

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第4077495号  
(P4077495)

(45) 発行日 平成20年4月16日(2008.4.16)

(24) 登録日 平成20年2月8日(2008.2.8)

(51) Int. Cl.

C O 1 G 23/053 (2006.01)

F I

C O 1 G 23/053

請求項の数 8 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-305204 (P2006-305204)</p> <p>(22) 出願日 平成18年11月10日 (2006.11.10)</p> <p>審査請求日 平成18年11月10日 (2006.11.10)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 306020922 ゆかコラボレーション株式会社 和歌山県海南市南赤坂11番地 和歌山リサーチラボ 412A</p> <p>(74) 代理人 100100158 弁理士 鮫島 睦</p> <p>(74) 代理人 100068526 弁理士 田村 恭生</p> <p>(74) 代理人 100132252 弁理士 吉田 環</p> <p>(72) 発明者 河合 良衛 和歌山県和歌山市芝の丁24番地</p> <p>(72) 発明者 清水 雅史 和歌山県海南市名高244番地1</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 酸化チタン粒子分散液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化チタン粒子の分散液の製造方法であって、アルコールを1体積%より多く、15体積%未満で含むアルコール水溶液100体積部に対し、四塩化チタンを20体積部以下で添加して、アルコール水溶液中に酸化チタンがナノ粒子の形態で分散して成る分散液を得ることを特徴とする、製造方法。

【請求項 2】

分散液が無色透明である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

アルコール水溶液に四塩化チタンを添加した後、アルコール水溶液100体積部に対し、ケイ酸ソーダを3体積部以下で添加することを更に含む、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項 4】

アルコール水溶液に四塩化チタンを添加する前に、アルコール水溶液100体積部に対してケイ酸ソーダを3体積部以下で添加することを更に含む、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項 5】

分散液に含まれるナノ粒子の平均粒径が1~100nmの範囲内にある、請求項1~4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】

10

20

分散液に含まれるナノ粒子の平均粒径が1～10nmの範囲内にある、請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】

分散液に含まれるナノ粒子の粒径分布が3～15nmに亘る、請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】

アルコールが炭素数1～4のモノアルコールおよび糖アルコールの少なくとも1種である、請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は酸化チタン粒子分散液の製造方法、より詳細には四塩化チタン(TiCl<sub>4</sub>)を用いて、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)粒子が水性媒体に分散して成る分散液を得る方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンは白色顔料などとして広範に利用されてきているが、近年特に光触媒などの機能性材料としての用途が拡大している。通常、酸化チタンは粒子または粉末の形態であり、触媒活性などの機能性をより高めるためには、比表面積をより大きく、よって、粒径をより小さくすることが求められている。

20

【0003】

従来、酸化チタンは工業的実用プロセスにおいては硫酸法または塩素法により製造されている。また、チタン塩水溶液から水酸化チタン(または含水酸化チタン)を沈殿させ、これを高温焼成することにより酸化チタンが得られることもよく知られている。これら方法により得られた酸化チタンは比較的粗大な結晶であるので、これを粉砕することによりナノサイズの粒子を得ているのが実情である(以下、粉砕法とも言う)。

【0004】

【特許文献1】特開2004-131366号公報

【特許文献2】特開2005-272244号公報

【特許文献3】特開2002-308712号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述のような粉砕法は、酸化チタンを一旦比較的粗大な結晶として得、その後ナノサイズにまで粉砕するという手間のかかるものであった。また、粉砕法により得られるナノ粒子は大きさに限界があり、その粒径分布もブロードなものであった。更に、これにより得られたナノ粒子は対象物質(粒子を固定させるべき物質または基材、例えば繊維製品など)に対する付着性に乏しく、洗浄操作(液体洗浄、例えば洗濯)などにより容易に分離除去されてしまうので、バインダーなどを用いて対象物質に付着させる必要があった。

40

【0006】

現在、酸化チタン粒子をナノサイズ化する技術について研究・開発が盛んに行われている(例えば特許文献1および2を参照のこと)。しかしながら、いずれの方法も操作が複雑で、製造コストがかかり、実用化するには必ずしも十分満足できるものではない。

【0007】

本発明は、より簡単な操作で安価に、酸化チタンをナノ粒子の形態で得ることの可能な方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

従来、四塩化チタンを水もしくはアルコールまたはこれらの混合溶液と反応させた後、

50

更にリン酸と反応させることによりリン酸チタニウム化合物の分散液を得ることが提案されている（特許文献3を参照のこと）。本発明者らはこの技術について追試・検証し、鋭意研究を重ねて本発明を完成するに至った。

**【0009】**

本発明の1つの要旨によれば、酸化チタン粒子の分散液の製造方法であって、アルコールを約1～50体積%で含むアルコール水溶液100体積部に対し、四塩化チタンを約20体積部以下（0～約20体積部、但しゼロは含まない、以下同様）で添加して、アルコール水溶液中に酸化チタンがナノ粒子の形態で分散して成る分散液を得ることを特徴とする製造方法が提供される。

尚、本発明において、「酸化チタン」は実質的に二酸化チタン（ $TiO_2$ ）を意味する。また、「ナノ粒子」とは平均粒径が1 $\mu m$ 未満である粒子状物質を言い、「平均粒径」は、ナノトラック粒度分布測定装置 UPA-EX150（日機装株式会社製）を用いて、動的光散乱法により測定される50%径（または累積中位径もしくはメジアン径）である。更に、本発明において、「体積%」および「体積部」は標準状態（25、0.1MPa）における体積の割合および量を意味する。

**【0010】**

従来の粉砕法ならびに特許文献1および特許文献2に記載の方法では、チタン化合物を一旦沈殿物の形態で得てから酸化チタンのナノ粒子を得ていた。また、特許文献3に記載の方法では、四塩化チタンを水もしくは炭素数1～4のアルコールまたはこれらの混合溶液と反応させた後、更にリン酸と反応させることを必須としてリン酸チタニウム系化合物と称する物質を得ていた。四塩化チタンをアルコール水溶液に添加しただけで、酸化チタンのナノ粒子が形成されることは従来全く認識されていなかった。しかしながら、本発明者らは、特定の条件にて四塩化チタンをアルコール水溶液に添加してなる液中にナノ粒子が存在していることを動的光散乱法により確認し、このナノ粒子が酸化チタンで構成されていることをX線回折分析により確認し、これによって、当該液中に酸化チタンのナノ粒子が分散しているという知見を得た。

**【0011】**

本発明はいかなる理論によっても拘束されないが、本発明における作用は次のように考えられる。一般的に知られているように、四塩化チタンは水と顕著に反応して酸化チタンと塩化水素とを生成する。しかし、アルコール水溶液を用いて反応系にアルコールを存在させることによって、四塩化チタンと水との間の反応をアルコールで阻害または緩和して、微視的な反応系を局所的に分断した状態で酸化チタンを生じさせている。この結果、生成する酸化チタンの粒子が大きく成長または融合することを阻害し、ナノサイズに留めているものと考えられる。

**【0012】**

そして、本発明者らは上記のような独自の知見の下、酸化チタンのナノ粒子の形成は、使用するアルコール水溶液のアルコール含量およびこれに添加する四塩化チタンの量に依存することを見出し、上記本発明を完成するに至った。

**【0013】**

本発明の製造方法において使用するアルコール水溶液のアルコール含量は約1～50体積%とする。アルコール含量が約1体積%未満であると、四塩化チタンと水との間の反応が顕著に進行し、生成する粒子の寸法がナノサイズを超えて大きくなり、外観上は溶液が白濁し、沈殿を生じ易い。他方、アルコール含量が約50体積%を超えると、水酸化チタンなどの酸化チタン以外のチタン化合物の形成が顕著になり、外観上は溶液が白濁し、沈殿を生じ易い。

**【0014】**

また、本発明の製造方法における四塩化チタンの添加量はアルコール水溶液100体積部に対して約20体積部以下とする。四塩化チタンの添加量の下限は特に限定されないが、アルコール水溶液100体積部に対して約20体積部を超えると、チタン源が供給過剰となり、分散媒中に存在するナノ粒子が凝集して会合体を形成し、よって粒子の見掛け寸

法が大きくなり、外観上は溶液が白色～淡黄色に濁り、沈殿を生じ易い。

【0015】

このようにアルコール水溶液のアルコール含量および四塩化チタンの添加量を適切に選択した本発明の製造方法は、酸化チタンのナノ粒子を効率的に形成することができる。

【0016】

また、本発明の上記製造方法によれば、所定の条件にて四塩化チタンをアルコール水溶液に単に添加するだけで、酸化チタンのナノ粒子の分散液を得ることができる。このような操作は簡単で、複雑な操作や装置を要しないために安価である。

【0017】

また、本発明により得られた分散液中の酸化チタン粒子はナノサイズであり、かつアナターゼ型であるので、極めて高い光触媒活性を有する。加えて、この酸化チタンナノ粒子は、それ自身で高い付着性（自己吸着性とも言う）を示す。

【0018】

本発明の好ましい態様において得られる分散液は無色透明である。これは、酸化チタンのナノ粒子を十分に小さく、分散媒であるアルコール水溶液中で十分に分散させることにより実現される。従来、酸化チタン粉末は白色を呈することはよく知られているが、酸化チタン粒子はナノサイズ（特に平均粒径100nm以下の寸法）では可視光線を散乱させる作用が極めて低く、無色であり、液中に酸化チタンのナノ粒子が存在していることは肉眼では観察できない。無色透明の分散液は、白色などの色を呈する場合よりも幅広い用途に利用できる。

【0019】

概して、アルコール水溶液中におけるチタンの状態は、その溶液の色調により判断することができる。四塩化チタンをアルコール水溶液に添加した場合に生じる可能性のあるチタン種は、酸化チタン、水酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化塩化チタン、チタンアルコキシド、チタンイオンなどである。このうち主な生成物は酸化チタン、水酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化塩化チタンであり、水酸化チタンや含水酸化チタンは白色を呈し、水酸化塩化チタンは淡黄色を呈する。また、酸化チタンは粒径（凝集した場合の見掛け粒径も含む）が大きくなると溶液を白濁させる。主な生成物のうち生成しても無色透明な液を維持できるのは酸化チタンのナノ粒子が十分に分散した場合のみである。よって、四塩化チタンをアルコール水溶液に添加しても、添加後の溶液の色調が無色透明であれば、添加したチタン源の実質的に全てが酸化チタンのナノ粒子となっており、極めて高い収率、望ましくは100%に近い収率を実現できていると考えて差し支えない。

【0020】

従って、分散液を無色透明とするように本発明の実施条件を適宜設定することが好ましい。かかる観点から、アルコール水溶液のアルコール含量は、約1～50体積%のうちでもとりわけ1体積%より多く、15体積%未満とすることが好ましい。また、四塩化炭素の添加量はアルコール水溶液100体積部に対して約20体積部以下のうちでもとりわけ約10体積部以下とすることが好ましく、より好ましくは約5体積部である。尚、液が白濁を示す境界値は用いるアルコールの種類およびその他の種々の条件にもよることに留意されたい。

【0021】

本発明の1つの態様においては、アルコール水溶液に四塩化チタンを添加した後および前のいずれかにて、アルコール水溶液100体積部に対し、ケイ酸ソーダを3体積部以下（0～約3体積部、但しゼロは含まない、以下同様）で添加する。ケイ酸ソーダは安定化剤として機能し、ナノ粒子が凝集することを効果的に防止でき、ナノ粒子の粒径を小さくすることができる。また、ケイ酸ソーダは四塩化チタンと水との反応系に存在してもナノ粒子の形成に悪影響を及ぼさないので、四塩化チタンを添加する前にアルコール水溶液に添加してもよい。この場合、ケイ酸ソーダを含むアルコール水溶液の調製方法は特に限定されず、例えば水にケイ酸ソーダを添加してからアルコールを添加してもよい。しかしながら、本発明はかかる態様に限定されず、アルコール水溶液に四塩化チタンを添加した後

および前の双方でケイ酸ソーダを添加するようにしてもよい。また、ケイ酸ソーダに代えて任意の他の適切な安定化剤、例えばケイ酸カルシウム、水酸化カルシウムなどを適宜利用することも可能である。

【0022】

本発明の製造方法によれば、具体的条件にもよるが、粉碎法による場合に比べて、平均粒径をより小さくすることが可能である。本発明により得られた分散液に含まれるナノ粒子の平均粒径は、好ましくは約1～100nmの範囲内とすることができ、更には約1～10nmの範囲内とすることも可能である。

【0023】

また、本発明により得られた分散液に含まれるナノ粒子の粒径分布は、好ましくは上限を200nm以下とすることができ、更には約3～15nmとすることも可能である。

【0024】

尚、本発明により得られる分散液中に存在するナノ粒子には、酸化チタンの粒子のほか、酸化チタン、水酸化チタン、含水酸化チタン、水酸化塩化チタン、チタンアルコキシドなどの粒子が含まれていてもよいことに留意されたい。

【0025】

本発明に利用可能なアルコールは、水溶性であり、アルコール水溶液を形成し得る限り特に限定されないが、好ましくは炭素数1～4のモノアルコール（例えばメチルアルコール、イソプロピルアルコールなど）または糖アルコール（例えばグリセリンなど）であり、これらより選択される少なくとも1種である。

【0026】

本発明においてはチタン源として四塩化チタンを使用するものとしたが、これに代えて他のチタン源、例えばシュウ酸チタンアンモニウム（ $n$ 水和物）、ホウ化チタン（例えば平均粒径約1～2 $\mu$ m）を利用することも可能であると考えられる。

【0027】

本発明の上記製造方法はバッチ式および連続式のいずれで実施してもよい。

また、本発明を実施する温度および圧力は特に限定されないが、反応温度は例えば60以下、一般的には45以下であり、反応圧力は簡便には常圧としてよい。

また、アルコール水溶液へ四塩化チタンを添加する際の周囲雰囲気は、反応原料である四塩化チタンが周囲雰囲気に存在する水分と反応して加水分解して、塩化水素の白煙が生じることによる危険性を回避し得るように適宜選択してよい。例えば、アルコール水溶液への四塩化チタンの添加を相対湿度 約60%以下の雰囲気下にて実施したり、ドラフトチャンバ内で実施したり、水分を含まない不活性雰囲気下にて実施してもよい。

【0028】

本発明により得られた酸化チタンナノ粒子の分散液はそのまま、または適当な溶媒で希釈して、酸化チタンナノ粒子を光触媒などの機能性材料として対象物質に付着させるためのコーティング剤として使用し得る。希釈用の溶媒には、上述したケイ酸ソーダなどの安定化剤を用いてもよく、または他の適当な溶媒、例えば水、アルコール、アルコール水溶液およびケイ酸ソーダ水溶液などを用いてよい。本発明においてアルコール水溶液がアルコールと水のみより成る場合、得られた酸化チタンナノ粒子の分散液はそのままでは強い酸性（例えばpH1～2程度）を示すが、希釈用の溶媒を適宜選択することにより、最終的に得られる液のpHを調整することもできる。分散液（希釈する場合は希釈後の液を含む）は任意の適切な方法、例えば噴霧、塗布、浸漬などによって対象物質に適用でき、必要に応じて乾燥などにより溶媒を除去し、酸化チタンのナノ粒子を対象物質に残留および付着させ得る。このようなコーティング剤として用いる場合、分散液は無色透明であることが好ましい。

【0029】

従来、酸化チタン粒子を光触媒などの機能性材料として利用する場合、自己吸着性が極めて低く、そのみでは洗浄操作などにより対象物質から容易に分離除去されてしまうので、対象物質に固定化するためにシリコン系または有機系などのバインダーを用いる必要

があった。そのため、バインダー表面に露出した酸化チタン部分しか機能せず、その効果が減殺されていた。更に、長期的には酸化チタン粒子の光触媒作用によりバインダーそのものが分解され、酸化チタン粒子がバインダーと共に対象物質から剥離することがあった。また、酸化チタン粒子の露出部がざらつきとして知覚され、その適用対象はざらつきが許容されるものに制限されていた。更に、酸化チタン粒子は可視光を散乱し、白色を呈するために対象物質の色調を損ね、特に透明または光沢のある対象物質には美観上使用されていなかった。

#### 【0030】

これに対して、本発明により得られる分散液をコーティング剤として使用すると多くの利点がある。この分散液に含まれる酸化チタンのナノ粒子は上述のように高い自己吸着性を有するので、そのみで対象物質に固定化でき、洗浄操作に付しても容易に分離除去されない。また、バインダーを用いる必要がないので、高い活性を発揮でき、長期的に安定した付着性を示す。更に、糖アルコールを使用した場合には、酸化チタンナノ粒子と共に糖アルコールも対象物質に残留してより高い付着性を示し得る。加えて、この酸化チタンナノ粒子は、ざらつきを感じることがない程に小さく極めて滑らかな感触が得られ、また、好ましくは無色で、対象物質の色調を損ねることがない。よって、コーティング剤として様々な対象物質に適用可能である。

#### 【0031】

しかしながら、本発明により得られた分散液の用途は上記のようなコーティング剤に限定されず、種々の用途に利用可能である。

#### 【発明の効果】

#### 【0032】

本発明によれば、より簡単な操作で安価に、酸化チタンをナノ粒子の形態で得ることの可能な酸化チタン粒子分散液の製造方法が提供される。

#### 【実施例1】

#### 【0033】

アルコールを15体積%で水中に含むアルコール水溶液を調製した。アルコールにはイソプロピルアルコール(以下、IPAと略す)(キシダ化学株式会社製、公称含量99%)を用い、水にはイオン交換水を用いた。

このアルコール水溶液100体積部に対して四塩化チタン(キシダ化学株式会社製、公称含量99%)を5体積部で機械的にゆっくりと添加した。周囲雰囲気は大気開放とし、大気圧下、気温約28℃、相対湿度約65%であった。滴下の間、アルコール水溶液を電動スターラー(回転数750rpm)で攪拌混合した。反応溶液の温度は約35~40℃であった。

そしてこの液に、元のアルコール水溶液100体積部に対してケイ酸ソーダ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、富士化学株式会社製、3号(比重1.39、 $\text{Na}_2\text{O}$  9.0~10.0重量%、 $\text{SiO}_2$  28.0~30.0重量%))を0.5体積部で添加し、これにより得られた液からサンプル1を採取した。

このサンプル1は無色透明であった。

#### 【0034】

サンプル1をX線回折分析に付した。X線回折装置としてMiniFlex(株式会社リガク製)を用い、サンプルをオープンで加熱して溶剤を除去し、真空オープンで乾燥させること(加熱上限320℃)によって得られた固形分について分析した。結果を図1に示す(図1中、実測ピークの下方にライブラリとしてアナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、ブルッカイト型二酸化チタンおよび塩化ナトリウムのピークを示す)。図1からわかるように、アナターゼ型二酸化チタンおよび塩化ナトリウムが検出された。これにより、サンプル1中にアナターゼ型二酸化チタンが含まれていることが確認された。

#### 【0035】

また、サンプル1について、乾燥状態における電子顕微鏡写真を得た。電子顕微鏡には

フィールドエミッション走査電子顕微鏡 ( F E - S E M ) X L 3 0 ( フィリップス社製 ) を用い、加速電圧 5 k V とし、サンプルをガラス板上に塗布し、自然乾燥させて観察するものとした。結果を図 2 a ~ 2 c に示す。図 2 a ~ 2 c はサンプル 1 の電子顕微鏡写真であって、図 2 a および 2 b は 3 万倍、図 2 c は 5 万倍の倍率にて撮像したものである。図 2 a ~ 2 c より、サンプル 1 中にナノ粒子が分散していることが確認された。

【 0 0 3 6 】

これらの結果を総合するに、サンプル 1 にアナターゼ型二酸化チタンのナノ粒子が分散していたことが確認された。

【 実施例 2 】

【 0 0 3 7 】

アルコールとして I P A を 3 5 体積 % で水中に含むアルコール水溶液を調製した。このアルコール水溶液 1 0 0 体積部に対して四塩化チタンを 5 体積部で機械的にゆっくりと添加した。

以上の操作により得られた液からサンプル 2 a を採取した。

また、上記で得られた液に、元のアルコール水溶液 1 0 0 体積部に対してケイ酸ソーダを 0 . 5 体積部で添加および攪拌し、これにより得られた液からサンプル 2 b を採取した。

サンプル 2 a はわずかに白濁しており、サンプル 2 b は無色透明であった。

尚、本実施例にて用いた材料および実施条件等は特に説明のない限り実施例 1 と同様である。

【 0 0 3 8 】

サンプル 2 a および 2 b について、ナノトラック粒度分布測定装置 U P A - E X 1 5 0 ( 日機装株式会社製 ) により粒径分布を測定した。測定はこれらサンプルを装置に直接投入することにより行い、測定時間は 6 0 秒とし、測定下限は 0 . 8  $\mu$  m、測定上限は 6 5 4 0 . 0  $\mu$  m とした。結果を表 1 ~ 3 および図 3 ~ 4 に示す。図 3 は表 1 に対応するグラフであって、図 3 ( a ) および図 3 ( b ) はそれぞれサンプル 2 a および 2 b についての頻度 ( % ) ( 左縦軸 : 黒色棒グラフ ) および累積 ( % ) ( 右縦軸 : 曲線グラフ ) を示すグラフである。図 4 は図 3 ( a ) および ( b ) のグラフを重ねて描いたものである ( 但し、頻度 ( % ) を折れ線にて示す ) 。分布はいずれも体積基準である。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

【表 1】

サンプル 2 a			サンプル 2 b		
粒径 (nm)	頻度 (%)	累積 (%)	粒径 (nm)	頻度 (%)	累積 (%)
6540.0	0.00	100.00	6540.0	0.00	100.00
:	0.00	100.00	:	0.00	100.00
243.0	0.00	100.00	18.1	0.00	100.00
204.4	1.21	100.00	15.2	1.03	100.00
171.9	2.78	98.79	12.8	2.58	98.97
144.5	5.65	96.01	10.7	5.60	96.39
121.5	9.69	90.36	9.0	10.01	90.79
102.2	13.62	80.67	7.6	14.52	80.78
85.9	15.66	67.05	6.4	17.21	66.26
72.3	15.12	51.39	5.4	17.16	49.05
60.8	12.92	36.27	4.5	15.13	31.89
51.1	10.46	23.35	3.8	12.91	16.76
43.0	8.75	12.89	3.2	3.85	3.85
36.1	4.14	4.14	2.7	0.00	0.00
30.4	0.00	0.00	:	0.00	0.00
:	0.00	0.00	:	0.00	0.00
1.0	0.00	0.00	1.0	0.00	0.00

【 0 0 4 0 】

【表 2】

	サンプル 2 a	サンプル 2 b
累積 (%)	粒径 (nm)	粒径 (nm)
10	40.8	3.5
20	48.5	4.0
30	56.1	4.4
40	63.6	4.9
50	71.2	5.4
60	79.4	6.0
70	88.9	6.7
80	101.3	7.5
90	120.6	8.9
95	138.9	10.2

【 0 0 4 1 】

【表 3】

	サンプル 2 a	サンプル 2 b
MV (体積平均径) (nm)	76.9	5.9
MN (数平均径) (nm)	49.9	4.3
MA (面積平均径) (nm)	65.5	5.2
CS (比表面積) (m <sup>2</sup> /cc)	91.6114	1154.31
SD (標準偏差) (nm)	31.1	2.1

## 【0042】

10

表 1 および表 2 からわかるように、サンプル 2 a の粒径分布は約 30 ~ 200 nm、平均粒径 (50%径) は 71.2 nm であり、サンプル 2 b の粒径分布は約 3 ~ 15 nm、平均粒径 (50%径) は 5.4 nm であった。表 1 ~ 3 および図 3 ~ 4 より、サンプル 2 a および 2 b 中にナノ粒子が分散していることが確認された。

## 【0043】

次に、サンプル 2 a および 2 b について、液体状態における電子顕微鏡写真を得た。電子顕微鏡には透過電子顕微鏡 JEM-2010 (日本電子株式会社 (JEOL Ltd.) 製) を用い、加速電圧 200 kV とし、サンプルを超音波分散後、コロジオン膜貼付メッシュに滴下して観察するものとした。結果を図 5 a、5 b、6 a および 6 b に示す。図 5 a および 5 b はサンプル 2 a の電子顕微鏡写真であって、図 5 a は 50 万倍、図 5 b は 150 万倍の倍率にて撮像したものである。図 6 a および 6 b はサンプル 2 b の電子顕微鏡写真であって、図 6 a は 30 万倍、図 6 b は 150 万倍の倍率にて撮像したものである。

20

## 【実施例 3】

## 【0044】

アルコールを表 4 に示す種々のアルコール含量で水中に含むアルコール水溶液を調製した (各サンプルにつき 10 リットル)。アルコールには IPA およびグリセリン (キシダ化学株式会社製、公称含量 98.5%) を用いた。このアルコール水溶液 10 リットルに対して四塩化チタン 500 ミリリットル (即ち、アルコール水溶液 100 体積部に対して四塩化チタン 5 体積部) を機械的にゆっくりと滴下した。滴下はドラフト内で減圧下にて行った。滴下の間、アルコール水溶液を電動スターラー (回転数 450 ~ 650 rpm にて各サンプルにつき適宜設定) で攪拌混合した。全てのサンプルについて一般的に、反応溶液の温度は約 38 ~ 41 °C、反応時間は約 20 ~ 35 時間であった。

30

以上により得られた各液の外観を表 4 に併せて示す。

## 【0045】

## 【表 4】

サンプル	アルコール	アルコール含量	外観
3 a	IPA	20 体積%	白濁+沈殿
3 b	IPA	15 体積%	白濁+沈殿
3 c	IPA	13 体積%	無色透明
3 d	IPA	10 体積%	無色透明
3 e	IPA	7.5 体積%	無色透明
3 f	IPA	5 体積%	無色透明
3 g	IPA	1 体積%	白濁+沈殿
3 h	グリセリン	50 体積%	無色透明
3 i	グリセリン	30 体積%	無色透明
3 j	グリセリン	1 体積%	無色透明

## 【0046】

サンプル 3 a ~ 3 j はいずれも本発明の実施例である。IPA を用いたサンプル 3 a ~

50

3 gのうちサンプル3 a、3 bおよび3 gでは液が白濁した上に沈殿を生じたが、サンプル3 c～3 fでは液は無色透明であった。これに対してグリセリンを用いたサンプル3 h～3 jでは液は全て無色透明であった。これら結果より、グリセリンを用いることによって、アルコール含量が1体積%以上、50体積%以下で無色透明の液が得られることが確認された。また、アルコール含量が1体積%より多く、15体積%未満ではIPAおよびグリセリンによらず、無色透明の液が得られることが確認された。

【0047】

IPAを用いた場合に比べてグリセリンを用いた場合のほうが、より幅広いアルコール含量で無色透明の液が得られた。これは、グリセリンが三価のアルコールであり、一価のアルコールであるIPAに比較して極性が大きく、水に対する溶解性（または相溶性）が高いことによると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明の実施例1にて得られた分散液サンプル1のX線回折分析結果を示す図である。

【図2a】本発明の実施例1にて得られた分散液サンプル1の電子顕微鏡写真（倍率：3万倍）である。

【図2b】本発明の実施例1にて得られた分散液サンプル1のもう一つの電子顕微鏡写真（倍率：3万倍）である。

【図2c】本発明の実施例1にて得られた分散液サンプル1のもう一つの電子顕微鏡写真（倍率：5万倍）である。

【図3】図3（a）および（b）はそれぞれ本発明の実施例2にて得られた分散液サンプル2 aおよび2 bについての頻度（%）（左縦軸：黒色棒グラフ）および累積（%）（右縦軸：曲線グラフ）を示すグラフである。

【図4】図3（a）および（b）のグラフを重ねて描いたものである（但し、頻度（%）を折れ線にて示す）。

【図5a】本発明の実施例2にて得られた分散液サンプル2 aの電子顕微鏡写真（倍率：50万倍）である。

【図5b】本発明の実施例2にて得られた分散液サンプル2 aのもう一つの電子顕微鏡写真（倍率：150万倍）である。

【図6a】本発明の実施例2にて得られた分散液サンプル2 bの電子顕微鏡写真（倍率30万倍）である。

【図6b】本発明の実施例2にて得られた分散液サンプル2 bのもう一つの電子顕微鏡写真（倍率150万倍）である。

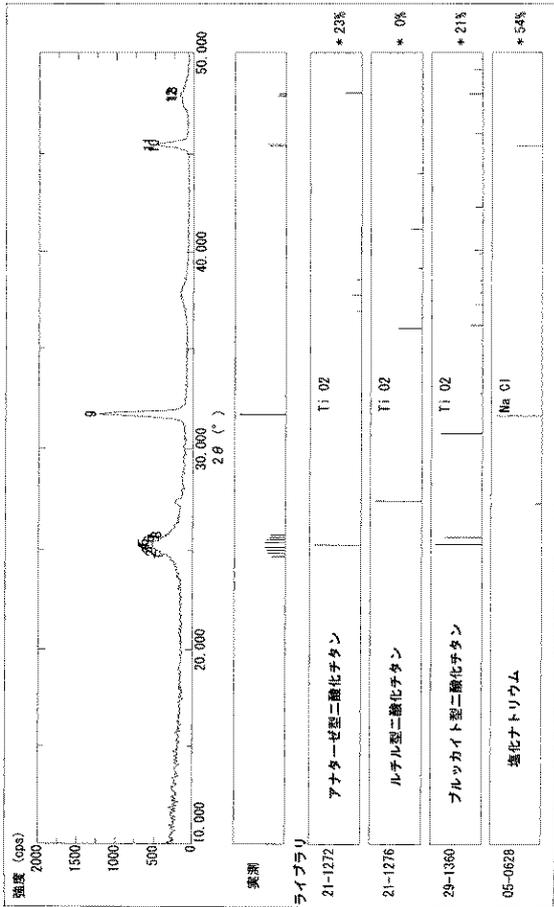
【要約】

【課題】より簡単な操作で安価に、酸化チタンをナノ粒子の形態で得ることの可能な方法を提供する。

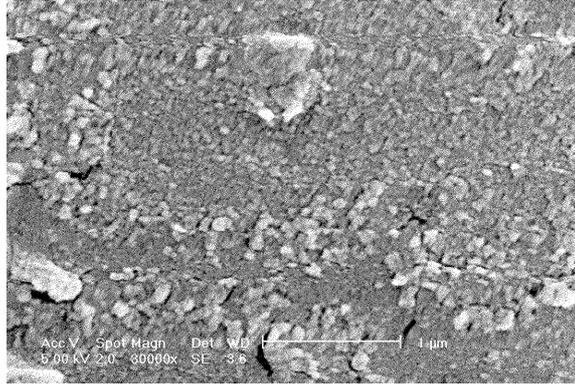
【解決手段】アルコールを1～50体積%で含むアルコール水溶液100体積部に対し、四塩化チタンを約20体積部以下で添加することによって、アルコール水溶液中に酸化チタンがナノ粒子の形態で分散して成る分散液を得る。この分散液は好ましくは無色透明である。この分散液に含まれるナノ粒子の平均粒径は約1～100nmの範囲内とすることができる。

【選択図】なし

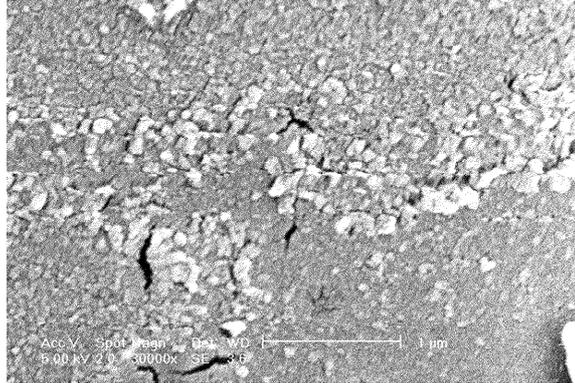
【図 1】



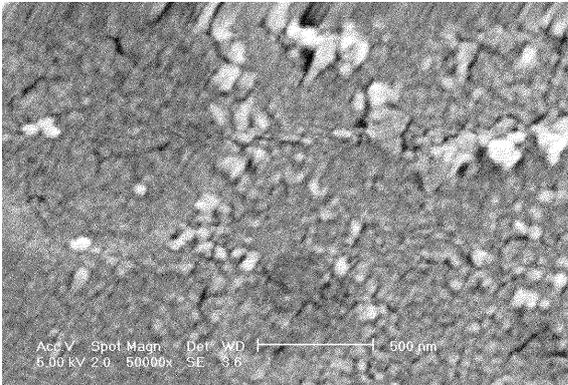
【図 2 a】



【図 2 b】

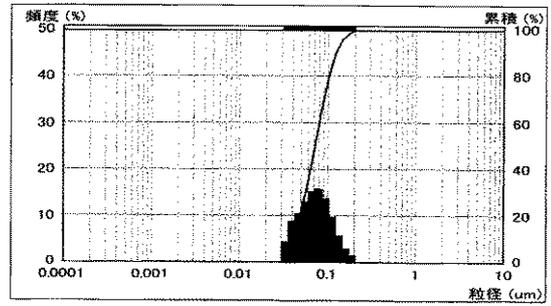


【図 2 c】

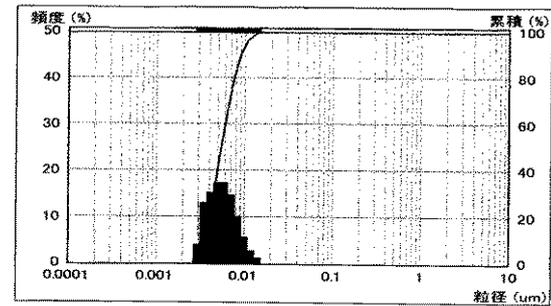


【図 3】

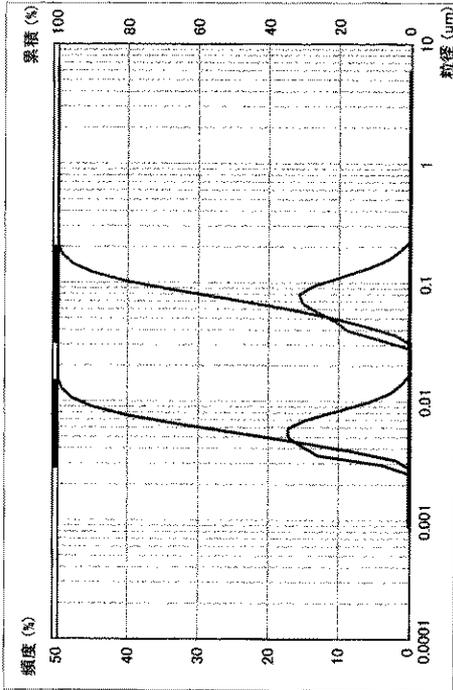
(a)



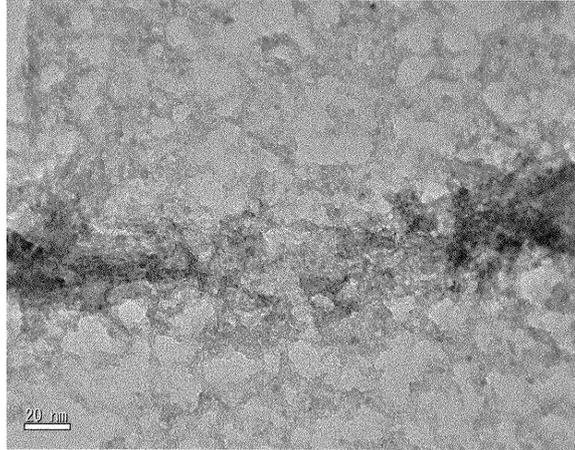
(b)



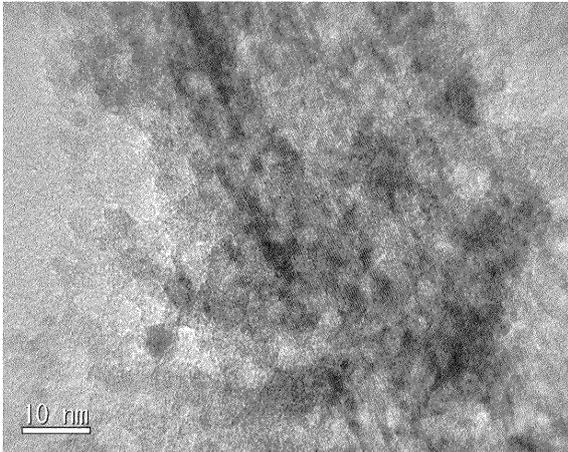
【 図 4 】



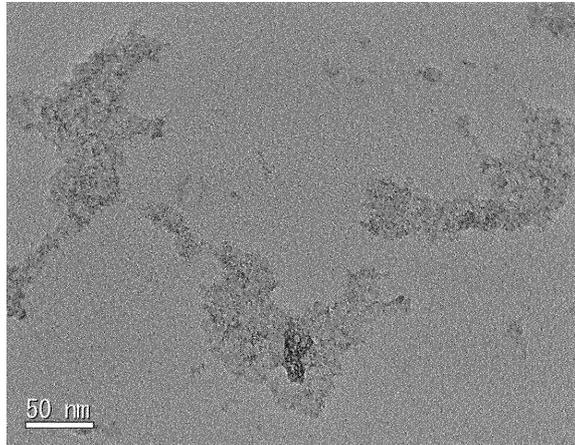
【 図 5 a 】



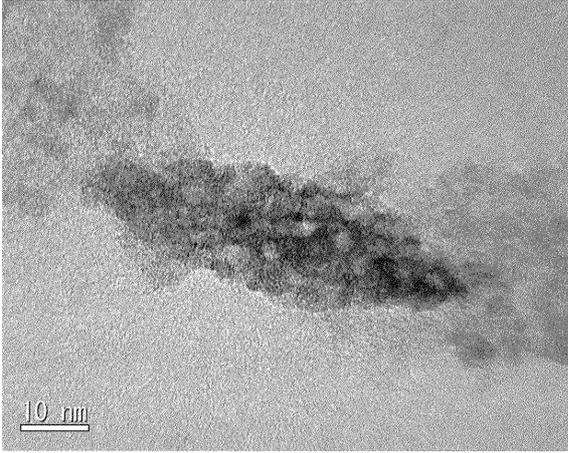
【 図 5 b 】



【 図 6 a 】



【 6 b】



---

フロントページの続き

(72)発明者 前久保 龍志

和歌山県紀の川市粉河 1 3 7 9 - 1 5

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 韓国特許第 0 0 0 3 8 3 2 1 9 ( K R , B 1 )

特開 2 0 0 2 - 3 0 8 7 1 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 G 2 3 / 0 5 3

C A ( S T N )