

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5578504号  
(P5578504)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO1G</b>	<b>33/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1G 33/00 A
<b>CO4B</b>	<b>35/626</b>	<b>(2006.01)</b>	CO4B 35/00 A
<b>HO1L</b>	<b>41/187</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1L 41/18 1O1B
<b>HO1L</b>	<b>41/22</b>	<b>(2013.01)</b>	HO1L 41/22

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-95014 (P2009-95014)	(73) 特許権者	000174541 堺化学工業株式会社 大阪府堺市堺区戎島町5丁2番地
(22) 出願日	平成21年4月9日(2009.4.9)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2010-241659 (P2010-241659A)	(73) 特許権者	000154196 株式会社富士セラミックス 静岡県富士宮市山宮2320-11
(43) 公開日	平成22年10月28日(2010.10.28)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
審査請求日	平成23年11月14日(2011.11.14)	(72) 発明者	村松 淳司 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
		(72) 発明者	蟹江 澄志 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニオブ酸アルカリ金属塩粒子の製造方法、およびニオブ酸アルカリ金属塩粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$$Na_x K_{(1-x)} NbO_3 \quad (1)$$

で表されるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の製造方法であって、

(a) ニオブ含有溶液と、0.1~30mol/Lの濃度を有するアルカリ溶液とを混合し、懸濁液を調製する工程と、

(b) 得られた懸濁液を80~150で12~48時間静置する工程と、

(c) 静置後の懸濁液を150~300で1~12時間ソルボサーマル反応させる工程と、

(d) ソルボサーマル反応後の反応物からナトリウム・カリウム塩粒子を回収する工程と

を含み、

前記アルカリ溶液はNa<sup>+</sup>イオン及びK<sup>+</sup>イオンを含有し、

上記xは、0.05 ≤ x ≤ 0.8の範囲である

ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の製造方法。

【請求項2】

前記Na<sup>+</sup>イオンとK<sup>+</sup>イオンのモル比(Na:K)は(1:17)~(17:1)である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記ニオブ含有溶液は、

10

20

酸化ニオブ又はハロゲン化ニオブと、  
水、エチレングリコール及びポリエチレングリコールから選択される少なくとも一つの溶媒と、  
酸と、  
を含む請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

下記式 ( 1 ) :



で表されるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子であって、

前記粒子の最大径は  $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$  であり、

前記粒子のアスペクト比が  $1 \sim 5$  であり、

前記  $x$  は、  $0.05 \leq x \leq 0.8$  の範囲であり、

長手軸を含む長手軸と平行な方向の断面は、長手軸を対象軸とした略線対照で、かつ、長手軸から粒子外側輪郭線までの距離が、長手軸の端部方向に向かうにつれて減少する形状であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子。

10

【請求項 5】

長手軸を含む長手軸と平行な方向の断面は、長手軸を対象軸とした略線対照で、かつ、長手軸から粒子外側輪郭線までの距離が、長手軸の端部方向に向かうにつれて減少する形状であり、

長手軸と垂直な面の断面は十字形状を有する請求項 4 に記載のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子。

20

【請求項 6】

長手軸を含む長手軸と平行な方向の断面は、長手軸を対象軸とした略線対照で、かつ、長手軸から粒子外側輪郭線までの距離が、長手軸の端部方向に向かうにつれて減少する形状であり、

長手軸と垂直な面の断面は略円形である請求項 4 に記載のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の製造方法によって調製される

請求項 4 ~ 6 いずれか一項に記載のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子。

30

【請求項 8】

請求項 4 ~ 7 のいずれか一項に記載のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子からなる圧電セラミックス材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニオブ酸アルカリ金属塩粒子の製造方法、およびニオブ酸アルカリ金属塩粒子に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電セラミックスは、各種センサや超音波振動子といった従来の応用に加えて、最近では、例えば、パーソナルコンピュータの液晶バックライト用トランスやインクジェットプリンタ用ヘッド部品材料として使用されるなど、電子機器の小型化や高性能化に多大な貢献をしている。

40

【0003】

そのような圧電セラミックスとしては、現在 PZT 系などの鉛系材料が主流である。しかしながら、鉛系材料は有害な酸化鉛を大量に含むことから、例えば廃棄の際における酸化鉛の流出による環境汚染が懸念されている。そこで、従来の鉛系材料に代替できる実用可能な無鉛圧電セラミックス材料の開発が強く求められている。

【0004】

50

近年、比較的良好な圧電性を示す無鉛系セラミック材料として、ニオブ酸アルカリ系の圧電セラミックスが注目されている。例えば特許文献1においてはニオブ酸リチウムナトリウムを基本組成とする固溶体に、副成分として、酸化アルミニウム、酸化鉄を添加した圧電セラミックスが提案されている。また特許文献2には、ニオブ酸カリウムとニオブ酸ナトリウムを主成分とした圧電セラミックとして、これに銅、リチウム及びタンタルを添加することにより物性を改善した組成物が提案されている。

【0005】

このような圧電セラミックスを得るための方法として、原料となる複数の原料粉体を機械的に混合又は混練した後、ペレットに成型し、焼成する工程を経る方法、いわゆる固相法がよく知られている。

10

【0006】

また近年、液相系による $\text{NaNbO}_3$ 粒子の合成法も検討されている。例えば、非特許文献1には、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粒子に $\text{NaOH}$ 又は $\text{KOH}$ 溶液を作用させて $\text{NaNbO}_3$ 粒子を合成する方法が報告されている。

【0007】

また $\text{KNbO}_3$ 粒子の合成として、層状の $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 粒子を一旦合成し、ついで融塩中で高温加熱することによって $\text{KNbO}_3$ 粒子を合成する手法も近年報告されている(非特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0008】

【特許文献1】特公昭60-52098号公報

【特許文献2】特開2000-313664号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】C. Sunら、European Journal of Inorganic Chemistry、2007、1884

【非特許文献2】Y. Saitoら、Journal of the European Ceramic Society、27(2007)4085

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら固相法では、一般に入手できる原料粉体の粒径がそもそも数mm～数 $\mu\text{m}$ 程度のものが多いこともあり、ナノレベルで原料粉体を均一に混合することは一般的に困難であった。また原料粉体を高温で焼成する際には、原料粉体本来の構造からペロプスカイト構造結晶への構造の変化を伴うこともあり、固相法では結晶子サイズや粒界を厳密に制御することは困難であった。特に粒界は圧電特性や強度などに大きな影響を及ぼすことから、粒界を制御することは圧電セラミックスの特性向上に不可欠であり、粒界の制御が充分でない材料を使用した場合には製品の欠陥や特性の低下等に繋がるおそれがあった。

【0011】

40

一方、従来の液相法においては粒子が凝集するという問題があり、また得られる粒径や形態が均一に成るよう制御することも一般的には困難であった。例えば上記特許文献1記載の方法で得られる粒子は凝集体であり、近年微細化する圧電素子を成型するための原料としては不適である。このように粒子のサイズや形状を制御できない点が問題であった。

【0012】

また特許文献2記載の方法でも粒径制御が事実上不可能であることや多段階の合成を必要とする等、改善が求められていた。

【0013】

これらの現状を鑑み、大量生産に適した方法であって、粒子の凝集を防ぎ、粒界や粒径を制御できるニオブ酸アルカリ金属塩粒子の製造方法、及び粒子サイズや形状の均一性が高

50

いニオブ酸アルカリ金属塩微細粒子の開発が望まれていた。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、液相系の製造方法であって、ニオブ酸アルカリ金属塩微粒子のサイズや形状を制御できるニオブ酸アルカリ金属塩微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

本発明者らは、アルカリ金属の中でも、ナトリウムとカリウムを特定の比率で組み合わせることにより、均一なサイズと特殊な形状を有する二次粒子からなるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を再現性良く調製できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0016】

すなわち、本発明の第一の態様は、



で表されるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の製造方法であって、

(a) ニオブ含有溶液と、0.1 ~ 30 mol/L の濃度を有するアルカリ溶液とを混合し、懸濁液を調製する工程と、

(b) 得られた懸濁液を 80 ~ 150 で 12 ~ 48 時間静置する工程と、

(c) 静置後の懸濁液を 150 ~ 300 で 1 ~ 12 時間ソルボサーマル反応させる工程と、

(d) ソルボサーマル反応後の反応物からナトリウム・カリウム塩粒子を回収する工程と、

を含み、

上記アルカリ溶液は  $\text{Na}^+$  イオン及び  $\text{K}^+$  イオンを含有するニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の製造方法に関する。

【0017】

好ましい実施形態においては、上記  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{K}^+$  イオンのモル比 ( $\text{Na} : \text{K}$ ) は (1 : 17) ~ (17 : 1) である。

【0018】

さらに好ましい実施形態においては、上記ニオブ含有溶液は、酸化ニオブ又はハロゲン化ニオブと、水、エチレングリコール及びポリエチレングリコールから選択される少なくとも一つの溶媒と、酸とを含む。

【0019】

本発明の第二の態様は、

下記式 (1) :



で表されるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子であって、

前記粒子の最大径は 0.05 ~ 20  $\mu\text{m}$  であり、

前記粒子のアスペクト比が 1 ~ 5 であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子に関する。

【0020】

好ましい実施形態においては、上記  $x$  は、0.05 ~ 0.8 の範囲である。

【0021】

別の好ましい実施形態においては、長手軸を含む長手軸と平行な方向の断面は、長手軸を対象軸とした略線対照で、かつ、長手軸から粒子外側輪郭線までの距離が、長手軸の端部方向に向かうにつれて減少する形状であり、

長手軸と垂直な面の断面は十字形状を有するニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を提供する。

【0022】

さらに別の好ましい実施形態においては、長手軸を含む長手軸と平行な方向の断面は、長手軸を対象軸とした略線対照で、かつ、長手軸から粒子外側輪郭線までの距離が、長手軸の端部方向に向かうにつれて減少する形状であり、

長手軸と垂直な面の断面は略円形であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を提供する

10

20

30

40

50

。

【0023】

別の好ましい実施形態においては、ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子は上記製造方法によって調製される。

【0024】

本発明の第三の態様は、上記ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子からなる圧電セラミックス材料に関する。

【発明の効果】

【0025】

本発明の製造方法によれば、ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩の二次粒子を、そのサイズ及び形態を制御しつつ大量に合成することができる。またナトリウムとカリウムの比を調節することにより、粒子の形状やサイズを自在に制御することができる。本発明は、大量合成にも適した方法により、圧電素子として実用上好適なサブミクロン～数 $\mu\text{m}$ 程度の粒子を合成できる点で有利な方法である。

10

【0026】

さらに、このようにして得られたニオブ系粒子をペレット成型・焼成することにより得られたセラミック材料は、従来の固相法により調製したニオブ系圧電セラミック材料に比べて、

- 1．低温焼成が可能である
  - 2．優れた圧電特性を示す
  - 3．セラミック材料の緻密化が容易である
  - 4．積層化する際のスラリー調製が容易である
- などの利点を有する。

20

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の第一の好ましい実施形態であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の長手軸と平行方向の断面図（ $x-y$ 平面における断面図）を模式的に表したものである。

【図2】本発明の第一の好ましい実施形態であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の、長手軸に垂直に切断した断面の図（ $x-z$ 平面における断面図）を模式的に表したものである。

30

【図3】本発明の第二の好ましい実施形態であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の長手軸と平行方向の断面図（ $x-y$ 平面における断面図）を模式的に表したものである。

【図4】本発明の第二の好ましい実施形態であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の、長手軸に垂直に切断した断面の図（ $x-z$ 平面における断面図）を模式的に表したものである。

【図5】 $\text{Na} : \text{K}$ の比が6 : 12の場合に得られるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子のSEM写真である。

【図6】 $\text{Na} : \text{K}$ の比が5 : 13の場合に得られるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子のSEM写真である。

【図7】実施例4で合成した、八面体型構造を有する $\text{Na}_x \text{K}_{(1-x)} \text{NbO}_3$ 粒子のSEM写真である。

40

【図8】図7の拡大写真である。

【図9】実施例4で合成した $\text{Na}_x \text{K}_{(1-x)} \text{NbO}_3$ 粒子のXRDパターンである。

【図10】実施例4で合成した $\text{Na}_x \text{K}_{(1-x)} \text{NbO}_3$ 粒子断面のSEM写真である。

。

【図11】実施例4で合成した $\text{Na}_x \text{K}_{(1-x)} \text{NbO}_3$ 粒子断面のSEM写真である。

。

【図12】実施例4で合成した $\text{Na}_x \text{K}_{(1-x)} \text{NbO}_3$ 粒子断面のEDS分析結果である。

【図13】 $\text{Na} : \text{K}$ の比が4 : 14の場合に得られるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒

50

子のSEM写真である。

【図14】Na : Kの比が3 : 15の場合に得られるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子のSEM写真である。

【図15】Na : Kの比が2 : 16の場合に得られるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子のSEM写真である。

【図16】Na : Kの比が1 : 17の場合に得られるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子のSEM写真である。

【図17】アルカリ溶液としてNaOHを用いた場合に得られるニオブ酸ナトリウム塩粒子のSEM写真である。

【図18】アルカリ溶液としてKOHを用いた場合に得られるニオブ酸カリウム塩粒子のSEM写真である。

【図19】実施例9において、八面体型 $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ 粒子から調製したセラミックのSEM写真である。

【図20】図19の拡大写真である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下に本発明を詳述する。

<ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の製造方法>

上述の通り、本発明の第一の態様は、

$\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  (1)

で表されるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の製造方法であって、

(a) ニオブ含有溶液と、0.1 ~ 30 mol/Lの濃度を有するアルカリ溶液とを混合し、懸濁液を調製する工程と、

(b) 得られた懸濁液を80 ~ 150 で12 ~ 48時間静置する工程と、

(c) 静置後の懸濁液を150 ~ 300 で1 ~ 12時間ソルボサーマル反応させる工程と、

(d) ソルボサーマル反応後の反応物からニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を回収する工程と、

を含み、

上記アルカリ溶液は $\text{Na}^+$ イオン及び $\text{K}^+$ イオンを含有する

ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子の製造方法に関する。

【0029】

以下、各工程について説明する。

工程(a)は、ニオブ源であるニオブ含有溶液と、高濃度アルカリ溶液とを混合し、懸濁液を調製する工程である。

【0030】

ニオブ含有溶液を調製する方法は特に限定されないが、一例としてはニオブ化合物を酸性液体溶媒中に溶解させることにより調製できる。上記ニオブ化合物は、特に限定されないが、酸化ニオブ及びハロゲン化ニオブから選択される少なくとも一種であることが好ましく、酸化ニオブ又はハロゲン化ニオブがより好ましい。ハロゲン化ニオブとしては、フッ化ニオブ、塩化ニオブ、臭化ニオブ、ヨウ化ニオブが挙げられるが、取り扱い性や反応性の観点から、塩化ニオブが好ましい。これらは単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

【0031】

上記酸性液体溶媒に含まれる溶媒としては、特に限定されないが、水；メチルアルコールやエチルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール(EG)、グリセリン及びポリエチレングリコール(PEG)等のポリオール類が挙げられる。中でも沸点が比較的高く、ソルボサーマル法にも適用できる点で、水、エチレングリコール及びポリエチレングリコール、並びにその混合物が好ましく、水が特に好ましい。

【0032】

10

20

30

40

50

また酸性液体媒体に含まれる酸としては、特に限定されず、塩酸、硫酸及び硝酸等の無機酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸が挙げられる。中でも、反応後の除去が容易である点で塩酸、硝酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。

【0033】

次に工程(a)で用いるアルカリ溶液について説明する。

本発明におけるアルカリ溶液は、 $\text{Na}^+$ イオンと $\text{K}^+$ イオンの両方を含有するものである。アルカリ溶液に含まれるアルカリの種類としては、特に限定されないが、 $\text{KOH}$ と $\text{NaOH}$ の混合物などが挙げられる。 $\text{KOH}$ と $\text{NaOH}$ の混合物は、本願発明を達成するのに必要な高濃度のアルカリ溶液を得るのに好都合な点で好ましい。

【0034】

アルカリ溶液に含まれる溶媒については、特に限定されないが、水、アルコール、ジオール、トリオール、アセトン等が挙げられる。なかでも水が好ましい。

【0035】

本発明で用いるアルカリ溶液は、 $0.1 \sim 30 \text{ mol/L}$ という高濃度のものである。これは、溶液の $\text{pH}$ が約13以上の超高濃度アルカリ溶液に相当する。すなわち、強塩基( $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 等)を用い、その電離度はアルカリ溶液濃度に関わらず1であると仮定した場合、“ $0.1 \text{ mol/L}$ ”のアルカリ溶液中の $\text{pH}$ は、

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ であるから、}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-13}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 13$$

に相当すると考えられる。

【0036】

アルカリ溶液の濃度が $0.1 \text{ mol/L}$ 未満の場合には粒子が十分に成長せず、所望の大きさ・形態の粒子を得ることができないことから好ましくない。一方、アルカリ溶液の濃度が $30 \text{ mol/L}$ を超えると、通常アルカリ溶液は飽和濃度に達する。従ってアルカリ溶液の濃度の上限は、事実上はアルカリ飽和濃度であり、この上限はアルカリの性質に応じて変動しうる。またアルカリ溶液の濃度の下限は、好ましくは $1 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $2 \text{ mol/L}$ である。なお、本発明で用いるアルカリ溶液はかなりの高濃度であることから、取り扱いには十分な注意を要する。特に限定されないが、工程(a)においては、テフロン(登録商標)性等の耐腐食性を有する反応容器を用いることが好ましい。

【0037】

上記アルカリ溶液に含まれる $\text{Na}^+$ イオンと $\text{K}^+$ イオンの比( $\text{Na}:\text{K}$ )は、好ましくは(1:17)~(17:1)、さらに好ましくは(4.5:13.5)~(6.5:12.5)である。このような特定のイオン比率を採る場合、下記にも述べるように、ラグビーボール状の略楕円球状や、略八面体形状の特異な形状を有するニオブ酸ナトリウム・カリウム塩の二次粒子を得ることができる(図5~8参照)。

【0038】

このようにして別々に調製したニオブ含有溶液と、アルカリ溶液とを混合し、懸濁液を調製する。この際、添加方法は特に限定されず、ニオブ含有溶液をアルカリ溶液に添加してもよく、アルカリ溶液をニオブ含有溶液に添加してもよいが、安全面などを考慮すると、ニオブ含有溶液を、一定の時間をかけてゆっくりとアルカリ溶液中へ滴下するのが好ましい。混合時の温度や圧力は特に限定されず、通常は常温(15~30)、常圧(約1気圧)の条件にて混合することができる。

【0039】

次に工程(b)について説明する。

工程(b)は、比較的低温で長時間懸濁液を加熱する工程である。本発明においては、比較的低温で長時間加熱する工程と、高温で短時間加熱するソルボサーマル反応工程の二段階を採ることが大きな特徴である。工程(b)を行わない場合には、通常、凝集体が生成し、粒径を十分に制御することができない場合が多い。また工程(b)を行わない場合に

10

20

30

40

50

は、通常、本発明の一つの特徴でもある略楕円球状や、略八面体形状の粒子を得るのは困難な場合が多い。

【0040】

工程(b)においては、懸濁液を80～150の温度に加熱する。この温度に一定時間保つことで、粒子の凝集を防ぐことができ、略立方体状へと粒子が成長するのを促進することができる。この温度は、好ましくは80～120、より好ましくは90～110、更に好ましくは溶媒の沸点である。すなわち、上記溶媒として水を用いる場合には、100に加熱するのが好ましい。

【0041】

工程(b)においては、上記特定の温度にて、12～48時間静置することを特徴とする。このような時間静置することで、粒子の凝集を防ぐことができ、略立方体状へと粒子が成長するのを促進することができる。静置する時間は、あまり短すぎると粒子の成長が十分に進まず、一方、あまり長すぎても効果が飽和し、また経済的ではない。従って、12～48時間静置することが適当である。この時間は、好ましくは15～36時間、より好ましくは18～30時間、さらに好ましくは20～26時間である。

10

【0042】

また工程(b)は、特に限定されないが、通常、常圧(約1気圧(約0.10MPa))下で行われる。

【0043】

次に工程(c)について説明する。

20

工程(c)は、工程(b)で比較的低温で加温した懸濁液を、さらに高温にてソルボサーマル反応させる工程である。

【0044】

ソルボサーマル反応とは、中～高程度の圧力(通常、1atm～10,000atm(0.10～1,000MPa))と温度(通常100～1000)の下で行われる反応であり、水を溶媒として使用する場合は特に「水熱反応(hydrothermal reaction)」と呼ばれる。この工程を経ることにより、粒子の安定化及び粒子形状の制御を図ることができる。

【0045】

本発明において、ソルボサーマル反応時の温度は150～300である。特に限定されないが、好ましくは150～250である。

30

【0046】

また、ソルボサーマル反応を行う時間は、通常1～12時間、好ましくは1～8時間、より好ましくは2～5時間である。

【0047】

ソルボサーマル反応を行う際の圧力は、特に限定されないが、通常0.10～4.0MPaである。

【0048】

次に工程(d)について説明する。

工程(d)は、ソルボサーマル反応の反応物からニオブ酸アルカリ金属塩粒子を回収する工程である。

40

【0049】

ニオブ酸アルカリ金属塩粒子を回収する方法は特に限定されず、通常のろ過、洗滌、乾燥等により所望のニオブ酸アルカリ金属塩粒子を得ることができる。洗滌の回数や使用する溶媒等も特に限定されず、適宜選択することができる。

【0050】

<ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子>

次に本発明の第二の態様である、ニオブ酸アルカリ金属塩粒子について説明する。本発明のニオブ酸アルカリ金属塩粒子は、下記式(1)：

下記式(1)：

50



で表されるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子であって、  
上記粒子の最大径は0.05～20 μmであり、  
上記粒子のアスペクト比が1～5であることを特徴とする。

【0051】

まず本願明細書における、「最大径」、「アスペクト比」及び「長手軸」の意味について、図を参照に説明する。

まず粒子の外側輪郭線上の任意の2点のうち、その間の距離が最大になるように選んだ時のその2点間の距離が「最大径」である。図1は、本発明の一実施形態であるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩の粒子を、最大径L1を含むように切断した断面図である。ここで、最大径をとる外側輪郭線上の2点を結ぶ直線を含む軸を「長手軸」と呼ぶ。図1における長手軸はy軸である。

10

【0052】

また粒子を長方形で囲んだ時の最小長方形（通常、外接長方形と呼ばれる）の長辺と、短辺の長さの比（長辺/短辺）をアスペクト比と呼ぶ。図1では、外接長方形を破線で表してある。ここで長辺は上記長手軸（図1ではy軸方向）と平行方向を向いており、長辺の長さは最大径L1と一致する。これに対し短辺は長手軸と垂直方向（図1ではx軸方向）を向いており、その長さを図1においてはL2として示している。短辺の長さとは、長手軸と垂直な方向の粒子径のうち、最大の長さを有するものを意味する。図1においてアスペクト比はL1/L2で表される。

20

【0053】

本発明において、長手軸方向の粒子長さは0.05～20 μmである。好ましくは0.5～10 μm、より好ましくは1～5 μmである。長手軸方向の粒子長さがこの範囲にあれば、サイズや形状の均一性が高いために、微細形状の成型体等に適用する際有利である。

【0054】

また粒子のアスペクト比は1～5であり、好ましくは1～3、より好ましくは1～2である。例えば図6の中央部に写っている代表的な粒子では、アスペクト比は1～1.5である。

【0055】

本発明のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子は、通常はラグビーボール状の略楕円球状や、略八面体形状といった特殊形状を呈する（図5、6参照）。このような特殊形状を得るのが目的である場合、式(1)におけるxは、0.05 x 0.8の範囲であるのが好ましく、0.25 x 0.36の範囲であるのがより好ましい。

30

【0056】

本発明の好ましい実施形態は、このような特殊形状を有するニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子に関する。このような好ましい実施形態のうちいくつかを、図を参照しつつ説明する。

【0057】

図1、図2の模式図、及び図6のSEM写真は、本発明の好ましい実施形態の一つである、八面体型ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子に関するものである。

40

上述の通り、図1は該粒子の長手軸と平行方向の断面図（xy平面における断面図）を模式的に表したものである。また図2は、該粒子の、長手軸に垂直に切断した断面の図（xz平面における断面図）を模式的に表したものである。

【0058】

八面体型ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子は、図1に示す通り、長手軸（図1ではy軸に相当）を含む長手軸と平行な方向の断面は、長手軸を対象軸とした、ほぼ線対照の構造（略菱形）を有している。また図1においては、長手軸から粒子外側輪郭線までの距離（図1ではL3）が、長手軸の端部方向に向かうにつれて減少している。

【0059】

また図2に示す通り、長手軸と垂直な面の断面は十字形状を有している。

50

## 【0060】

上記粒子がこのような特異な粒子形状を有する理由は定かではないが、図6あるいは図8のSEM写真から分かるように、本実施形態の粒子は、より微細な粒子（いわゆる一次粒子）が集合して形成された集合体であるものと考えられる。図1及び2の格子は、一次粒子を意図したものである。高濃度アルカリ溶液におけるナトリウムとカリウムの比を変動させることにより、一次粒子から集合体が形成される際の結晶状態等に影響を与えている可能性があり、その結果、従来知られていなかった新規な形状のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子が生成したものと考えられる。本実施形態の粒子は、例えばNa : Kの比が5 : 13の場合に得ることができるが、この条件に特に限定されない。

## 【0061】

また本実施形態を構成する一次粒子の径は概ね10 ~ 500 nmである。本実施形態の粒子は、このような一次粒子の集合体であることから、図6のSEM写真から把握できるように、最大径は3 ~ 20 μmである。好ましくは3 ~ 10 μm、より好ましくは3 ~ 5 μmである。長手軸方向の粒子長さがこの範囲にあることにより、微細形状の成型体等に適用する際有利である。

## 【0062】

また本実施形態において、粒子のアスペクト比（図1のL1 / L2）は1 ~ 5であり、好ましくは1 ~ 3、より好ましくは1 ~ 2である。図6に写っている代表的な粒子では、アスペクト比は1 ~ 1.5である。

## 【0063】

次に、本発明の別の好ましい実施形態の一つである、略楕円球状（いわゆるラグビーボール状）のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子について、図3、図4の模式図及び図5のSEM写真に基づいて説明する。

## 【0064】

上述の通り、図3は該粒子の長手軸と平行方向の断面図（xy平面における断面図）を模式的に表したものである。また図4は、該粒子の、長手軸に垂直に切断した断面の図（xz平面における断面図）を模式的に表したものである。図3中、L1、L2、L3は、図1におけるものと同じ意味である。

## 【0065】

八面体型ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子は、図3に示す通り、長手軸（図1ではy軸に相当）を含む長手軸と平行な方向の断面は、長手軸を対象軸とした、ほぼ線対照の構造（略楕円状）を有している。また図3においては、長手軸から粒子外側輪郭線までの距離（図3ではL3）が、長手軸の端部方向に向かうにつれて減少している。

## 【0066】

また図4に示す通り、長手軸と垂直な面の断面は略円形である。すなわち、八面体型粒子と比べて、より一次粒子が充填されたような形状を有している。

## 【0067】

図5 ~ 図8の各SEM写真から把握できるように、本実施形態の粒子における最大径は0.05 ~ 20 μmである。好ましくは3 ~ 10 μmである。長手軸方向の粒子長さがこの範囲にあることにより、微細形状の成型体等に適用する際有利である。

## 【0068】

また本実施形態において、粒子のアスペクト比（図3のL1 / L2）は1 ~ 5であり、好ましくは1 ~ 3、より好ましくは1 ~ 2である。図5の左上方に写っている代表的な粒子では、アスペクト比は1 ~ 1.5である。

## 【0069】

上記ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を調製する方法は、特に限定されないが、本発明の第一の態様である上述の製造方法によってニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を調製するのが好ましい。上記方法は粉碎等の物理的手段によらず、化学的手段のみで粒子サイズを制御できる画期的な方法であり、従来手段に比べ工程の簡略化ができる点で好ましい。また粉碎等を行った場合には粒子サイズのばらつきを抑制することは一般的に困難

10

20

30

40

50

であるのに対し、上記第一の態様の製造方法によれば、各粒子のサイズを制御でき、また粒子の凝集も防ぐことができる。その結果、得られる粒子は高度に粒子サイズが制御できることから、ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を調製する方法としては、上記第一の態様の製造方法が好ましい。

【0070】

<圧電セラミックス材料>

本発明の第三の態様は、上記ニオブ酸ナトリウム・カリウム塩からなる圧電セラミックス材料に関する。

【0071】

圧電セラミックス材料の製造方法は特に限定されないが、通常はニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を乾燥させたものと、有機バインダー、分散剤、可塑剤、溶媒等の必要な添加物等を混練した組成物を、公知の成型方法により成型し、高温（1000程度）で焼結させることにより得ることができる。公知の成型方法としては、プレス成型や金型成型等を挙げることができる。

10

【0072】

また圧電セラミックス材料から得られる成型体に電極を形成することにより、圧電プザー、圧電振動子などの圧電素子を得ることができる。

【実施例】

【0073】

本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお下記実施例・比較例において、特に断りの無い限り、酸又はアルカリ溶液の濃度を示す「M」は「mol/L」を意味する。

20

【0074】

(実施例1)

( $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子の合成1)

塩化ニオブ27.02g (= 100mmol) に0.10M HCl水溶液150mLを加え完全に溶解した後、容積200mLのメスフラスコに加え、0.10M HCl水溶液を用いて全量を200mLとすることにより0.50M  $\text{NbCl}_5$  の0.10M HCl水溶液を得た。ついで、総アルカリ濃度が18.0Mの水酸化ナトリウムと水酸化カリウム ( $\text{NaOH}:\text{KOH}=6:12$  (mol/mol)) の混合水溶液6.0mLを加えた30mL容のテフロン(登録商標)製容器に上記0.50M  $\text{NbCl}_5$  塩酸水溶液6.0mLを室温で攪拌しながらゆっくり加えた後、得られた白色懸濁液をテフロン(登録商標)容器中、100で24時間加熱静置した。ついで、内容物をテフロン(登録商標)内筒製オートクレーブに移し、250で3時間静置して加熱経時することにより水熱反応を行った。得られた懸濁液から固体を遠心分離で回収後、水に超音波分散・遠心沈降・乾燥してニオブ酸ナトリウム・カリウム粒子を得た。得られた固体粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡(SEM、HITACHI、S-4800)で観察し、X線回折測定(XRD、Rigaku、Ultima-IV、40kV、40mA)により固体粒子の結晶構造を評価した。得られた粒子はラグビーボール状の特異形状を有する粒子であった(図5)。

30

40

【0075】

(実施例2)

総アルカリ濃度が18.0Mの混合水溶液の水酸化ナトリウムと水酸化カリウムのモル比を( $\text{NaOH}:\text{KOH}=5:13$  (mol/mol))とした以外は、実施例1と同様の操作によりニオブ酸ナトリウム・カリウム粒子を得た。得られた粒子は略八面体構造の特異形状を有する粒子であった(図6)。

【0076】

(実施例3)

( $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子の合成2)

テフロン(登録商標)製容器(30mL容)中の五酸化ニオブ0.40g (= 3.0mmo

50

1) に、NaOH及びKOHを含有するアルカリ水溶液6 mL (該アルカリ水溶液中の最終NaOH濃度: 1.2 mol/L、最終KOH濃度: 2.4 mol/L) を添加し、全体積が12 mLとなるようにイオン交換水を攪拌しながら加えた。ついで、テフロン(登録商標)製容器を密封し、100 で24時間加熱静置した。ついで、内容物をテフロン(登録商標)内筒製オートクレーブに移し、250 で3時間静置して加熱経時することにより水熱反応を行った。得られた懸濁液から固体を遠心分離で回収後、水に超音波分散・遠心沈降・乾燥して $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子を得た。得られた粒子の評価は、実施例1に示した方法と同様の手法により行った。この際、初期NaOH濃度を1~1.7 M、KOH濃度を1.7~1 Mとし、総アルカリ濃度を1.8 Mとすることで、 $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子中、 $x$ を0.05~0.8の範囲で制御しつつ、 $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子を合成することができ、その粒径を0.5~30  $\mu\text{m}$ の範囲で制御できる。さらに、特異な形状からなる $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子の合成も可能である。

【0077】

(実施例4)

( $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子の合成3)

テフロン(登録商標)ビーカー中でNaOH及びKOHを含むアルカリ水溶液185 mL (該アルカリ水溶液中の最終NaOH濃度: 1.2 mol/L、最終KOH濃度: 2.4 mol/L) を調製し、室温で攪拌した。一方で、塩化ニオブ25 g (=92.5 mmol) を0.10 M HCl水溶液185 mLに加えることにより0.50 M  $\text{NbCl}_5$  の0.10 M HCl水溶液を得た。得られた塩化ニオブ溶液をアルカリ溶液に15 mL/分の速度で攪拌しながら添加し、添加後、室温で10分間攪拌した。得られた懸濁液をテフロン(登録商標)製内筒のオートクレーブに移し、30分かけて100 に攪拌しながら昇温し、昇温後、100 で24時間攪拌を続けた。ついで、2時間30分かけて200 に昇温し、200 で3時間攪拌しながら加熱することにより水熱反応を行った。加熱後、懸濁液を自然冷却し、得られた懸濁液から固体を遠心分離で回収後、水に超音波分散・遠心沈降による洗浄を6回行った。ついで、洗浄液をアセトンとし、さらに3回遠心洗浄後デシケーター中で乾燥することでニオブ酸ナトリウム・カリウム粒子を得た。得られた固体粒子のサイズ・形態を走査型電子顕微鏡で観察し、X線回折測定により固体粒子の結晶構造を評価した。合成した粒子のSEM写真を図7及び8に、XRD測定結果を図9にそれぞれ示す。粒子は八面体型の特異形状を有する粒子であり、正方晶の $\text{KNbO}_3$  と帰属できる回折パターンであった。さらに、クロスセクションポリッシャーを用いて粒子を切断後、EDS分析を行うことで結晶内部の状態および内部の元素組成を調べた(図10~12)。なお、加熱時の攪拌操作は粒子形状の均一化に有効である。

【0078】

図12に示すとおり、粒子内部に均一にナトリウムおよびカリウムイオンが取り込まれており、 $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  粒子が得られたことがわかる。

【0079】

(実施例5~8)

NaOH/KOHのモル比をそれぞれ4:1.4(実施例5)、3:1.5(実施例6)、2:1.6(実施例7)、1:1.7(実施例8)とした以外は実施例1と同様にしてニオブ酸ナトリウム・カリウム粒子を得た。得られた粒子の写真を図13~16に示す。

【0080】

(比較例1)

アルカリ溶液として12.0 M NaOH水溶液6.0 mLを用いた以外は実施例1と同様の操作により、ニオブ酸ナトリウム粒子を得た。得られた粒子は略直方体構造の微粒子であった(図17)。

【0081】

(比較例2)

アルカリ溶液として12.0 M KOH水溶液6.0 mLを用いた以外は実施例1と同様の操作により、ニオブ酸カリウム粒子を得た。得られた粒子は略直方体構造の微粒子であ

10

20

30

40

50

った(図18)。

【0082】

比較例1, 2の結果と実施例の結果を比較すると分かるように、通常、アルカリ溶液としてNaOHのみ、又はKOHのみを用いた場合には略立方体構造の微粒子となる。しかしながら、NaOHとKOHを組み合わせて用いることにより、例えば図7、図8で見られるような、略八面体の特異な形状の粒子となる。このような特異形状の粒子が得られることは通常の技術常識からは予想できないものである。

【0083】

(実施例9)

(焼結による $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ セラミックスの調製と圧電特性評価)

実施例4で合成した $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ 粒子をペレット成型後、1025℃で焼成し、得られたセラミックの圧電特性を評価した。得られた焼結体のSEM写真を図19および図20に、各特性値を表1に示す。

表中、 $k_p$ は電気機械結合係数であり、インピーダンスアナライザーにて共振周波数と反共振周波数の測定から算出した。また、 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ は比誘電率であり、インピーダンスアナライザーにて測定した。 $N_p$ は周波数定数であり、インピーダンスアナライザーにて共振周波数の測定と素子の直径から算出した。 $\tan\delta$ は誘電損失であり、インピーダンスアナライザーにて測定した。 $d_{33}$ は圧電定数であり、 $d_{33}$ メータにて測定した。

【0084】

【表1】

$k_p$ (%)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ —————	$N_p$ (Hz·m)	$\tan\delta$ (%)	$d_{33}$ (pC/N)
24.1	445	2240	16.3	84

【0085】

表1から分かるように、本発明で得られる $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ セラミックスは $d_{33} = 84$ と高い圧電特性を示すことがわかる。このように、本発明のニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子は圧電材料としても好適に使用できるものである。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明の製造方法は、粉碎等の物理的手段を経ることなく、化学的手段のみで直接的に特異形状のニオブ酸ナトリウム・カリウム粒子を得る方法である。得られる粒子はサイズ、形状共に均一性が高く、粒子のサイズはマイクロメートルオーダーの取り扱い性に優れたものであり、圧電材料として好適に用いることができるものである。

【符号の説明】

【0087】

- L1 最大径、あるいは粒子の外接長方形の長辺の長さ
- L2 粒子の外接長方形の短辺の長さ
- L3 長手軸から粒子外側輪郭線までの距離

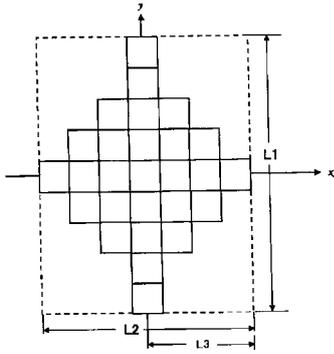
10

20

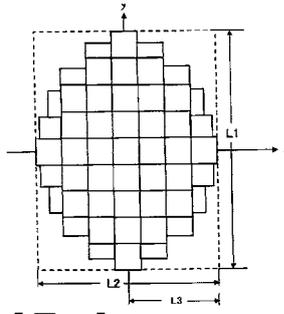
30

40

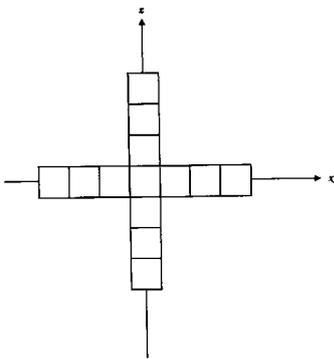
【 図 1 】



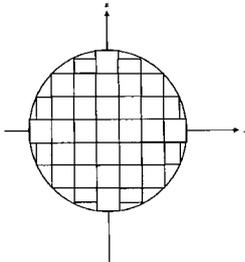
【 図 3 】



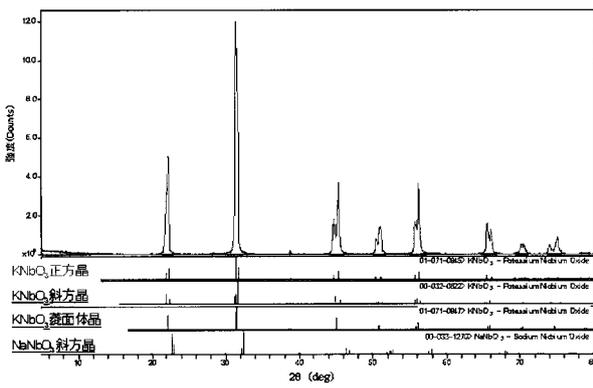
【 図 2 】



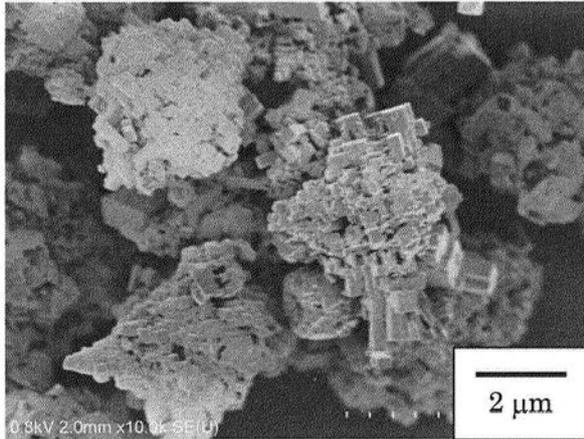
【 図 4 】



【 図 9 】

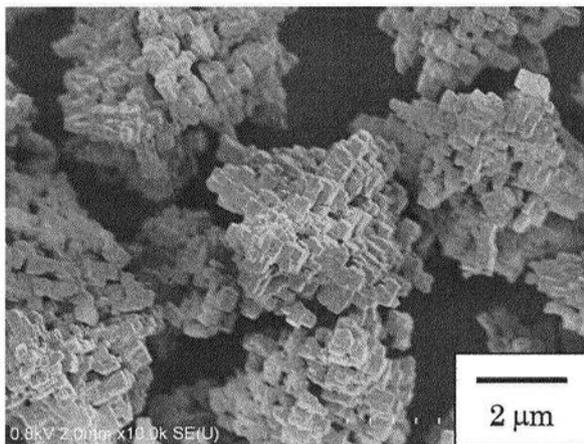


【 図 5 】



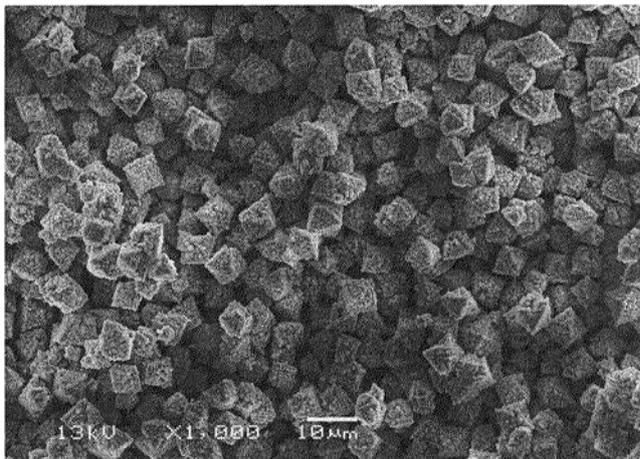
Cl-NK1 (Na:K=6:12)

【 図 6 】

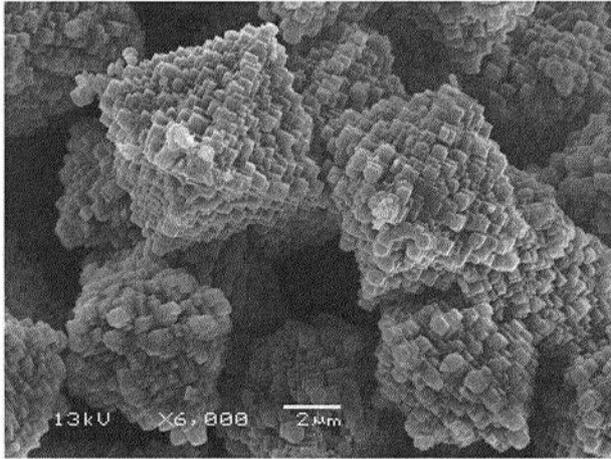


Cl-NK2 (Na:K=5:13)

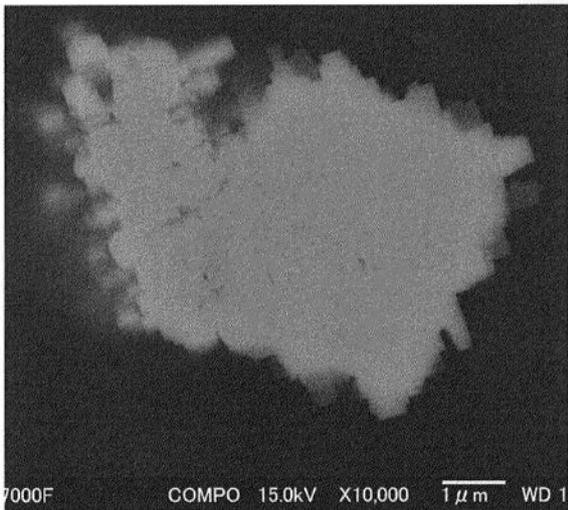
【 図 7 】



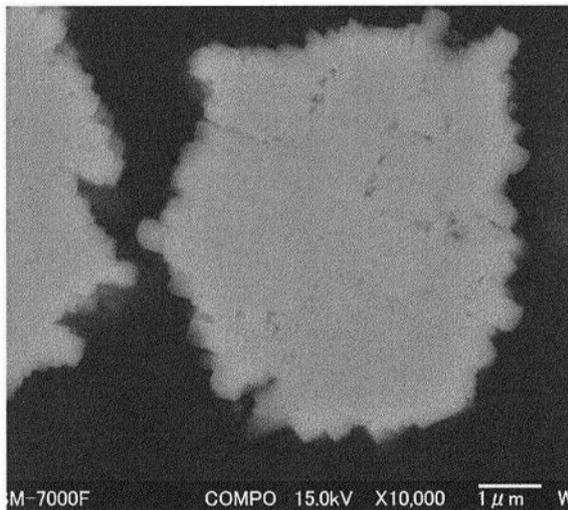
【 図 8 】



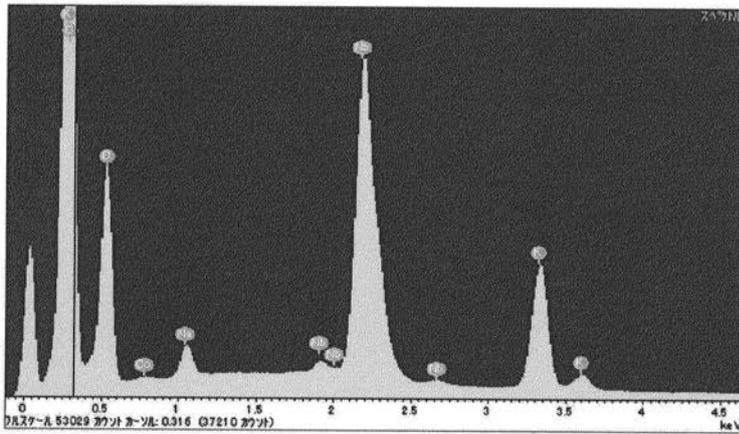
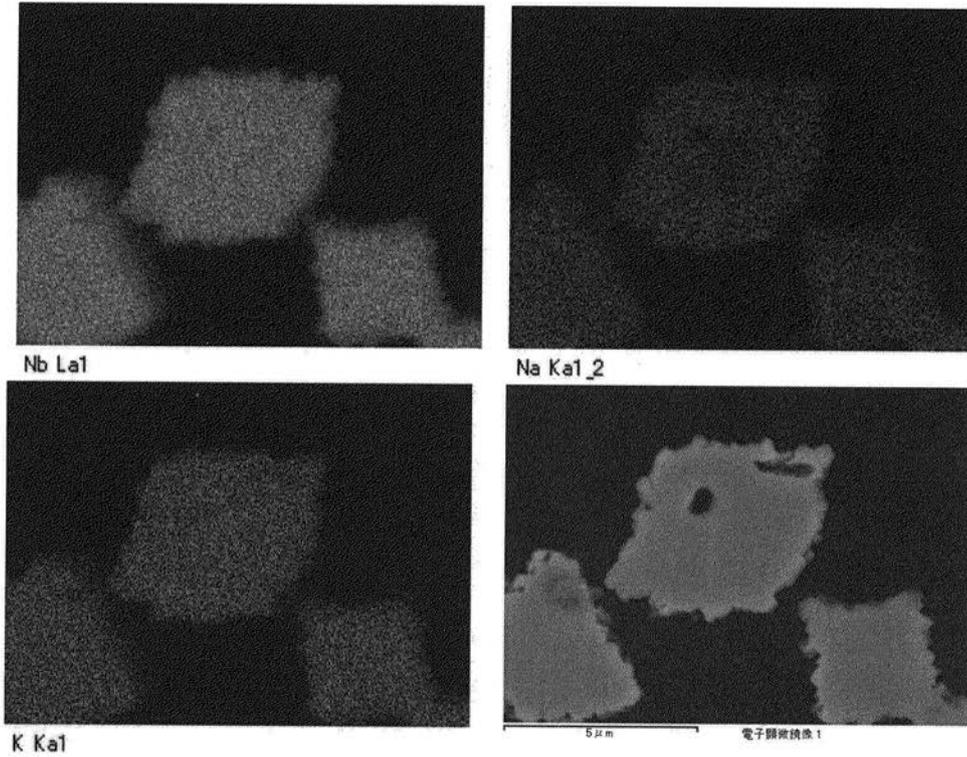
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】

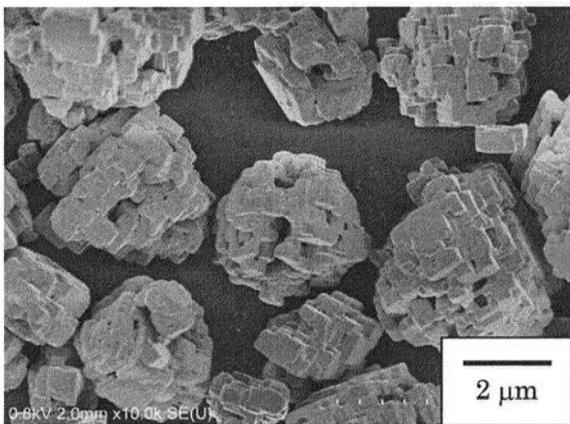


【 図 1 2 】

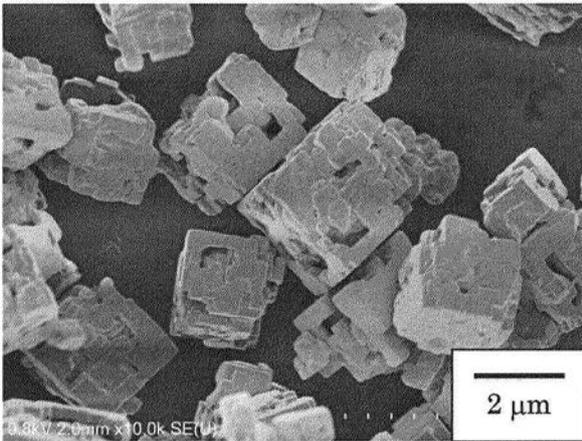


簡易定量分析結果	
元素	原子数濃度(%)
O	68.09
Na	3.37
K	11.93
Nb	16.61
Nb / Na / K=1 / 0.20 / 0.72	

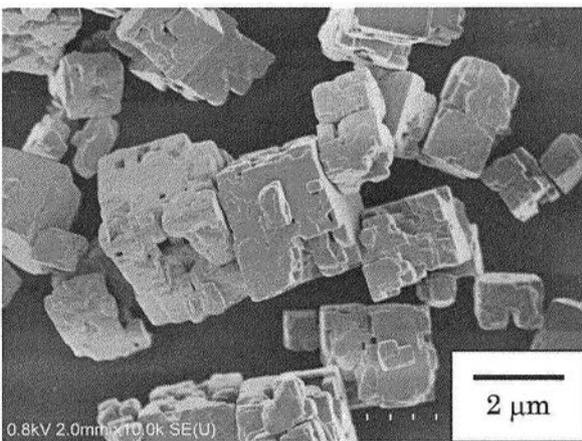
【 図 1 3 】



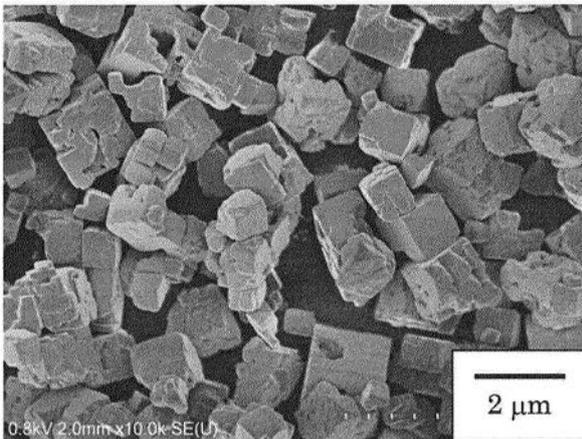
【 14 】



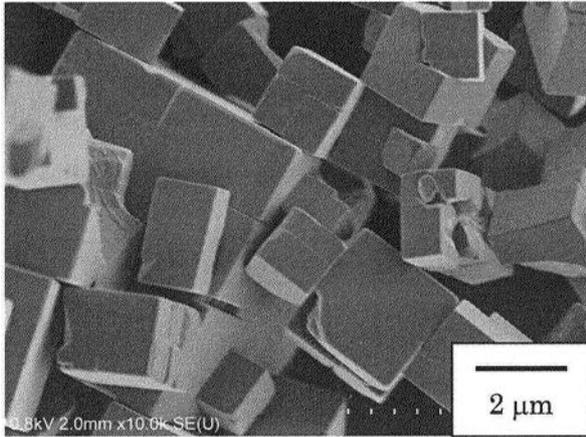
【 15 】



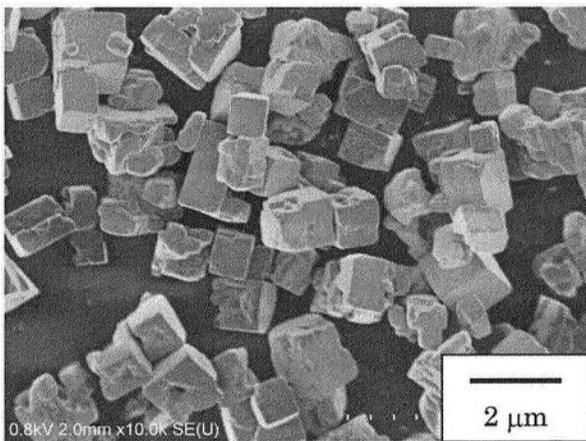
【 16 】



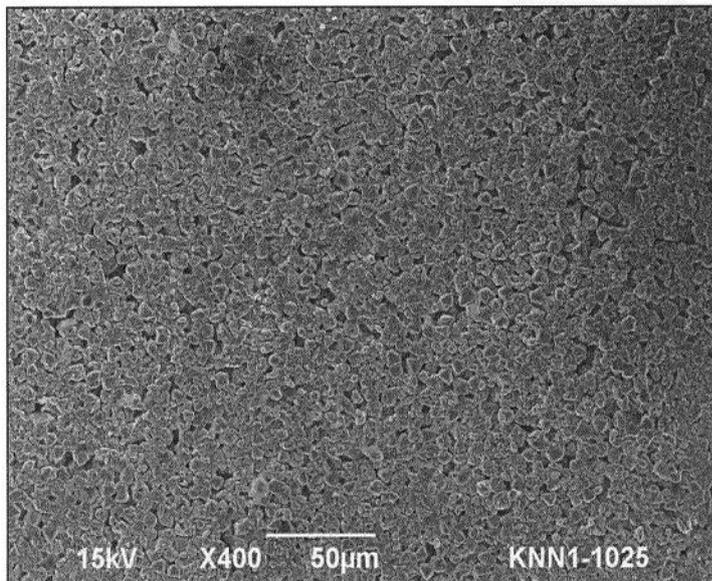
【 17】



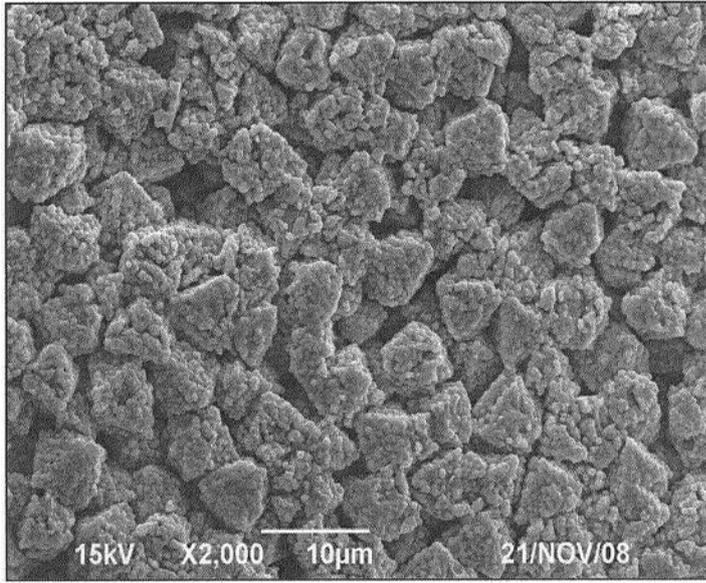
【 18】



【 19】



【 2 0 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 寺部 敦樹  
福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 堺化学工業株式会社内
- (72)発明者 岡本 康寛  
福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 堺化学工業株式会社内
- (72)発明者 水谷 英人  
福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 堺化学工業株式会社内
- (72)発明者 末田 学  
福島県いわき市泉町下川字田宿 1 1 0 堺化学工業株式会社内
- (72)発明者 高橋 弘文  
静岡県富士市比奈 1 2 5 9 番地

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 7 2 2 6 6 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 7 / 0 8 0 6 8 4 ( W O , A 1 )  
特開平 0 7 - 2 3 2 9 2 3 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0  
C 0 1 G 4 9 / 1 0 - 9 9 / 0 0  
H 0 1 L 4 1 / 1 8 7  
H 0 1 L 4 1 / 2 2  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )