

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3122658号

(P3122658)

(45) 発行日 平成13年1月9日 (2001. 1. 9)

(24) 登録日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 23/047

C 0 1 G 23/047

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-224190

(22) 出願日 平成11年8月6日 (1999. 8. 6)

審査請求日 平成11年8月9日 (1999. 8. 9)

(73) 特許権者 590003722

佐賀県

佐賀県佐賀市城内1丁目1-59

(72) 発明者 一ノ瀬 弘道

佐賀県杵島郡杵明町大字田野上1516

(74) 代理人 100091971

弁理士 米澤 明 (外7名)

審査官 大工原 大二

(56) 参考文献 特開 平9-71418 (J P, A)

特開 平9-221324 (J P, A)

特開 平10-167728 (J P, A)

特開 昭62-252319 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C01G 23/047

CA (STN)

(54) 【発明の名称】 チタン酸化物形成用溶液およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン酸化物形成用溶液において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて溶液化したものであり、溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオン濃度がチタンの濃度の1/2以下であることを特徴とするチタン酸化物形成用溶液。

【請求項2】 チタン酸化物形成用溶液の製造方法において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて生成した溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの除去と過

2

剰の過酸化水素水の分解工程を、溶液のpHを3~10に保持した状態で複数回行うことを特徴とするチタン酸化物形成用溶液の製造方法。

【請求項3】 固体状チタン化合物が、チタン化合物に塩基性物質を加えて生成するチタン水和物であることを特徴とする請求項2記載のチタン酸化物形成用溶液の製造方法。

【請求項4】 チタン水和物が、チタンの量に対して2倍以上の水酸基量の塩基性物質を添加することによって調製したものであることを特徴とする請求項3記載のチタン酸化物形成用溶液の製造方法。

【請求項5】 チタン酸化物形成用溶液の製造方法において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化

10

水素水を加えて溶液化し、チタン化合物を析出分離した後に洗浄してチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの除去を行った後に、過酸化水素水を加えて溶解することを特徴とするチタン酸化物形成用溶液の製造方法。

【請求項6】 溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの濃度がチタン濃度の1/2以下であることを特徴とする請求項2ないし5のいずれか1項記載のチタン酸化物形成用溶液の製造方法。

【請求項7】 溶液中には、ペルオキソチタンが含まれていることを特徴とする請求項2ないし6のいずれか1項記載のチタン酸化物形成用溶液の製造方法。

【請求項8】 チタン酸化物塗布剤の製造方法において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて生成した溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの除去と過剰の過酸化水素水の分解を、溶液のpHを3~10に保持した状態で複数回行うことにより、チタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオン濃度をチタン濃度に対して2分の1以下とした後に80℃以上の温度で加熱処理しアナターゼ粒子を析出することを特徴とするチタン酸化物塗布剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン酸化物形成用溶液およびその製造方法に関し、とくに基体上にチタン酸化物膜を形成させる等の目的で使用されるチタン酸化物塗布剤に有用なチタン酸化物形成用溶液およびその製造方法に関し、本発明において得られるチタン酸化物形成用溶液は、各種材料への保護被膜、光触媒膜、紫外線カット被膜、着色膜、誘電体膜、膜型センサー、酸化チタンゾルの製造などに利用され得るものである。

【0002】

【従来の技術】チタン酸化物膜の形成に用いられる塗布剤としては、酸化チタン粉末スラリー、塩化チタンや硫酸チタンの水溶液、金属アルコキシドの加水分解で作製したゾル、ペルオキソチタン酸溶液、ペルオキソ基を含むアナターゼゾル等が知られている。酸化チタン粉末を用いる塗布方法は簡単であるが、緻密で密着性良好な膜は得られ難く、またチタン酸化物は合成温度が一般に高いため、高温での焼成に耐える基体に限られるという問題がある。

【0003】酸化チタンの微粒子の分散液体を得るためには、一般に酸あるいは有機溶剤が用いられている。酸、有機溶剤では、塗布する基体自体を腐食する場合があります。また塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液を塗布焼成する方法はハロゲン化合物等の大気中への放出には問

題がある物質が生成するとともに、焼成温度も数百度以上を必要とする。

【0004】一方、ゾルゲル法で作製された酸化チタンゾルは塗布や含浸処理が可能で、大面積の塗布、低温合成が可能で工業的な利点が多いが、チタンテトライソプロポキシドやテトラブチルチタネートなどの有機金属を利用して塗布することが必要であり、原料が化学的に不安定で温度や雰囲気の影響されやすく取り扱い難いという問題もあり、さらにこれらの有機金属化合物は高価であった。

10

【0005】また、ゾルゲル法は原料ゾル中に酸や有機物質を含むので焼成除去するには400℃以上の加熱が必要であり、また酸に侵されやすい材料には不相当であり、低温焼成では多孔質になりやすかった。また、ゾルゲル法は、塩化物等を原料とする方法と同様に基体の腐蝕の問題や廃ガスを処理する必要があった。さらに、常温では数日間放置するとゲル化や沈殿などが起こることがあるため、長期間の保存が難しく、塗布時時に基体などから混入する不純物でゲル化などが起こるので、工業的な規模での利用には問題があった。

20

【0006】また、ペルオキソチタン酸溶液およびペルオキソチタン酸溶液を加熱処理して得られるアナターゼゾルは低温でも密着性の塗布膜を作製することが可能で基体の腐食や有害ガスの発生も少ないことから、チタン酸化物の塗布剤として優れていることが知られている。しかし、ペルオキソチタン酸溶液は、不安定であるために合成条件が制限されていた。例えば、特開昭62-252319号公報には、高純度の酸化チタン膜を作製するために、水素化チタンあるいはアルコキシチタンに直接、過酸化水素水を添加して溶解し、最終的に過酸化水素化チタンを含む液体を製造する方法が記載されている。しかし、水素化チタンあるいはアルコキシチタン化学安定性に欠けるとともに高価であり、過酸化水素水を用いた場合にかんがりの発熱反応が起こって、異常な増粘や白濁化などの悪影響が生じる欠点があった。したがって、商業的に大量生産を行う場合には十分に冷却できないためにペルオキソチタン酸が重合して非常に増粘し、光の透過を遮る程度にまで粒子が成長して濁を生じることもあるので、塗布膜の密着性や密度が低下する問題があり、そのために少量ずつしか製造することができないという問題があった。

30

40

【0007】また、特開昭63-35419号公報および特開平1-224220号公報には、水酸化チタンのゾルあるいはゾルに、過酸化水素水を添加して作製されるチタニルイオン過酸化水素錯体あるいはチタン酸の水溶液の製造方法が記載されている。しかし、水酸化チタンに直接過酸化水素水を添加するとペルオキシ化と溶液化が同時に起こるため発熱が大きく、増粘および重合により粒子として成長し濁ることがあるという問題点があった。この方法によっても他の方法と同様に、製造量が

50

るチタン酸化物塗布剤等として好適なチタン酸化物形成用溶液が得られることを見いだしたものである。

【0016】特に、従来チタン酸化物塗布剤からなる分散剤の原料として利用されることが一般的ではなかった。金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物を用いることによって、安定したチタン酸化物塗布剤等として有用なペルオキシチタン酸の水溶液の製造方法を提供するものである。

【0017】チタン、チタン酸化物、チタン水和物等に塩基性物質と過酸化水素水を加えて溶解した溶液は、溶解に使用した塩基性物質の種類と添加量、あるいは過酸化水素水の添加量によって異なるものの、溶液の生成後、数分から数日間透明な溶液の状態を保持しているが、時間の経過とともに、溶液が白濁したり、あるいはゲル化などが起こり不安定なものである。また、冷却によって保存が可能であるが、長期保存性の面では問題があった。このようなチタン含有溶液の不安定性の原因が、残留した塩基性物質と過酸化水素にあることに着目し、塩基性物質を所定の濃度以下に除去するとともに、過酸化水素の分解を行うことによって安定なチタン含有化合物を得るものである。

【0018】チタンに対して過剰の塩基性物質と過酸化水素を加えることによって作製したチタン含有溶液中に溶解したチタンはヒドロキシル基が結合した錯体からなる陰イオンの形態で存在している。したがって、溶液中に陽イオン交換樹脂、ゼオライト等の陽イオンを交換あるいは補足する物質を添加した後にこれらの物質を取り除くならば、溶解したチタンには影響を与えずに溶液中に存在している塩基性物質に由来する陽イオンを除去することが可能となる。

【0019】ところが、塩基性物質に由来する陽イオンを陽イオン交換樹脂等によって除去すると、塩基性物質に由来の陽イオンと水素イオンとのイオン交換によって溶液のpHが変化する。そして、pHが一定の値よりも小さくなると溶液中のペルオキシチタン酸イオン等のチタン含有イオンがチタンイオン等の陽イオンとなり陽イオン交換樹脂に補足されて溶液中のチタンが失われることとなる。したがって、溶液中の塩基性物質に由来する陽イオンの除去は、pH3以上において行うことが必要であり、pHが4以上であることがより好ましい。

【0020】また、溶液中に過剰に加えた過酸化水素も分解することが必要となるが、過酸化水素を急激に分解するとpHの上昇や、溶解しているチタン化合物が析出する等の問題が生じる。pHは、10以上に上昇させないことが必要であり、より好ましくは9以上に上昇させないことが好ましい。そこで、本発明の方法では、塩基性物質の除去過程および過酸化水素の分解過程の溶液のpHを所定の範囲内に保持するために、塩基性物質由来の陽イオンの除去と過酸化水素の分解を複数回に分けて行うことを特徴としている。

【0021】なお、本発明において、溶液中の陽イオンの濃度は、溶液中において解離したものの濃度を意味するのではなく、解離していないもの、配位したものの等の分析において測定されるものの全量を意味する。同様にチタン濃度についても、溶液中の存在形態を問わず、溶液中に存在しているチタンの全量を意味する。

【0022】以下に塩基性物質由来の陽イオンの除去と過酸化水素の分解方法の一例を説明する。

1. 金属チタン、またはチタンと水素、酸素の少なくともいずれか一方を含有するチタン化合物を塩基性物質と過酸化水素水とを加えて溶液化したチタン含有溶液に、陽イオン交換樹脂を加えてpH3~6程度の弱酸ないしは中性域の範囲内に保持して塩基性物質由来の陽イオンを除去する。

2. 次に、チタン含有溶液をそのまま放置、攪拌、超音波照射、あるいは加熱処理することにより、過酸化水素を分解し、その際にチタン含有溶液のpHの上昇はpH7~10までの範囲内とする。

3. 再度、上記の1と同様にチタン含有溶液に陽イオン交換樹脂を少量加えて脱イオン化し、pH3~6程度の弱酸または中性の範囲内で塩基性物質由来の陽イオンを除去し、引き続き2と同様の処理を行う。

【0023】以上の工程では、最初の塩基性物質由来の陽イオンの最初の除去工程では、溶液中に大量の過酸化水素が存在しているため陽イオンの除去を十分に行うことができないので、pHが3~6程度の範囲内とし、4~6の範囲とすることが好ましい。引き続き過酸化水素の分解工程では、大量の過酸化水素を分解するとペルオキシチタンの水和物の沈殿物が析出する可能性があるため、過酸化水素の分解は、pHが7~9程度の範囲内で行うことが必要となる。

【0024】そして、引き続き塩基性物質由来の陽イオンの除去と過酸化水素の分解を、チタン酸化物形成用溶液中のチタンが陽イオン除去工程で失われたり、ペルオキシチタンが重合物を形成して沈殿等を生じることがないようにすることが必要である。得られるチタン酸化物形成用溶液中の塩基性物質由来の陽イオン濃度は、チタン濃度に対して少なくする方が好ましく、2分の1以下の濃度とすることが好ましい。この様な濃度とすることによって、塗布剤として安定に存在させることができる。

【0025】本発明においてチタン、あるいはチタン化合物の溶解に使用する塩基性物質としてはアンモニア水、アルカリ金属水酸化物水溶液、テトラアルキルアンモニウム水溶液などを用いることができるが、チタン酸化物形成用溶液を塗布剤として使用してチタン酸化物の塗布膜を形成する際に、揮発、分解によって除去することが容易なアンモニア水、テトラアルキルアンモニウム等の金属元素を含有しないものが好ましく、とくにアンモニア水が好ましい。

多くなると冷却による温度調整が難しくなり、溶液の増粘や白濁化が起こることがあった。

【0008】また、ペルオキシチタン酸水溶液は不純物を十分に除去しないと、完全に溶解したものが得られないため、その工程中で作製される水酸化チタンのゲルまたはゾルであるチタン水和物の沈殿物の洗浄を十分に行わなければならない。水酸化チタン等のチタン水和物のゲルまたはゾルは、塩化チタンや硫酸チタンなどの水溶液にアンモニアなどの塩基性物質を添加することによって製造されるが、添加の際には瞬間的に水酸化チタンの析出が起こるので、不純物となるアンモニウムイオンなどの陽イオンや塩素イオンなどの陰イオンを吸着等によって取り込んだものとなる。

【0009】とくに、塩素イオンや硫酸イオンなどの陰イオン不純物の残存量が多いと、過酸化水素水を添加した後に生成するペルオキシチタン酸の重合を促進し、透明な水溶液が得られない場合があったり、増粘を引き起こしていた。また、チタン水和物に吸着している不純物イオンは精製水で繰り返し洗浄して濃度を低下させて、過酸化水素水を作用させることにより透明なペルオキシチタン酸溶液を作成できるが、不純物濃度が少なくなるとチタン水和物が沈殿し難くなるため、洗浄に非常に長い時間が必要であった。また、本発明者等は、特許第2875993号、特許第2938376号において、チタニア膜の形成用液体を提案しているが、これらの方法に比べて更に製造方法が容易で、大量に製造しても特性が優れた安定なチタニア膜の形成用液体を提供することが求められていた。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、チタン酸化物塗布剤等に使用するチタン酸化物形成用溶液およびその製造方法を提供することを課題とするものであり、従来のチタン酸化物形成用の製造方法の問題点を解決した安定なチタン酸化物形成用溶液、およびそれによって得られるアナターゼ微粒子の分散ゾルの新たな製造方法を提供することを課題とするものである。また、原料からチタン酸化物形成用溶液への反応過程で、不純物イオンの調整によって溶液化を促進させた製造方法を提供することを課題とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、チタン酸化物形成用溶液において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて溶解化したものであり、溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオン濃度がチタン濃度の1/2以下であるチタン酸化物形成用溶液である。また、チタン酸化物形成用溶液の製造方法において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン

化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて生成した溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの除去と過剰の過酸化水素水の分解工程を、溶液のpHを3~10に保持した状態で複数回行うチタン酸化物形成用溶液の製造方法である。固体状チタン化合物が、チタン化合物に塩基性物質を加えて生成するチタン水和物である前記のチタン酸化物形成用溶液の製造方法である。チタンの量に対して2倍以上の水酸基量の塩基性物質を添加する前記のチタン酸化物形成用溶液の製造方法である。

【0012】また、チタン酸化物形成用溶液の製造方法において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて溶解化し、チタン化合物を析出分離した後に洗浄してチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの除去を行った後に、過酸化水素水を加えて溶解するチタン酸化物形成用溶液の製造方法である。

【0013】溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオン濃度がチタン濃度の1/2以下である前記のチタン酸化物形成用溶液の製造方法である。溶液中には、ペルオキシチタンが含まれている前記のチタン酸化物形成用溶液の製造方法である。

【0014】また、チタン酸化物塗布剤の製造方法において、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて生成した溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの除去と過剰の過酸化水素水の分解を、溶液のpHを3~10に保持した状態で複数回行うことにより、チタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオン濃度をチタン濃度に対して2分の1以下とした後に80℃以上の温度で加熱処理しアナターゼ粒子を析出するチタン酸化物塗布剤の製造方法である。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、チタン化合物の作製用の原料として特定の原料を用いるとともに、新規なチタン化合物の溶解化と溶液中でのチタン酸化物の形成工程とを組み合わせることによって特性の優れたチタン酸化物の形成等に使用可能なチタン酸化物形成用溶液およびその製造方法を提供するものである。すなわち、金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物に、チタン量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を作用させて溶解化した後に生成した溶液から、チタンの収率を低下させたりすることなく塩基性物質を所定の濃度以下に低下させることによって、安定したペルオキシ基を有す

10

20

30

40

50

【0026】また、チタンもしくはチタン化合物の溶解に使用する塩基性物質の量は、チタンのモル数に対して2倍以上とすることが好ましく、より好ましくは4倍以上の量である。また、水酸基を含まないチタン化合物の場合には、4倍以上の量を用いることが好ましく、より好ましくは6倍以上である。塩基性物質および過酸化水素水による溶解は、常温でも可能であるが、加熱して反応を促進しても良い。

【0027】チタン酸化物形成用溶液の原料とするチタン含有物質は、チタン鉱物等から得られた金属チタン、または水素、酸素のいずれか1種を含有するチタン化合物を用いることができるが、四塩化チタン等の可溶性チタン化合物の水溶液に過酸化水素水を添加した後にアンモニア水等の塩基性物質を添加して得られたチタン水和物、チタン酸化物等から塩化物イオン等の陰イオンを除去することによって得られたものを用いても良い。本発明において、塩基性物質由来の陽イオンの除去は、陽イオン交換樹脂、ゼオライト等を用いる方法以外にも、イオン交換膜を用いた電気透析、透析、逆浸透等の方法によって行っても良い。

【0028】金属チタン、またはチタン含有化合物に塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて溶解して得られたチタン酸化物形成用溶液から析出等の操作をすることなく目的の溶液を作製する方法のみではなく、チタンまたはチタン化合物を溶解した溶液をそのまま放置するか、あるいは加熱してチタン化合物の沈殿を析出させ、その後洗浄して塩基性物質に由来する陽イオンを洗滌して所望の濃度以下に減少させた後に、さらに過酸化水素水を作用させることによってチタン酸化物形成用溶液を作製することもできる。

【0029】また、上記の方法によって作製したチタン酸化物形成用溶液中の塩基性物質由来の陽イオン濃度をチタン濃度に対して2分の1以下、好ましくは4分の1以下に脱陽イオンした後に80℃以上の温度に加熱するか、あるいはオートクレーブで加圧下で加熱処理することによってアナターゼ微粒子が分散したアナターゼゾルからなるチタン酸化物塗布剤を作製することができる。

【0030】また、チタン酸化物形成用溶液からチタン化合物を析出させた後に、チタン化合物を再度溶解するチタン化合物のペルオキシ化の工程で添加する過酸化水素水の量は過酸化水素/チタンの比が1以上必要で、それ以下では、完全にペルオキシ化が困難であり、添加した過酸化水素水が反応することなく分解が起こることもあるので、過酸化水素/チタンの比が1よりも過剰に加えることが好ましい。反応温度は常温、加熱のいずれでも良いが、原料が酸化物のような安定なものを使用する場合は、高い温度のほうが反応を早く進ませることができる。しかし、温度が高いとアンモニア等の揮発性の塩基性物質は逃散しやすく、また、加えた過酸化水

素自体が分解しやすく、原料を完全に溶解化する前に濁ったり、ゲル化したり沈殿が生成することがある。塩基性物質が多く含まれていると反応温度を上げてアナターゼ等のチタン酸化物が結晶化することは少ないが、80℃以下で反応させることが好ましい。また、攪拌することによって反応を促進することができる。

【0031】本発明のチタン酸化物形成用水溶液は、基体上に塗布した後に200℃未満で加熱することによって非晶質の酸化チタン膜を作製することができる。また、200℃以上に加熱すれば結晶性の緻密な酸化チタン膜を作製できる。これらの膜は耐酸性に優れ、各種の防蝕性被覆として利用できる。また、本発明のチタン酸化物形成用水溶液から作製したアナターゼゾルの分散液は塗布するのみで結晶性のチタニア膜が形成できるため、加熱処理をできない材料の塗布剤として有用である。また、アナターゼゾルの分散液は本発明の安定なチタン酸化物形成用溶液と任意の割合で混合して塗布剤として利用することもでき、これによって密着性に優れたアナターゼ膜を形成することができる。また、安定なチタン酸化物形成用溶液およびアナターゼゾルの分散液の両者を用いて合成樹脂等の基体上に本発明のチタン酸化物形成用溶液を塗布した後に、その上にアナターゼゾルの分散液を塗布して層形成すれば、表面のチタン酸化物層の光触媒作用によって基材の有機物の分解等が起こり、塗布したチタン酸化物層が基体から剥離することを防止することができる。

【0032】本発明のチタン酸化物形成用溶液は、保護被膜や光触媒層の形成等の目的に利用可能であり、高密度で密着性の良い膜を比較的低い温度で得ることができる。また、本発明のチタン酸化物形成用溶液から得られるチタン酸化物微粒子は、分散性に優れており、あらかじめ各種の固体微粒子と混合して、超音波分散装置、ボールミル等で分散させた後に塗布して乾燥焼成することによって得られる酸化チタン膜中に、他の微粒子を担持あるいは分散した複合体を作製することも可能である。また、塗布する基体としては、セラミックス、陶磁器、金属、プラスチック、繊維、建材等を用いることができ、また、多孔体の内部や糸体の表面処理を行なうことも可能である。

【0033】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例により説明する。

実施例1

チタン原料として二酸化チタンを使用した。二酸化チタン(日本アエロジル社製二酸化チタンP25)を0.8g秤量し、濃度25重量%アンモニア水の2倍希釈液を15ml添加し、濃度30重量%過酸化水素水を40ml加えて蒸留水で100mlとして攪拌し、これを25℃で2日間放置して溶解し黄色透明の溶液を得た。チタン濃度は0.1mol/l、アンモニウム濃度は1.1

mol/lであった。

【0034】次いで、蒸留水で洗滌したH<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）を得られた溶液中に、30gを徐々に投入して攪拌しpH5とした。添加した陽イオン交換樹脂を分離した後に超音波照射し、pH8となるまで過酸化水素の分解を行った。なお、過酸化水素の分解は、液中からの気泡の発生によって確認することができる。

【0035】さらに、先の陽イオン交換樹脂による陽イオンの除去と同様の操作で溶液のpHを5とした後に、過酸化水素の分解と陽イオン交換樹脂による陽イオンの除去の操作をそれぞれ2回行いpH5のチタン酸化物形成用水溶液を得た。得られた溶液中のアンモニウム濃度は0.01mol/lであった。

【0036】また、得られた溶液を25℃で乾燥した粉末を、X線回折装置（理学電機製RAD-B）によって、銅ターゲットを用い、加速電圧30kV、電流15mAの測定条件で測定し、その結果を図1に示す。得られた液体は非晶質であった。また、25℃で乾燥した粉末を臭化カリウムと混合して錠剤を形成した臭化カリウム錠剤法によって、フーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置（日本分光製FT/IR-5300）で透過法によって測定し、その結果を図2に示す。900cm<sup>-1</sup>付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認できた。また、25℃において、30日間放置しても沈殿物の析出は無く、溶液の性状に変化はなかった。

【0037】また、全ての実施例、比較例においてチタン濃度、およびアンモニウム濃度野測定は以下の測定方法によって測定した。

（チタン濃度の測定方法）試料の任意の量を採取して蒸留水で200倍に希釈し、ICP発光分光分析装置（島津製作所製ICPS-2000）を用い、チタン標準液から（和光純薬工業製 濃度1000ppm）から調製した濃度10ppm、20ppmおよび40ppmの標準液によって作成した検量線からチタン濃度を測定した。

【0038】（アンモニウム濃度の測定方法）試料の任意の量を採取し、過酸化水素が含まれている場合には完全に分解した後に10倍に希釈し、その1mlを容器に採取し、蒸留水20mlと濃度0.35mol/lの硫酸亜鉛水溶液を1ml加え、さらに30gの水酸化ナトリウムと25gの炭酸ナトリウムを蒸留水200mlに溶解したアルカリ液を加えてpHを10.5とした。次いで、1.3mol/lのナトリウムフェノレート溶液10mlと0.15mol/lのエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液1mlを加えて攪拌し、1容量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液5mlを加え蒸留水を加えて50mlとして攪拌し、30分経過後に濾過した。得られた濾液の630nmにおける吸光度を分光光度計（島

津製作所製UV-2100）によって測定した。また、塩化アンモニウム（特級試薬）を溶解して希釈して標準液を調製し、試験液と同様の方法によって測定して検量線を作成し試験液の濃度を求めた。

【0039】実施例2

チタン原料として金属チタンを用いた。金属チタン粉末（和光純薬製 金属チタン粉末）を0.48g秤量し、濃度25重量%アンモニア水の2倍希釈液を7ml添加し、濃度30重量%過酸化水素水を20ml加えて蒸留水で100mlとして攪拌し、これを25℃で24時間放置し溶解して黄色透明の溶液を得た。チタン濃度は0.1mol/l、アンモニウム濃度は0.6mol/lであった。

【0040】次いで、蒸留水で洗滌したH<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）の30gを得られた溶液中に徐々に投入して攪拌しpH5に達した時点で添加した陽イオン交換樹脂の分離後、超音波照射して過酸化水素の分解を行い、pHが8となったところで再度陽イオン交換樹脂を5gを投入してpHを4にした。

【0041】さらに、先の過酸化水素の分解の操作と陽イオン交換樹脂による陽イオンの除去の操作をそれぞれ2回行いpH5のチタン酸化物形成用水溶液を得た。チタン濃度は、0.1mol/lであり、アンモニウム濃度は0.01mol/lであった。

【0042】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ900cm<sup>-1</sup>付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認できた。

【0043】実施例3

チタン原料として四塩化チタンを用いた。濃度60重量%四塩化チタン水溶液5mlを蒸留水で500mlに希釈した溶液に、濃度25重量%アンモニア水の10倍希釈液を滴下してpHを7とし、白色ゲル状の水酸化チタンを沈殿させ、ろ過洗滌を行い、濾別残渣を蒸留水で全量を150mlとした。次に、濃度25重量%アンモニア水の4倍希釈液25mlおよび濃度30重量%過酸化水素水を20mlおよび蒸留水を加えて放置し、12時間後にチタンを含む黄色液体250mlを得た。得られたチタン含有溶液のチタン濃度は0.1mol/l、アンモニウム濃度は0.38mol/l、塩素濃度は0.0086mol/lであった。

【0044】次いで、得られた溶液中に蒸留水で洗滌したH<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）を50g投入して1時間放置し、アンモニウムイオンを除去した後に添加した陽イオン交換樹脂を分離除去し、更に溶液を7℃に保持した状態で濃度30重量%過酸化水素水10mlを加えて黄色透明のペ

10

20

30

40

50

ルオキソチタン酸水溶液を得た。この液中のアンモニウム濃度は $0.011\text{mol/l}$ であった。

【0045】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ $900\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認できた。

#### 【0046】実施例4

チタン原料として四塩化チタンを用いた。濃度60重量%四塩化チタン水溶液5mlを蒸留水で500mlに希釈した溶液に、濃度25重量%アンモニア水の10倍希釈液を滴下してpHを7とし、白色ゲル状の水酸化チタンを沈殿させ、ろ過洗浄を行い、残渣物を蒸留水で全量を150mlとし、この液を氷水で $10^\circ\text{C}$ 以下に冷却しながら濃度30重量%過酸化水素水を20ml加えて12時間反応させ黄色半透明のチタン酸化物形成用溶液を得た。

【0047】得られたチタン酸化物形成用溶液に陰イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIRA410）を1N水酸化ナトリウムで1時間処理した後に洗浄して、 $\text{OH}^-$ 置換型としたもの30gを投入して3時間放置後、陰イオン交換樹脂を分離した後に濃度25重量%アンモニア水の4倍希釈液25mlおよび濃度30重量%過酸化水素水を10mlを加えて放置し、12時間後にチタンを含む黄色液体250mlを得た。チタン濃度は $0.1\text{mol/l}$ 、アンモニウム濃度は $0.39\text{mol/l}$ 、塩素濃度は $0.0039\text{mol/l}$ であった。

【0048】次いで、蒸留水で洗浄した $\text{H}^+$ 置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）を得られた溶液中に50gを投入して1時間放置し、残留したアンモニウムイオンを除去した後に添加した陽イオン交換樹脂を分離除去し、さらに、溶液を冷却して $7^\circ\text{C}$ に保持した状態で濃度30重量%過酸化水素水を10ml加えて黄色透明の溶液を得た。溶液中のアンモニウム濃度は $0.013\text{mol/l}$ であった。

【0049】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ $900\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認できた。

#### 【0050】実施例5

チタン原料として四塩化チタンを用いた。濃度60重量%四塩化チタン水溶液5mlを蒸留水で500mlに希釈した溶液に、濃度30重量%過酸化水素水を20ml加えて攪拌して褐色の透明液体を作製し、この溶液に濃度25重量%アンモニア水の10倍希釈液を滴下してpHを7とし、黄色透明溶液を作製し、これを $25^\circ\text{C}$ において、一昼夜放置し、黄色の沈殿物を析出させた。これ

を濾過洗浄した後に、濾過残渣を蒸留水で150mlとした。

【0051】次いで、得られたチタン化合物分散液に陰イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIRA410）を1N水酸化ナトリウムで1時間処理した後に洗浄して、 $\text{OH}^-$ 置換型としたもの30gを投入して30分間放置後、添加した陰イオン交換樹脂を合成樹脂製の網を用いて分離して塩素イオンを除去した後、蒸留水で180mlとし、アンモニア濃度として濃度25重量%アンモニア水の4倍希釈液25ml、濃度30重量%過酸化水素水を20mlおよび蒸留水を加えて、12時間後にチタン化合物の透明黄色液体250mlを得た。得られた溶液のチタン濃度は $0.1\text{mol/l}$ 、アンモニウム濃度は $0.41\text{mol/l}$ 、塩素濃度は $0.005\text{mol/l}$ であった。

【0052】次いで、得られた溶液中に蒸留水で洗浄した $\text{H}^+$ 置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）を50g投入して1時間放置し、アンモニウムイオンを除去した後に添加した陽イオン交換樹脂を分離除去し、更に溶液を冷却して $7^\circ\text{C}$ に保持した状態で濃度30重量%過酸化水素水10mlを加えて黄色透明の溶液を得た。この溶液中のアンモニウムイオン濃度は $0.011\text{mol/l}$ であった。

【0053】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ $900\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認できた。

#### 【0054】実施例6

実施例2で得られた液体50mlをガラス容器に密閉して $100^\circ\text{C}$ で5時間加熱し、淡黄色半透明の液体を得た。この液体を乾燥して得た粉末を実施例1と同様にX線回折で調べたところ、結晶性のアナターゼが生成しており、得られた液体がアナターゼゾルであることが確認できた。

#### 【0055】実施例7

チタン原料として金属チタンを用いた。金属チタン粉末（和光純薬工業製）を $0.48\text{g}$ ずつ4個の容器に秤量し、そのうち3個の容器に濃度25重量%アンモニア水の4倍希釈液を、5、10、15mlをそれぞれ加え、さらに全ての容器に対して濃度30重量%過酸化水素水を40mlと蒸留水を加えて100mlとして攪拌した後に、これを $25^\circ\text{C}$ において20時間放置した。

【0056】チタン濃度は $0.1\text{mol/l}$ 、アンモニウム濃度はそれぞれ $0.18$ 、 $0.37$ 、 $0.55\text{mol/l}$ であった。アンモニウム濃度が $0.18\text{mol/l}$ 以下の試料は完全に溶解することができず、わずかに不溶物が残存した。 $0.37\text{mol/l}$ 以上の場合は完全に透明に溶解していた。

再度陽イオン交換樹脂2gを投入してpHが5に達した時点で陽イオン交換樹脂を分離後、超音波照射を行い過酸化水素を分解して溶液2を得た。さらに溶液2に陽イオン交換樹脂2gを投入してpHが5に達した時点で陽イオン交換樹脂を分離後、超音波照射を行い過酸化水素を分解して溶液3を得た。

【0068】各溶液はそれぞれ黄色透明であり、アンモニウムイオン濃度は、溶液1：0.058mol/l、溶液2：0.043mol/l、溶液3：0.020mol/lであった。溶液2および溶液3は1カ月以上変化がなかったが、溶液1は、25℃において放置後2日目から液が濁り、固形物が析出した。

【0069】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ900cm<sup>-1</sup>付近に吸収が認められ、ペルオキソ基が存在していることが確認できた。

#### 【0070】実施例12

チタン原料として金属チタンを用いた。金属チタン粉末（和光純薬製 金属チタン粉末）を0.48g秤量し、水酸化ナトリウム（和光純薬製 試薬特級）4gを50gの蒸留水で溶解した液中に投入し、濃度30重量%過酸化水素水を20ml加えて蒸留水で100mlとして攪拌し、これを25℃で15時間放置し溶解して黄色透明の溶液を得た。チタン濃度は0.1mol/l、ナトリウム濃度は1mol/lであった。

【0071】次いで、H<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）の60gを得られた溶液中に徐々に投入して攪拌しpH5に達した時点で陽イオン交換樹脂を分離後、超音波照射を行い過酸化水素を分解させpH8となった時点で再度陽イオン交換樹脂4gを投入してpHが5に達した時点で添加した陽イオ\*

	陽イオン 交換樹脂 投入量(g)	pH	3日後 pH	チタン濃度 (mol/l)	アンモニウム濃度 (mol/l)
試料1	15	7	11	0.1	0.10
試料2	20	5	9	0.096	0.065
試料3	25	4	7	0.094	0.058
試料4	35	3.5	6	0.084	0.045
試料5	45	3	4	0.055	0.033
試料6	55	2.5	4	0.014	0.017
試料7	65	2.5	4	0.004	0.011

#### 【0076】比較例2

実施例1において、陽イオン交換樹脂による処理操作を行わずに作製したチタン酸化物形成用溶液を、25℃において5日間放置すると、黄色白濁ゲル化した。実施例1で得られた液体は室温で30日間放置しても変化しなかった。

#### 【0077】

\*ン交換樹脂を分離後、超音波照射を行い過酸化水素を分解させpH8となった時点で、再度陽イオン交換樹脂の投入と超音波処理、4gを投入してpHを5にした。樹脂の分離後に超音波処理、陽イオン交換樹脂による処理を3回繰り返してpHを6にし、黄色透明なチタン酸化物形成用溶液を得た。この液中のナトリウムイオン濃度は0.01mol/lであった。

【0072】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ900cm<sup>-1</sup>付近に吸収が認められ、ペルオキソ基が存在していることが確認できた。

#### 【0073】実施例13および比較例1

チタン原料として金属チタンを用いた。金属チタン粉末（和光純薬製 金属チタン粉末）を0.48g採取し、濃度25重量%アンモニア水の2倍希釈液を7ml添加し、濃度30重量%過酸化水素水を20ml加えて蒸留水で100mlとして攪拌し、これを25℃で24時間放置し溶解して黄色透明の溶液を得た。チタン濃度は0.1mol/l、アンモニウム濃度は0.6mol/lであった。

【0074】次いで、H<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）の投入量を変えて攪拌した後に、10分後に添加した陽イオン交換樹脂を除去した溶液について、pH、チタン濃度、アンモニウムイオン濃度を測定し、その結果を表1に示す。いずれの試料についても過酸化水素は残存しており発泡が継続し、3日後に発泡が収まりpHは上昇し、いずれの試料においても濁りや沈殿が生じた。

#### 【0075】

#### 【表1】

【発明の効果】金属チタン、チタン酸化物、もしくはチタン水和物からなる固体状チタン化合物を原料として、塩基性物質と過酸化水素水によって溶解したチタン酸化物形成用溶液中の塩基性物質由来の陽イオンと過酸化水素を段階的に除去することによってチタン酸化物形成用溶液を安定化させることができ、特性の優れたチタン酸化物形成用の塗布剤等を作製することができる。

【0057】得られた溶液中に、蒸留水で洗浄したH<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）の30gを徐々に投入して攪拌しpHを5にした。次いで、添加した陽イオン交換樹脂を分離した後超音波照射装置によって超音波を照射して過酸化水素を分解させ、過酸化水素の分解とともにpHが上昇した。pHが8となった時点で再度陽イオン交換樹脂5gを投入して攪拌しpHを5とした後に、陽イオン交換樹脂を分離した。次いで、超音波照射による過酸化水素の分解と陽イオン交換樹脂による処理を2回繰り返してpH5の黄色透明の水溶液を得た。得られた液中のアンモニウム濃度は0.01mol/lであった。

【0058】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ900cm<sup>-1</sup>付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認できた。

#### 【0059】実施例8

チタン原料として二酸化チタンを使用した。二酸化チタン（日本アエロジル社製二酸化チタンP25）を3個の容器に0.8gずつ秤量し、濃度25重量%アンモニア水の4倍希釈液を5、10、15mlずつ加え、さらに濃度30重量%過酸化水素水を40ml加えて蒸留水で100mlとして攪拌した。次いで、60℃で5時間加熱した後に25℃において30時間放置して溶解した。チタン濃度は0.1mol/l、アンモニウム濃度はそれぞれ0.18、0.37、0.55mol/lであった。アンモニウムイオン濃度が0.37mol/l以下の試料は完全に溶解することができず、アンモニアを添加しないものは酸化チタンの粉末がほとんど溶解せず、白い不透明な懸濁液が得られたのみであった。

【0060】得られた溶液中に、蒸留水で洗浄したH<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）の30gを徐々に投入して攪拌しpHを5にした後に陽イオン交換樹脂を分離した。次いで超音波照射装置によって超音波を照射し過酸化水素の一部を分解した。過酸化水素の分解とともにpHが上昇し、pHが8となった時点で再度陽イオン交換樹脂5gを投入して攪拌しpHを5とした後に、陽イオン交換樹脂を分離した。次いで、超音波照射による過酸化水素の分解と陽イオン交換樹脂による処理を2回繰り返してpH5の黄色透明の水溶液を得た。得られた液中のアンモニウム濃度は0.01mol/lであった。

#### 【0061】実施例9

実施例2と同様にして得られた透明な溶液を20mlずつ分取し、アンモニア水を添加して、液中のアンモニウムイオン濃度が0.0136、0.021、0.0284、0.0358、0.0423mol/lおよび0.055mol/lとなるようにし、密閉容器に入れて1

00℃で6時間加熱した。

【0062】この溶液を25℃で乾燥して得られた粉末を実施例1と同様にX線回折装置によって測定した結果を図3に示す。また、同じ粉末を実施例1と同様に測定したフーリエ変換赤外線吸収スペクトルを図4に示す。アンモニウム濃度が0.0284mol/l以上のものは、X線回折の結果、非晶質であり、またフーリエ変換赤外分光によって調べた結果、900cm<sup>-1</sup>付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認することができた。

【0063】一方、0.021mol/l以下のものは、X線回折の結果アナターゼ結晶が含まれておりゾル状態であることが判明した。すなわち、アンモニウム濃度が、チタン濃度に対して少ない場合のみアナターゼゾルが得られた。また、100℃で熱処理せずにアンモニアを添加したのみのもものでは、0.0423mol/l以下のものは常温で1カ月以上透明で変化がなかったが、0.055mol/lのものは濁りが生じ不安定であった。また、アンモニウム濃度が、チタン濃度に対して2分の1以下である場合のみ安定なヘルオキソチタン酸水溶液が得られ、それ以上の濃度では長期安定性がなかった。

#### 【0064】実施例10

実施例2と同様にして得られたチタン濃度0.1mol/lの黄色透明の溶液を70℃で3時間加熱して黄色ゲル状沈殿物を析出させた。このゲルを蒸留水で洗浄後、蒸留水で80mlとし、冷却して7℃に保持した状態で濃度30重量%過酸化水素水を20ml添加して黄色透明のチタン化合物溶液を得た。この液中のアンモニウム濃度は0.02mol/lであった。

【0065】また、得られた溶液を実施例1と同様に乾燥して得られた粉末を、X線回折装置によって測定したところ、非晶質であった。また、実施例1と同様にフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置によって測定したところ900cm<sup>-1</sup>付近に吸収が認められ、ヘルオキソ基が存在していることが確認できた。

#### 【0066】実施例11

チタン原料として金属チタンを用いた。金属チタン粉末（和光純薬製 金属チタン粉末）を0.48g採取し、濃度25重量%アンモニア水の2倍希釈液を7ml添加し、濃度30重量%過酸化水素水を20ml加えて蒸留水で100mlとして攪拌し、これを25℃で24時間放置して黄色透明の溶液を得た。チタン濃度は0.1mol/l、アンモニウムイオン濃度は0.6mol/lであった。

【0067】次いで、H<sup>+</sup>置換型陽イオン交換樹脂（オルガノ製アンバーライトIR118）の30gを得られた溶液中に徐々に投入して攪拌しpH5に達した時点で添加した陽イオン交換樹脂を分離後、超音波照射を行い過酸化水素を分解して溶液1を得た。次いで、溶液1に

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1において得られたチタン酸化物形成用溶液を乾燥した粉末のX線回折結果を説明する図である。

【図2】図2は、実施例1において得られたチタン酸化物形成用溶液のフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置による測定結果を説明する図である。

【図3】図3は、実施例9において得られたチタン酸化物形成用溶液を乾燥した粉末のX線回折結果を説明する図である。

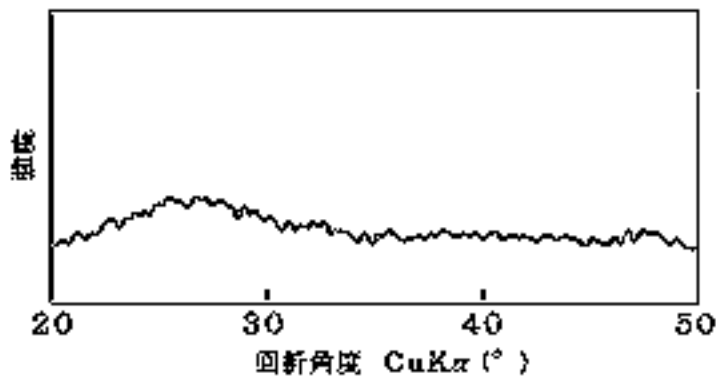
【図4】図4は、実施例9において得られたチタン酸化物形成用溶液のフーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置による測定結果を説明する図である。

\*【要約】

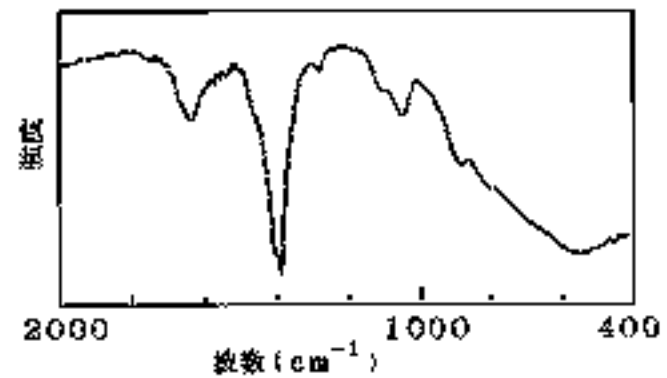
【目的】チタン酸化物塗布剤等として有用なチタン酸化物形成用溶液を提供する。

【構成】金属チタン、または酸素、水素のうち少なくともいずれかを含む固体状チタン化合物に、チタンの量に対して過剰の水酸基を有する塩基性物質を加え、さらに過酸化水素水を加えて生成した溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオンの除去と過剰の過酸化水素水の分解工程を、溶液のpHを3~10に保持した状態で複数回行うことにより溶液中のチタンイオン、チタン含有イオンおよび水素イオン以外の陽イオン濃度がチタンの濃度の1/2以下としたチタン酸化物形成用溶液およびその製造方法。

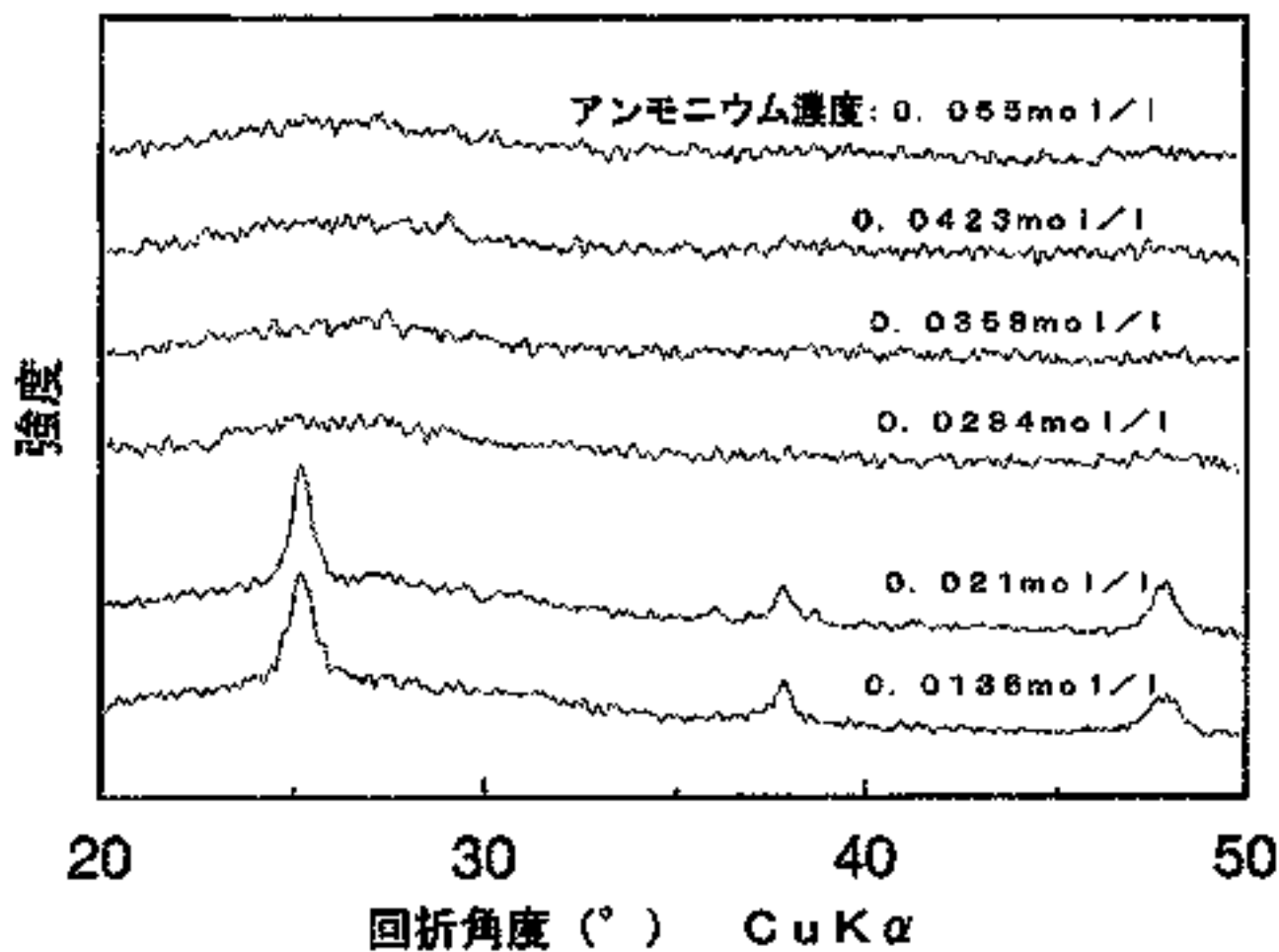
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

