

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4216383号
(P4216383)

(45) 発行日 平成21年1月28日(2009.1.28)

(24) 登録日 平成20年11月14日(2008.11.14)

(51) Int.Cl.

C O 1 G 23/04 (2006.01)

F I

C O 1 G 23/04

Z

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平10-365520	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成10年12月22日(1998.12.22)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2000-185917(P2000-185917A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成12年7月4日(2000.7.4)	(73) 特許権者	598063362
審査請求日	平成16年11月12日(2004.11.12)		インダストリアル リサーチ リミテッド ニュージーランド国 オークランド パー ネル バルフォー ロード 24 ブルッ ク ハウス
		(74) 代理人	100086759
			弁理士 渡辺 喜平
		(74) 代理人	100106404
			弁理士 江森 健二

最終頁に続く

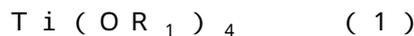
(54) 【発明の名称】 二酸化チタン前駆体組成物およびその製造方法並びに二酸化チタン

(57) 【特許請求の範囲】

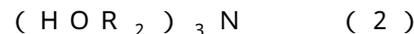
【請求項1】

下記(A)成分および(B)成分を含有する二酸化チタン前駆体組成物であって、下記(A)成分のチタン原子100モルに対する(B)成分のドーパント化合物の割合が0.5~20モルの範囲内であることを特徴とする二酸化チタン前駆体組成物。

(A) 下記一般式(1)で表されるチタンアルコキシドと、下記一般式(2)で表されるアミノアルコールとを反応してなるチタンアミノアルコール錯体



[一般式(1)中、R₁はアルキル基、アリール基またはアシル基を示す。]



[一般式(2)中、R₂はアルキレン基、アリーレン基またはアシレン基である。]

(B) カルシウム、バリウム、ストロンチウム、硼素及びリンからなる群から選択される少なくとも一つの原子を有するド-パント化合物

【請求項2】

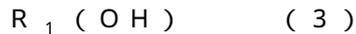
前記(B)成分が、ホウ素、酸化ホウ素、リン酸、ホスホン酸からなる群から選択される少なくとも一つのド-パント化合物であることを特徴とする請求項1に記載の二酸化チタン前駆体組成物。

【請求項3】

水溶液であることを特徴とする請求項1又は2に記載の二酸化チタン前駆体組成物。

【請求項4】

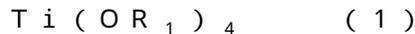
下記一般式(3)で表されるアルコールの含有量を50重量%以下であることを特徴とする請求項3に記載の二酸化チタン前駆体組成物。



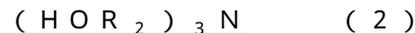
[一般式(3)中、 R_1 はアルキル基、アリール基またはアシル基を示す。]

【請求項5】

下記一般式(1)で表されるチタンアルコキシドと、下記一般式(2)で表されるアミノアルコールとを反応させてチタンアミノアルコール錯体とする工程、及びカルシウム、バリウム、ストロンチウム、硼素及びリンからなる群から選択される少なくとも一つの原子を有するド-パント化合物を、前記チタンアミノアルコール錯体のチタン原子100モルに対して0.5~20モルの範囲内の割合で添加する工程を含むことを特徴とする二酸化チタン前駆体組成物の製造方法。



[一般式(1)中、 R_1 はアルキル基、アリール基またはアシル基を示す。]



[一般式(2)中、 R_2 はアルキレン基、アリーレン基またはアシレン基である。]

【請求項6】

請求項1~4のいずれか一項に記載の二酸化チタン前駆体組成物を加熱してなる二酸化チタン。

【請求項7】

前記二酸化チタンが平均粒子径50~500nmの結晶粒子または厚さ50~500nmのフィルムであることを特徴とする請求項6に記載の二酸化チタン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化物が得られる金属酸化物前駆体組成物およびその製造方法並びに金属酸化物に関する。より詳しくは、アナターゼ型結晶構造の割合が高い二酸化チタン等が、金属酸化物として得られる金属酸化物前駆体組成物およびその製造方法並びに金属酸化物前駆体組成物から得られる金属酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、フィルム状の二酸化チタンは、効率的な光触媒や半導体電極として、しばしば用いられている(T Sakata, in Photocatalysis, ed. N Serepone and E Pelizzetti, Wiley, New York, 1989, p311; and D E Scaife, Sol. Energy, 1980, 25, 41)。また、二酸化チタンは、活性試薬や不活性担体としても用いられており、このような用途に適した二酸化チタンの製造方法として、不活性担体上に触媒として TiO_2 および V_2O_5 の混合物を担持しておき、当該触媒を用いて、*o*-キシレンを無水フタル酸に触媒酸化する方法が、商業的なプロセスとしてよく知られている(M S Wainwright and N R Foster, Catal. Rev. Sci. Eng. (1977), 19(2), 211)。

さらにまた、二酸化チタンを使用して水を光触媒的に分解し、発生させた水素を燃料に用いる研究もなされている(A. J. Bard, Science, (1980), 207, 139; E Borgarello et al, J Am. Chem. Soc. (1982), 104(11), 2996)。

【0003】

このように二酸化チタンは近年注目されているものの、光触媒能を発揮するには二酸化チタンにおける結晶構造のうち、アナターゼ型結晶構造を有することが必要であるが、高いアナターゼ比率を有し、かつ、光触媒能を極大化するために、大きい表面積を有する二酸化チタンの成形物を作成することは困難であるという問題があった。

このような高いアナターゼ比率を有する粒子状の二酸化チタンを作成する方法として、従来、イルメナイトを原料として硫酸法により硫酸化チタンを得て、この硫酸化チタンを熱加水分解してメタチタン酸($TiO(OH)_2$ または $TiO_2 \cdot H_2O$)を作成し、さらにこのメタチタン酸を硝酸などの一塩基性酸で解膠する方法が知られていた。しかしながら

10

20

30

40

50

、これらのチタンゾルは、pHが1～2程度の強酸であるため取り扱いに留意する必要があり、また、フィルムにした場合、被着体への接着力が弱く、摩擦等により容易に剥がれてしまうという問題点を有していた。

【0004】

また、蒸留を繰り返して精製された四塩化チタン、 $(\text{NH}_4)_2(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$ およびイソプロピルチタネート等が二酸化チタン原料として検討されている。しかしながら、いずれも十分なアナターゼ型結晶構造を含有する二酸化チタンをあたえるものではなかった。具体的に、J European Ceramic Society, 1988, 287-297には、二酸化チタンをトリエタノールアミンおよびエチレングリコールと反応させて得られる前駆体から製造される二酸化チタン粉末が記載されているが、このようにして得られた二酸化チタンは、ルチル型結晶構造を10～15%の範囲内で含んでおり、アナターゼ型結晶構造の含有率が未だ高いとは言えなかった。

10

【0005】

また、最近開発されているゾル-ゲル法によれば、イソプロピルチタネート等のチタンアルコキサイドを出発原料として用い、チタン化合物(チタン酸化物)からなる製品を、粉末状、繊維状、フィルム状などの形態で得ることができる。しかしながら、チタンアルコキサイドからなる溶液あるいはゾルは、水により容易に加水分解してゲル化するため保存安定性が乏しく、安定して、均一な特性を有するチタン化合物を得ることが困難であった。また、これらの溶液はアルコールを含むため、危険物指定となり、使用設備において防爆設備が必要となるなどの問題点を有していた。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況下、発明者らは、上述した問題を鋭意検討し、金属酸化物前駆体に、特定原子を含むド-パント化合物を添加(ドーピング)することにより、アナターゼ型結晶構造を高い含有率で含む二酸化チタン等の金属酸化物が得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

また、特定の金属アルコキシドとアミルアルコールとの反応物に、さらに水を加えた水溶液が安定であり、しかもpHが実質的に中性または弱アルカリ性であることを見出し、本発明を完成させたものである。

さらにまた、特定の金属アルコキシドとアミルアルコールとを反応させるとともに、特定原子を含むド-パント化合物を添加する工程を含むことにより、特定の金属酸化物前駆体組成物が効率的に得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

30

【0007】

すなわち、本発明の目的は、アナターゼ型結晶構造の含有率(割合)が高い二酸化チタン等の金属酸化物が得られ、また、水系であるため使用設備として防爆設備が不要であり、しかも、pHが実質的に中性または弱アルカリ性であるため使用条件に制約が少ない金属酸化物前駆体組成物を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、このような金属酸化物前駆体組成物を効率的に、しかも安定して得ることができる金属酸化物前駆体組成物の製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の別の目的は、上述した金属酸化物前駆体組成物から得られるアナターゼ型結晶構造の含有率(割合)の高い二酸化チタン等の金属酸化物を提供することにある。

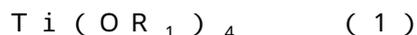
40

【0008】

【課題を解決するための手段】

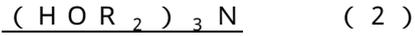
本発明は、下記(A)成分および(B)成分を含有する二酸化チタン前駆体組成物であって、下記(A)成分のチタン原子100モルに対する(B)成分のドーパント化合物の割合が0.5～20モルの範囲内であることを特徴とする二酸化チタン前駆体組成物。

(A)下記一般式(1)で表されるチタンアルコキシドと、下記一般式(2)で表されるアミノアルコールとを反応してなるチタンアミノアルコール錯体



[一般式(1)中、 R_1 はアルキル基、アリアル基またはアシル基を示す。]

50



[一般式(2)中、 R_2 はアルキレン基、アリーレン基またはアシレン基である。]

(B)カルシウム、バリウム、ストロンチウム、硼素及びリンからなる群から選択される少なくとも一つの原子を有するド-パント化合物

このように(B)成分として、特定のド-パント化合物を含んで金属酸化物前駆体組成物を構成することにより、当該金属酸化物前駆体組成物からアナターゼ型結晶構造の含有率の高い二酸化チタン等の金属酸化物を得ることができる。また、(B)成分の働きにより、高い硬度を有する、触媒活性に優れた二酸化チタン等の金属酸化物を得ることができる。

【0009】

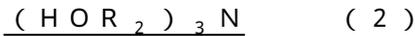
また、本発明の別の態様は、金属酸化物前駆体組成物の製造方法であり、下記一般式(1)で表されるチタンアルコキシドと、下記一般式(2)で表されるアミノアルコールとを反応させてチタンアミノアルコール錯体とする工程、及びカルシウム、バリウム、ストロンチウム、硼素及びリンからなる群から選択される少なくとも一つの原子を有するド-パント化合物を、前記チタンアミノアルコール錯体のチタン原子100モルに対して0.5~20モルの範囲内の割合で添加する工程を含むことを特徴とする二酸化チタン前駆体組成物の製造方法に関する。

【0010】



[一般式(1)中、 R_1 はアルキル基、アリール基またはアシル基を示す。]

【0011】



[一般式(2)中、 R_2 はアルキレン基、アリーレン基またはアシレン基である。]

【0012】

このように金属酸化物前駆体組成物を製造すると、金属酸化物、例えば、アナターゼ型結晶構造の含有率(割合)の高い二酸化チタンが得られる金属酸化物前駆体組成物を効率的に製造することができる。

【0013】

また、本発明の別の態様は、上述した二酸化チタン前駆体組成物を酸化(加熱)してなる二酸化チタンに関する。このようにして得られた二酸化チタンは、高い含有率でアナターゼ型結晶構造を含み、しかも、被着体上にフィルムとして形成した場合でも、被着体への接着力が強く、摩擦等により容易に剥がれることがない。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明における金属酸化物前駆体組成物(第1の実施形態)、金属酸化物前駆体組成物の製造方法(第2の実施形態)および金属酸化物(第3の実施形態)をそれぞれ具体的に説明する。

【0015】

[第1の実施の形態]

第1の実施の形態は金属酸化物前駆体組成物に関し、(A)成分および(B)成分を含有することを特徴とする。それぞれ具体的に説明する。

【0016】

(1)(A)成分

第1の実施形態において使用される(A)成分としての金属酸化物前駆体は、酸化(加熱)することにより、金属酸化物を生成するものであれば好適に使用することができる。

このような金属酸化物前駆体として、金属アミノアルコール錯体、金属カルボン酸塩、金属アルコキシド、あるいは金属アンモニウム塩を使用することができる。具体的には、チタントリエタノールアミン錯体(例えば、アルカノールアミン錯体)、チタンヒドロキシカルボン酸塩(例えば、乳酸チタン)、カルボン酸(例えば、シュウ酸や無水フタル酸)、アルコキシチタン化合物(例えば、テトライソプロポキシドチタンやテトラブトキシチ

10

20

30

40

50

タン)、ベータジケトン化合物(例えば、アセチルアセトネートチタン化合物)等を挙げることができる。

【0017】

また、下記一般式(4)で表される化合物も金属酸化物前駆体として使用可能である。



[一般式(4)中、 R_4 はアルキレン基またはアリーレン基を示し、 x は1~3の整数、 y は(3-x)の整数、 n は1~3の整数をそれぞれ示す。]

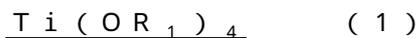
【0018】

ただし、より取り扱いが容易で、保存安定性に優れ、しかも金属酸化物が二酸化チタンの場合に、アナターゼ型結晶構造の含有率をより高めることができることから、(A)成分としての金属酸化物前駆体は、金属アミノアルコール錯体であることがより好ましい。以下、金属アミノアルコール錯体についてより詳細に説明する。

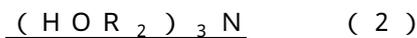
【0019】

金属アミノアルコール錯体は、下記一般式(1)で表される金属アルコキシド(金属水酸化物や金属酸を含む。以下、これらを含めて金属アルコキシドと称する場合があります。)と、下記一般式(2)で表わされるアミノアルコールとを反応してなる化合物である。

【0020】



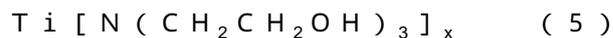
[一般式(1)中、 R_1 はアルキル基、アリール基またはアシル基を示す。]



[一般式(2)中、 R_2 はアルキレン基、アリーレン基またはアシレン基である。]

【0021】

したがって、金属アミノアルコール錯体として、下記式(5)で表される化合物であることがより好ましい。



[式(5)中、 x は、0.1~5の数である。]

【0022】

次に、一般式(1)で表される金属アルコキシドについて具体的に説明する。かかる金属アルコキシドは、アルコキシ基以外の加水分解性基を含む場合があるが、このような場合であっても、本発明においては、金属アルコキシドと称する場合がある。

また、一般式(1)中における R_1 としてのアルキル基、アリール基またはアシル基の種類としては、特に制限されるものではないが、具体的に、好ましいアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基が挙げられ、また好ましいアリール基として、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基が挙げられ、さらに好ましいアシル基として、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基が挙げられる。

また、より安定した金属酸化物前駆体、例えば保存安定性に優れたチタンアミノアルコール錯体が得られることより、 R_1 は直鎖または分岐を有するアルキル基であることがより好ましく、特に、分岐を有するアルキル基、例えば*i*-プロピル基であることがさらに好ましい。

【0023】

一般式(1)で表される金属アルコキシドは、酸化することにより酸化チタンを生成可能な金属酸化物前駆体であることが好ましい。

【0024】

また、具体的に、好ましい金属アルコキシドとしては、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられ、特に、テトライソプロポキシチタンであることが好ましい。

【0025】

次に、一般式(2)で表されるアミノアルコールについて説明する。一般式(2)にお

10

20

30

40

50

ける R_2 のアルキレン基またはアリーレン基の種類としては、特に制限されるものではないが、より保存安定性に優れた金属酸化物前駆体が得られることから、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、*i*-プロピレン基、*n*-プロピレン基、*i*-ブチレン基、*n*-ブチレン基等が好ましい。また好ましいアリーレン基としては、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基が挙げられる。また、さらに安定した金属酸化物前駆体が得られることより、一般式(2)における R_2 は直鎖または分岐を有するアルキレン基であることがより好ましく、特に、分岐を有するアルキレン基であることが好ましい。

【0026】

したがって、好ましいアミノアルコールの具体例として、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

10

【0027】

次に、金属酸化物前駆体を形成する際の、一般式(1)で表される金属アルコキシドと一般式(2)で表わされるアミノアルコールとの反応比率について説明する。かかる金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応比率は特に制限されるものではないが、例えば、金属酸化物前駆体中の金属(Ti)とチッソ元素(N)とのモル比($Ti:N$)において、2:1~1:4の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、金属(Ti)とチッソ元素(N)とのモル比が2:1よりも小さくなると、反応物の保存安定性が低下する可能性があるためであり、一方、かかるモル比が1:4よりも大きくなると、加熱によって分解する有機物量が多くなる場合があり、さらには、フィルムにした場合に、フィルムの透明性が低下する可能性があるためである。したがって、金属(Ti)とチッソ元素(N)とのモル比が、1:1~1:3の範囲内の値となるように、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応比率を設定することがより好ましい。

20

【0028】

次に、金属酸化物前駆体中のアルコールの含有量について説明する。一般式(3)で表されるアルコールは、一般式(1)で表される金属アルコキシドが加水分解した時に生成するアルコールであるが、このアルコール量を生成する全アルコールの通常80重量%以下の値とすることが好ましく、50重量%以下の値とすることがより好ましく、特に好ましくは20重量%以下の値とすることである。

【0029】

なお、一般式(3)で表される副成アルコールの含有量の調整方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、一般式(3)で表わされる副成アルコールの沸点以上の温度、または沸点の近傍温度で加熱したり、あるいは低圧状態にして蒸発させることが好ましい。

30

【0030】

また、第1の実施形態において、水、ヘキサエチレングリコール、イソプロピレングリコール、メタノール、エタノールなどの炭素数1~10のアルコール性溶媒、あるいはこれらのアルコール性溶媒と、トルエン、クロロホルムなどの非アルコール性溶媒との混合物を添加して、金属酸化物前駆体を金属酸化物前駆体溶液とすることが好ましい。このように金属酸化物前駆体を金属酸化物前駆体溶液とすると、ドーピング化合物との接触効率が向上するばかりか、使い勝手が良好となり、しかも、保存安定性が良好となる。なお、添加する溶媒としては、危険物指定されない等の理由で、水であることが最も好ましい。すなわち、環境への影響が少なく、製膜したときの性能がより良好となる観点から、金属酸化物前駆体(金属酸化物前駆体溶液)を水溶媒系とすることが好ましい。

40

さらに、本発明においては、金属酸化物前駆体の水溶液中に含まれるアルコール量は通常50重量%以下の値とすることが好ましく、30重量%以下の値とすることがより好ましく、特に好ましくは10重量%以下の値とすることである。また、金属酸化物前駆体を金属酸化物前駆体溶液とする場合、粘度を0.1~100cps(温度25)の範囲内の値とするのが好ましい。このような粘度であれば、金属酸化物前駆体溶液の使い勝手や保存安定性がさらに良好となる。また、金属酸化物前駆体を金属酸化物前駆体溶液とする場合、具体的に金属酸化物前駆体の濃度を、金属濃度に換算して、0.1~2.0モル/リ

50

ットルの範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは0.12~2.0モル/リットルの範囲内の値とすることである。

また、金属酸化物前駆体を金属酸化物前駆体溶液とするのに水を使用する場合には、金属酸化物前駆体の濃度を、金属酸化物濃度換算で0.06~1.6モル/リットルの範囲内の値とすることが好ましい。

【0031】

次に、金属酸化物前駆体における加水分解について説明する。第1の実施形態において金属酸化物前駆体を他の成分と混合する前に、予め加水分解性基、例えばアルコキシ基等の一部または全部を加水分解しておいても良い。このように加水分解することにより、高濃度で金属酸化物を得ることができる。また、金属酸化物前駆体における加水分解性基を加水分解するにあたり、具体的には、金属酸化物前駆体に水を添加したり、あるいは金属酸化物前駆体を含水有機溶媒に溶解させることにより行うことができる。また、加水分解用の水を、水と金属酸化物前駆体に含まれる金属(Ti)とのモル比(H_2O/Ti)が、0.5/1~200/1の範囲内の値となるように添加するのが好ましく、より好ましくは、1/1~50/1の範囲内の値とすることである。

10

【0032】

また、金属酸化物前駆体(金属酸化物前駆体溶液)には、不揮発性オリゴマー状またはポリマー状のアミン、例えばポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなどを、相当量添加してもよい。このような添加物を添加することにより、保存安定性をより向上させることができる。

20

なお、本発明において金属酸化物前駆体は、水溶液であることが好ましく、このような水溶液としては、金属酸化物前駆体が水に微分散しており、目視にして均一に溶解している状態も含むものとする。

【0033】

(2)(B)成分

(B)成分は、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、硼素(B)およびリン(P)からなる群から選択される少なくとも一つの原子を有するドーパント化合物であり、これらのうち金属を含む場合には(A)成分とは異なる種類の金属を含むドーパント化合物である。これらのドーパント化合物を含むことにより、金属酸化物前駆体が二酸化チタンの場合に、アナターゼ型結晶構造の含有率をより高めることができる。また、これらのドーパント化合物を含むことにより、高い硬度を有し、触媒活性に優れた二酸化チタン等の金属酸化物を得ることもできる。

30

【0034】

また、これらのドーパント化合物のうち、カルシウム、バリウムまたはストロンチウムを原子として有するドーパント化合物であることがより好ましい。

これらのドーパント化合物を添加することにより、金属酸化物前駆体が二酸化チタンの場合に、アナターゼ型結晶構造の含有率をより高めることができ、また、より高い硬度を得ることができる。

【0035】

また、ドーパント化合物の性状については特に制限されるものではないが、例えば水和物、水酸化物、酸化物、塩化物、硫化物、シアン化物、炭酸塩、硝酸塩および酢酸塩からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。具体的には、カルシウム水和物、バリウム水和物、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、塩化カルシウム、硫化カルシウム、シアン化カルシウム、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム、および酢酸カルシウム等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

40

このように水酸化物等の性状のドーパント化合物を使用することにより、(A)成分に対する原子のドーパントを均一に行えたとともに、原子がイオンとして機能することができるため、アナターゼ型結晶構造の含有率(割合)がさらに高い二酸化チタン等の金属酸化物を得ることができる。

50

【0036】

また、ドーパント化合物として、ホウ酸、酸化ホウ素、リン酸、ホスホン酸からなる群から選択される少なくとも一つのドーパント化合物を使用することも好ましい。一部前述したように、これらホウ酸等をドーパント化合物として使用することにより、金属酸化物前駆体が二酸化チタンの場合に、アナターゼ型結晶構造の含有率をより高めることができ、また、より高い硬度を有し、触媒活性に優れた二酸化チタン等の金属酸化物を得ることができる。

【0037】

次に、(B)成分であるドーパント化合物の添加量について説明する。かかる添加量は、酸化して得られる金属酸化物の結晶構造等を考慮して定めることが好ましいが、例えば、ドーパント化合物の添加量を(A)成分100重量部に対して、0.01~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、ドーパント化合物の添加量が0.01重量部未満となると、添加効果が発揮されない場合があり、一方、100重量部を超えると、得られる金属酸化物の結晶構造が乱れ、アモルファス酸化物となる場合があるためである。

したがって、ドーパント化合物の添加量を(A)成分100重量部に対して、0.01~70重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、0.02~50重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0038】

[第2の実施の形態]

本発明における第2の実施の形態は、金属酸化物前駆体の製造方法に関し、一般式(1)で表される金属アルコキシドと、一般式(2)で表されるアミノアルコールとの反応工程(主工程)を含む金属酸化物前駆体組成物の製造方法であり、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、硼素およびリンからなる群から選択される少なくとも一つの原子を有するドーパント化合物であり、金属を含む場合には(A)成分とは異なる種類の金属を含むドーパント化合物を添加する工程と、一般式(3)で表されるアルコールの含有量を50重量%以下とする工程とをさらに含むことを特徴とする。なお、金属アルコキシド、アミノアルコールあるいは形成した金属酸化物前駆体については、第1の実施形態で説明した内容と同様のものが使用できるため、ここでの説明は省略する。

【0039】

(1) 金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応割合

金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応割合は、特に制限されるものではないが、金属アルコキシド1モルに対して、アミノアルコールの反応割合を0.5モル以上、好ましくは1~3モルの範囲内、特に好ましくは1.5~2.5モルの範囲内の値とすることである。この理由は、アミノアルコールの反応割合が0.5モル未満となると、金属アミノアルコール錯体の安定性が低下する場合があるためである。

【0040】

(2) 金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応条件

また、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応温度についても、特に制限されるものではないが、具体的に、当該反応温度を室温(20)~170の範囲内とするのが好ましく、室温~150の範囲内の値とするのがより好ましい。この理由は、反応温度が室温未満となると、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応性が著しく低下する場合があり、一方、反応温度が170を超えると、反応を制御することが困難となる場合があるためである。

【0041】

また、金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させる際に有機溶媒を使用し、有機溶媒の沸点もしくはその近傍温度で加熱することが好ましい。このように有機溶媒の沸点付近で加熱することにより、有機溶媒を還流させることができ、反応温度を一定に調整することが容易となる。

ここで、有機溶媒を使用した場合、反応温度を50~160の範囲内の値とするのが好

10

20

30

40

50

ましく、70～100 の範囲内の値とするのがより好ましい。

【0042】

また、反応時間は反応温度との関係があるが、当該反応時間を好ましくは1～10時間の範囲内の値、より好ましくは、2～9時間の範囲内の値とすることである。この理由は、反応時間が1時間未満となると、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応が不均一となる場合があり、一方、反応時間が10時間を超えると、金属酸化物前駆体の生産性が著しく低下する傾向があるためである。

なお、反応時間を短縮し、反応制御をより容易にするために、反応器を減圧状態にすることが好ましい。

【0043】

さらに、反応圧力についても、特に制限されるものではないが、当該反応圧力を好ましくは0.01～1.0気圧の範囲内の値、より好ましくは0.01～0.2気圧の範囲内の値とすることである。この理由は、反応圧力が0.01気圧未満となると、減圧状態に保持するのが困難となる場合があり、一方、反応圧力が1気圧を超えると、副成するアルコールの沸点が上昇し、反応率が低下する傾向があるためである。

【0044】

(3) 有機溶媒

金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応は有機溶媒の存在下に行うのが好ましい。このように有機溶媒の存在下に反応させることにより、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応を均一に生じさせることができる。このような有機溶媒としては、例えばモノアルコール、ジオールまたはトリオールのアルコール化合物が挙げられる。あるいは、有機溶媒として、過剰のアミノアルコールを使用することも、ゲル化防止の観点から好ましい。

【0045】

具体的に、好ましいモノアルコールとしては、 R_5OH で示されるアルコール化合物が挙げられ、式中の R_5 は炭素数6～10の直鎖状または分岐状のアルキル基、もしくは炭素数5～10の直鎖状または分岐状の酸素結合を有するアルキル基である。したがって、好ましいモノアルコールとして、2-エチルヘキサノール、3,3,5-トリメチル-1-ヘキサノール、オクタノール、メトキシエトキシエタノール等が挙げられる。

【0046】

また、ジオールとしては、 $HO(R_6)OH$ で示されるアルコール化合物が挙げられ、式中の R_6 は炭素数2～12の、直鎖状または分岐状のアルキレン基である。したがって、好ましいジオールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ヘキサメチレンジオールなどの1種、または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

さらに、好ましいトリオールとしては、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオールなどを挙げることができる。

これらのジオール、トリオールのなかでエチレングリコールとグリセリンが最も好ましい。

【0047】

(4) ドーピング工程

第2の実施の形態においては、ドーパント化合物を(A)成分に対して添加するドーピング工程を含んでいる。このドーピング工程は、主工程と同時に実施しても良いし、あるいは主工程の終了後に実施しても良い。また、ドーピング工程として成分(A)あるいは成分(B)のいずれかに対して添加して実施した後、主工程を実施しても良い。したがって、ドーピング工程の順序について、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応工程の関係において、以下のような場合が挙げられる。

【0048】

1 金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させた後に、ドーパント化合物を添加する。

10

20

30

40

50

2 金属アルコキシドと、アミノアルコールと、ドーパント化合物とを混合した状態で、金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させる。

3 金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させる前にドーパント化合物を添加し（プレドープ）、さらに、金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させた後に、ドーパント化合物を添加する（ポストドープ）。

4 アミノアルコールとドーパント化合物とを混合した状態で、金属アルコキシドを添加して、金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させる。

5 金属アルコキシドとドーパント化合物とを混合した状態で、アミノアルコールを添加して、金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させる。

【0049】

(5) 副成アルコールの除去

金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応させて金属酸化物前駆体を形成した後に一般式(3)で表わされるアルコールの含有量を80重量%以下の値とする工程を含んでいる。この理由は、副成アルコールが80重量%を超えて存在すると、金属酸化物前駆体の保存安定性が著しく低下する可能性があるためである。

したがって、かかる副成アルコールの除去工程において、一般式(3)で表わされるアルコールの含有量を50重量%以下の値とするのがより好ましく、20重量%以下の値とするのがさらに好ましい。

なお、金属酸化物前駆体の形成中においても副成アルコールを除去することが好ましく、その場合にも、最終的に、アルコールの含有量を副生する理論アルコール量の80重量%以下の値とすれば良い。

【0050】

なお、副成アルコールの除去方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、第1の実施形態で説明したように、一般式(3)で表わされる副成アルコールの沸点以上の温度、または沸点の近傍温度で加熱することが好ましい。

したがって、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応温度 T_1 ()とし、一般式(3)で表わされる副成アルコールの沸点を T_2 ()としたときに、 $T_1 > T_2$ の関係を満足するのが好ましく、より好ましくは、 $T_1 > T_2 + 10$ の関係を満足することである。

【0051】

(6) 水分除去

また、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応を実施するに際して、副生する水を反応系から除去することが好ましい。このように水を除去することにより、金属アルコキシドとアミノアルコールとの反応がより促進されて、金属酸化物前駆体を効率的に得ることができる。

また、有機溶媒を除去することにより、反応混合物から副生成物である水の除去も併せて促進されるため、反応系から有機溶媒を徐々に除去することも好ましい。

さらに、反応を減圧下に行なうことによっても水の除去が促進されるため、金属アルコキシドとアミノアルコールとを反応を減圧状態、例えば、1~100 Torrの圧力下で行うことが好ましい。

【0052】

[第3の実施の形態]

本発明における第3の実施形態は金属酸化物に関し、第1の実施形態の金属酸化物前駆体を酸化(加熱)して得ることができる。すなわち、第3の実施形態は、第1の実施形態である金属酸化物前駆体、例えばチタンアミノアルコール錯体を所定温度で加熱することにより得られる金属酸化物(二酸化チタン)であり、かかる金属酸化物は、特定の結晶構造、例えばアナターゼ型結晶構造を多く含んでいるという特徴がある。

【0053】

(1) 加熱温度

金属酸化物前駆体を酸化するための加熱温度を、400 ~ 1000 の範囲内の値とす

10

20

30

40

50

るのが好ましく、500 ~ 700 の範囲内の値とすることがより好ましく、最も好ましくは550 ~ 650 範囲内の値とすることである。この理由は、金属酸化物前駆体の加熱温度が400 未満となると、特定の結晶構造を有する金属酸化物を得ることが困難となる場合があり、一方、金属酸化物前駆体の加熱温度が1000 を超えると、過度に酸化されて、逆に特定の結晶構造を有する金属酸化物を得ることが困難となる場合があるためである。

【0054】

(2) 加熱方法

また、金属酸化物前駆体の加熱方法も特に制限されるものではないが、より具体的には、金属酸化物前駆体（金属酸化物前駆体溶液、あるいはこれから得られるゲル）を基体上に塗布して層を形成した後、加熱することが好ましい。したがって、金属酸化物前駆体としてチタンアミノアルコール錯体を使用した場合、このように加熱することにより、アナターゼ型結晶構造の含有率が多い二酸化チタンを基体上に形成することが可能である。より具体的には、アナターゼ型結晶構造の含有率を80重量%以上とすることができ、さらに加熱条件等を調節することにより、アナターゼ型結晶構造の含有率を95重量%以上の値とすることができる。また、このようにして得られた二酸化チタンは、650 以上に長期間加熱してもアナターゼ型結晶構造を維持し、ルチル型結晶構造にほとんど変換しないという特徴がある。

【0055】

(3) 粒子径

また、金属酸化物が結晶粒子の場合、その平均粒子径を50 ~ 500 nmの範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、平均粒子径が50 nm未満となると、光触媒活性が十分得られない場合があり、一方、平均粒子径が500 nmを超えると、粒子や結晶構造に不規則性を生じる場合があるためである。

したがって、金属酸化物の平均粒子径を60 ~ 400 nmの範囲内の値とするのがより好ましく、70 ~ 350 nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0056】

(4) フィルム厚さ

また、金属酸化物がフィルムの場合、その厚さを50 ~ 500 nmの範囲内の値とするのが好ましい。

この理由は、フィルムの厚さが50 nm未満となると、下地に対する密着力が低下するという問題が生じる場合があり、一方、厚さが500 nmを超えると、均一な厚さに形成するのが困難となる場合があるためである。

したがって、金属酸化物のフィルム厚さを60 ~ 400 nmの範囲内の値とするのがより好ましく、70 ~ 300 nmの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

なお、フィルムを形成する際の、金属酸化物前駆体の形成方法についても特に制限されるものでなく、例えば、ディップ法、キャスト法、ロールコート法、スピンコート法、スプレーコート法等を採ることができる。

【0057】

(5) 基材

また、金属酸化物を形成する基材についても特に制限されるものでなく、例えば、ソーダガラスおよび石英ガラスなどのガラス、ジルコニアおよびアルミナなどのセラミックス、鉄およびステンレススチールなどの金属等を挙げることができる。したがって、金属酸化物として、例えば、アナターゼ型結晶構造を多く含む二酸化チタン（膜）をガラス上に形成した場合、自動車などの車輻用ガラス、住宅用ガラス、ビル用ガラスなどの建築物用ガラス、あるいは蛍光灯、水銀灯などの照明器具用ガラスとして広く使用することができる。

【0058】

【実施例】

以下実施例を基に、さらに本発明を詳細に説明する。ただし、言うまでもなく、本発明の

10

20

30

40

50

範囲は実施例の記載に制限されるものではない。

【0059】

[実施例1]

(金属酸化物の作成)

500 mlの丸底フラスコ内に、アミルアルコールとしてのトリエタノールアミン(200 mmol、29.8 g)および水酸化カルシウム粉末(1 mmol、0.074 g)を収容して攪拌混合することにより、水酸化カルシウム粉末を懸濁させた。次いで、金属アルコキシドとしてのテトライソプロポキシドチタン(100 mmol、28.4 g)を収容して、温度50、1時間、圧力760 Torrの条件で、攪拌機を用いて均一に攪拌しながら反応させて、金属酸化物前駆体を含む反応液とした。この反応液をエバポレーターポンプが連結された真空槽に収容し、室温(25)、圧力20~40 Torr、時間30分の条件で、揮発成分(副成アルコールであるイソプロパノール)を吸引除去した。次いで、ヒーターを用いて、丸底フラスコの周囲温度を50に昇温させた状態で1時間放置した後、さらなる泡立ちがなくなるまで温度を80に昇温させるとともに、圧力を10 Torrとして黄色のシロップ状物を得た。なお、この時点で、シロップ状物(金属酸化物前駆体)中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、7重量%であった。結果を表1に示す。

10

【0060】

次いで、得られたシロップ状物に対して15 mlの水を添加した後、溶液が均一となるまで攪拌し、さらに合計量が50 mlになるまで水を添加して、約2 mol/lのチタンアミノアルコール錯体溶液を得た。得られたチタンアミノアルコール錯体溶液20 mlに対して、10 mlのアンモニア濃縮溶液(濃度37重量%)を添加した後、温度50で、1日放置させてチタンアミノアルコール錯体溶液をゲル化させた。このゲル化したチタンアミノアルコール錯体溶液を、換気された炉内に収容した後、5/分の条件で室温から650まで昇温させることにより、粉末状の二酸化チタンを得た。

20

【0061】

一方、得られたシロップ状物に対して15 mlの水を添加した後、溶液が均一となるまで攪拌し、さらに合計量が50 mlになるまで水を添加して、約2 mol/lのチタンアミノアルコール錯体溶液を得た。このチタンアミノアルコール錯体溶液25 mlに対して、フッ素系界面活性剤FC-170(住友スリーエム(株)製)を18.75 gと、所定量の水とを加えて、濃度1 mol/lの界面活性剤入りチタンアミノアルコール錯体溶液を調製した。

30

この界面活性剤入りチタンアミノアルコール錯体溶液を、スピコートを用いてガラス板(厚さ2 mm、50 mm角)上に、回転数1000 rpm、時間60秒の条件で塗工した。次いで、換気された炉内に収容した後、温度150、2時間の条件で加熱乾燥し、さらに、温度600、5分間の条件で加熱することにより、厚さ240 nmのフィルム状二酸化チタンを得た。

【0062】

(金属酸化物の評価)

(1) 製膜性

得られたフィルム状二酸化チタンの外観を、光学顕微鏡で観察し、製膜性を以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

40

○：均一な厚さを有しており、表面が平滑である。

△：若干不均一な厚さを有しているが、表面が平滑である。

×：厚さが不均一であり、表面に凹凸が観察される。

【0063】

(2) 結晶含有率

得られた粉末状の二酸化チタンに回折角度2θのX線(出力条件：400 kV × 100 mA、CuK波長)を照射し、回折ピークチャートを得た。そして、2θ = 25.3~25.5のピーク強度(アナターゼ型結晶構造TiO₂)をI_aとし、2θ = 27.5~27

50

． 9 のピーク強度（ルチル型結晶構造 TiO_2 ）を I_r として、下記式から、得られた二酸化チタンにおけるアナターゼ結晶構造の結晶含有率（ f ）を求めた。その結果、アナターゼ結晶構造の結晶含有率は 96 重量%であった。得られた結果を表 1 に示す。

$$f = 1 / (1 + 1.265 \times I_r / I_a)$$

また、この二酸化チタンは 650 で、30 分間加熱しても、アナターゼ結晶構造からルチル型結晶構造に変化しないことが確認された。

【0064】

（3）光触媒性

得られたフィルム状二酸化チタンに、ブラックライトを 24 時間照射した後、2 mmol / l のメチレンブルー水溶液に浸漬塗布し、さらに乾燥した。次いで、基材であるガラス面に付着したメチレンブルーを除去した後、ガラス面と反対側から、フィルム状二酸化チタンにブラックライトを照射して、メチレンブルーの分解率を測定し、光触媒性を評価した。すなわち、紫外線吸収測定器により、波長 670 nm におけるメチレンブルー塗布前の吸光度（ $\log I_g$ ）と、メチレンブルー塗布直後の吸光度（ $\log I_0$ ）と、ブラックライトを 20 分間照射後の吸光度（ $\log I$ ）とをそれぞれ測定し、下式からメチレンブルーの分解率を算出した。その結果、フィルム状二酸化チタンによるメチレンブルーの分解率は 81%であった。得られた結果を表 1 に示す。

$$\text{分解率} = (1 - (\log I - \log I_g)) / (\log I_0 - \log I_g)$$

【0065】

（4）鉛筆硬度

得られたフィルム状二酸化チタンについて、JIS H 8602 に準拠した鉛筆硬度を測定し、以下の基準で硬度を評価した。

：鉛筆硬度が 7 H 以上

：鉛筆硬度が 5 H 以上

：鉛筆硬度が H 以上

×：鉛筆硬度が H 未満

【0066】

[実施例 2]

500 ml の丸底フラスコ内に、アミルアルコールとしてのトリエタノールアミン（200 mmol、29.9 g）および 5 g の 0.1 mol / l 水酸化カルシウム溶液（0.741 g の水酸化カルシウムを、100 ml のエチレングリコールに、120 で分散させたもの）を収容して攪拌混合した。次いで、金属アルコキシドとしてのテトライソプロポキシドチタン（100 mmol、28.4 g）を収容して、温度 50、1 時間、圧力 760 Torr の条件で、攪拌機を用いて均一に攪拌しながら反応させて、金属酸化物前駆体を含む反応液とした。この反応液をエバポレーターポンプが連結された真空槽に収容し、室温（25）、圧力 20 ~ 40 Torr、時間 60 分の条件で、揮発成分（副成アルコールであるイソプロパノール）を吸引除去した。

【0067】

次いで、ヒーターを用いて、丸底フラスコの周囲温度を 50 に昇温させた状態で 1 時間放置し、さらに温度を 80 に昇温させ、圧力を 10 Torr として 1 時間放置した。さらに、エチレングリコールを全て揮発させるため、温度を 150 に昇温させて 30 分間放置して、黄色のシロップ状物を得た。なお、この時点で、シロップ状物（金属酸化物前駆体）中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、0.5 重量%であった。結果を表 1 に示す。

次いで、得られたシロップ状物を水に溶解させて 2 mol / l の溶液とし、実施例 1 と同様に、チタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 190 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【0068】

[実施例 3 ~ 4]

実施例 2 における水酸化カルシウムのかわりに、酢酸カルシウム（実施例 3、0.158 g の酢酸カルシウムを、100 ml のエチレングリコールに、80 で分散させたもの）または硝酸カルシウム（実施例 4、0.164 g の硝酸カルシウムを、100 ml のエチレングリコールに、80 で溶解させたもの）を用いたほかは、実施例 2 と同様に黄色のシロップ状物を得た。なお、シロップ状物（金属酸化物前駆体）中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、それぞれ 0.5 重量%（実施例 3）および 0.3 重量%（実施例 4）であった。得られた結果を表 1 に示す。

次いで、得られたシロップ状物を水に溶解させて 2 mol/l の溶液とし、実施例 1 と同様に、チタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 175 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果をそれぞれ表 1 に示す。

【 0069 】

[実施例 5]

実施例 1 における水酸化カルシウム粉末量を 1 mmol（0.074 g）から 20 mmol（1.48 g）に増加したほかは、実施例 1 と同様に、黄色のシロップ状の金属酸化物前駆体（チタンアミノアルコール錯体）を得た。この金属酸化物前駆体中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、5 重量%であった。結果を表 1 に示す。

次いで、実施例 1 と同様に、金属酸化物前駆体から 2 mol/l のチタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 230 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0070 】

[実施例 6]

500 ml の丸底フラスコ内に、トリエタノールアミン（200 mmol、29.8 g）および 2 ml の 0.5 mol/l の硝酸カルシウム分散液（溶媒イソプロパノール、濃度 11.8 重量%）を収容して攪拌混合した後、テトライソプロポキシドチタン（100 mmol、28.4 g）を収容して反応させたほかは、実施例 1 と同様に黄色のシロップ状物を得た。なお、この時点で、シロップ状物（金属酸化物前駆体）中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、4.5 重量%であった。結果を表 1 に示す。

次いで、実施例 1 と同様に、金属酸化物前駆体から 2 mol/l のチタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 210 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0071 】

[実施例 7]

無水酢酸カルシウム（1 mmol、0.158 g）をトリエタノールアミンに 70 で溶解させた後、テトライソプロポキシドチタン（100 mmol、28.4 g）と反応させたほかは、実施例 1 と同様に黄色のシロップ状物を得た。なお、この時点で、シロップ状物（金属酸化物前駆体）中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、3 重量%であった。結果を表 1 に示す。

次いで、実施例 1 と同様に、金属酸化物前駆体から 2 mol/l のチタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 190 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【 0072 】

[実施例 8]

500 ml の丸底フラスコ内に、アミルアルコールとしてのトリエタノールアミン (200 mmol、29.8 g) および金属アルコキシドとしてのテトライソプロポキシドチタン (100 mmol、28.4 g) を収容して、温度 50、1 時間、圧力 760 Torr の条件で、攪拌機を用いて均一に攪拌しながら反応させて、金属酸化物前駆体を含む反応液とした。この反応液をエバポレーターポンプが連結された真空槽に収容し、室温 (25)、圧力 20 ~ 40 Torr、時間 30 分の条件で、揮発成分 (副成アルコールであるイソプロパノール) を吸引除去した。次いで、ヒーターを用いて、丸底フラスコの周囲温度を 50 に昇温させた状態で 1 時間放置した後、さらなる泡立ちがなくなるまで温度を 80 に昇温させるとともに、圧力を 10 Torr として黄色のシロップ状物を得た。なお、この時点で、シロップ状物 (金属酸化物前駆体) 中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、5 重量%であった。結果を表 2 に示す。

10

【 0073 】

次いで、得られたシロップ状物に対して、濃度 1 mol / l の酢酸カルシウム水溶液 (7.41 g の水酸化カルシウムを 2 倍モル量の酢酸に溶解した液を蒸留して 100 ml に調整したもの) 10 ml および水 5 ml を添加した後、溶液が均一となるまで攪拌し、さらに合計量が 50 ml になるまで水を添加して、約 2 mol / l のチタンアミノアルコール錯体溶液を得た。得られたチタンアミノアルコール錯体溶液を、実施例 1 と同様にして、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 250 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表 2 に示す。なお、参考のために回折ピークチャートを図 1 に示す。

20

【 0074 】

[実施例 9]

実施例 8 における濃度 1 mol / l の酢酸カルシウム水溶液 10 ml および水 5 ml のかわりに、濃度 0.2 mol / l の硝酸カルシウム水溶液 10 ml および水 10 ml を添加したほかは、実施例 8 と同様に黄色のシロップ状の金属酸化物前駆体 (チタンアミノアルコール錯体) を得た。

次いで、実施例 1 と同様に、金属酸化物前駆体からチタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 150 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表 2 に示す。

30

【 0075 】

[実施例 10]

実施例 8 における濃度 1 mol / l のカルシウム水溶液 10 ml および水 5 ml のかわりに、濃度 0.2 mol / l の酢酸カルシウム水溶液 (炭酸カルシウムを 2 倍モル量の酢酸に溶解した液を蒸留して 100 ml に調整したもの) 5 ml および水 10 ml を添加したほかは、実施例 8 と同様に黄色のシロップ状の金属酸化物前駆体 (チタンアミノアルコール錯体) を得た。

40

次いで、実施例 1 と同様に、金属酸化物前駆体からチタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例 1 と同様に、厚さ 180 nm のフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例 1 と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表 2 に示す。

【 0076 】

[実施例 11]

実施例 8 における濃度 1 mol / l のカルシウム水溶液 10 ml および水 5 ml のかわりに、濃度 0.5 mol / l の酢酸カルシウム水溶液 (水酸化カルシウムを 2 倍モル量の酢酸に溶解した液を蒸留して 100 ml に調整したもの) 2 ml および濃度 0.5 mol /

50

1のホウ酸2mlを添加し、最終的に50mlのを加えたほかは、実施例8と同様に黄色のシロップ状の金属酸化物前駆体(チタンアミノアルコール錯体)を得た。

次いで、実施例1と同様に、金属酸化物前駆体からチタンアミノアルコール錯体溶液を得た後、ゲル化させて、さらに焼成することにより、粉末状の二酸化チタンを得た。また、実施例1と同様に、厚さ180nmのフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粉末状およびフィルム状二酸化チタンにつき、実施例1と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表2に示す。

【0077】

[実施例12]

実施例1における濃度1mol/lのカルシウム水溶液10mlのかわりに、ドーパント化合物として、濃度0.2mol/lの水酸化バリウム5mlを添加したほかは、実施例1と同様に黄色のシロップ状の金属酸化物前駆体(チタンアミノアルコール錯体)を得て、さらに、粉末状の二酸化チタンおよび厚さ150nmのフィルム状二酸化チタンを得た。

得られた二酸化チタンにつき、実施例1と同様に、製膜性等を評価した。得られた結果を表2に示す。

【0078】

[実施例13~15]

実施例8における濃度1mol/lのカルシウム水溶液10mlのかわりに、ドーパント化合物として、実施例13では、濃度0.1mol/lのホウ酸10ml、実施例14では、濃度1mol/lのホウ酸10ml、実施例15では、濃度0.1mol/lのリン酸10mlをそれぞれ添加したほかは、実施例8と同様に黄色のシロップ状の金属酸化物前駆体(チタンアミノアルコール錯体)を得て、さらに、粉末状の二酸化チタンおよびフィルム状二酸化チタンを得た。

得られた二酸化チタンにつき、実施例1と同様に、それぞれ製膜性等を評価した。得られた結果を表2に示す。なお、実施例14における回折ピークチャートを参考のため図2に示す。

【0079】

[比較例1]

500mlの丸底フラスコ内に、アミルアルコールとしてのトリエタノールアミン(200mmol、29.8g)および金属アルコキシドとしてのテトライソプロポキシドチタン(100mmol、28.4g)を収容して、温度50、1時間、圧力760Torrの条件で、攪拌機を用いて均一に攪拌しながら反応させて、金属酸化物前駆体を含む反応液とした。この反応液をエバポレーターポンプが連結された真空槽に収容し、室温(25)、圧力20~40Torr、時間30分の条件で、揮発成分(副成アルコールであるイソプロパノール)を吸引除去した。次いで、ヒーターを用いて、丸底フラスコの周囲温度を50に昇温させた状態で1時間放置した後、さらなる泡立ちがなくなるまで温度を80に昇温させるとともに、圧力を10Torrとして黄色のシロップ状物(チタンアミノアルコール錯体)を得た。このチタンアミノアルコール錯体に、ドーパント化合物を添加することなく、実施例1と同様に、これを塗布および加熱して、粒子状二酸化チタンを得た。また、実施例1と同様に、これに界面活性剤を添加して、フィルム状二酸化チタンを得た。

得られた粒子状およびフィルム状二酸化チタンにつき、それぞれ実施例1と同様に、製膜性、結晶含有率および光触媒性を評価した。得られた結果を表3に示す。

【0080】

[比較例2~4]

比較例1における金属アルコキシド(チタン化合物)として、チタンテトライソプロポキシド(比較例2)、乳酸チタン(比較例3)、チタンジブチレートトリエタノールアミン(TiDBDT)(比較例4)をそれぞれ用いたほかは、比較例1と同様に、粒子状およびフィルム状二酸化チタンを得た。得られた粒子状およびフィルム状二酸化チタンにつき、

10

20

30

40

50

それぞれ実施例1と同様に、製膜性、結晶含有率および光触媒性を評価した。得られた結果を表3に示す。

【0081】

【表1】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7	
	TEA		TEA		TEA		TEA		TEA		TEA		TEA	
アルコールの種類	2		2		2		2		2		2		2	
アルコールミシ/Ti比(モル)	水酸化カルシウム		水酸化カルシウム		酢酸カルシウム		酢酸カルシウム		水酸化カルシウム		硝酸カルシウム		酢酸カルシウム	
ドーピング剤	1		0.5		1		1		20		1		1	
ドーピング剤量(対Tiモル%)	7		0.5		0.5		0.3		5		4.5		3	
残留アルコール量(%)	96		94		95		96		95		95		96	
アナターゼ比率(%)	良好		良好		良好		良好		良好		良好		良好	
金属酸化物膜状態	2400		1900		1750		2300		1300		2100		2200	
金属酸化物膜厚さ(A)	81		75		78		84		73		76		81	
光触媒性能	◎		◎		◎		◎		◎		◎		◎	
分解率(20分後)														
硬度														

【0082】

【表2】

10

20

30

40

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
アルコールアミン種	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
アルコールアミン/Ti比(モル)	2	2	2	2	2	2	2	2
ドーピング剤	酢酸カルシウム 水溶液	硝酸カルシウム 水溶液	酢酸カルシウム 水溶液	酢酸カルシウム 水溶液+ホウ酸	水酸化バリウム	ホウ酸	ホウ酸	リン酸
ドーピング剤量(対Tiモル%)	10	2	1	1+1	1	1	10	1
残留アルコール量(%)	5	5	5	5	5	5	5	5
アナターゼ比率(%)	96	96	95	96	96	95	94	96
金属酸化物膜状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
金属酸化物膜厚さ(A)	2500	1500	1800	1800	1500	1600	1800	1950
光触媒性能 分解率(20分後)	80	75	85	83	75	85	86	83
硬度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 8 3 】

【 表 3 】

10

20

30

40

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
チタン種	チタンジ リエタノー ルアミン	チタンテ ライソプロ ポキシド	乳酸チタン	TiDBDT
溶媒	水	イソプロピ ルアルコール	水	水
ドーピング剤	なし	なし	なし	なし
アナターゼ比率(%)	52	21	22	41
金属酸化物膜状態	良好	表面が粉 吹き状態	表面が蜘蛛 の巣状態	良好
金属酸化物膜厚さ(A)	1300	測定不能	測定不能	1100
光触媒性能 分解率(20分後)	45	測定不能	測定不能	30

10

【0084】

【発明の効果】

本発明の金属酸化物前駆体組成物、例えば、特定のドーパント化合物を含むチタンアミノアルコール錯体組成物によれば、酸化加熱することにより、アナターゼ型結晶構造の含有率が高く、触媒活性の高い二酸化チタンを安定して得ることができるようになった。

20

【0085】

また、本発明の金属酸化物前駆体組成物の製造方法によれば、例えば、アナターゼ型結晶構造の含有率が高く、触媒活性の高い二酸化チタンが得られる、特定のドーパント化合物を含んだチタンアミノアルコール錯体を効率的に、しかも安定して得ることができるようになった。

【0086】

また、本発明の金属酸化物、例えば二酸化チタンによれば、アナターゼ型結晶構造の含有率が高く、硬度が高く、しかも触媒活性に優れている。よって、これらの金属酸化物、例えば二酸化チタンを含む製品は、建築、車両部品、照明器具などの表面改質用途等に用いることが期待できる。

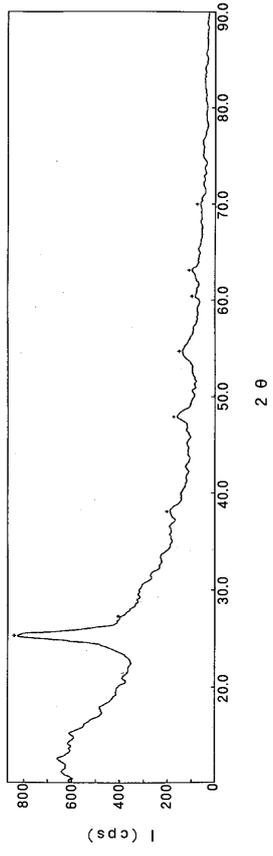
30

【図面の簡単な説明】

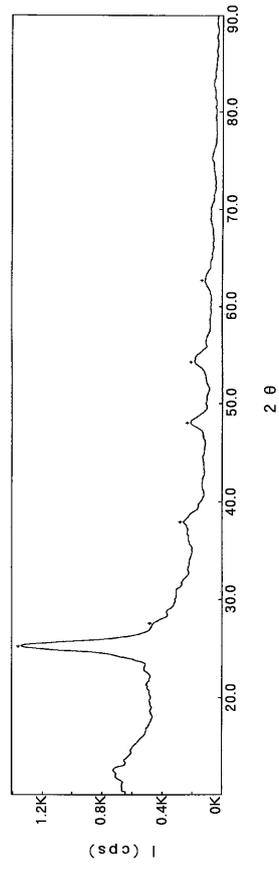
【図1】実施例8における二酸化チタンの回折ピークを表す図である。

【図2】実施例14における二酸化チタンの回折ピークを表す図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ケミット テイモシー
ニュージーランド国 ロウワーハット フェアフィールド ラムゲイストリート 20
- (72)発明者 アルサリム ナジャ
ニュージーランド国 ロウワーハット ロパタクレッセント 4B
- (72)発明者 ミルズ マリー アン
ニュージーランド国 ロウワーハット デイズベイ コリマコロード 10
- (72)発明者 グラントテイラー フェントン デビッド
ニュージーランド国 ロウワーハット ウォータールー コリンウッドストリート 14
- (72)発明者 サットン マリー ジョリー
ニュージーランド国 ワンガヌイ グラスゴーストリート 67
- (72)発明者 小野 寿男
東京都中央区築地二丁目11番24号
ジェイエスアール株式会社内

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開平04-362015(JP,A)
特開平07-025617(JP,A)
特開昭60-081191(JP,A)
特開平07-331450(JP,A)
特開平04-362014(JP,A)
特開平05-017154(JP,A)
特開平02-006335(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G1/00-23/08
C01G25/00-47/00,49/10-57/00
C01G49/00-49/08
C01F1/00-17/00