



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208982 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100123661

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C01G23/053 (2006.01)

C01G23/08 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

H01M4/48 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/02

日本

2010-173614

(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)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

氧化鈦溶膠、其製造方法、超微粒子狀氧化鈦、其製造方法及用途

(57)摘要

本發明係關於在以光液相法使四氯化鈦水解而製造氧化鈦溶膠之方法中，包含於維持在 80°C 以上溫度之水中，邊維持該溫度邊於 60 秒內混合四氯化鈦水溶液，隨後在 15 分鐘以內冷卻至低於 60°C 之步驟之氧化鈦溶膠之製造方法，及利用該方法獲得之由 BET 比表面積換算之平均一次粒徑 (D_{BET}) 為 3~8nm，以動態光散射法測定之 50% 累積個數粒度分佈直徑 ($D50_{DLS}$) 與 D_{BET} 具有以 $D50_{DLS}=k \times D_{BET}$ (k 為 1 以上未達 5 之數值) 表示之關係的銳鈦礦含有率為 70% 以上之高分散性超微粒子狀氧化鈦溶膠，將該氧化鈦溶膠乾燥獲得之超微粒子狀氧化鈦及其製造方法以及用途。由本發明獲得之超微粒子狀氧化鈦適用於光觸媒用途、太陽能電池用途、介電體原料用途、Li 離子電池用電極劑用途等，不需特別的解碎處理或分散劑，具有工業上較大價值。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201208982 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：100123661

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C01G23/053 (2006.01)

C01G23/08 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

H01M4/48 (2010.01)

(30)優先權：2010/08/02

日本

2010-173614

(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)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

氧化鈦溶膠、其製造方法、超微粒子狀氧化鈦、其製造方法及用途

(57)摘要

本發明係關於在以光液相法使四氯化鈦水解而製造氧化鈦溶膠之方法中，包含於維持在 80°C 以上溫度之水中，邊維持該溫度邊於 60 秒內混合四氯化鈦水溶液，隨後在 15 分鐘以內冷卻至低於 60°C 之步驟之氧化鈦溶膠之製造方法，及利用該方法獲得之由 BET 比表面積換算之平均一次粒徑 (D_{BET}) 為 3~8nm，以動態光散射法測定之 50% 累積個數粒度分佈直徑 ($D50_{DLS}$) 與 D_{BET} 具有以 $D50_{DLS}=k \times D_{BET}$ (k 為 1 以上未達 5 之數值) 表示之關係的銳鈦礦含有率為 70% 以上之高分散性超微粒子狀氧化鈦溶膠，將該氧化鈦溶膠乾燥獲得之超微粒子狀氧化鈦及其製造方法以及用途。由本發明獲得之超微粒子狀氧化鈦適用於光觸媒用途、太陽能電池用途、介電體原料用途、Li 離子電池用電極劑用途等，不需特別的解碎處理或分散劑，具有工業上較大價值。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用作為光觸媒、太陽能電池、 BaTiOP_3 等介電體原料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等之Li離子電池用電極原料之超微粒子氧化鈦及其製造方法。更詳細而言，係關於以液相法使四氯化鈦水解之氧化鈦溶膠之製造方法，以該方法獲得之具有高分散性之銳鈦礦型之氧化鈦溶膠，使該氧化鈦溶膠乾燥獲得之超微粒子狀氧化鈦，其製造方法及用途。

【先前技術】

氧化鈦在工業上應用極為廣泛，以化妝品、紫外線遮蔽材、矽橡膠之添加劑為代表，近年來，更遍及光觸媒、太陽能電池、介電體原料、Li離子電池用電極材之原料等多方面用途（氧化鈦於日本工業規格（JIS）雖記載為二氧化鈦，但一般名稱廣泛使用氧化鈦，故本說明書中簡稱為氧化鈦）。

最近，超微粒子狀之氧化鈦作為高性能之介電體或Li離子電池電極材之原料受到矚目。又，一般，超微粒子狀氧化鈦之一次粒徑範圍並未明確的定義。通常對於100nm以下之微粒子使用「超微粒子」一詞，但本發明之超微粒子狀氧化鈦係如後述，為由BET比表面積換算之平均一次粒徑（ D_{BET} ）為3~8nm之氧化鈦。

例如，代表性的Li離子電池用負極材的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 一般

係藉由鋰原料與氧化鈦之固相反應而獲得。具體而言，係藉由均勻混合鋰原料與氧化鈦之步驟，乾燥混合物之步驟及熱處理之步驟而製造。至於鋰原料可使用氫氧化鋰、氧化鋰、碳酸鋰等。將氧化鈦混合於使鋰原料分散於水中而成之液體中。使用之氧化鈦較好為反應性比金紅石型優異之銳鈦礦型或含水氧化鈦。

氧化鈦就引出其功能方面而言重要的是分散性良好者。在前述固相反應中由於係依據混合狀態而決定其反應性或品質之偏差，故需要凝聚少且分散性高之氧化鈦。分散性低之氧化鈦需要解凝聚之步驟，對於解碎需要過大能量，而有引起磨耗物混入或粒度不均等問題之情況。

使用氧化鈦作為光觸媒時亦要求高的分散性。分散性差時由於隱蔽力變強，故可使用之用途受限。即使在太陽能電池之領域中，由於分散性差之氧化鈦光不易透過，且由於可助於光吸收之氧化鈦有限，故使光電轉換效率變差。

氧化鈦之製造方法大致上分成使四氯化鈦或硫酸鈦水解之液相法，及使四氯化鈦與如氧或水蒸氣之氧化性氣體反應之氣相法。氣相法可獲得結晶性高、分散性優異之氧化鈦粉末，但由於需在超過 500°C 之高溫下反應，故進行顆粒成長或粒子彼此之燒結，無法有效地獲得比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上之氧化鈦（特開2006-265094號公報（國際公開第2006/098175號公報）；專利文獻1）。利用液相法獲得之氧化鈦由於在常溫至高如 300°C 左右之溫度下亦會生

成，故顆粒成長受到抑制，容易獲得超微粒子氧化鈦。

利用液相法獲得高分散性之氧化鈦之製造方法，爲了長期維持漿料或溶膠之分散性，而提出於氧化鈦表面經作爲分散劑之二氧化矽或氧化鋁、有機化合物修飾之方法。例如，特開 2004-043304 號公報（專利文獻 2）中揭示以由羥基羧酸選出之一種以上之酸進行分散安定化之方法。

上述專利文獻之方法由於均係成爲對氧化鈦均添加雜質，故隨著使用用途有不適當之情況。使用氧化鈦作爲介電體原料、太陽能電池用途、光觸媒用途時，存在如氯之具有腐蝕性之成分時會腐蝕基材，造成變質，故氧化鈦之含氯量有必要抑制至較低。又，較好鐵（Fe）、鋁（Al）、矽（Si）、硫（S）等含量亦抑制至較低。介電體原料或電極材用途中由於雜質對其電特性造成不良影響，故必須極力避免，且，在利用於光觸媒、太陽能電池用途時，例如，氧化鈦中之 Fe 成爲變色之原因，故含有 Fe 之氧化鈦不適用於要求透明性之用途中，Al、S 等成分較多之氧化鈦會產生晶格缺陷，使其性能下降。

如上述，以過去之方法難以獲得高分散且高純度之銳鈦礦型氧化鈦。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

〔專利文獻 1〕特開 2006-265094 號公報（國際公開第 2006/098175 號公報）

〔專利文獻 2〕特開 2004-043304 號公報

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

據此，本發明之課題係為解決上述指出之問題點，而提供一種具有高分散性之超微粒子狀之氧化鈦。

〔用以解決課題之手段〕

本發明者等人為獲得分散性高之超微粒子狀態之氧化鈦而進行各種研究之結果，發現利用液相法，相較於過去，可獲得分散性特別高之超微粒子狀氧化鈦溶膠。

亦即，本發明者等人發現藉由混合四氯化鈦水溶液與水時產生之水解反應步驟獲得氧化鈦溶膠之液相法中，將進行水解反應之原料溫度與混合時間控制在特定之範圍，同時藉由設置冷卻步驟，可獲得銳鈦礦含有率為70%，較好為90%以上之氧化鈦溶膠，由BET比表面積換算之平均一次粒徑（ D_{BET} ）為3~8nm，以動態光散射法測定之50%累積個數粒度分佈直徑（ D_{50DLS} ）與 D_{BET} 具有以 $D_{50DLS}=k \times D_{BET}$ （式中，k為1以上未達5之數值）表示之關係之分散性高之超微粒子氧化鈦溶膠，藉由將該氧化鈦溶膠乾燥成功地獲得超微粒子狀氧化鈦，因而完成本發明。

亦即，本發明包含以下之氧化鈦溶膠之製造方法、氧化鈦溶膠、超微粒子狀氧化鈦之製造方法、含有超微粒子狀氧化鈦及其氧化鈦之組成物、太陽能電池用材料、鋰離子電池用電極材原料以及介電體原料。

(1) 一種氧化鈦溶膠之製造方法，其為以液相法使四氯化鈦水解而製造氧化鈦溶膠之方法，其特徵為包含於維持在80℃以上溫度之水中，邊維持該溫度邊於100秒內混合四氯化鈦水溶液，且在混合完成後於15分鐘以內冷卻至低於60℃之步驟。

(2) 如前項1所記載之氧化鈦溶膠之製造方法，其包含於維持在80℃以上溫度之水中，邊維持該溫度邊於60秒內混合四氯化鈦水溶液，且在混合完成後於15分鐘以內冷卻至低於60℃之步驟。

(3) 如前項1或2所之氧化鈦溶膠之製造方法，其包含使用超過濾膜、逆滲透膜、離子交換樹脂及電透析膜之至少一種，使由水解反應生成之氧化鈦與鹽酸分離之脫氯步驟。

(4) 一種氧化鈦溶膠，其特徵係以如前項1~3之方法獲得，由氧化鈦粒子之BET比表面積換算之平均一次粒徑(D_{BET})為3~8nm，以動態光散射法測定之50%累積個數粒度分佈直徑(D_{50DLS})與 D_{BET} 具有以下述式(1)表示之關係：

[數1]

$$D_{50DLS} = k \times D_{BET} \quad (1)$$

(式中，k為1以上未達5之數值)。

(5) 如前項4所記載之氧化鈦溶膠，其中銳鈦礦之含

有率爲70%以上。

(6) 如前項4或5所記載之氧化鈦溶膠，其中氯(Cl)之含有率爲0.1質量%以下。

(7) 如前項4~6中任一項所記載之氧化鈦溶膠，其中碳(C)、硫(S)、鋁(Al)、矽(Si)、及鐵(Fe)之含有率分別爲0.01質量%以下。

(8) 一種超微粒子狀氧化鈦之製造方法，其特徵爲將以如前項1~3中任一項所記載之方法所得之氧化鈦溶膠、或如前項4~7中任一項所記載之氧化鈦溶膠予以乾燥。

(9) 一種超微粒子狀氧化鈦，其係以如前項8所記載之方法獲得。

(10) 一種組成物，其特徵爲含有如前項9所記載之氧化鈦。

(11) 一種太陽能電池用材料，其特徵爲含有如前項9所記載之氧化鈦。

(12) 一種鋰離子電池用電極材原料，其特徵爲含有如前項9所記載之氧化鈦。

(13) 一種介電體原料，其特徵爲含有如前項9所記載之氧化鈦。

[發明之效果]

依據本發明，係藉由液相法，提供一種比表面積比過去之氧化鈦高，分散性優異之銳鈦礦型之超微粒子氧化鈦及其製造方法。

由本發明獲得之超微粒子狀氧化鈦適用於光觸媒用途、太陽能電池用途、介電體原料用途、Li離子電池用電極劑用途等，不需要特別的解碎處理或分散劑，故為工業上之價值高者。

【實施方式】

本發明之分散性高之超微粒子氧化鈦溶膠為由其氧化鈦粒子之BET比表面積換算之平均一次粒徑（ D_{BET} ）為3~8 nm，以動態光散射法測定之50%累積個數粒度分佈直徑（ $D_{50_{DLS}}$ ）與 D_{BET} 之關係顯示如下式（1），

〔數2〕

$$D_{50_{DLS}} = k \times D_{BET} \quad (1)$$

其中，係數k之值為1以上未達5。此處所謂50%累積個數粒度分佈直徑（ $D_{50_{DLS}}$ ）為凝聚二次粒子直徑，該值愈接近一次粒子直徑之值，則顯示為氧化鈦粒子之凝聚少且分散性高之氧化鈦溶膠。

以下針對各粒徑之測定方法加以說明。

藉由BET 1點法，測定氧化鈦之比表面積 S （ m^2/g ），由下述式（2）算出平均一次粒徑（ D_{BET} ）（nm）。

〔數3〕

$$D_{BET} = 6000 / (S \times \rho) \quad (2)$$

此處， ρ 表示氧化鈦之密度（ g/cm^3 ）。本發明之氧化鈦由於以銳鈦礦作為主成分故近似於 $\rho=4$ 。

以動態光散射法測定平均粒徑係使用動態光散射法粒度測定裝置（大塚電子股份有限公司製造 ELSZ-2），將氧化鈦溶膠之固體成分濃度調整成為2質量%後，邊以pH計（堀場製作所股份有限公司製造 D-51）追蹤邊以鹽酸將pH調整成3.5（ 25°C ），而測定粒度分佈。據此可獲得50%累積個數粒度分佈直徑（ $D_{50\text{DLS}}$ ）之值。

一般，氧化鈦愈成為微粒子越容易凝聚，使微粒子與高分散狀態並存相當困難。其理由係粒子愈小則比表面積愈高，每單位質量之表面能增加，使粒子間之凝聚力變強之故。本發明之氧化鈦雖然為超微粒子，但分散性良好且凝聚少。顯示分散性之（1）式之係數 k 愈接近1則分散性愈好。係數 k 為1以上未達5之本發明氧化鈦溶膠與後述之比較例1~4（ k 為5以上）相比較，判定係分散性良好。

更詳言之，本發明之氧化鈦溶膠之特徵為自BET比表面積換算之平均一次粒徑 D_{BET} 較好為3~8nm，更好為3.75~7.5 nm，又更好為3.75~5nm，具有 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 之高的比表面積，同時具有係數 k 未達3，更好未達2，最好未達1.5之極高分散性。

本發明之氧化鈦包含適用作為介電體原料或Li離子電池用電極材原料之銳鈦礦作為主成分，銳鈦礦含有率較好為70%以上，更好為90%以上。銳鈦礦之含有率係進行使

氧化鈦乾燥而成之粉末之 X 射線繞射測定，以由對應於銳鈦礦型結晶之峰高（簡寫為 H_a ）、對應於板鈦礦型結晶之峰高（簡寫為 H_b ）及對應於金紅石型結晶之峰高（簡寫為 H_r ）所算出之比率予以表示。

〔數 4〕

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

本發明之氧化鈦之氯（Cl）含有率較好為 0.1 質量%以下，更好為 0.05 質量%以下，最好為 0.01 質量%以下，且，碳（C）、硫（S）、鋁（Al）、矽（Si）及鐵（Fe）之各元素含有率較好分別未達 0.1 質量%，更好未達 0.05 質量%，最好未達 0.002 質量%。於介電體原料等中使用氧化鈦時，例如作為鈦酸鋇之原料使用時，需要嚴格管理介電體合成時之鋇源與氧化鈦之混合比，但氧化鈦中所含之雜質多時，所得鈦酸鋇之組成產生顯著偏差。又，該等雜質不僅使混合比產生偏差，且對介電特性亦造成較大影響。

以下針對製造方法加以說明。

利用液相法進行之一般氧化鈦之製造方法為習知，例如於專利文獻 2（特開 2004-43304 號公報）等中所報告，藉由將四氯化鈦水溶液加熱至 50℃ 以上進行水解而獲得超微粒子氧化鈦溶膠。

以液相法進行之氧化鈦溶膠之合成中，首先，加熱原料四氯化鈦水溶液時，產生水解反應，生成氫氧化鈦。藉

由使氫氧化鈦聚縮合而純化氧化鈦之核，使該核成長成為一次粒子。此處生成之主結晶型係銳鈦礦或金紅石，但銳鈦礦係於反應初期生成，利用 HCl 之作用可使銳鈦礦轉化成安定相的金紅石。

本發明之方法包含使四氯化鈦水溶液水解之反應步驟及隨後之使反應液冷卻之冷卻步驟。本發明之方法之特徵為在前述反應步驟及冷卻步驟中，藉由將原料濃度、原料溫度、原料混合時間、冷卻時間、冷卻溫度控制在特定之範圍，而獲得具有高分散性之氧化鈦溶膠。

更詳言之，本發明之特徵為在製造氧化鈦溶膠之液相法中，邊使反應槽中加熱至 80℃ 以上之水與常溫之四氯化鈦水溶液在維持於 80℃ 以上之溫度，邊在 60 秒內，較好在 1 秒以上 45 秒以內，更好在 5 秒以上 30 秒以內均勻混合，且在均勻混合完成所得反應液後 15 分鐘內冷卻至低於 60℃ 後，進行脫氯處理，獲得具有高分散性、雜質含量低、高銳鈦礦含有率之超微粒子氧化鈦。

本發明之氧化鈦溶膠之製造方法中，使用之四氯化鈦水溶液中所含之 Ti 濃度較好為 5~25 質量%，更好為 10~20 質量%。濃度未達 5 質量%時，在室溫下會析出氫氧化鈦，故保存上較不佳，又超過 25 質量%時，容易產生凝聚粒子故不佳。

反應時之四氯化鈦水溶液之溫度並無特別限制，但較好使用 40℃ 以下，更好使用 30℃ 以下或常溫。該四氯化鈦水溶液與預熱至 80℃ 以上之水混合而成之反應液中之 Ti 濃

度太低時生產性差，太高時反應性低而使收率下降。據此，反應液中之Ti濃度較好為0.05~10質量%，更好為1~5質量%。

一般，藉由四氯化鈦之水解製造氧化鈦之製造方法意指混合水與四氯化鈦水溶液後，將混合液升溫而水解之方法，但該情況下，由於四氯化鈦具有均勻之濃度分佈，故均勻產生核生成，但由於水解與升溫速度或加熱溫度相關，故反應速度比較緩慢地進行。據此粒子成長比核生成更占優勢故不易獲得 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上之粒子。

另一方面，本發明中，預加熱至 80°C 以上之水較好混合常溫（ 20°C ）之四氯化鈦水溶液，且加熱混合後亦大致上維持在 80°C 以上，混合同時發現白濁，且剛混合後獲得粒子。反應迅速產生，核生成數增加，故獲得BET比表面積為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上之微細粒子。水之預熱溫度較好為 80°C 以上沸點以下，更好為 90°C 以上沸點以下。未達 80°C 則四氯化鈦之水解難以進行。

本發明中，使水與四氯化鈦水溶液均勻混合之時間（以下記為混合時間）為100秒以內，較好為60秒以內，更好為1秒以上45秒以內，又更好為5秒以上30秒以內。混合時間影響到比表面積，且混合時間愈短則愈可獲得比表面積高之微細粒子。本發明之實施例及比較例係在可充分攪拌混合之條件下進行，混合時間可近似於四氯化鈦水溶液之滴加時間。

混合時間過長時，對於反應液中之水解反應產生時間

差，使一次粒子之均勻性下降故不佳。

混合所使用之攪拌裝置可為一般廣泛使用之旋轉葉片式攪拌機，旋轉葉片之形狀可為螺旋槳形、渦輪形、梳形等一般者，為为了提高混合性，可於反應槽內安裝兩個以上之攪拌機，亦可設置緩衝器。又，旋轉反應器並無限制，可為使反應槽成為連續槽邊連續投入四氯化鈦與水，邊於投入口之相反側回收反應液之連續槽型反應器，或者亦可使用管型反應器。

本發明之冷卻步驟中，自四氯化鈦水溶液與水混合完成後至冷卻到低於 60°C 之時間較好為15分鐘以內，更好為10分鐘以內，最好為5分鐘以內。使反應液維持在 60°C 以上時，生成之一次粒子彼此接合，使二次粒子成長而降低分散性。藉由於形成一次粒子後立即冷卻至低於 60°C 可抑制二次粒子之成長，獲得分散性高之粒子。

上述冷卻步驟亦有助於金紅石型結晶之生成。使反應液維持在 60°C 以上之時間愈長則結晶型會自銳鈦礦轉變成金紅石。一般而言，金紅石之粒子表面比銳鈦礦更疏水，金紅石粒子彼此容易凝聚，造成分散性下降。

本發明之冷卻步驟中，冷卻方法並無有限制。可採用使用熱交換器，或者採用將冷水或液態氮等液體直接投入反應器中，進而投入冰或乾冰等固體，吹入 N_2 或空氣等氣體而冷卻之方法。

本發明之脫氯步驟為用於去除因四氯化鈦之水解而產生之鹽酸者。分離鹽酸之方法有使用超過濾膜、逆滲透膜

之與純水置換之方法，或者使用電透析膜或離子交換樹脂之脫離子之方法，且較好為該等中之一種或組合兩種以上之方法。

脫鹽酸後之氧化鈦溶膠藉由在50~200℃之溫度下乾燥，可獲得本發明之超微粒子狀之氧化鈦。

〔實施例〕

以下列舉實施例及比較例具體說明本發明，但本發明並不限於下述之例。又，實施例及比較例中，氯（Cl）、C（碳）、硫（S）、鐵（Fe）、鋁（Al）及矽（Si）之含量之測定係以下述方法進行。

氯（Cl）：於氧化鈦中添加氫氟酸水溶液且以微波加熱溶解而成之液體，利用硝酸銀以電位差滴定法測定

碳（C）：高頻感應爐燃燒，紅外線吸收法，

硫（S）：高頻感應爐燃燒，紅外線吸收法，

鐵（Fe）：原子吸光法，

鋁（Al）及Si：XRF（螢光X射線分析）法。

實施例1：

將離子交換水690mL注入附有梳型攪拌機之反應槽中，預熱至95℃。攪拌係在約300rpm下，經加熱邊使溫度維持在95℃，邊在30秒內將室溫（20℃）之四氯化鈦水溶液50g（Ti濃度18質量%）滴加於其中，於反應槽內攪拌混合。由於對水滴加四氯化鈦後立即均勻混合，因此滴加時間

與混合時間近似。投入後之混合液亦在 95℃ 維持 4 分鐘。使該反應槽於冰浴中在未達 1 分鐘內冷卻至 50℃（至 60℃ 需要 40 秒）。以電透析裝置去除反應中生成之鹽酸，獲得氧化鈦溶膠，以 100℃ 之乾燥機乾燥後，以研鉢解碎成為氧化鈦粉末。所得氧化鈦溶膠調整成 pH=3.5（25℃），使氧化鈦濃度成為 2 質量%。該調整之溶膠使用於以動態光散射法進行之平均粒徑 D_{50DLs} 之測定中。氧化鈦粉末使用於 BET 比表面積測定、結晶型之鑑定、及氯（Cl）、碳（C）、硫（S）、鐵（Fe）、鋁（Al）、矽（Si）之測定中。測定結果彙整示於表 1。

實施例 2：

除一方面保持離子交換水之預熱溫度 80℃ 一方面滴加四氯化鈦以外，餘如實施例 1 般獲得氧化鈦。

實施例 3：

除使混合液維持在 95℃ 之時間成為混合完成後 10 分鐘以外，餘如實施例 1 般，獲得氧化鈦。

實施例 4：

除在 60 秒內將四氯化鈦水溶液滴加於反應槽之離子交換水中以外，餘如實施例 1 般，獲得氧化鈦。

比較例 1：

除保持離子交換水之預熱溫度70℃並混合以外，餘如實施例1般，獲得氧化鈦。

比較例2：

除使混合液維持在95℃之時間成為混合完成後20分鐘以外，餘如實施例1般，獲得氧化鈦。

比較例3：

除在120秒內將四氯化鈦水溶液滴加於反應槽之離子交換水中以外，餘如實施例1般，獲得氧化鈦。

比較例4：

除使混合液自95℃冷卻至50℃之時間成為30分鐘（以1.5℃/分鐘之一定速度冷卻，至60℃需要23分鐘）以外，餘如實施例1般，獲得氧化鈦。

比較例5：

除使混合液在冰浴中以未達1分鐘內自95℃冷卻至70℃（至70℃需要20秒），在70℃下保持15分鐘後，在未達1分鐘內冷卻至50℃（至60℃需要15分鐘以上）外，餘如實施例1般，獲得氧化鈦。

比較例6：

分析石原產業股份有限公司製造之超微粒子氧化鈦溶

膠 STS-01。該氧化鈦溶膠調整成 $\text{pH}=2.5$ (25°C)，使氧化鈦濃度成為 2 質量%。該調整之溶膠使用於以動態光散射法進行之平均粒徑 $D50_{\text{DLS}}$ 之測定中，且於 100°C 下使氧化鈦溶膠乾燥獲得之氧化鈦粉末使用於 BET 比表面積測定、結晶型之鑑定、及 Cl、C、S、Fe、Al、Si 之測定中。該等之分析結果彙整示於表 1。

【表 1】

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
D50 _{DLS}	nm	4.4	5.2	5.1	8.2	43.0	72.0	30.2	62.1	82.7	58.0
D _{BET}	nm	4.3	4.4	4.9	4.8	5.2	5.7	5.0	4.9	4.7	5.2
K(D50 _{DLS} /D _{BET})	-	1.0	1.2	1.0	1.7	8.3	12.6	6.0	12.7	17.6	11.2
比表面積	m ² /g	350	344	306	313	291	263	289	308	322	314
銳鈦礦	%	97	97	89	89	80	86	82	98	88	100
Cl	質量%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
C	質量%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.07
S	質量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.03
Fe	質量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
Al	質量%	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.003
Si	質量%	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.005

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100123661

※申請日：100 年 07 月 05 日

※IPC 分類：

C01G 23/53 (2006.01)
23/53 (2006.01)
H01C 3/64 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

氧化鈦溶膠、其製造方法、超微粒子狀氧化鈦、其製造方法及用途

二、中文發明摘要：

本發明係關於在以光液相法使四氯化鈦水解而製造氧化鈦溶膠之方法中，包含於維持在 80℃ 以上溫度之水中，邊維持該溫度邊於 60 秒內混合四氯化鈦水溶液，隨後在 15 分鐘以內冷卻至低於 60℃ 之步驟之氧化鈦溶膠之製造方法，及利用該方法獲得之由 BET 比表面積換算之平均一次粒徑 (D_{BET}) 為 3~8 nm，以動態光散射法測定之 50% 累積個數粒度分佈直徑 (D_{50DLS}) 與 D_{BET} 具有以 $D_{50DLS} = k \times D_{BET}$ (k 為 1 以上未達 5 之數值) 表示之關係的銳鈦礦含有率為 70% 以上之高分散性超微粒子狀氧化鈦溶膠，將該氧化鈦溶膠乾燥獲得之超微粒子狀氧化鈦及其製造方法以及用途。

由本發明獲得之超微粒子狀氧化鈦適用於光觸媒用途、太陽能電池用途、介電體原料用途、Li 離子電池用電極劑用途等，不需特別的解碎處理或分散劑，具有工業上較大價值。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種氧化鈦溶膠之製造方法，其為以液相法使四氯化鈦水解而製造氧化鈦溶膠之方法，其特徵為包含於維持在80℃以上溫度之水中，邊維持該溫度邊於100秒內混合四氯化鈦水溶液，且在混合完成後於15分鐘以內冷卻至低於60℃之步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之氧化鈦溶膠之製造方法，其包含於維持在80℃以上溫度之水中，邊維持該溫度邊於60秒內混合四氯化鈦水溶液，且在混合完成後於15分鐘以內冷卻至低於60℃之步驟。

3. 如申請專利範圍第1或2項之氧化鈦溶膠之製造方法，其包含使用超過濾膜、逆滲透膜、離子交換樹脂及電透析膜之至少一種，使由水解反應生成之氧化鈦與鹽酸分離之脫氯步驟。

4. 一種氧化鈦溶膠，其特徵係以如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法獲得，由氧化鈦粒子之BET比表面積換算之平均一次粒徑（ D_{BET} ）為3~8nm，以動態光散射法測定之50%累積個數粒度分佈直徑（ D_{50DLS} ）與 D_{BET} 具有以下述式（1）表示之關係：

〔數1〕

$$D_{50DLS} = k \times D_{BET} \quad (1)$$

（式中，k為1以上未達5之數值）。

5. 如申請專利範圍第4項之氧化鈦溶膠，其中銳鈦礦之含有率為70%以上。

6. 如申請專利範圍第4項之氧化鈦溶膠，其中氯（Cl）之含有率為0.1質量%以下。

7. 如申請專利範圍第4項之氧化鈦溶膠，其中碳（C）、硫（S）、鋁（Al）、矽（Si）、及鐵（Fe）之含有率分別為0.01質量%以下。

8. 一種超微粒子狀氧化鈦之製造方法，其特徵為將以如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法所得之氧化鈦溶膠，或如申請專利範圍第4至7項中任一項之氧化鈦溶膠予以乾燥。

9. 一種超微粒子狀氧化鈦，其係以如申請專利範圍第8項之方法獲得。

10. 一種組成物，其特徵為含有如申請專利範圍第9項之超微粒子狀氧化鈦。

11. 一種太陽能電池用材料，其特徵為含有如申請專利範圍第9項之超微粒子狀氧化鈦。

12. 一種鋰離子電池用電極材原料，其特徵為含有如申請專利範圍第9項之超微粒子狀氧化鈦。

13. 一種介電體原料，其特徵為含有如申請專利範圍第9項之超微粒子狀氧化鈦。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無