

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6032679号
(P6032679)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 G 23/00 (2006.01) C O 1 G 23/00 C

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-205199 (P2013-205199)	(73) 特許権者	000004293 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
(22) 出願日	平成25年9月30日 (2013. 9. 30)		愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号
(65) 公開番号	特開2015-67518 (P2015-67518A)	(73) 特許権者	301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(43) 公開日	平成27年4月13日 (2015. 4. 13)		東京都千代田区霞が関1-3-1
審査請求日	平成27年8月27日 (2015. 8. 27)	(74) 代理人	100085361 弁理士 池田 治幸
		(74) 代理人	100147669 弁理士 池田 光治郎
		(72) 発明者	犬飼 浩之 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子、それを含有する分散体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

球状の粒子形状を有し、平均粒子径が40から1500nm、その粒子径の変動係数が25.0%以下であって、4重量%以上のポリビニルピロリドンによって包まれていることを特徴とする単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子。

【請求項2】

請求項1に記載のチタン酸バリウム微粒子が、分散媒に分散された単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子分散体。

【請求項3】

前記分散媒が、水であることを特徴とする請求項2に記載の単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子分散体。

【請求項4】

チタンイオンとバリウムイオンとを含む水溶液に反応剤としてpH調整剤を加えて、加熱することによりチタン酸バリウム微粒子を合成するに際し、前記チタンイオンとバリウムイオンとを含む水溶液にポリビニルピロリドンが含まれ、

前記水溶液中のポリビニルピロリドンの最終濃度は、40g/l以上であり、

前記pH調整剤は、80以下の水酸化カリウム溶液であり、

前記pH調整剤の最終濃度は、pH調整剤濃度/チタンイオン濃度で定義される濃度比で8~18であり、

前記加熱における加熱温度は90から120の範囲である

10

20

ことを特徴とする単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はナノオーダのチタン酸バリウム微粒子、それを含有する分散体、およびそれらを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チタン酸バリウム微粒子 (BaTiO_3) は、正方晶の結晶型で、高い比誘電率を有する高誘電体であることから様々な技術分野において利用されている。工業的にチタン酸バリウム微粒子が利用される場合、粒子径がなるべく小さく、粒度分布の幅が狭く均一であり分散性の良好なナノオーダのチタン酸バリウム微粒子が必要とされている。例えば、積層セラミックコンデンサの誘電材料として使用される場合には、電極に挟まれる誘電体層の高密度充填および薄層化が可能となる。

10

【0003】

従来、チタン酸バリウム微粒子の合成法は代表的なものとして固体内あるいは固体と固体とを反応させる固相法がある。しかし、固相法において合成されたチタン酸バリウムは、ナノオーダの微粒子ではなく、不均一である。また、反応時において高温での加熱が必要となる。

20

【0004】

もう一つは液相法であり、液相法はゾルゲル法と水熱法に分けられる。ゾルゲル法は出発物質としてアルコキシドを用いることが多く、アルコキシドは高価であるためチタン酸バリウム微粒子が高コストとなることから研究目的に限られている。水熱法は、高压下において、水の温度を100以上を上昇させて、その水熱を利用して合成を行う方法である。水熱法は、固相法よりも微粒子で良好な結晶を得ることができるが、高压を条件とすることから、例えば圧力釜（オートクレーブ）のような高温高压設備が必要である。

【0005】

ところで、チタン酸バリウム微粒子の合成反応において、液相法あるいは水熱法の反応系に有機化合物が加えられた種々の方法が以下に示すように提案されている。この有機化合物は、粒子径を制御することができ、粒子形態が均一で分散性に優れたチタン酸バリウム微粒子を得ることが目的であり、理由は定かではないが、チタン酸バリウムの粒子表面が有機化合物によって被覆されることで、粒子形態が整えられ、チタン酸バリウム微粒子が得られる。

30

【0006】

特許文献1及び2には、酢酸に酢酸バリウムが溶解された後、ポリビニルピロリドンが加えられたバリウム化合物水溶液とn-ヘプタンにチタンイソプロポキシドが溶解されたチタン化合物水溶液との混合溶液を、-20で30分間冷却し攪拌した後、60で48時間さらに攪拌することによりチタン酸バリウム微粒子を合成する方法が提案されている。特許文献3には、バリウム塩水溶液を有機化合物としてカルボン酸塩を含む水酸化チタンコロイドに添加した後、70で2時間熟成したのち、100~350で16時間水熱処理を行うことによりチタン酸バリウムを合成する方法が提案されている。特許文献4には、バリウム塩水溶液、チタン塩水溶液、pH調剤として水酸化ナトリウム溶液及び有機化合物としてオレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、n-ヘキサンナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、クエン酸一水和物、ポリカルボン酸ナトリウム塩のいずれかを混合し、300~400の高温、数十MPa高压下のオートクレーブ中で30分間、水熱処理することによりチタン酸バリウムを合成する方法が提案されている。

40

【0007】

また、特許文献5には、チタン酸バリウムの合成に限るものではないが、一次粒径の揃った均一かつ均質な金属酸化物を得る方法としてキャビテーション現象を利用する方法が

50

提案されている。これは、エタノール等の溶媒に金属錯体、ラジカル源としての反応促進剤、OH源としての水酸化ナトリウムを攪拌、溶解させたものに常圧の空気下において、 3 W/cm^2 の超音波を20分間照射することで、反応系にキャビテーション現象を誘起させる方法である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-58840号公報

【特許文献2】特開2012-155346号公報

【特許文献3】特開2002-211926号公報

【特許文献4】特開2010-30861号公報

【特許文献5】特開2001-253711号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記特許文献1及び2に記載の方法では、合成されるチタン酸バリウムは非晶質であることから、チタン酸バリウムの単一相を得るには600以上の高温で更に焼成することが必要であった。また、反応溶媒として、有機溶媒が使用されているため、環境衛生上や安全性の面で問題があった。

【0010】

また、上記特許文献3に記載の方法では、加熱温度が100~350と高温である上に16時間もの反応時間を必要とするものである。従って、水熱合成を行うための高温高圧設備が必要となる問題があった。

【0011】

また、上記特許文献4に記載の方法では、合成されるチタン酸バリウム微粒子は、その表面に反応に用いられた有機化合物が炭素量で0.10wt%以上付着していた。また、合成反応には数十Mpaの高圧条件下で加熱温度が300~400と高温である必要がある。従って、水熱合成を行うための高温高圧設備が必要となる問題があった。

【0012】

また、上記特許文献5に記載の方法では、キャビテーション現象を誘起するための特殊設備、例えば、超音波照射設備、高速回転スクリーを回転させる設備等が必要となる問題があった。

【0013】

このように、従来において提案されているチタン酸バリウム微粒子の合成方法は、いずれも球状の粒子形状を有し分散性の良好なナノオーダのチタン酸バリウム微粒子を、環境への負荷が小さく、高温高圧設備等を必要とせず、低コストに合成することができるものではなかった。

【0014】

本発明は、以上の事情を背景として為されたものであり、その目的とするところは、粒子径が小さく良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子及びそのチタン酸バリウム微粒子の製造方法を提供することにある。

【0015】

本発明者等は、上記事情を背景とし、粒子径が小さく均一であって良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子をより有利な条件で合成することができる方法を見出すべく、有機化合物としてポリビニルピロリドン($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$)の溶媒としてはアルコールが一般的であるという状況下で、種々研究を重ねた結果、ポリビニルピロリドンがアルコール中で使用されることが一般的であるという従来の常識に反して、水を溶媒とした反応系に使用することで、溶媒への再分散が良好な粒子径が小さく、均一なチタン酸バリウム微粒子が得られるという、意外な事実を見出した。すなわち、溶液中においてチタン酸バリウム微粒子を合成するに際し、チタンイオンとバリウムイオンとが反応する二成分系

10

20

30

40

50

においては、チタンイオンのみが酸化物になりやすく成長速度が早いため、合成されるチタン酸バリウム微粒子は平均粒子径が大きく、不均一なものしか製造することが困難であるという問題があったところ、アルコール中で使用するのが常識的であったポリビニルピロリドン在水溶液中で使用することにより、平均粒子径が小さく均一であって、さらに粒子形状が球状であるチタン酸バリウム微粒子を合成することができることを発見したものである。このことは、チタンイオン源とバリウムイオン源とを含む水溶液にポリビニルピロリドンが含まれていると、チタン酸バリウムはポリビニルピロリドンによって包みこまれ、チタンイオンが優勢に酸化し成長することが防がれることに起因すると考えられる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

10

すなわち、請求項1に係る発明の要旨とするところは、球状の粒子形状を有し、平均粒子径が40から1500nm、その粒子径の変動係数が25.0%以下であって、4重量%以上のポリビニルピロリドンによって包まれていることを特徴とする単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子にある。

【0017】

また、請求項2に係る発明の要旨とするところは、前記請求項1に係るチタン酸バリウム微粒子が、分散媒に分散された単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子分散体にある。

【0018】

20

また、請求項3に係る発明の要旨とするところは、前記分散媒が水であることを特徴とする前記請求項2に係る単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子分散体にある。

【0020】

また、請求項4に係る発明の要旨とするところは、チタンイオンとバリウムイオンとを含む水溶液に反応剤としてpH調整剤を加えて、加熱することによりチタン酸バリウム微粒子を合成するに際し、前記チタンイオンとバリウムイオンとを含む水溶液にポリビニルピロリドンが含まれ、前記水溶液中のポリビニルピロリドンの最終濃度は40g/l以上であり、前記pH調整剤は80以下の水酸化カリウム溶液であり、前記pH調整剤の最終濃度はpH調整剤濃度/チタンイオン濃度で定義される濃度比で8~18であり、前記加熱における加熱温度は90から120の範囲であることを特徴とする単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子の製造方法にある。

30

【発明の効果】

【0021】

請求項1に係る単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子によれば、チタン酸バリウムが十分量のポリビニルピロリドンに包まれて反応するため、チタン酸化物が優勢に成長することが防がれることから、平均粒子径が40から1500nmと小さく、その粒子径の変動係数が25.0%以下となって均一で球状の粒子形状を有する。このように、平均粒子径が小さく均一で球状の粒子形状を有し、しかも4重量%以上のポリビニルピロリドンに包まれていることから、一層良好な分散性が得られる。

40

【0022】

請求項2に係る単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子分散体によれば、チタン酸バリウム微粒子が任意の分散媒に良好に分散しているものであるため、誘電体層を成膜する材料であるスラリーや厚膜ペーストに利用される。

【0023】

請求項3に係る単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子分散体によれば、チタン酸バリウム微粒子が水に良好に分散しているものであるため、誘電体層を成膜する材料であるス

50

ラリーや厚膜ペーストに利用される。

【0025】

請求項4に係る単一相の立方晶チタン酸バリウム微粒子の製造方法によれば、アルコキシドでなく安価な四塩化チタンや炭酸バリウムなどの水溶性材料を水に溶解させる反応系であり、100以下の加熱温度で常圧での反応が可能であることから、環境への負荷が小さく、高温高压設備等を必要としない低コストの工程を用いて、球状の粒子形状を有し、粒子径が小さく均一で分散性の良いチタン酸バリウム微粒子をより有利に製造することができる。

【0026】

上記製造方法によって得られた前記チタン酸バリウム微粒子は、たとえば、平均粒子径が40から1500nmと小さく、且つ、粒子径の変動係数は25.0%以下と均一であり、粒子形状が球状であるのに加えて、ポリビニルピロリドンによって包まれているため、前記チタン酸バリウム微粒子は分散媒中において良好な分散性を有する。

【0027】

前記チタン酸バリウム微粒子分散体は、チタン酸バリウム微粒子の合成に用いたポリビニルピロリドンを含んでおり、分散媒中において、その結晶型は立方晶である。そのため、前記チタン酸バリウム微粒子分散体は、その誘電率は正方晶型をとる場合ほど高くはないものの、800~1000程度の温度で焼成処理を施すと、分散体中のポリビニルピロリドンが焼失し、その結晶型は正方晶となり高誘電体となることから、前記チタン酸バリウム微粒子粉体の材料としても有用である。

【0028】

上記焼成処理の後には、必要であれば粉碎工程及び篩工程を加えても良い。このようにして得られた前記チタン酸バリウム微粒子粉体は、粒子径の変動係数が小さいため分散媒に良好に再分散し、また、その結晶型は正方晶であることから、高誘電率を示す高誘電体特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の一実施例であるチタン酸バリウム微粒子の製造工程を説明する工程図である。

【図2】図1の工程で得られたチタン酸バリウム微粒子粉体の結晶性とその加熱温度との関係を説明するX線回折パターンを示す図である。

【図3】図1の工程で得られたチタン酸バリウム微粒子粉体の結晶性とポリビニルピロリドン濃度との関係を説明するX線回折パターンを示す図である。

【図4】図1の工程で得られたチタン酸バリウム微粒子のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、チタン酸バリウム微粒子、チタン酸バリウム微粒子分散体、チタン酸バリウム微粒子粉体の製造方法の一例について図1を用いて説明する。

【実施例】

【0031】

図1において、溶解工程P1では、水と適量のチタンイオン源と適量のバリウムイオン源とを混合し、溶解することによりチタンイオンとバリウムイオンとを含む水溶液を作成する。上記チタンイオン源及びバリウムイオン源は、水溶性化合物であればよく、例えば、バリウムイオン源としては、塩化バリウム、水酸化バリウム等が挙げられ、チタンイオン源としては、四塩化チタン等が挙げられる。また、それ等チタンイオン源及びバリウムイオン源を溶解する順番はいずれでもよく、例えば、バリウムイオン源を溶解させた後に、チタンイオン源を溶解させても良いし、同時に溶解させても良い。また、溶解工程P1において、上記イオン源を溶解させる際に、加熱しても良いが、常温で溶解可能ならば加熱せずとも良い。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

攪拌工程 P 2 では、溶解工程 P 1 において得られたチタンイオンとバリウムイオンを含む水溶液にポリビニルピロリドン ((C ₆ H ₉ N O) _n) を加え、攪拌しながらポリビニルピロリドンを溶解させる。ポリビニルピロリドンは、上記イオン源の溶解後に溶解されなければならないものではなく、例えば、予めポリビニルピロリドンとバリウム源が溶解された水溶液が、チタン源が溶解された水溶液に加えられても良い。ポリビニルピロリドンの水溶液中の最終濃度は 4 0 g / l 以上であれば良い。これよりもポリビニルピロリドンの濃度が小さい条件下で合成されたチタン酸バリウム微粒子は、ナノオーダの微粒子ではなく、あるいはそれを焼成して得られるチタン酸バリウム微粒子粉体は、凝集してしまい分散媒への分散が妨げられる場合があるからである。また、ポリビニルピロリドンの分子量は、分子量 1 0 0 0 0 g / mol から分子量 5 5 0 0 0 g / mol の範囲内であれば、分散性の良いチタン酸バリウム微粒子が得られる。また、攪拌の回転速度は、ポリビニルピロリドンが溶解すれば良く、その速度については問わない。また、上記ポリビニルピロリドンを溶解させる際に、加熱しても良いが、常温で溶解可能ならば加熱せずとも良い。

10

【 0 0 3 3 】

反応工程 P 3 では、攪拌工程 P 2 後の水溶液に反応剤として機能する pH 調整剤が加えられ、加熱されながら攪拌されると反応が進行し、ポリビニルピロリドンによって包まれてチタン酸バリウム微粒子が合成される。ここで、pH 調整剤は、水溶液を一定の pH 値以上、例えば pH 1 2 以上、のアルカリ性とするものであれば良く、例えば水酸化カリウム (K O H) 溶液等が挙げられる。弱酸性のクエン酸や弱アルカリ性のアンモニア水においては、チタン酸バリウムの結晶ができない場合がある。また、水酸化カリウム溶液は、予め加温してもしなくても良く、加温する場合には 8 0 °C 以下にプレヒートされた水酸化カリウム溶液が用いられる。8 0 °C よりも高い温度で加温された水酸化カリウム溶液を用いると、結晶ができない場合がある。また、pH 調整剤の水溶液中の最終濃度は、pH 調整剤にもよるが、例えばチタンイオンとバリウムイオンの濃度が 0 . 1 mol / l の水溶液中に水酸化カリウム溶液が加えられる場合、1 . 3 mol / l 以上 1 . 8 mol / l 以下の範囲内であればよい。pH 調整剤の最終濃度が上記範囲から外れる場合には、結晶ができない場合がある。また、反応工程 P 3 の加熱温度は、9 0 °C から 1 2 0 °C の範囲内に維持される。これよりも加熱温度が低いと結晶ができず、逆に、これよりも高い温度で合成されたチタン酸バリウム微粒子を焼成して得られるチタン酸バリウム微粒子粉体は、結晶型が正方晶であるチタン酸バリウムとは異なる異相が混在する場合がある。なお、加熱温度が 1 0 0 °C 程度以下である場合には、反応工程 P 3 も開放系 (1 気圧) で行われる。また、反応工程 P 3 の攪拌の回転速度は、反応が進む速度であればよく、例えば、5 0 0 ~ 8 0 0 r p m が挙げられる。また、反応時間は、チタン酸バリウム微粒子の合成が終了する時間であれば良く、例えば、3 0 分間から 2 時間の反応時間で所望のチタン酸バリウム微粒子が合成される。反応終了後、水溶液は水冷され、遠心分離により不要な反応液が分離され、ポリビニルピロリドンが付着したチタン酸バリウム微粒子が回収される。すなわち、ポリビニルピロリドンが付着したチタン酸バリウムの全体重量に対して 4 重量 % 以上のポリビニルピロリドンによって包まれたチタン酸バリウム微粒子が得られる。

20

30

【 0 0 3 4 】

分散工程 P 4 では、反応工程 P 3 で合成され回収されたチタン酸バリウム微粒子が、分散媒例えば水に分散され、チタン酸バリウム微粒子分散体が得られる。得られたチタン酸バリウム微粒子分散体は、結晶型は立方晶を示し、用途によってはこの状態で利用される。

40

【 0 0 3 5 】

焼成工程 P 5 では、反応工程 P 3 で合成され回収されたチタン酸バリウム微粒子が、8 0 0 ~ 1 0 0 0 °C で焼成されることで、チタン酸バリウム微粒子を包むポリビニルピロリドンが焼失し、必要に応じて粉碎工程および篩工程を経ることでチタン酸バリウム微粒子粉体が得られる。このチタン酸バリウム微粒子粉体は、焼成によって立方晶から相変換された正方晶の結晶型を有しているため高誘電率を有している。また、このチタン酸バリウ

50

μ微粒子粉体は、球状の粒子形状を有し、粒子径の変動係数が小さいことから分散媒中への良好な再分散性を有するとともに、高密度充填により緻密な薄層を構成することができる。

【0036】

以下、本発明者が行った実験例について、表1の実施例1～12及び比較例1～13に基づき詳細に説明する。

【0037】

表1に記載の実施例1～12及び比較例1～13に記載の各反応条件を満たすように、ポリビニルピロリドンの分子量、投入量、及びpH調整剤の種類、濃度を種々変更して図1の工程に従ってチタン酸バリウム微粒子を合成した。すなわち、0.4 mol/lまたは0.8 mol/lの四塩化チタン水溶液20 mlと予め分子量10000 g/molのポリビニルピロリドン0 g～16 g（実施例8においては、分子量55000 g/molを4.8 g）を溶解した0.4 mol/lまたは0.8 mol/lの塩化バリウム水溶液20 mlとを混合した。ここで、比較例13は、混合溶液の溶媒としてエチレングリコールを用いた。上記混合溶液に、2.4 mol/l～6.4 mol/lの水酸化カリウム溶液40 ml（比較例8～比較例10においては、0.2 mol/lのクエン酸40 ml、比較例11は、0.2 mol/lのアンモニア水、実施例9、10及び比較例12は、予め60、80及び100に加熱した3.2 mol/lの水酸化カリウム溶液40 ml）を徐々に攪拌しながら添加後、加熱を開始した。反応温度は60～140に維持され、攪拌の回転速度は500～800 rpm、開放系（1気圧）で合成反応を行った。加熱時間は、2時間とした。合成反応の終了後、反応溶液を水冷し、遠心分離を行い合成されたチタン酸バリウム微粒子を回収した。

【0038】

回収されたチタン酸バリウム微粒子は水に分散され、チタン酸バリウム微粒子分散体を得た。

【0039】

表1において、チタン酸バリウム微粒子の平均粒子径（nm）は以下のようにして求めた。走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子株式会社製）を用いて、合成されたチタン酸バリウム微粒子のSEM写真を取り、得られた写真から任意の20個の微粒子を選択して、その微粒子の径を測定し、平均することにより求めた。

【0040】

また、表1において、チタン酸バリウム微粒子の粒度分布の幅は、チタン酸バリウム微粒子の粒子径の変動係数（%）として次の式により求めた。変動係数（%）= 粒子径の標準偏差（nm）/ 平均粒子径（nm）× 100。

【0041】

また、表1において、ポリビニルピロリドンの付着量（PVP付着量）（重量%）は、ポリビニルピロリドンが高温により焼失することから、TG8120（RIGAKU社）を用いて600度の空気中における、PVPが付着したチタン酸バリウム微粒子の重量減少量（重量）を測定し、その値を元にPVP付着量を以下の式により推定した。PVP付着量（重量%）= 重量減少量 / PVP焼失前のチタン酸バリウム微粒子の重量 × 100。

【0042】

また、表1において、得られたチタン酸バリウム微粒子分散体の粒度分布を、DLS7000（大塚電子株式会社製）を用いて、動的光散乱法（DLS法）により求めた。DLS法における粒子径の測定には、溶媒の粘度及び屈折率が必要である。溶媒の粘度は、B型粘度計で測定した分散体の粘度をその値として用いた。また、溶媒の屈折率として水の屈折率の値を用いた。チタン酸バリウム微粒子分散体の平均粒子径（nm）はキュムラント回折法により求めた。

【0043】

上記反応条件及び得られた結果をチタン酸バリウム微粒子諸特性、チタン酸バリウム微粒子分散体諸特性として表1に示す。評価の項目において、チタン酸バリウム微粒子の変動係数が25.0%以下であればとして評価した。結晶型の項目において、結晶ができ

10

20

30

40

50

ないものについて×として評価した。

【 0 0 4 4 】

【 表 1 】

実施例及び比較例	反応条件							チタン酸バリウム微粒子分散体諸特性		チタン酸バリウム微粒子諸特性				評価
	溶媒	チタンイオン濃度	バリウムイオン濃度	加熱温度	加熱時間	PVP濃度	pH調整濃度	結晶型	平均粒子径	平均粒子径	変動係数	PVP付着量		
		mol/L	mol/L	°C	h	g/L	mol/L						nm	
実施例1	水	0.1	0.1	90	2	100	KOH 1.6	立方晶	195	190	19	12	○	
実施例2	水	0.1	0.1	100	2	100	KOH 1.6	立方晶	334	318	16	8	○	
実施例3	水	0.1	0.1	120	2	100	KOH 1.6	立方晶	550	320	20	8	○	
実施例4-0	水	0.1	0.1	90	2	40	KOH 1.6	立方晶	380	216	25	4	○	
実施例4-1	水	0.1	0.1	90	2	60	KOH 1.6	立方晶	820	612	24	6	○	
実施例4-2	水	0.1	0.1	90	2	120	KOH 1.6	立方晶	190	180	25	8	○	
実施例4-3	水	0.1	0.1	90	2	140	KOH 1.6	立方晶	223	210	22	8	○	
実施例4-4	水	0.1	0.1	90	2	160	KOH 1.6	立方晶	222	201	20	11	○	
実施例5	水	0.1	0.1	90	2	200	KOH 1.6	立方晶	178	166	24	13	○	
実施例6	水	0.1	0.1	90	2	100	KOH 1.3	立方晶	1457	1327	20	6	○	
実施例7	水	0.1	0.1	90	2	100	KOH 1.8	立方晶	821	630	25	12	○	
実施例8	水	0.1	0.1	90	2	60 (分子量 55000g/mol)	KOH 1.6	立方晶	1422	1254	24	16	○	
実施例9	水	0.1	0.1	90	2	100	60°C プレヒート KOH1.6	立方晶	1020	877	25	11	○	
実施例10	水	0.1	0.1	90	2	100	80°C プレヒート KOH1.6	立方晶	577	489	25	14	○	
実施例11	水	0.2	0.2	90	2	100	KOH3.2	立方晶	90	65	25	10	○	
実施例12	水	0.2	0.1	90	2	100	KOH1.6	立方晶	88	48	25	6	○	
比較例1	水	0.1	0.1	60	2	100	KOH 1.6	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例2	水	0.1	0.1	80	2	100	KOH 1.6	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例3	水	0.1	0.1	140	2	100	KOH 1.6	立方晶+異相	1099	310	20	30	異相ができる	
比較例4	水	0.1	0.1	90	2	0	KOH 1.6	立方晶+異相	測定不可	数μm				
比較例5	水	0.1	0.1	90	2	10	KOH 1.6	立方晶+異相	1860	218	25	3	凝集して再分散しない	
比較例6	水	0.1	0.1	90	2	100	KOH 1.2	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例7	水	0.1	0.1	90	2	100	KOH 2.0	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例8	水	0.1	0.1	90	2	0	Citric 0.1	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例9	水	0.1	0.1	120	2	0	Citric 0.1	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例10	水	0.1	0.1	120	2	100	Citric 0.1	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例11	水	0.1	0.1	90	2	0	NH ₃ 0.1	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例12	水	0.1	0.1	90	2	100	100°C プレヒート KOH1.6	×	-	-	-	-	結晶ができない	
比較例13	エチレングリコール	0.1	0.1	90	2	100	KOH1.6	×	-	-	-	-	結晶ができない	

10

20

30

【 0 0 4 5 】

また、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 3 の反応条件において合成されたチタン酸バリウム微粒子を 80 で真空乾燥し、チタン酸バリウム微粒子粉体を得た。得られたチタン酸バリウム微粒子粉体の結晶構造を解析するため、X線解析装置 (R I G A K U社製、型式 R I N T - T T R I I I) を用いて、X線回折パターンを測定した。実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の条件で得られたチタン酸バリウム微粒子粉体のX線回折パターンを図 2 に示す。また、実施例 4 - 0、~ 4 - 4、実施例 5 の条件で得られたチタン酸バリウム微粒子粉体のX線回折パターンを図 3 に示す。

【 0 0 4 6 】

図 2 及び図 3 において、チタン酸バリウム微粒子粉体の結晶性は、結晶型が立方晶である場合のX線回折パターンと同じピークを示すかどうかで評価した。すなわち、立方晶のX線回折パターンと同じピークを示すチタン酸バリウム微粒子粉体は、その結晶型は立方晶単一と評価し、立方晶のX線回折パターンとは異なるピークを有する場合には、立方晶チタン酸バリウムと異相が混在していると評価した。

40

【 0 0 4 7 】

表 1 における実施例 1 ~ 3 から、水酸化カリウム溶液の水溶液中における最終濃度が 1 . 6 mol / l、ポリビニルピロリドンの水溶液中における最終濃度が 1 0 0 g / l の条件下においては、加熱温度が 9 0 ~ 1 2 0 の範囲内にあるとき、平均粒子径が 4 0 ~ 1 5 0 0 n m、粒子径の変動係数が 2 5 . 0 % 以下、ポリビニルピロリドン付着量が 4 重量 % 以上であって、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が得られた。さらに図 2 か

50

ら、加熱温度が90 ~ 120 の温度範囲で合成されたチタン酸バリウム微粒子粉体は、その結晶型は立方晶チタン酸バリウムの単一相であり、変動係数が小さく安定な分散体となることから良好な再分散性を有していた。それに対して表1及び図2における比較例1~3から、加熱温度が80 以下のときは、チタン酸バリウムの結晶ができず、加熱温度が140 の条件で合成されたチタン酸バリウム微粒子粉体は、立方晶型のX線回折パターンとのピークとは異なるピークが観察されたため、立方晶チタン酸バリウムと異相が混在していた。

【0048】

また、表1における実施例1、4-0、~4-4、5から、水酸化カリウム溶液の水溶液中における最終濃度が1.6 mol/l、加熱温度が90 の条件下においては、ポリビニルピロリドンの濃度が40 g/l~少なくとも200 g/lの範囲内にあるとき、平均粒子径が40 ~ 1500 nm、粒子径の変動係数が25.0%以下、ポリビニルピロリドン付着量が4重量%以上であって、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が得られた。さらに図3から、ポリビニルピロリドンの濃度が40 g/l~少なくとも200 g/lの範囲で合成されたチタン酸バリウム微粒子粉体は、その結晶型は立方晶チタン酸バリウムの単一相であり、変動係数が小さく安定な分散体となることから良好な再分散性を有していた。それに対して表1における比較例4、5から、ポリビニルピロリドンが加えられない条件ではナノオダのチタン酸バリウム微粒子が合成されず、ポリビニルピロリドンの濃度が10 g/lの条件で得られたチタン酸バリウム微粒子粉体は凝集して再分散しなかった。以上のことから、ポリビニルピロリドンの濃度が40 g/lよりも低いときは、平均粒子径が小さく良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が合成されないことが示された。

【0049】

また、表1における実施例1、6及び7から、ポリビニルピロリドンの水溶液中における最終濃度が100 g/l、加熱温度が90 の条件下においては、チタンイオンとバリウムイオンの水溶液中の濃度が他の実施例及び比較例の2倍である実施例11を除き、水酸化カリウム溶液の濃度が1.3 mol/l~1.8 mol/lの範囲内にあるとき、平均粒子径が40 ~ 1500 nm、粒子径の変動係数が25.0%以下、ポリビニルピロリドン付着量が4重量%以上であって、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が得られた。それに対して比較例6、7から、水酸化カリウム溶液の濃度が1.2 mol/l、2.0 mol/lのときは、チタン酸バリウムの結晶ができなかった。

【0050】

また、表1における比較例8~11から、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子の合成には、クエン酸による弱酸性下、あるいは、アンモニア水による弱アルカリ性下の反応条件は適していない。

【0051】

また、表1における実施例9、10から、ポリビニルピロリドンの濃度が100 g/l、加熱温度が90 、水酸化カリウム溶液の濃度が1.6 mol/lの条件下においては、60 及び80 で水酸化カリウム溶液のプレヒートを行ったときは、平均粒子径が40 ~ 1500 nm、粒子径の変動係数が25.0%以下、ポリビニルピロリドン付着量が4重量%以上であって、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が得られた。それに対して表1における比較例12から、100 で水酸化カリウム溶液のプレヒートを行ったときは、チタン酸バリウムの結晶ができなかった。従って、80 よりも高い温度で水酸化カリウム溶液のプレヒートを行うときには、平均粒子径が小さく良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が合成されないことが示された。

【0052】

表1における実施例4-0及び8から、水酸化カリウム溶液の水溶液中における最終濃度が1.6 mol/l、ポリビニルピロリドンの水溶液中における最終濃度が40 g/l、加熱温度が90 の条件下においては、ポリビニルピロリドンの分子量が10000 g/mol及び55000 g/molのいずれにおいても、平均粒子径が40 ~ 1500 nm、粒子径

10

20

30

40

50

の変動係数が25.0%以下、ポリビニルピロリドン付着量が4重量%以上であって、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が得られた。

【0053】

表1における比較例13から、2価アルコールのエチレングリコールが溶媒として用いられる条件下においては、チタン酸バリウムの結晶ができなかった。

【0054】

表1における実施例11から、チタンイオンとバリウムイオンの水溶液中の濃度が2倍であっても、水溶液のpHが12以上となるようにpH調整剤である水酸化カリウム溶液が加えられる条件下においては、平均粒子径が40~1500nm、粒子径の変動係数が25.0%以下、ポリビニルピロリドン付着量が4重量%以上であって、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が得られた。

10

【0055】

表1における実施例12から、チタンイオンとバリウムイオンとが水溶液中において等量モル含まれない条件下においても、平均粒子径が40~1500nm、粒子径の変動係数が25.0%以下、ポリビニルピロリドン付着量が4重量%以上であって、良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子が得られた。

【0056】

実施例1~12の反応条件で合成したチタン酸バリウム微粒子を代表するSEM写真を図4に示す。表1から、実施例1~12の反応条件すなわち、分子量10000g/molのポリビニルピロリドンの水溶液中における最終濃度が40g/l~少なくとも200g/l(分子量55000g/molの場合は、最終濃度が60g/l)となるように予め溶解した塩化バリウム水溶液と四塩化チタン水溶液とを混合し、水酸化カリウム溶液を最終濃度が1.3mol/l~3.2mol/l(但し、チタンイオンとバリウムイオンの水溶液中の濃度が2倍である実施例11を除けば、水酸化カリウム溶液の最終濃度は1.3mol/l~1.8mol/l)となるように加え、90~120の加熱温度で反応させる工程により得られるチタン酸バリウム微粒子は、球状の粒子形状を有し、粒径分布の幅が狭く均一であった。

20

【0057】

表1における実施例1~12から、球状の粒子形状を有し、平均粒子径が40~1500nm、変動係数が25%以下であって良好な分散性を有するチタン酸バリウム微粒子には、4重量%以上のポリビニルピロリドンが付着していた。

30

【0058】

上述のように、本実施例の製造法により得られたチタン酸バリウム微粒子は、チタン酸バリウムが4重量%以上のポリビニルピロリドンに包まれて反応するため、チタン酸化物が優勢に成長することが防がれることから、平均粒子径が40から1500nmと小さく、変動係数が25%以下の均一で球状の粒子形状を有する。このように、平均粒子径が小さく均一で球状の粒子形状を有し、しかもポリビニルピロリドンに包まれていることから、一層良好な分散性が得られる。

【0059】

また、本実施例の製造法により得られたチタン酸バリウム微粒子分散体は、チタン酸バリウム微粒子が任意の分散媒に良好に分散し、立方晶の結晶型をとるものであるため、誘電体層を成膜する材料であるスラリーや厚膜ペーストに利用される。

40

【0060】

また、本実施例の製造法により得られたチタン酸バリウム微粒子分散体は、チタン酸バリウム微粒子が水に良好に分散し、立方晶の結晶型をとるものであるため、誘電体層を成膜する材料であるスラリーや厚膜ペーストに利用される。

【0061】

また、本実施例の製造法により得られたチタン酸バリウム微粒子粉体は、加熱焼成によってポリビニルピロリドンが焼失させられているので、良好に再分散できるとともに焼成によって正方晶の結晶型をとることから、高誘電体の材料として積層セラミックコンデン

50

サ等に利用される。

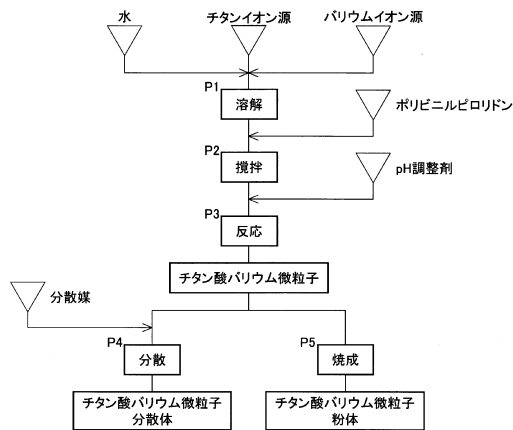
【0062】

また、本実施例のチタン酸バリウム微粒子の製造方法は、四塩化チタンや塩化バリウムなどの安価な水溶性材料を水に溶解させる反応系であり、90～120 前後の加熱温度で常圧付近での反応が可能であることから、環境への負荷が小さく、高温高压設備等を必要としない低コストの工程を用いて、球状の粒子形状を有し、粒子径が小さく均一で分散性の良いチタン酸バリウム微粒子をより有利に製造することができるものである。

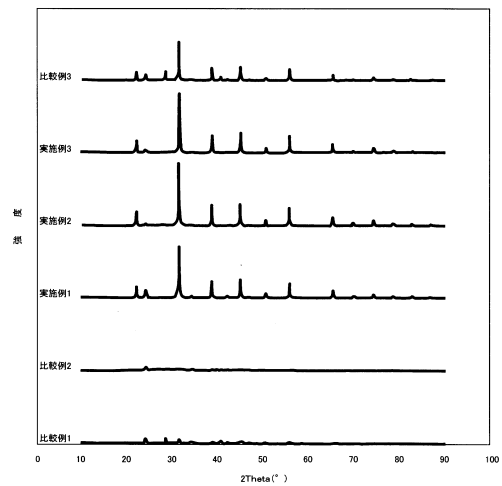
【0063】

以上、本発明を表及び図面を参照して詳細に説明したが、本発明は更に別の態様でも実施でき、その主旨を逸脱しない範囲で種々変更を加え得るものである。

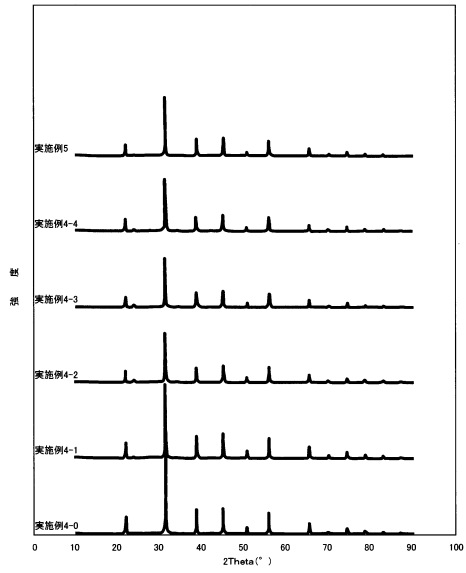
【図1】



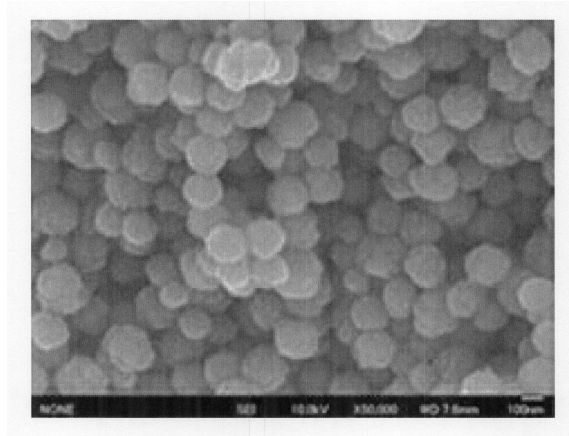
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 洋祐
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内
- (72)発明者 申 ウソク
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98独立行政法人産業技術総合研究所
中部センター内
- (72)発明者 海 春喜
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98独立行政法人産業技術総合研究所
中部センター内
- (72)発明者 伊豆 典哉
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98独立行政法人産業技術総合研究所
中部センター内
- (72)発明者 伊藤 敏雄
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98独立行政法人産業技術総合研究所
中部センター内
- (72)発明者 赤松 貴文
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98独立行政法人産業技術総合研究所
中部センター内
- (72)発明者 李 金輝
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98独立行政法人産業技術総合研究所
中部センター内

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特開2009-058840(JP,A)
特開2010-030861(JP,A)
特開平07-232923(JP,A)
特開昭58-079866(JP,A)
特開2004-067504(JP,A)
特開2008-111114(JP,A)
F. Maxim et al., Additive-Assisted Aqueous Synthesis of BaTiO₃ Nanopowders, Crystal Growth & Design, 2010年 8月17日, Vol.10, No.9, p.3996-4004

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G1/00-23/08
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)