性气体G2分别沿反应管内的气体流动方向导入反应管,但并没有限定。以往,S1/S2超过2.5时,认为难以使一次粒径均匀,但根据本实施方式,即使在超过2.5的条件下,也能够通过调整清扫介质的角度等来制作粗大粒子少的氧化钛粒子。

[0114] (反应温度和反应时间)

[0115] 导入原料气体G1和氧化性气体G2的反应区域内的温度优选为800℃以上且小于1200℃,更优选为800℃以上且小于1100℃。反应区域的温度若为800℃以上,则反应充分进行,氧化钛粒子的粒度分布变得均匀,结晶性变高,因此优选。通过提高反应区域温度,可以在混合的同时完成反应,促进均匀成核,并且能够缩小反应区域。另一方面,反应管内温度若低于1200℃,则粒子生长适度进行,可得到微粒,因此优选。

[0116] 反应区域中的原料气体G1和氧化性气体G2这两者在800℃以上且小于1200℃的高温下滞留的时间优选为0.1秒以下,更优选为0.03秒以下,进一步优选为0.02秒以下。若为0.1秒以下,则不会引起过度的晶粒生长,因此优选。如果不冷却反应气体,在高温区域的滞留时间变长,则氧化钛粒子会生长,并且,有时会进行粒子的烧结。

[0117] 导入反应管内的原料气体G1和氧化性气体G2,优选事先加热(预热)到600℃以上且小于1200℃,更优选800℃以上且小于1200℃,进一步优选800℃以上且小于1100℃,然后导入反应管内。由此,能够更精密地控制反应时的原料气体G1和氧化性气体G2的温度及反应时间、制造的氧化钛粒子的粒径分布。

[0118] 另外,在反应管的接着反应区域的冷却区域中,当存在超过500℃的温度区域的情况下,可能发生粒子彼此的烧结。因此,在500℃以上的区域的滞留时间优选为1秒以下,更优选为0.5秒以下,进一步优选为0.3秒以下。若为1秒以下,则不会引起过度的晶粒生长,因此优选。

[0119] (原料气体、氧化性气体和反应气体的流量及流速)

[0120] 原料气体和氧化性气体的流速可以根据从反应管的入口导入的导入速度(流量)和反应管的截面积来计算。原料气体G1和氧化性气体G2反应后的反应气体流的反应管的流量(m^3/s)可以根据原料气体G1和氧化性气体G2的流量和反应式来计算。反应管内的反应气体流的流速(A) (m/s)也可以简便地在原料气体和氧化性气体立即反应的假设下,根据原料气体和氧化性气体反应后的反应气体流的流量(m^3/s)的合计和反应管的横截面积(m^2)来计算。

[0121] 反应气体流的流速(A) (m/s)优选为1 m/s 以上,更优选为10 m/s 以上,进一步优选为20 m/s 以上。如果流速小于1 m/s ,则反应气体流的滞留时间变长,恐怕会促进氧化钛的过度烧结和粗大化。

[0122] (清扫介质)

[0123] 作为清扫介质,优选采用导入空气、氮气、一氧化碳等气体的方法、将水喷雾的方法等。清扫介质优选为0℃~100℃,更优选为10℃~90℃。另外,优选不超过后述的冷却介质的温度。通过处于该温度范围,不会对冷却介质的冷却效果造成不良影响。

[0124] (清扫方法)

[0125] 在生成的氧化钛粒子附着滞留在反应管内壁的情况下,由于烧结粒生长而粗大化,如果其脱离而混入,则会成为粒度分布不均匀化的原因。因此,通过在反应管内壁或反应管上部设置清扫介质的吹出口,一边使清扫介质沿反应管壁回旋一边导入,由此促进在反应管壁附近形成清扫介质层,防止氧化钛粒子附着滞留在管壁上,由此抑制氧化钛粒子的烧结。通过连续或断续地导入清扫介质,能够期待防止氧化钛附着的效果。另外,优选设置多个清扫孔。另外,清扫介质的吹出口的形状可以采用单孔或狭缝的形状。

[0126] (清扫介质的吹出条件(方向及流速等))

[0127] 本发明的特征在于,在反应管内壁设置清扫介质的吹出口,以沿着反应管内壁回旋的方式导入清扫介质。反应管中,清扫介质在反应管内壁附近回旋,由此能够期待防止氧化钛粒子附着在反应管壁面上。

[0128] 如果清扫介质相对于反应气体流吹出的方向不靠近反应管内壁,则无法保持旋流,无法期待防止氧化钛附着在反应管壁面上的有效效果。

[0129] 本发明中的清扫介质的吹出方向,在与反应气体的流动方向(反应管的轴线方向)垂直的反应管的横截面的投影面中,相对于连结清扫介质的吹出口和反应管中心轴线的线,吹出清扫介质的(清扫介质的吹出口的轴线方向的)角度 α (参照图3)为 50° 以上。在此,角度 α 是在反应管的横截面上的投影面中吹出口相对于反应管设定的角度,与从吹出口吹出清扫介质的角度一致。清扫介质从吹出口吹出后,与反应气体流合流,因此在反应管的横截内流动的方向可以变化,但角度 α 是由清扫介质的吹出口的设定方向确定的角度。通过角度 α 为 50° 以上,能够使清扫介质接近反应管内壁地回旋,可以合适地获得防止氧化钛向反应管壁面附着的效果。角度 α 优选为 60° 以上。角度 α 通常小于 90° 。

[0130] 另外,在包括反应管轴线方向(反应气体的流动方向)在内的反应管的纵截面的投影面中,向反应管内吹出清扫介质的方向可以是相对于反应管轴线(反应气体的流动方向)垂直的方向(若为立式反应管则为水平方向),优选与该反应管轴线垂直的吹出方向(在立式反应管中为水平方向),但也可以从与反应管轴线垂直的吹出方向向反应气体的流动方向倾斜。向与反应气体的流动方向相反的方向吹出并非不可,但这会引起反应气体的逆流。在反应管纵截面的投影面中,清扫介质相对于反应管的轴线方向的吹出角度 β (参照图4),以反应管的轴线方向的反应气体的流动方向侧为 0° ,优选为 60° 以上(相对于反应管的横截面为 30° 以下的倾斜角度),更优选为 70° 以上,进而可以为 80° 以上。另外,上述吹出角度 β 特别优选为 90° 以下。若为这样的角度,则能够使防止氧化钛附着在反应管壁面上的效果优异,因此优选。

[0131] 清扫介质相对于反应管的吹出口的设置部位,只要清扫介质能够沿着反应管内壁回旋即可,在向反应管的横截面的投影面中,可以为1处,但优选为2处或2处以上,更优选为3处或3处以上,也可以是4处或4处以上。通常,角度 α 越大且清扫介质的流速越大,反应管的横截面的外周一整周上的吹出口数量就可以越少。另外,清扫介质的吹出口的设置部位,在向反应管的纵截面的投影面中,在反应管的轴线方向上可以为1段,但优选为2段或2段以上,也可以为3段或3段以上。另外,清扫介质的吹出口,在向反应管的纵截面的投影面中,优选在轴线方向上的1个或2个以上的相同横截面内存在多处,但也可以螺旋状地配置在反应管的内壁上,也可以不一定在相同横截面内存在多处。

[0132] 清扫介质的吹出口可以设置在从反应区域中的原料气体导入部附近到冷却区域跟前的位置,优选还设置在冷却区域,优选在这些区域中形成沿着反应管内壁的清扫介质的旋流。

[0133] 为了防止生成的氧化钛粒子附着在反应管壁上,清扫介质的吹出流速(B)为 35m/s 以上,优选为 50m/s 以上,更优选为 60m/s 以上。若为 35m/s 以上,则在管壁面上的回旋变得充分,能够期待防止氧化钛附着在管壁面上的更良好的效果。在此,清扫介质的吹出流速(B)是吹扫气体流量(m^3/s)除以吹出口的截面积而得到的值(单位为 m/s)。

[0134] 将反应管内的由原料气体和氧化性气体形成的反应气体的流速(A)设为A,将清扫介质的吹出流速(B)设为B时,B/A优选为0.5以上,更优选为1.0以上,进一步优选为3.0以上,最优选为5.0以上。相对于垂直方向流动的反应气体的流速(A),如果向旋转方向吹出的清扫介质的吹出流速(B)小于0.5,则无法充分得到向回旋方向的矢量,清扫介质难以回旋,难以得到均匀粒子。

[0135] (冷却介质)

[0136] 作为冷却介质,优选采用导入空气、氮气、一氧化碳等气体的方法、将水喷雾的方法等。冷却介质优选为0℃~100℃,更优选为10℃~90℃。通过处于该温度范围,冷却效果高。

[0137] 冷却介质的吹出条件(方向及流速等)

[0138] 本发明中,在反应管内壁设置冷却介质的吹出口,通过吹出冷却介质与反应气体混合来冷却反应气体。

[0139] 如果相对于反应气体流吹出冷却介质的方向不接近反应管中心,则不混合,无法期待足够的冷却效果。

[0140] 本发明中的冷却介质的吹出方向,在相对于反应气体的流动方向(反应管的轴线方向)垂直的反应管的横截面上的投影面中,相对于连结冷却介质的吹出口和反应管中心轴线的线,将吹出冷却介质(冷却介质的吹出口的轴线方向的)角度 γ (参照图3)设为0°以上且小于50°。在此,角度 γ 是在反应管的横截面上的投影面中吹出口相对于反应管设定的角度,与从吹出口吹出冷却介质的角度一致。冷却介质从吹出口吹出后,与反应气体流合流,因此在反应管的横截面内流动的方向可以变化,但角度 γ 由冷却介质吹出口的设定方向确定。通过使角度 γ 为0°以上且小于50°,能够使冷却介质在反应管中心附近流动,与反应气体充分混合,合适地获得冷却效果。角度 γ 优选小于30°。

[0141] 另外,在包括反应管轴线方向(反应气体的流动方向)在内的反应管的纵截面上的投影面中,向反应管内吹出冷却介质的方向可以是与反应管的轴线(反应气体的流动方向)垂直的方向(若为立式反应管则为水平方向),优选与该反应管的轴线垂直的吹出方向(在立式反应管中为水平方向),但也可以从与反应管的轴线垂直的吹出方向向反应气体的流动方向倾斜。向与反应气体的流动方向相反的方向吹出并非不可,但这会引起反应气体的逆流,因此不优选。在反应管纵截面的投影面中,清扫介质相对于反应管的轴线方向吹出的角度 δ (参照图4),以反应管的轴线方向的反应气体的流动方向侧为0°,例如优选为60°以上(相对于反应管的横截面为30°以下的倾斜角度),更优选为70°以上,进而可以为80°以上。另外,上述吹出角度 δ 特别优选为90°以下。若为这样的角度,则冷却效果优异,因此优选。

[0142] 将从反应管内的原料气体导入口到冷却介质吹出口为止称为反应区域,将从冷却介质的吹出口到排出口侧称为冷却区域。在有多个冷却介质吹出口的情况下,将从反应管内的原料气体导入口到最初的冷却介质吹出口为止称为反应区域,将从最初的冷却介质的吹出口到排出口侧称为冷却区域。

[0143] 冷却介质吹出口对于反应管的设置部位只要冷却介质与反应气体能够混合即可,在反应管的横截面上的投影面中,可以是1处,也可以是2处或2处以上。另外,冷却介质吹出口的设置部位,在向反应管的纵截面的投影面中,在反应管的轴线方向上可以为1段,但优选为2段或2段以上,也可以为3段或3段以上。另外,优选冷却介质吹出口在向反应管的纵截

面的投影膜中,在轴线方向上的1个或2个以上的相同横截面内存在多处。

[0144] 表示清扫方法的示意图

[0145] 图2~4是表示第1工序(反应工序)的优选实施方式的示意图。

[0146] 图2是从侧面观察反应管1的纵截面图(包含反应管轴线在内的纵截面图)。首先,将原料气体G1和氧化性气体G2导入反应管1内。此时,优选预先加热反应区域1',以使得向反应管1内导入原料气体G1和氧化性气体G2后的反应区域1'内温度达到预定温度范围内。使反应气体(基于原料气体G1和氧化性气体G2)在该反应管1内滞留预定时间。另外,在反应管1的管壁上设置清扫介质吹出口5,连续或断续地导入清扫介质。进而,从冷却介质吹出口3吹出冷却介质,将含有原料气体和氧化性气体的反应气体快速冷却,使作为反应产物的粗氧化钛粒子与冷却介质一起从冷却区域2流出。由此,能够合适地制造粗氧化钛粒子。得到的粗氧化钛粒子被送到第2工序(脱氯工序)。

[0147] 图3是从上方(原料气体G1和氧化性气体G2的导入侧)观察反应管1的横截面图(与反应管的轴线垂直的横截面图),将从反应管1的清扫介质吹出口5导入的清扫介质P、以及从冷却介质吹出口3导入的冷却介质Q用箭头表示。将清扫介质的吹出角度设为 α ,将冷却介质的吹出角度设为 γ 。

[0148] 图4是从侧面观察反应管1的纵截面图(包括反应管的轴线在内的纵截面图),将从反应管1的清扫介质吹出口5导入的清扫介质P、以及从冷却介质吹出口3导入的冷却介质Q用箭头表示。将清扫介质的吹出角度设为 β ,将冷却介质的吹出角度设为 δ 。

[0149] 清扫介质的旋流在特定条件下在反应管的管壁附近回旋,由此能够有效地防止氧化钛粒子附着、滞留在管壁上而发生晶粒生长。另外,优选清扫介质的旋流不仅形成在反应区域,也形成在冷却区域。

[0150] 如上所述,反应装置为垂直型,代表性的是原料气体G1、氧化性气体G2、反应气体R从上向下流动的形式,但在反应装置的型号与此不同的情况下,与此相应地修正上述旋转角度的求法。另外,清扫介质P的导入方向也无需与上述相同,但清扫介质P相对于反应气体R的流动的回旋角度 β 可以与上述相同。

[0151] (脱氯处理)

[0152] 如上所述地制造出的粗氧化钛优选进行脱氯处理。通过氧化钛加热进行的脱氯优选通过一边使水蒸气与氧化钛粒子接触一边在加热温度200℃以上且550℃以下加热以使得水与氧化钛的质量比(=水蒸气的质量/氧化钛的质量;以下相同)达到0.01以上来进行。更优选水与氧化钛的质量比为0.04以上,加热温度为250℃以上且450℃以下。如果加热温度超过550℃,则氧化钛粒子的烧结进行,一次粒径变得不均匀。如果加热温度低于200℃,则脱氯效率极度降低。为了在抑制晶粒生长的同时实现脱氯,优选控制水与氧化钛的质量比,水与氧化钛的质量比若为0.01以上,则可确认抑制晶粒生长的效果,优选为0.01以上且1以下,更优选为0.05以上且2以下,进一步优选为0.2以上且1.8以下。

[0153] 与氧化钛接触的水蒸气,优选与具有使从氧化钛分离出的氯高效地向系统外移动的功能的气体、例如空气混合使用。在使用空气的情况下,水蒸气在空气中优选含有0.1容量%以上,更优选为5容量%以上,特别优选为10容量%以上且80容量%以下。含有水蒸气的空气优选加热到200℃以上且1000℃以下,更优选加热到450℃以上且850℃以下。

[0154] 在氧化钛的脱氯中,作为使从氧化钛中除去的氯向系统外移动的方法,将用于脱

氯的容器内部减压的方法也是有效的。容器内部的减压度优选为0.5kPa以上。更优选为0.5kPa以上且3.5kPa以下。在此所说的减压度表示减压后的容器内的压力与大气压的压差。

[0155] 本实施方式的氧化钛粒子在粒子内部几乎不存在氯,大部分是可以通过水洗等除去的粒子表面氯,因此也可以通过湿式进行低氯化。在湿式脱氯方法中,例如可举出使氧化钛粒子悬浮在纯水中,利用超滤膜、反渗透膜、压滤机等将转移到液相的氯分离到系统外的方法。

[0156] • 锐钛矿含有率

[0157] 在氧化钛的反应中,反应工序中的温度越高,锐钛矿含有率就越低,越容易发生金红石转变,但通过反应后的冷却介质的导入,调整氧化钛接受的热量,由此能够调整锐钛矿含有率。另外,如果反应工序中的温度过低,则反应无法完成,导致得到的氧化钛的结晶性降低。

[0158] • 杂质浓度

[0159] 作为原料的四氯化钛所含的杂质越少,氧化钛中的杂质就越少,因此优选使用杂质少的高纯度四氯化钛。

[0160] • BET比表面积

[0161] 在氧化钛的反应中,反应工序中的温度越高,就越容易进行氧化钛彼此的烧结,BET比表面积降低。作为提高BET比表面积的手段,可举出通过向反应场导入稀释气体或冷却来抑制烧结。

[0162] 实施例

[0163] 以下,对实施例和比较例进行具体说明,但本发明丝毫不限定于此。

[0164] 再者,关于氧化钛粒子的物性的测定方法如下。

[0165] (1) 锐钛矿含有率

[0166] 氧化钛粒子中的锐钛矿型晶体的含量(锐钛矿含有率)通过粉末X射线衍射法测定。即,对于干燥后的氧化钛粒子,使用PANalytical公司制的“X’pertPRO”作为测定装置,使用铜靶,使用Cu-K α 1射线,在管电压45kV、管电流40mA、测定范围 $2\theta=10\sim 80\text{deg}$ (度)、采样幅度为0.0167deg且扫描速度0.0192deg/s的条件下进行X射线衍射测定。求出与锐钛矿型晶体对应最大峰的峰高(Ha)、与板钛矿型晶体对应的最大峰的峰高(Hb)以及与金红石型晶体对应的最大峰的峰高(Hr),通过以下的计算式,求出氧化钛粒子中的锐钛矿型晶体的含量(锐钛矿含有率)。

[0167] 锐钛矿含量(%) = $\{Ha / (Ha + Hb + Hr)\} \times 100$

[0168] (2) BET比表面积

[0169] 氧化钛粒子的BET比表面积(m^2/g)用マウンテック制的比表面积测定装置(マックスソープ)测定。测定用气体使用了氮气。

[0170] (3) 氯(Cl)含量

[0171] 通过硝酸银电位差滴定法测定氧化钛粒子中的Cl含量。即,称量氧化钛粒子。接着,向该氧化钛粒子的溶液中滴加硝酸银溶液,测定电位差,由此求出溶液中的氯原子的质量,算出氯含量(质量%)。

[0172] (4) 由扫描型电子显微镜得到的氧化钛粒子的一次粒子的D10(SEM)、D50(SEM)、

D90 (SEM)、D99 (SEM)

[0173] 将1g试料投入100ml乙醇中,进行超声波照射(30W、5分钟)后,用巴斯德移液管分取分散液,在铝箔上滴加约0.05g。在实验室气氛中使其自然干燥,将铝箔固定在SEM试料台上,使用场发射型扫描型电子显微镜(日立高新技术制S-5500)进行测定。SEM的测定条件为加速电压2.0kV。拍摄每个视场的一次粒子数为200~300个的图像,对该图像上的约200~300个粒子,用图像分析软件求出各个粒子的一次粒径(等效圆直径,具体为Heywood径)。图像分析软件使用住友金属科技株式会社制的粒子分析Ver3或株式会社マウンテック制的Mac-View Ver3。对相同试料的其他视场也进行同样的操作,反复进行同样的操作,直至用于计算一次粒子的粒子的合计至少超过1000个为止。算出得到的个数基准下的累计粒度分布中的、从粒度小的一方开始的基准量的累计合计值分别为总累计值的10%、50%、90%、99%时的粒度D10 (SEM)、D50 (SEM)、D90 (SEM)和D99 (SEM)。

[0174] (5) 由激光衍射·散射法测定的氧化钛粒子的D50 (LD)、D90 (LD)

[0175] 在100ml高烧杯中加入0.05g氧化钛粒子、50ml纯水和100 μ l的10质量%六偏磷酸钠水溶液,制成浆料,使用 ϕ 8mm的特氟隆(注册商标)棒,一边搅拌高烧杯内的浆料一边照射3分钟超声波(50KHz、100W)。搅拌从超声波照射开始仅进行1分钟。超声波槽是槽内尺寸为230mm \times 200mm \times 152mm的箱型,水量为450ml。超声波照射时的高烧杯的位置在超声波槽的中心附近。将该浆料放入MICROTRAC制的激光衍射式粒度分布测定装置(MICROTRAC MT3300EXII)中,测定粒度分布(体积累计粒度分布)。计算D50 (LD)和D90 (LD)。

[0176] (6) 由动态光散射法得到的破碎后的氧化钛粒子的D50 (DLS)、D90 (DLS)

[0177] 在100g氧化钛粒子中加入300ml纯水,作为分散剂,制作加入了氧化钛单位重量5%的聚羧酸的浆料,将其装入球磨机容器中,加入1.2kg氧化锆球0.5mm ϕ ,置于球磨机的架台上,将以7rpm旋转72小时而得到的破碎氧化钛浆料置于动态光散射法粒度分布测定装置(大塚电子制ELS-Z)中,测定体积基准粒度分布。

[0178] (7) 粗大粒子的粒子浓度

[0179] 使用场发射型扫描电子显微镜,拍摄每1视场一次粒子数例如为8000~12000个的图像,使用图像分析软件的粒子测量工具确认考虑了D50 (SEM)的特定尺寸以上(例如0.20 μ m以上、0.30 μ m以上等)的大粒子的有无,在具有相当于特定尺寸以上的粒子的情况下,用图像分析软件求出该粒子的一次粒径(等效圆直径,具体为Heywood径)。对相同试料的其他视场也进行同样的操作,对相当于观察至少100万个以上的粒子的视场进行观察。在测定了一次粒径的粗大粒子中,将表2中记载的特定尺寸以上的粗大粒子数除以全部观察粒子总数所得的数值作为粗大粒子的含量(粒子浓度)。全部观察粒子总数根据每个视场的一次粒子数和观察视场数进行计算处理。

[0180] (8) 其他杂质的含量

[0181] 杂质测定方法如下所示。

[0182] Fe:原子吸光法(日立高新技术制的Z-2300形原子吸光光度计)

[0183] Al、Si:荧光X射线分析法(XRF)(理学电机工业制的サイマルテックス10)

[0184] C、S:高频感应炉燃烧/红外线吸收法

[0185] Na、Ni、Cr、Nb、Zr:电感耦合等离子体-质谱法

[0186] 实施例1

[0187] <第1工序>

[0188] 使用圆形截面的立式反应管,将用223mol/hr(摩尔/小时)的氮气将1053mol/hr的气态四氯化钛(四氯化钛的纯度 ≥ 99.99 质量%)稀释而得到的四氯化钛稀释气体(G1)预热至950℃,将在982mol/hr的氧和1786molNm³/hr的水蒸气中混合22mol/hr的氮气而得到的氧化性气体(G2)预热至870℃,将这些气体(G1和G2)导入到反应管截面积(S1)与含有四氯化钛的气体(G1)和氧化性气体(G2)的导入管截面积的总和(S2)之比(S1/S2)为6.7的反应器的顶部。以800℃以上且小于1200℃的高温滞留时间为0.05秒的方式将清扫空气和冷却空气从反应管的侧面导入反应管中,用聚四氟乙烯制袋过滤器在反应管的下部捕集粗氧化钛粒子。包括其他条件在内示于表1。反应气体流的流速(m/s)由反应管的横截面积(m²)和原料气体与氧化性气体反应后的反应气体流的流量(m³/s)计算。

[0189] <第2工序>

[0190] 将得到的粗氧化钛粒子通过圆筒形回旋式加热炉,在水蒸气与粗氧化钛的质量比(水蒸气的质量/粗氧化钛粒子的质量)为0.06且450℃的加热温度下进行脱氯,得到氧化钛粒子,测定各种物性。将其测定结果示于表2。

[0191] 实施例2~5

[0192] 改变第1工序的各种条件来进行。将条件示于表1。第2工序与实施例1同样地实施。将测定结果示于表2。

[0193] 比较例1

[0194] 除了清扫介质的吹出角度 α 以外,与实施例1同样地实施第1工序和第2工序。将测定结果示于表2。

[0195] 比较例2

[0196] 除了清扫介质的吹出流速(B)以外,与实施例2同样地实施第1工序和第2工序。将测定结果示于表2。

[0197] 比较例3

[0198] 除了原料气体G1预热温度、氧化性气体G2流量和清扫介质的吹出流速(B)以外,与实施例4同样地实施第1工序和第2工序。将测定结果示于表2。

[0199] 比较例4(液相法)

[0200] 将四氯化钛浓度为0.5摩尔/L的水溶液在100℃下加热回流3小时进行水解,得到超微粒子氧化钛溶胶。将得到的氧化钛溶胶用纯水反复洗涤后,用热风循环式干燥机在120℃下干燥12小时。测定得到的氧化钛粒子的各种物性。其将测定结果示于表2。

[0201]

表 1

项目	条件	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
原料气体	原料气体 G1 流量	mol/hr	1276	616	1448	1818	1233	1276	616	1818	-
	G1 中的四氯化钛流量	mol/hr	1053	527	421	211	1211	1053	527	211	-
	G1 中的惰性气体流量	mol/hr	223	89	1027	1607	22	223	89	1607	-
	原料气体 G1 预热温度	°C	950	1150	950	1100	940	950	1150	1150	-
	氧化性气体 G2 流量	mol/hr	2790	2746	2344	3058	2701	2790	2746	3504	-
	G2 中的水蒸气流量	mol/hr	1786	2232	2009	2232	1563	1786	2232	2679	-
	G2 中的氧气流量	mol/hr	982	491	313	804	1116	982	491	804	-
	G2 中的惰性气体量	mol/hr	22	22	22	22	22	22	22	22	-
	氧化性气体 G2 预热温度	°C	870	1150	950	1050	900	870	1150	1050	-
	反应管内温度	°C	1050	1200	1000	1050	1100	1050	1050	1200	-
反应管	截面积比 (S1/S2)	-	6.7	2.0	2.0	2.0	6.7	6.7	2.0	2.0	-
	高温滞留时间	sec	0.05	0.01	0.01	0.01	0.05	0.05	0.01	0.01	-
	滞留时间 (> 500°C)	sec	0.6	0.4	0.4	0.2	0.7	0.6	0.4	0.2	-
	流速 (A)	m/s	11	44	44	64	10	11	44	64	-
清扫介质	吹出角度 α	degree	50	50	50	50	50	0	50	50	-
	吹出角度 β	degree	90	90	90	90	90	90	90	90	-
	流速 (B)	m/s	59	59	66	66	59	59	5	6	-
	温度	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	-
流速比	B/A	-	5.4	1.4	1.5	1.0	5.9	5.4	0.1	0.1	-
	吹出角度 γ	degree	30	30	30	30	30	30	30	30	-
冷却介质	吹出角度 δ	degree	90	90	90	90	90	90	90	90	-
	温度	°C	20	20	20	20	20	20	20	20	-

[0202]

表 2

	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
粒度分布	D50 (DLS)	52	65	48	38	95	56	69	37	46
	D90 (DLS)	89	99	81	60	174	97	105	61	71
	D10 (SEM)	31	26	21	18	38	29	26	13	6
	D50 (SEM)	44	38	29	23	62	43	33	18	10
	D90 (SEM)	64	52	44	31	84	65	50	26	14
	D99 (SEM)	79	64	57	41	108	89	67	34	19
	D50 (LD)	470	460	440	520	500	470	470	600	1560
	D90 (LD)	610	580	700	920	710	610	600	1050	4430
	D90 (DLS)/D50 (DLS)	1.7	1.5	1.7	1.6	1.8	1.7	1.5	1.6	1.5
	D90 (SEM)/D50 (SEM)	1.4	1.4	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5
D99 (SEM)/D50 (SEM)	1.8	1.7	2.0	1.8	1.7	2.1	2.0	1.9	2.0	
(D90 (SEM) - D10 (SEM))/D50 (SEM)	0.74	0.70	0.80	0.58	0.74	0.84	0.73	0.74	0.83	
D90 (LD)/D50 (LD)	1.3	1.3	1.6	1.8	1.4	1.3	1.3	1.3	2.8	
D90 (DLS)/D90 (SEM)	1.4	1.9	1.8	1.9	2.1	1.5	2.1	2.1	5.1	
BET比表面积	m ² /g	29	31	50	93	19	28	30	92	310
锐钛矿含量	%	79	96	96	96	78	75	95	96	100
Cl	质量%	0.14	0.09	0.10	0.09	0.19	0.14	0.08	0.09	<0.01
C	质量%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Si	质量%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Al	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
S	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Fe	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ni	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Nb	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Zr	质量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

[0203]

表 3

	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
D50(SEM)	nm	44	38	29	23	62	43	33	18	10
粗大粒子的粒子浓度 (≥200nm)	ppm	90	134	10	1	226	1932	313	59	0
粗大粒子的粒子浓度 (≥300nm)	ppm	31	79	5	0	54	884	210	29	0
粗大粒子的粒子浓度 (≥400nm)	ppm	11	41	1	0	12	319	139	12	0
粗大粒子的粒子浓度 (≥500nm)	ppm	6	13	0	0	4	123	81	4	0
粗大粒子的粒子浓度 (≥600nm)	ppm	4	4	0	0	0	46	36	1	0
粗大粒子的粒子浓度 (≥700nm)	ppm	2	1	0	0	0	21	13	0	0
粗大粒子的粒子浓度 (≥800nm)	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0
粗大粒子的粒子浓度 (≥900nm)	ppm	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D50 (SEM) 的 16 倍	nm	704	608	464	368	992	688	528	288	160
超过 D50 (SEM) 的 16 倍的粒子浓度	ppm	0~2	1~4	0~1	0	0	21~46	36~81	29~59	0

[0204] 参照表1~3, 实施例1~5和比较例1~3的气相法氧化钛粒子中, 虽然在表2所示的粒度分布中看不到明确的差别, 但在实施例1~5中超过D50 (SEM) 的16倍的粒子浓度少, 认为通过向特定角度以上的反应管壁导入清扫介质, 可得到粗大粒子减少效果。另外, 比较例

4的液相法氧化钛粒子中,虽然没有观察到特定尺寸以上的粗大粒子,但D50(LD)和D90(LD)大,因此认为在分散介质中的分散性低。

[0205] 这样,根据本发明,提供与具有同等的BET比表面积的以往的氧化钛粒子相比,粗大粒子少且均匀性、分散性优异的气相法的氧化钛粒子及其制造方法。本发明的氧化钛粒子适合于光催化剂用途、太阳能电池用途、电介质用途等,即使是粉体也不需要破碎工序等或只需极轻微的设备即可,在工业上具有非常大的实用价值。

[0206] 产业上的可利用性

[0207] 本发明的氧化钛粒子适合于光催化剂用途、太阳能电池用途、电介质用途等,并且,即使是粉体也不需要粉碎工序等,或者用极其轻微的设备即可完成,在工业上具有非常大的实用价值。

[0208] 附图标记说明

[0209] 1 反应管

[0210] 1' 反应区域

[0211] 2 冷却区域

[0212] 3 冷却介质吹出口

[0213] 4 反应管中心

[0214] 5 清扫介质吹出口

[0215] G1 原料气体

[0216] G2 氧化性气体

[0217] P 清扫介质

[0218] Q 冷却介质

[0219] R 反应气体流方向

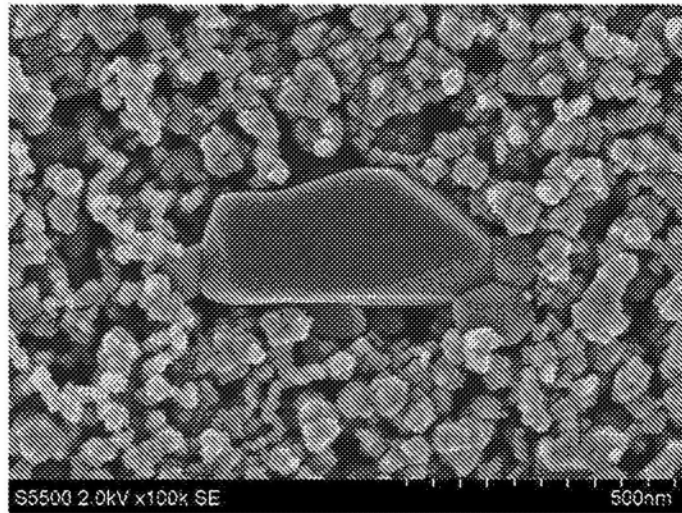
[0220] α 清扫介质的吹出角度(与反应气体的流动方向正交的面内)

[0221] β 清扫介质的吹出角度(包括反应气体的流动方向在内的面内)

[0222] γ 冷却介质的吹出角度(与反应气体的流动方向正交的面内)

[0223] δ 冷却介质的吹出角度(包括反应气体的流动方向在内的面内)

(a)



(b)

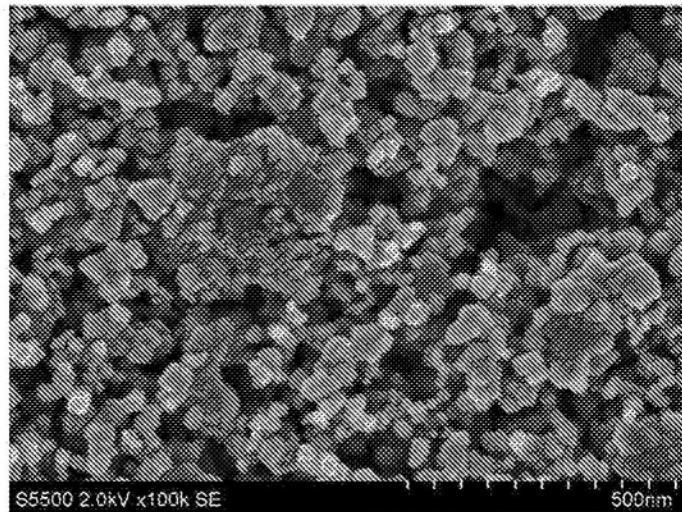


图1

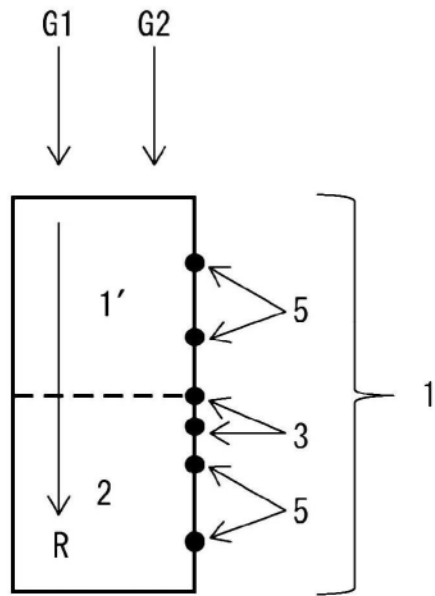


图2

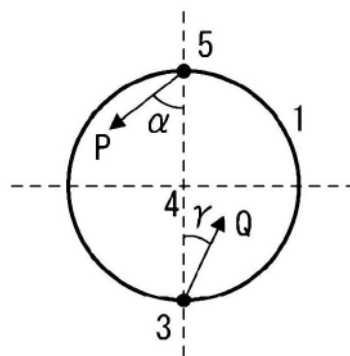


图3

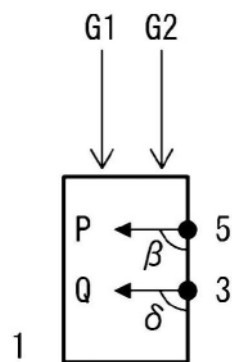


图4