(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月24日(24.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/092796 A1

(51) 国際特許分類:
*C01G 49/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/041060

(22) 国際出願日： 2017年11月15日(15.11.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-224147 2016年11月17日(17.11.2016) JP

(71) 出願人: 日本化学工業株式会社 (**NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田邉 信司(**TANABE Shinji**); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP). 國田 肇(**KUNITA Hajime**); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/092796 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING BISMUTH IRON OXIDE

(54) 発明の名称： ビスマス鉄酸化物の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention is an industrially advantageous method for producing a bismuth iron oxide which is represented by $BiFeO_3$ and which has a low amount of impurities. The method for producing the bismuth iron oxide is characterized by comprising: a wet pulverization step for obtaining pulverized and mixed raw material powder by wet-pulverizing and mixing, in the presence of a medium and an aqueous dispersion medium, bismuth subcarbonate powder and iron compound powder; and a firing step for obtaining a bismuth iron oxide represented by $BiFeO_3$ by firing, as a raw material to be fired, the pulverized and mixed raw material powder at 450-700°C.

(57) 要約：工業的に有利な方法で、不純物含有量が少ないＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物の製造方法であって、次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、水分散媒及びメディアの存在下で、湿式粉砕及び混合して、原料粉砕混合粉末を得る湿式粉砕工程と、該原料粉砕混合粉末を焼成原料として、４５０～７００℃で焼成することにより、ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物を得る焼成工程と、を有することを特徴とするビスマス鉄酸化物の製造方法。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： ビスマス鉄酸化物の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、誘電体セラミックス、圧電セラミックス及びその原料として有用なビスマス鉄酸化物の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] Ｐｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）$O_3$（以下、「ＰＺＴ」という）は、優れた圧電特性を示す材料として知られているが、地球環境問題の観点から強誘電体とする機能性材料では、鉛を含む材料の使用が厳しく制限されつつある。現在、鉛を含まないＰＺＴの代替材料として、ＢｉＦｅ$O_3$およびそれを用いた固溶体が注目されている。

[0003] ＢｉＦｅ$O_3$の製造方法としては、例えば、下記特許文献１には、酸化ビスマス及び酸化鉄を乾式混合し、焼成する固相法が提案されている。また、下記特許文献２には硝酸鉄及び硝酸ビスマスを硝酸水溶液に溶解した溶液に、炭酸水素アンモニウムとアンモニア水を添加してビスマス鉄複合酸化物を得、次いで、ビスマス鉄複合酸化物を非イオン性高分子凝集剤で凝集させて凝集物を得、次いで、該凝集物を４００℃以上６５０℃以下で焼成する方法が提案されている。

[0004] しかしながら、ＢｉＦｅ$O_3$は、Ｂｉの揮発性が高いことから、焼成中にＢｉが揮発し、組成がずれて不純物が生成しやすく、不純物含有量の少ない高純なものを製造することが難しいことが知られている。

[0005] このため、例えば、非特許文献１には、不純物が少ないＢｉＦｅ$O_3$の製造方法として、化学両論組成よりも過剰の$Bi_2O_3$を加えて焼成し、不純物と未反応の$Bi_2O_3$を硝酸で溶かして取り除く方法が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－２５４５６０号公報

特許文献2：特開２０１１－２１３５８１号公報

## 非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｃｅｒａｍｉｃ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｖｏｌ．５０,ｐ４３７（１９６７）

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0008] ところが、非特許文献１に開示されている製造方法では、工程が煩雑になり工業的に有利な方法とは言い難い。

[0009] 従って、本発明の目的は、工業的に有利な方法で、不純物含有量が少ないＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物を製造する方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、水分散媒及びメディアの存在下で、湿式粉砕及び混合して、原料粉砕混合粉末を得、得られる原料粉砕混合粉末を、４５０～７００℃で焼成することにより、Ｘ線回折的に不純物含有量が少ないＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は、ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物の製造方法であって、

次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、水分散媒及びメディアの存在下で、湿式粉砕及び混合して、原料粉砕混合粉末を得る湿式粉砕工程と、

該原料粉砕混合粉末を焼成原料として、４５０～７００℃で焼成することにより、ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物を得る焼成工程と、

を有することを特徴とするビスマス鉄酸化物の製造方法を提供するものである。

## 発明の効果

[0012] 本発明によれば、工業的に有利な方法で、不純物含有量が少ないＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物を製造する方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例１の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図2]実施例２の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図3]実施例３の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図4]実施例４の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図5]実施例５の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図6]比較例１の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図7]比較例２の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図8]比較例３の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図9]比較例４の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図10]比較例５の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図11]比較例６の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図12]比較例７の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

[図13]比較例８の焼成物のＳＥＭ写真及びＸ線回折図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 本発明のビスマス鉄酸化物の製造方法は、ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物の製造方法であって、

次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、水分散媒及びメディアの存在下で、湿式粉砕及び混合して、原料粉砕混合粉末を得る湿式粉砕工程と、

該原料粉砕混合粉末を焼成原料として、４５０～７００℃で焼成することにより、ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物を得る焼成工程と、

を有することを特徴とするビスマス鉄酸化物の製造方法である。

[0015] 本発明のビスマス鉄酸化物の製造方法は、ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物の製造方法であって、湿式粉砕工程と、焼成工程と、を有する。

[0016] 本発明のビスマス鉄酸化物の製造方法に係る湿式粉砕工程は、ビーズミル、ボールミル等のメディアミルを用いて、水分散媒及びメディアの存在下で

、次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、湿式粉砕して、これらの製造原料を微細に粉砕すると共に、これらの製造原料を均一に混合して、次炭酸ビスマスと鉄化合物が微細化され且つ均一に混合されている原料粉砕混合粉末を得る工程である。

[0017] 湿式粉砕工程において湿式粉砕及び混合される原料は、次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末である。湿式粉砕工程の原料となる次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末は、いずれも、湿式粉砕工程で微細化されるため、湿式粉砕工程の原料となる次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末の粒径は特に制限されない。また、湿式粉砕工程の原料となる次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末の純度は、特に制限されないが、高純度なものほど好ましい。

[0018] 前記鉄化合物としては、良好な反応性、組成管理の容易性、経済性、安全性等の観点から、酸化水酸化鉄（ＩＩＩ）（ＦｅＯＯＨ）又は酸化鉄（ＩＩＩ）（$Fe_2O_3$）が好ましい。

[0019] 湿式粉砕工程では、メディアミル内で、原料の次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、水分散媒に混合し、原料の次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末が、水分散媒に分散された原料スラリーを形成させ、湿式粉砕及び混合を行うか、あるいは、メディアミル外で、原料の次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、水分散媒に混合し、撹拌して、予め、原料の次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末が、水分散媒に分散された原料スラリーを形成させておき、得られる原料スラリーを、メディアミル内に投入し、湿式粉砕及び混合を行う。

[0020] 湿式粉砕工程において、水分散媒に混合する原料次炭酸ビスマス粉末と鉄化合物粉末の量の比は、原子換算のモル比換算で、鉄に対するビスマスのモル比（ビスマス／鉄）が、０．９８０～１．０２０、好ましくは０．９９０～１．０１０となる比である。

[0021] 原料次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末と、水分散媒の混合量の比は、原料スラリー中の次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末の合計含有量が、５～７０質量％、好ましくは１０～５０質量％となる量である。原料スラリー

中の次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末の合計含有量が上記範囲であることにより、製造効率及び湿式粉砕効率が高くなり、ハンドリングが良好な点で、好ましい。

[0022] 原料スラリーには、原料スラリーの粘度、ハンドリング性等を調節するために、必要に応じて、分散剤、消泡剤等を添加することができる。分散剤としては、高分子型のポリカルボン酸系、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合系、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸部分アルキルエステル系、ポリエーテル系、ポリアルキレンポリアミン系等の分散剤、界面活性剤型のアルキルスルホン酸系、四級アンモニウム系、高級アルコールアルキレンオキサイド系、多価アルコールエステル系、アルキルポリアミン系等の分散剤、無機型のポリリン酸塩系等の分散剤などが挙げられ、また、消泡剤としては、シリコーン系のオイル型、溶液型、オイルコンパウンド型、エマルジョン型、自己乳化型など、有機系のポリエーテル、高級アルコール等が挙げられる。なお、これらの任意の原料スラリーへの添加成分は、構造中に金属元素を含まないことが必要である。

[0023] 湿式粉砕工程においては、次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末の湿式粉砕及び混合を、メディアミルを用いて行う。メディアミルとしては、ビーズミル、ボールミル等が挙げられる。これらのうち、メディアミルとしては、生産性及び対応メディアの選択性が高い点で、ビーズミルが好ましい。メディアミルに用いられるメディアとしては、イットリア安定化ジルコニア性のボール又はビーズが、耐衝撃性が高く、コンタミが少なくなる点で、好ましい。イットリア安定化ジルコニア性のビーズの径は、好ましくは０．０５～１ｍｍφである。また、湿式粉砕工程において、使用するイットリア安定化ジルコニア製のビーズは、１種類に限定されるものでなく、湿式粉砕の状況に応じて、途中でビーズの径を切り替えてもよい。

[0024] 湿式粉砕工程において、メディアミルの運転方法としては、パス方式であっても循環方式であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。

[0025] 湿式粉砕工程では、原料粉砕混合粉末の比表面積が、１０ｍ$^2$／ｇ以上とな

るまで粉砕することが好ましく、１５ｍ$^2$／ｇ以上となるまで粉砕することが特に好ましい。原料粉砕混合粉末の比表面積が上記範囲にあることにより、反応性、均質性が高い原料粉砕混合粉末となるので、焼成工程を経て、異相がない又は異相が非常に少ない高純度のＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物が得られる。

[0026] 湿式粉砕工程の変形形態（以下、湿式粉砕工程の第一の変形形態とも記載する。）として、湿式粉砕工程において、湿式粉砕及び混合を途中で一旦中断し、原料粉砕混合中間物を一部採取し、採取物を蛍光Ｘ線法により分析して、該採取物中のビスマスと鉄のモル比（Ｂｉ／Ｆｅ）を求め、求めたビスマスと鉄のモル比から、原料粉砕混合中間物のビスマスと鉄のモル比を１．０００にするために必要な追加次炭酸ビスマス量又は追加鉄化合物量を算出し、次いで、追加次炭酸ビスマス量の次炭酸ビスマス粉末又は追加鉄化合物量の鉄化合物粉末を、原料粉砕混合中間物に混合し、湿式粉砕及び混合を再開して、原料粉砕混合粉末を得る形態が挙げられる。反応スケールが大きくなるほど、原料の重量に対する水分などの不純成分の影響が大きくなるため、湿式粉砕工程を行い得られる原料粉砕混合粉末のビスマスと鉄のモル比がずれ易くなる。そのため、反応スケールが大きい場合に、湿式粉砕工程として、このような湿式粉砕工程の第一の変形形態を採用することが、焼成工程を経て、異相がない又は異相が非常に少ない高純度のＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物が得られる点で、好ましい。

[0027] 湿式粉砕工程を行った後、湿式粉砕工程を行い得られる原料粉砕混合粉末を、乾燥して、焼成工程の焼成原料とする。原料粉砕混合粉末を乾燥する方法としては、特に制限されず、例えば、湿式粉砕工程後の原料スラリーを、バット等に移し、乾燥機中で、１００～１５０℃で静置全量乾燥する方法、スラリーを固液分離し、濾過ケーキを乾燥機中で、１００～１５０℃で静置乾燥する方法、スラリーをスプレードライヤーに通じて１００～１５０℃で連続乾燥する方法等が挙げられる。

[0028] 本発明のビスマス鉄酸化物の製造方法に係る焼成工程は、湿式粉砕工程を

行い得られた原料粉砕混合粉末を、焼成することにより、$BiFeO_3$で表されるビスマス鉄酸化物を得る工程である。

[0029] 焼成工程における焼成温度は、４５０～７００℃、好ましくは５００～６５０℃である。焼成温度が上記範囲であることにより、結晶性が高く、Ｘ線回折的に$Bi_2Fe_4O_9$や$Bi_2O_3$等の不純物のピークが少ない$BiFeO_3$で表されるビスマス鉄酸化物が得られる。焼成時間は、適宜選択されるが、粒径の揃った主相率の高い$BiFeO_3$で表されるビスマス鉄酸化物が得られる点で、好ましくは３時間以上、特に好ましくは５～３０時間である。焼成雰囲気は、特に制限されず、大気雰囲気又は酸素雰囲気のいずれでもよい。

[0030] 焼成工程では、焼成を複数回行ってもよい。例えば、１回原料粉砕混合粉末の焼成を行い、次いで、焼成物を冷却及び粉砕後、再び焼成物の粉砕物を焼成してもよい。

[0031] 焼成工程を行った後、焼成物を適宜冷却し、必要に応じて、粉砕、解砕、分級等を行い、$BiFeO_3$で表されるビスマス鉄酸化物を得る。

[0032] 本発明のビスマス鉄酸化物の製造方法を行い得られるビスマス鉄酸化物は、$BiFeO_3$で表されるビスマス鉄酸化物であり、$Bi_2Fe_4O_9$及び$Bi_{25}FeO_{40}$がＸ線回折的に観測されず、更に$Bi_2O_3$が少ないＸ線回折的に高純度なものであることが特徴の一つである。

[0033] 本発明のビスマス鉄酸化物の製造方法を行い得られる$BiFeO_3$で表されるビスマス鉄酸化物は、鉛を含まないＰＺＴの代替材料として、下記一般式（１）で表される圧電セラミックの原料として用いられる。

一般式（１）：

$$xBiFeO_3-(1-x)ABO_3 \qquad (1)$$

（式中、Ａ及びＢは一種または複数の金属イオンで、Ａは１価、２価または３価の金属イオン、Ｂは３価、４価または５価の金属イオンを表す。）

[0034] 一般式（１）において、$ABO_3$は、ペロブスカイト型、もしくはそれに近い構造のセラミックが好ましく、該ペロブスカイト型のセラミックの好ましいものとしては、$BaTiO_3$、$SrTiO_3$、$CaTiO_3$、$BaZrO_3$、

$SrZrO_3$、$CaZrO_3$、$KNbO_3$、$NaNbO_3$、$LiNbO_3$、$KTaO_3$、$NaTaO_3$、$LiTaO_3$、$AgNbO_3$、$BiCrO_3$、$BiMnO_3$、$BiCoO_3$、$BiNiO_3$、$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$、$(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$、$Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O_3$、$Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$、$Bi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O_3$等が挙げられ、これらは２種以上の混合系であってもよい。

## 実施例

[0035] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0036]（実施例１）

７００ｍＬ容積のナイロン製ポットに、１ｍｍφの$ZrO_2$製ボールを仕込み、次炭酸ビスマス（日本化学産業製）３７．１ｇ、酸化水酸化鉄（ＩＩＩ）（チタン工業製）１３．１ｇを秤量して仕込み、次いで、純水を１２０ｇ、分散剤（サンノプコ製　ＳＮ５４６８）を２．０ｇ、消泡剤（サンノプコ製　ＳＮデフォーマー）を０．４ｇ仕込んだ。次いで、ナイロン製ポットを密閉して、回転速度１２０ｒｐｍで９６時間湿式粉砕及び混合を行った。次いで、得られたスラリーをバットに移し、１２０℃で２４時間乾燥を行い、原料粉砕混合粉末を得た。原料粉砕混合粉末の比表面積は１８．０３$m^2$／ｇであった。また、ビスマスと鉄のモル比（Ｂｉ／Ｆｅ）は、１．００２であった。

次いで、原料粉砕混合粉末を５５０℃で７時間、大気雰囲気で焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物をＳＥＭ観察した。そのＳＥＭ像を図１に示す。また、得られた焼成物を分析した。その分析結果を表１に示す。更にＸＲＤ分析を行った。その特徴を表２に示す。また、Ｘ線回折図を図１に示す。

[0037]（実施例２）

焼成温度を６００℃としたこと以外は実施例１と同じ方法で行った。得られた焼成物のＳＥＭ像を図２に示す。また、得られた焼成物を分析した。その分析結果を表１に示す。更にＸＲＤ分析を行った。その特徴を表２に示す

。また、Ｘ線回折図を図２に示す。

[0038]（実施例３）

７００ｍＬ容積のナイロン製ポットに、１ｍｍφのＺｒＯ$_2$製ボールを仕込み、次炭酸ビスマス（日本化学産業製）３７．０ｇ、酸化鉄（ＩＩＩ）（関東化学製）１１．５ｇを秤量して仕込み、次いで、純水を１２０ｇ、分散剤（サンノプコ製　ＳＮ５４６８）を２．０ｇ、消泡剤（サンノプコ製　ＳＮデフォーマー）を０．４ｇ仕込んだ。次いで、ナイロン製ポットを密閉して、回転速度１２０ｒｐｍで９６時間湿式粉砕及び混合を行った。次いで、得られたスラリーをバットに移し、１２０℃で２４時間乾燥を行い、原料粉砕混合粉末を得た。原料粉砕混合粉末の比表面積は２５．５７ｍ$^2$／ｇであった。また、ビスマスと鉄のモル比（Ｂｉ／Ｆｅ）は、１．０００であった。

次いで、原料粉砕混合粉末を５５０℃で７時間、大気雰囲気で焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物をＳＥＭ観察した。そのＳＥＭ像を図３に示す。また、得られた焼成物を分析した。その分析結果を表１に示す。更にＸＲＤ分析を行った。その特徴を表２に示す。また、Ｘ線回折図を図３に示す。

[0039]（実施例４）

焼成温度を６００℃としたこと以外は実施例３と同じ方法で行った。得られた焼成物のＳＥＭ像を図４に示す。また、得られた焼成物を分析した。その分析結果を表１に示す。更にＸＲＤ分析を行った。その特徴を表２に示す。また、Ｘ線回折図を図４に示す。

[0040]（実施例５）

２０Ｌのステンレス製容器に、純水９５００ｇ及び分散剤（サンノプコ製　ＳＮ５４６８）を仕込み、撹拌機で撹拌しながら次炭酸ビスマス（日本化学産業製）３５１１ｇ、酸化水酸化鉄（ＩＩＩ）（チタン工業製）１２２５ｇを仕込んでスラリーを調製し、１時間以上撹拌した。次いで、得られたスラリーを０．５ｍｍφのジルコニアビーズを容積率で８５％充填したビーズミル（アシザワファインテック製　ＬＭＺ-２）に、周速１０ｍ／秒、流量３００ｍＬ／分で通過させて、処理スラリー（１パス）を、２０Ｌのステンレ

ス製容器に受けた。この処理スラリー（１パス）を十分に撹拌した後、少量をサンプリングして乾燥試料とし、強熱処理した後、蛍光Ｘ線法によりビスマスと鉄のモル比（ビスマス／鉄）を求めたところ０．９９７であった。この結果より、追加次炭酸ビスマス粉末量は、９．２ｇと算出された。

次いで、処理スラリー（１パス）に対して、最初の仕込みで用いた次炭酸ビスマス粉末を９．２ｇ添加して更に十分撹拌した後、再度同条件のもとビーズミルを通過させ（２パス）、処理スラリー（２パス）を、２０Ｌのステンレス製容器に受けた。前述と同様にサンプリングして、蛍光Ｘ線法によりビスマスと鉄のモル比（ビスマス／鉄）を求めたところ１．０００であった。

次いで、更にビーズミルのパスを３回繰り返し、処理スラリー（５パス）を得、該処理スラリー（５パス）を、固液分離及び乾燥し、更に解砕を行い、原料粉砕混合粉末（５パス）を得た。得られた原料粉砕混合粉末（５パス）の比表面積は１７．８６$m^2$／ｇであった。

次いで、原料粉砕混合粉末（５パス）を、５３５℃で１５時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物をＳＥＭ観察した。そのＳＥＭ像を図５に示す。また、得られた焼成物を分析した。その分析結果を表１に示す。更にＸＲＤ分析を行った。その特徴を表２に示す。また、Ｘ線回折図を図５に示す。

[0041] （比較例１～４）

原料として次炭酸ビスマス粉末に代えて、表３に示すビスマス化合物と鉄化合物の原料組み合わせにすること以外は、実施例１と同様に行った。得られた焼成物のＳＥＭ像を比較例１は図６に、比較例２は図７に、比較例３は図８に、比較例４は図９に示す。また、分析結果を表１に示す。更にＸＲＤ分析を行った。その特徴を表２に示す。また、Ｘ線回折図を比較例１は図６に、比較例２は図７に、比較例３は図８に、比較例４は図９に示す。

[0042] （比較例５～８）

原料として次炭酸ビスマス粉末に代えて、表３に示すビスマス化合物と鉄

化合物の原料組み合わせにすること以外は、実施例２と同様に行った。得られた焼成物のＳＥＭ像を比較例５は図１０に、比較例６は図１１に、比較例７は図１２に、比較例８は図１３に示す。また、分析結果を表１に示す。更にＸＲＤ分析を行った。その特徴を表２に示す。また、Ｘ線回折図を比較例５は図１０に、比較例６は図１１に、比較例７は図１２に、比較例８は図１３に示す。

[0043] [表1]

| | 原料粉砕混合粉末のモル比 (Bi/Fe) | 原料粉砕混合粉末の比表面積 ($m^2/g$) | 焼成物の比表面積 ($m^2/g$) |
|---|---|---|---|
| 実施例１ | 1.002 | 18.03 | 2.75 |
| 実施例２ | 1.002 | 18.03 | 0.40 |
| 実施例３ | 1.000 | 25.57 | 4.13 |
| 実施例４ | 1.000 | 25.57 | 1.18 |
| 実施例５ | 1.000（調整後） | 17.86 | 3.08 |
| 比較例１ | 1.005 | 12.93 | 3.86 |
| 比較例２ | 1.006 | 40.93 | 3.11 |
| 比較例３ | 1.012 | 15.60 | 4.23 |
| 比較例４ | 1.011 | 39.88 | 3.68 |
| 比較例５ | 1.005 | 12.93 | 8.39 |
| 比較例６ | 1.006 | 40.93 | 4.75 |
| 比較例７ | 1.012 | 15.60 | 4.62 |
| 比較例８ | 1.011 | 39.88 | 3.62 |

[0044] [表2]

| | 焼成温度 (℃) | 主相化合物 | 主相率 (%) | 副相化合物 | 副相率 (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１ | 550 | $BiFeO_3$ | 99.1 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 0.9 |
| 実施例２ | 600 | $BiFeO_3$ | 99.2 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 0.8 |
| 実施例３ | 550 | $BiFeO_3$ | 100 | 検出なし | 0 |
| 実施例４ | 600 | $BiFeO_3$ | 100 | 検出なし | 0 |
| 実施例５ | 535 | $BiFeO_3$ | 99.8 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 0.2 |
| 比較例１ | 550 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 77.0 | $Fe_2O_3$<br>$BiFeO_3$ | 21.6<br>1.4 |
| 比較例２ | 550 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 60.9 | $BiFeO_3$<br>$Fe_2O_3$ | 22.8<br>16.3 |
| 比較例３ | 550 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 80.6 | $Fe_2O_3$ | 19.4 |
| 比較例４ | 550 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 73.2 | $Fe_2O_3$<br>$BiFeO_3$ | 18.0<br>8.8 |
| 比較例５ | 600 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 86.2 | $Fe_2O_3$ | 13.8 |
| 比較例６ | 600 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 54.8 | $BiFeO_3$<br>$Fe_2O_3$ | 31.5<br>13.7 |
| 比較例７ | 600 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 58.7 | $BiFeO_3$<br>$Fe_2O_3$ | 20.3<br>21.0 |
| 比較例８ | 600 | $Bi_{25}FeO_{40}$ | 53.0 | $BiFeO_3$<br>$Fe_2O_3$ | 31.8<br>15.2 |

[0045] [表3]

| | ビスマス化合物 | 鉄化合物 |
|---|---|---|
| 比較例１及び５ | $Bi_2O_3$ | $\alpha$-$Fe_2O_3$ |
| 比較例２及び６ | $Bi(OH)_3$ | $\alpha$-$Fe_2O_3$ |
| 比較例３及び７ | $Bi_2O_3$ | FeOOH |
| 比較例４及び８ | $Bi(OH)_3$ | FeOOH |

[0046] 以上のように、本発明によれば、従来、難しいとされてきた固相法において、簡便且つ安定に不純物相が極めて少なく組成が制御されたビスマス鉄酸化物を製造することが可能である。

# 請求の範囲

[請求項1] ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物の製造方法であって、

次炭酸ビスマス粉末及び鉄化合物粉末を、水分散媒及びメディアの存在下で、湿式粉砕及び混合して、原料粉砕混合粉末を得る湿式粉砕工程と、

該原料粉砕混合粉末を焼成原料として、４５０～７００℃で焼成することにより、ＢｉＦｅＯ$_3$で表されるビスマス鉄酸化物を得る焼成工程と、

を有することを特徴とするビスマス鉄酸化物の製造方法。

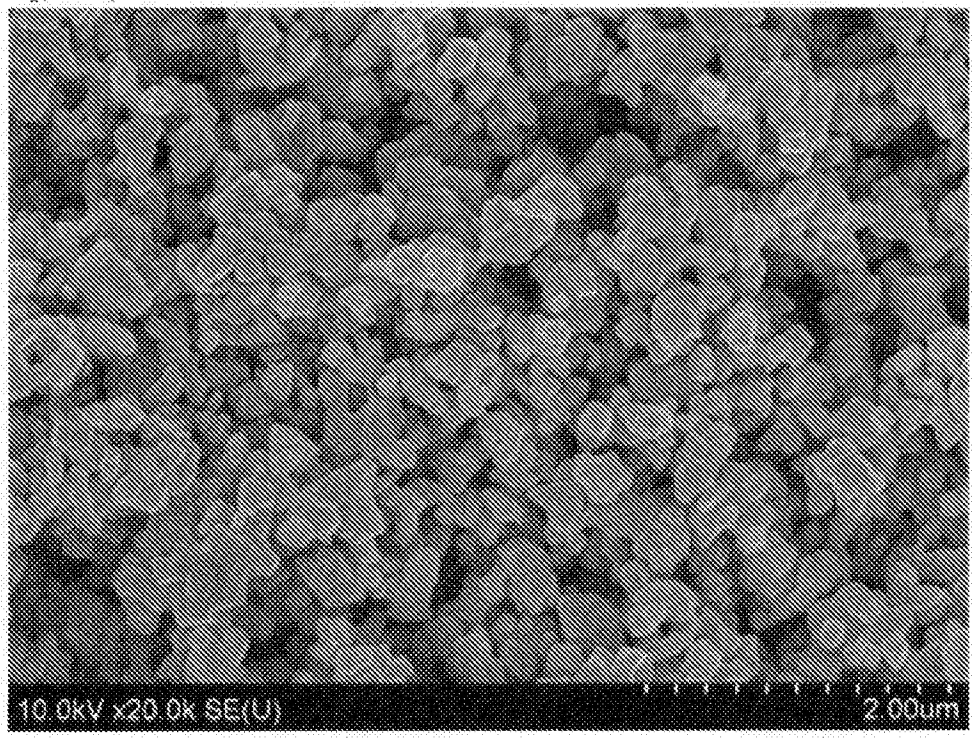
[請求項2] 前記鉄化合物が酸化水酸化鉄（ＩＩＩ）又は酸化鉄（ＩＩＩ）であることを特徴とする請求項１記載のビスマス鉄酸化物の製造方法。

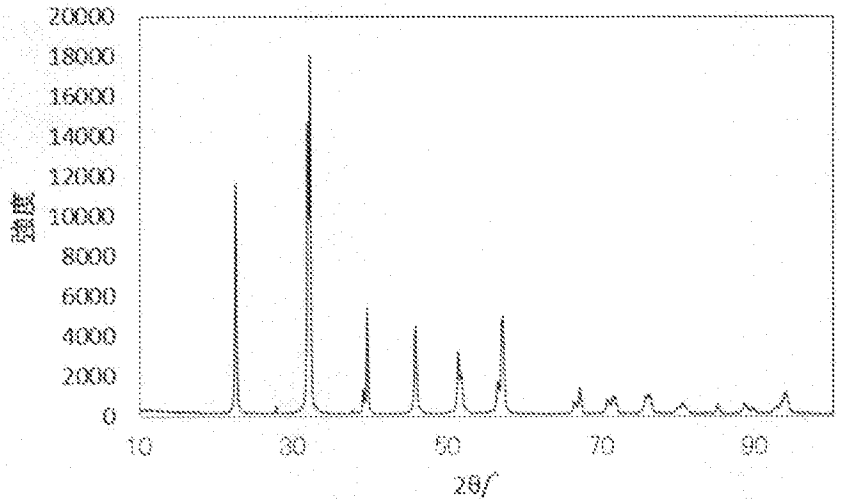
[請求項3] 前記湿式粉砕工程を行い得られる前記原料粉砕混合粉末の比表面積が、１０ｍ$^2$／ｇ以上であることを特徴とする請求項１又は２記載のビスマス鉄酸化物の製造方法。

[請求項4] 前記湿式粉砕工程において、湿式粉砕及び混合を途中で一旦中断し、原料粉砕混合中間物を一部採取し、採取物を蛍光Ｘ線法により分析して、該採取物中のビスマスと鉄のモル比（Ｂｉ／Ｆｅ）を求め、求めたビスマスと鉄のモル比から、該原料粉砕混合中間物のビスマスと鉄のモル比を１．０００にするために必要な追加次炭酸ビスマス量又は追加鉄化合物量を算出し、次いで、該追加次炭酸ビスマス量の次炭酸ビスマス粉末又は該追加鉄化合物量の鉄化合物粉末を、該原料粉砕混合中間物に混合し、湿式粉砕及び混合を再開して、前記原料粉砕混合粉末を得ることを特徴とする請求項１～３いずれか１項記載のビスマス鉄酸化物の製造方法。

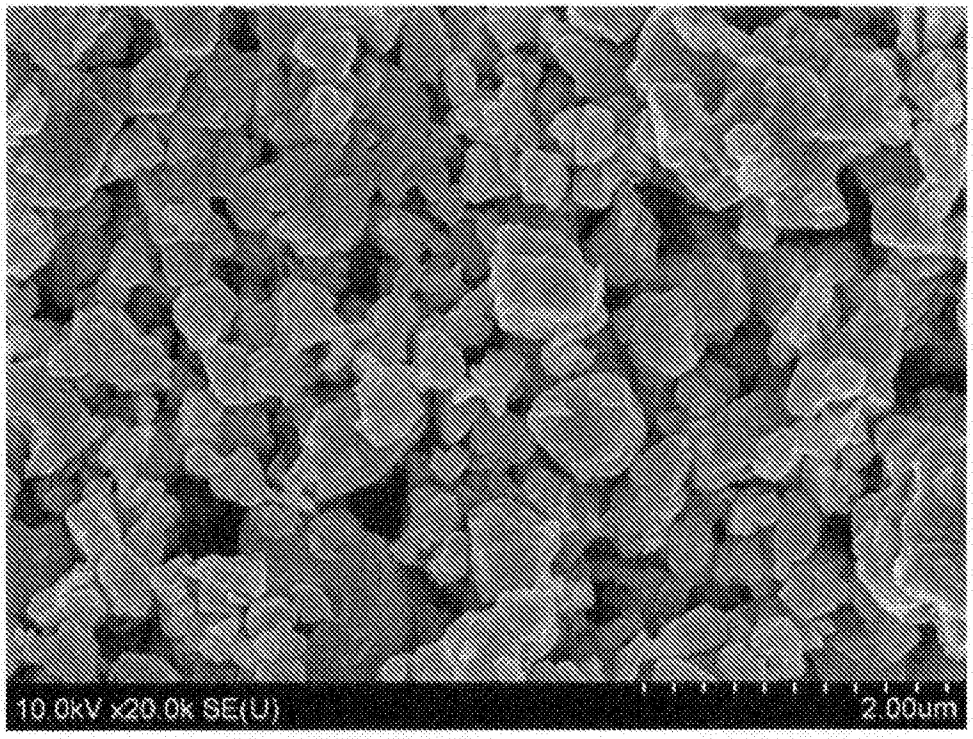
[請求項5] 前記湿式粉砕工程における湿式粉砕及び混合を、ビーズミル又はボールミルを用いて行うことを特徴とする請求項１～４いずれか１項記載のビスマス鉄酸化物の製造方法。

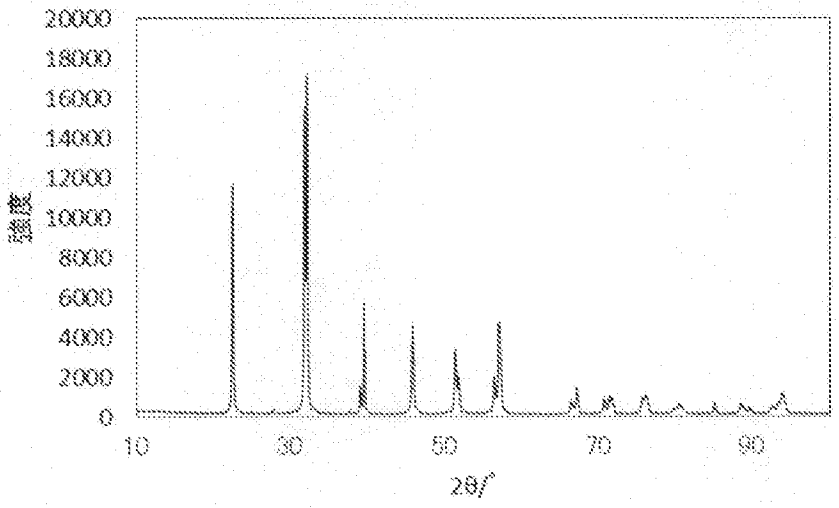
[図1]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

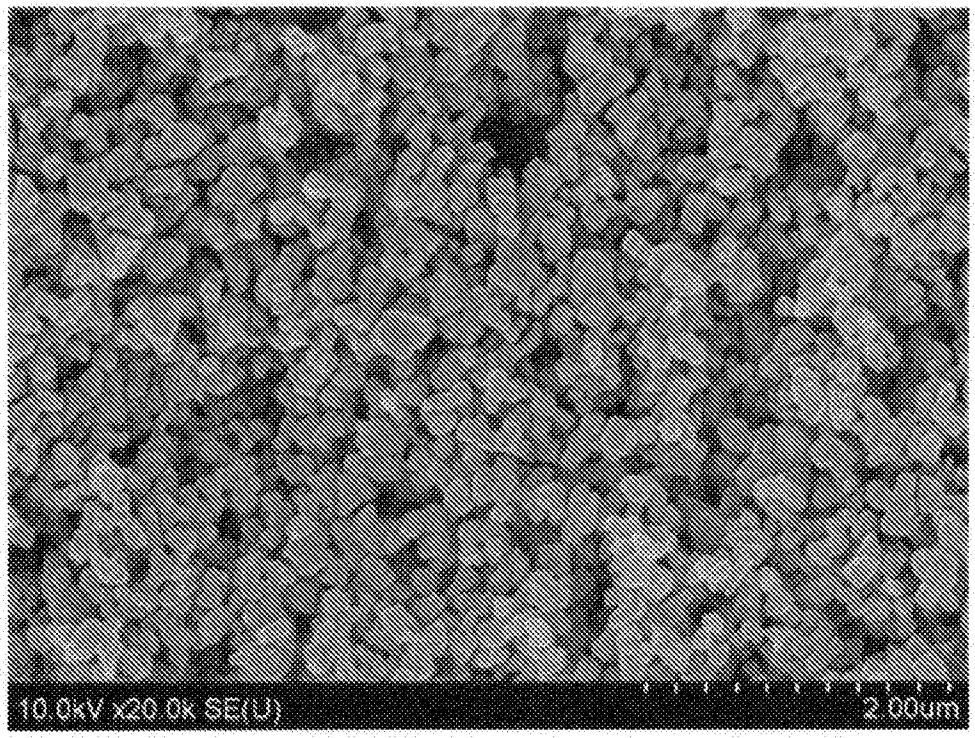

20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/

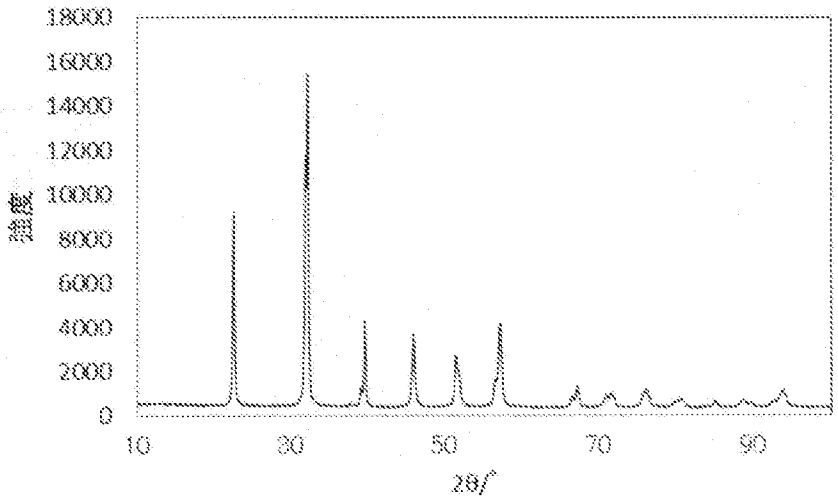
[図2]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

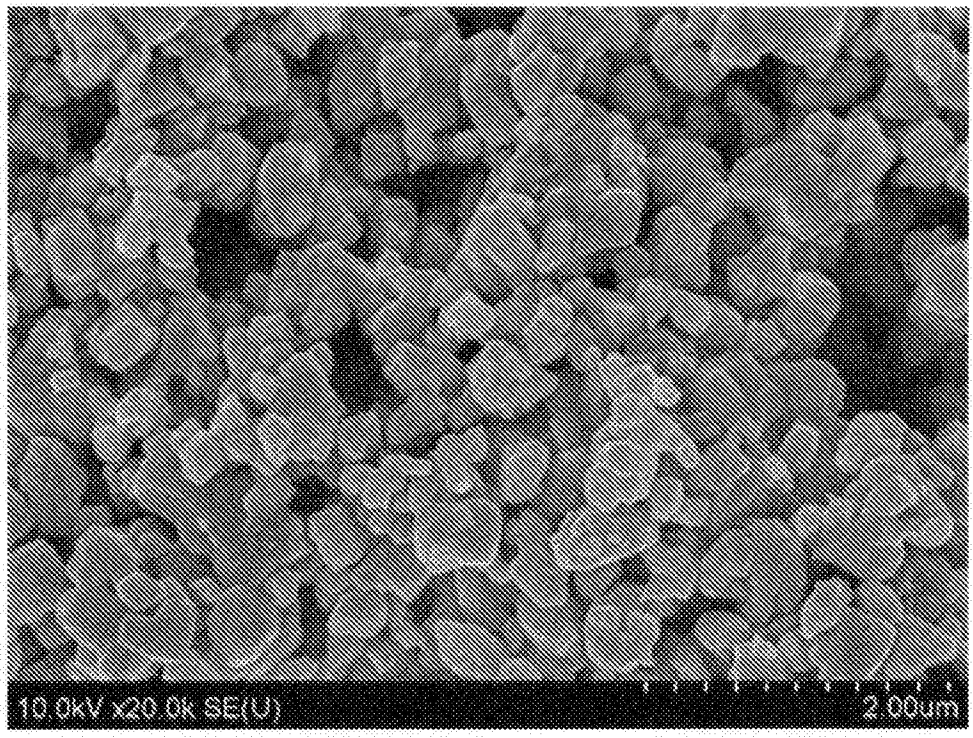

20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/°

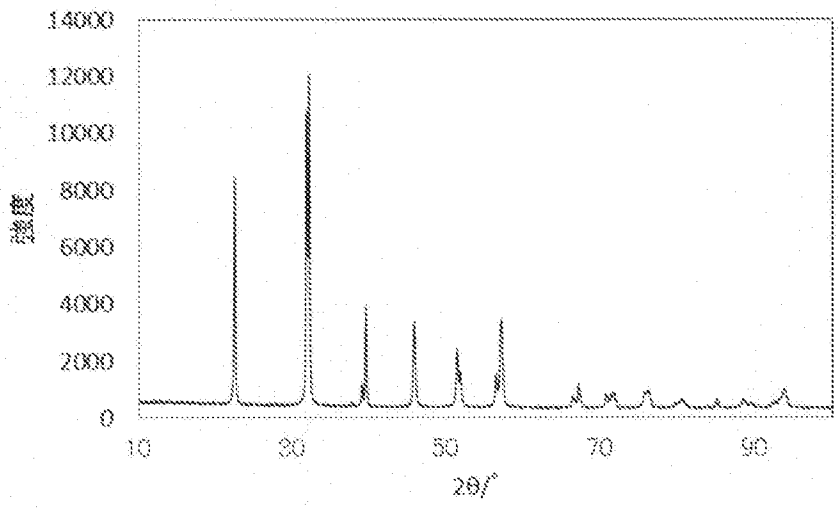
[図3]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

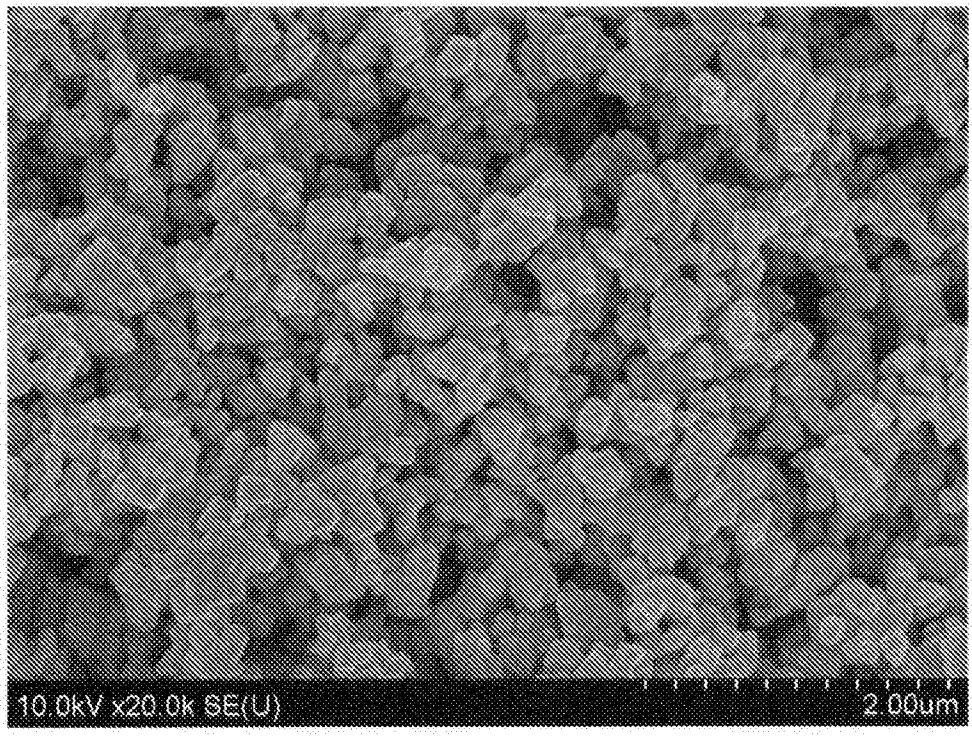

18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/°

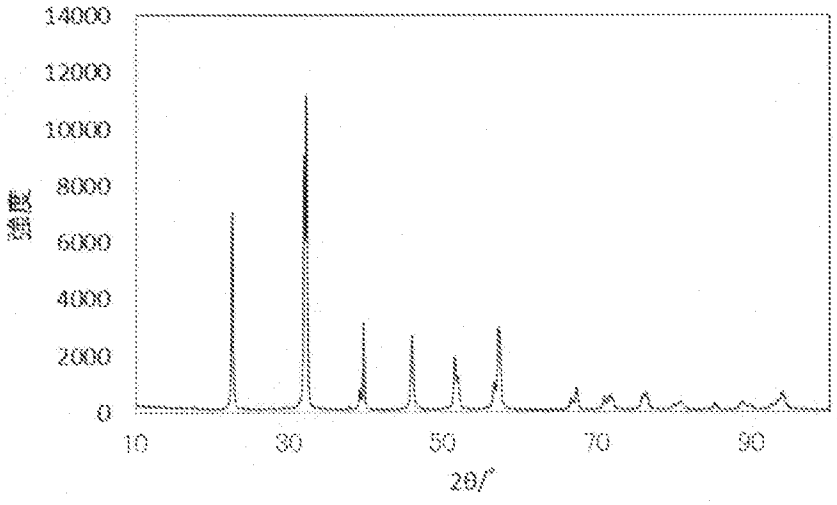
[図4]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

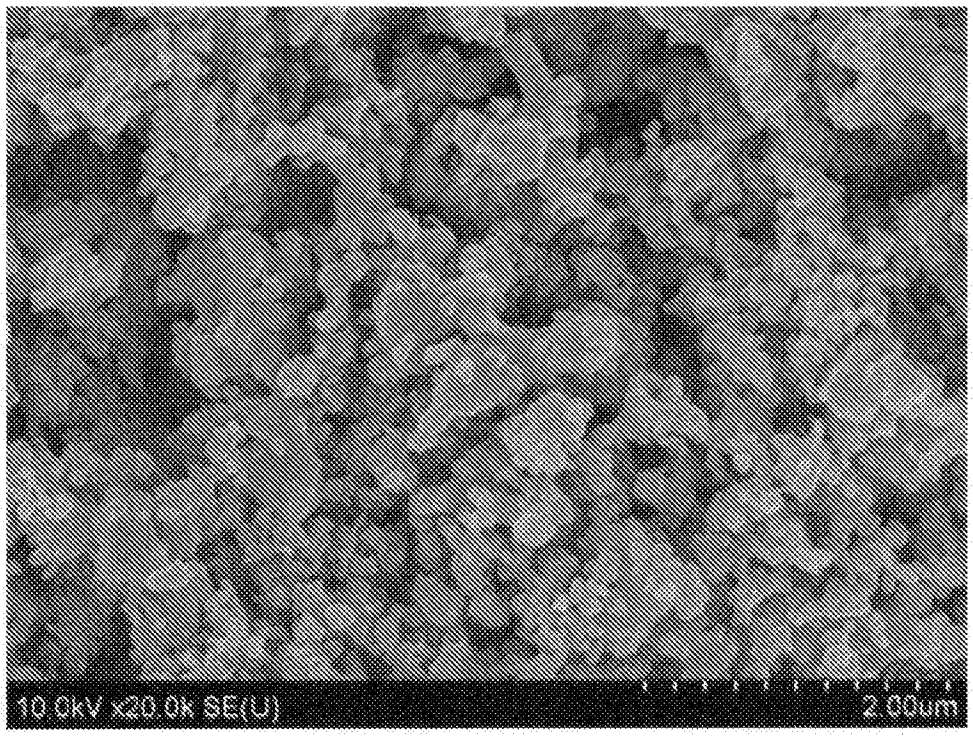

14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/°

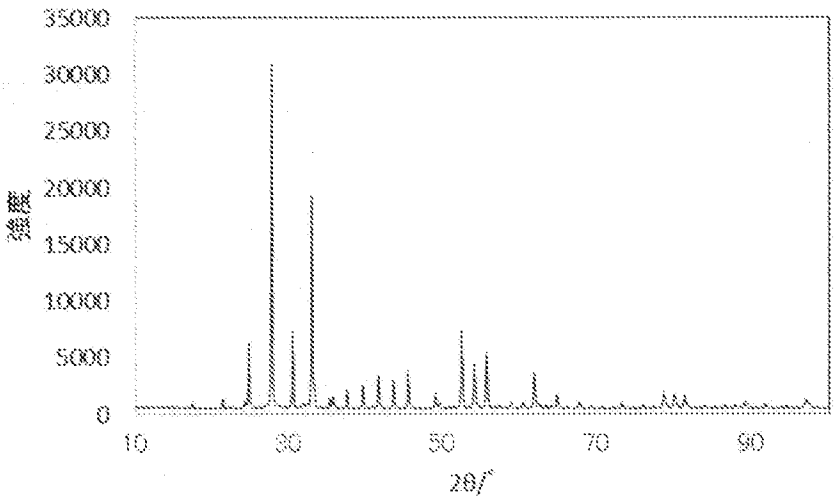
[図5]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

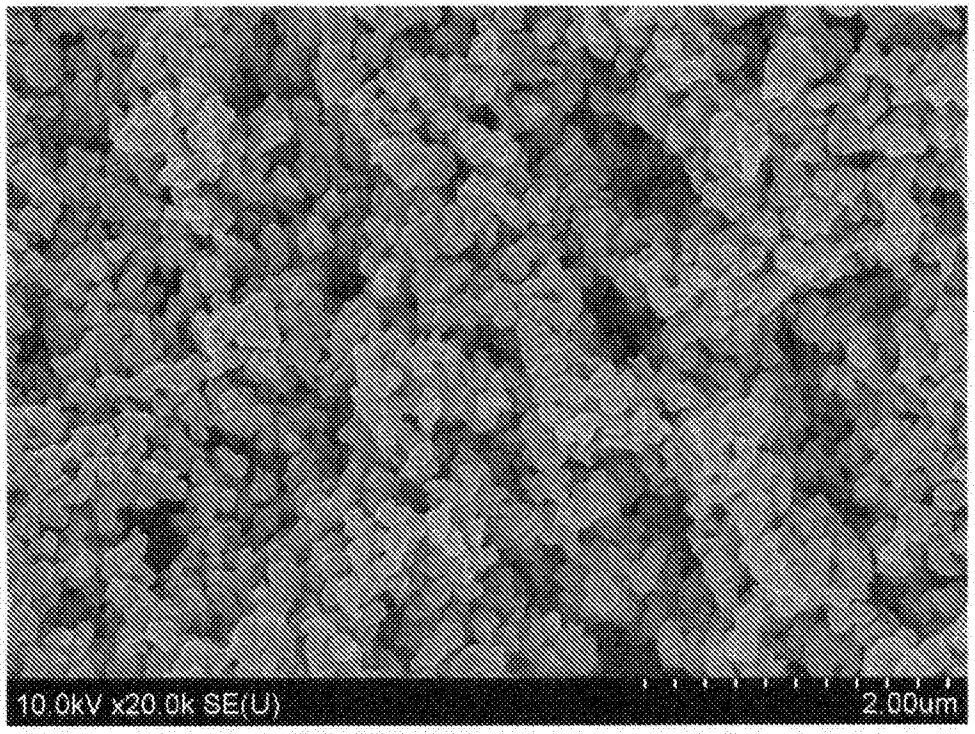

14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/°

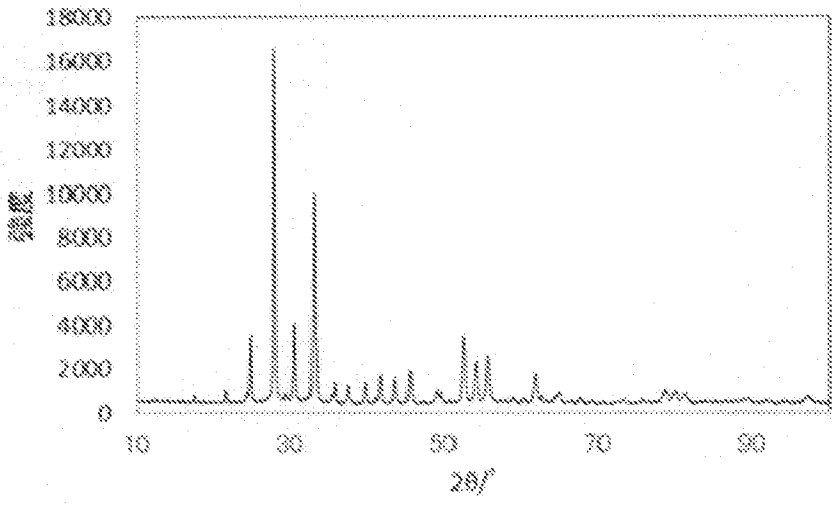
[図6]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

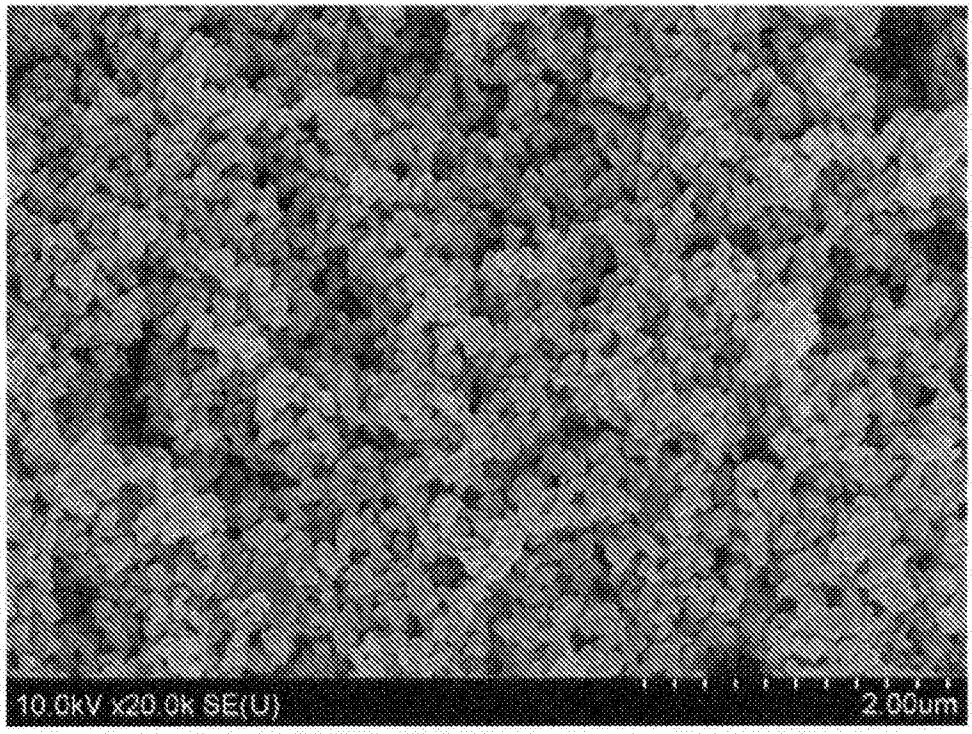

35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/°

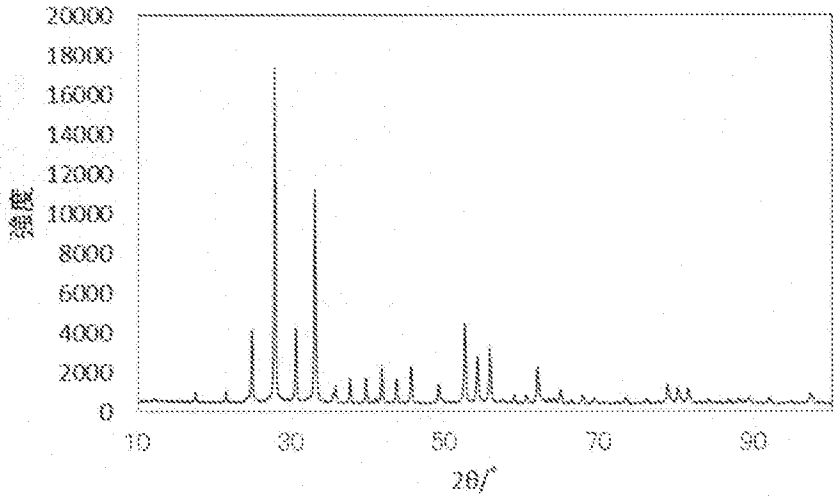
[図7]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

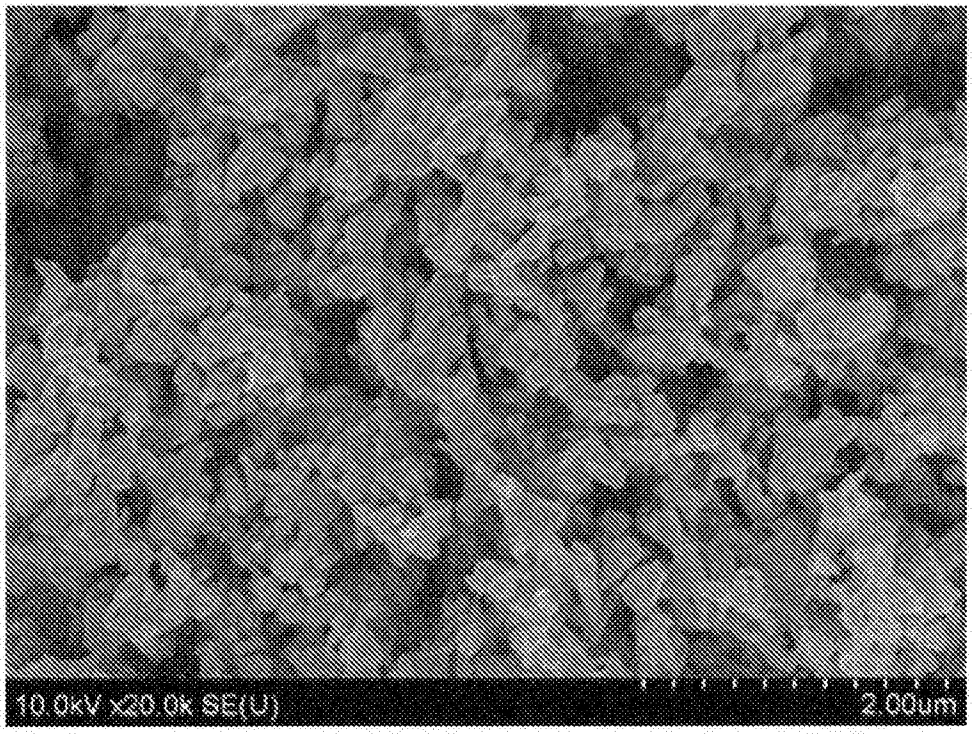

18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
10
30
50
70
90
2θ/°

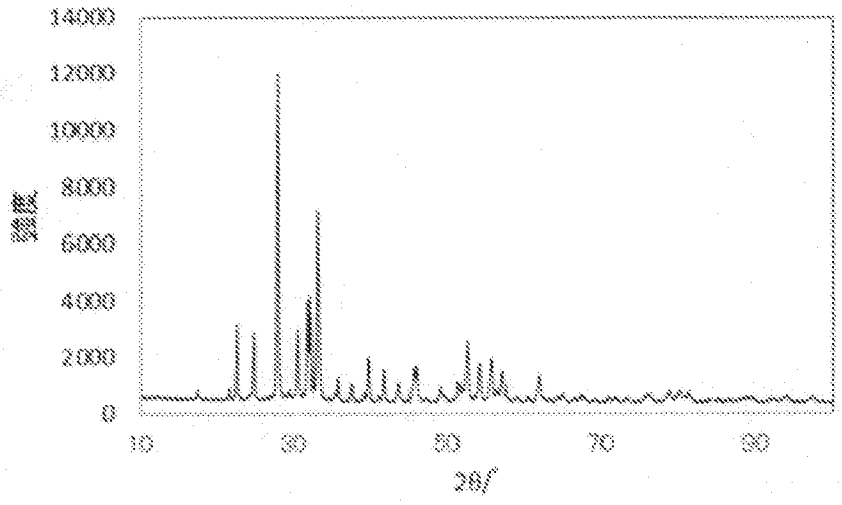
[図8]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

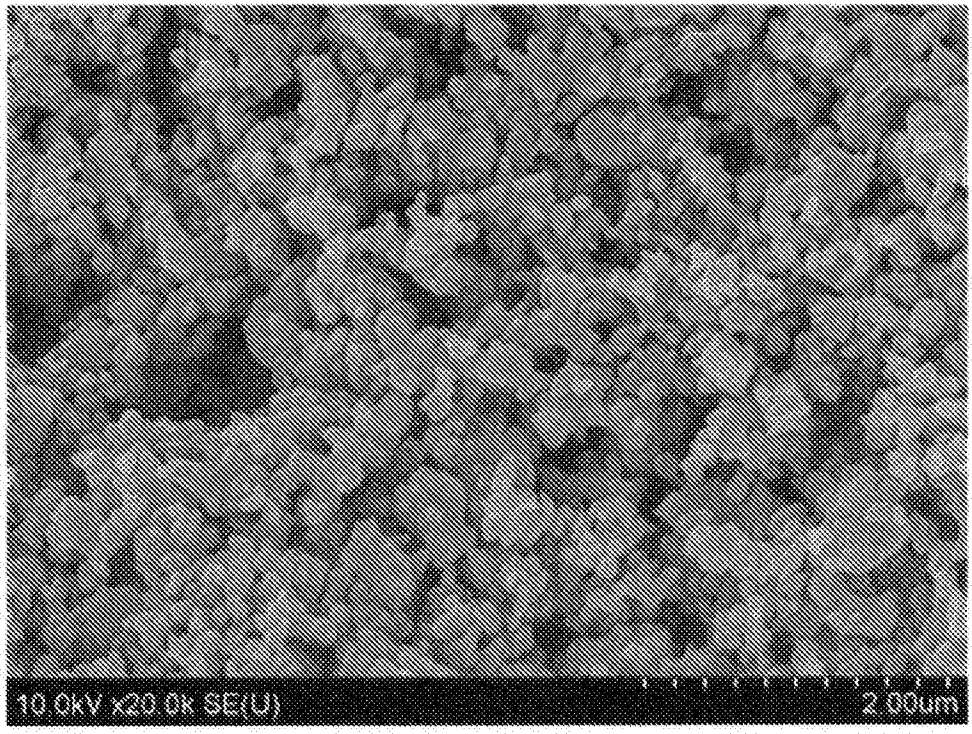

20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/°

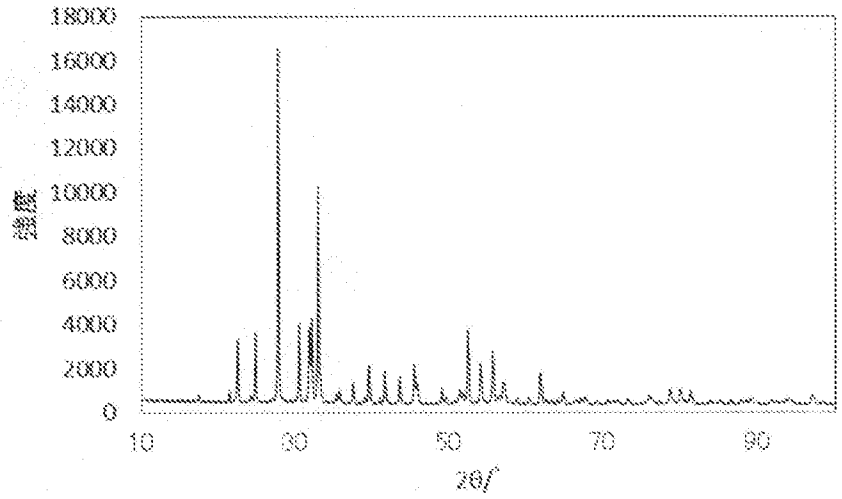
[図9]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

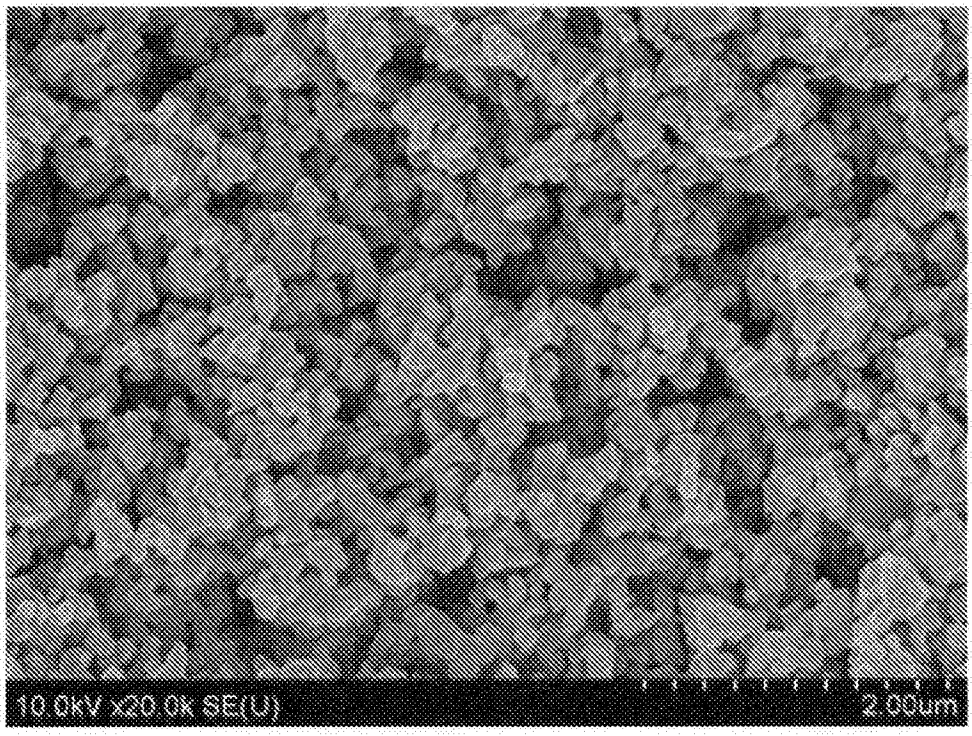

14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/

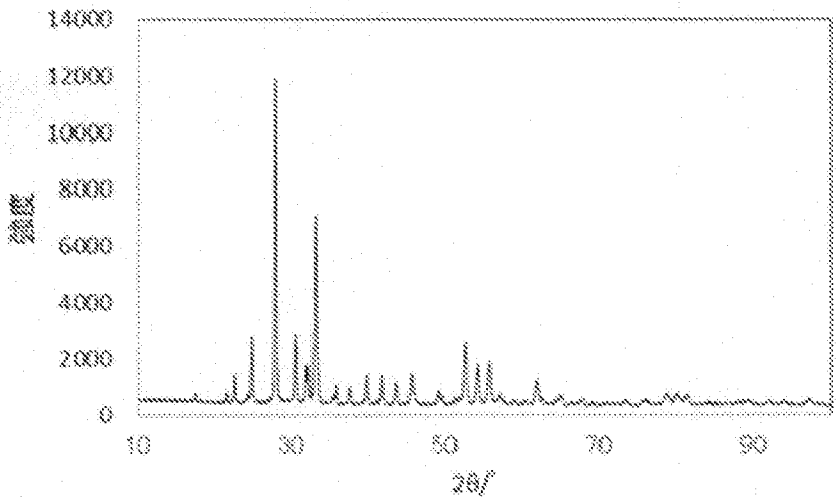
[図10]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

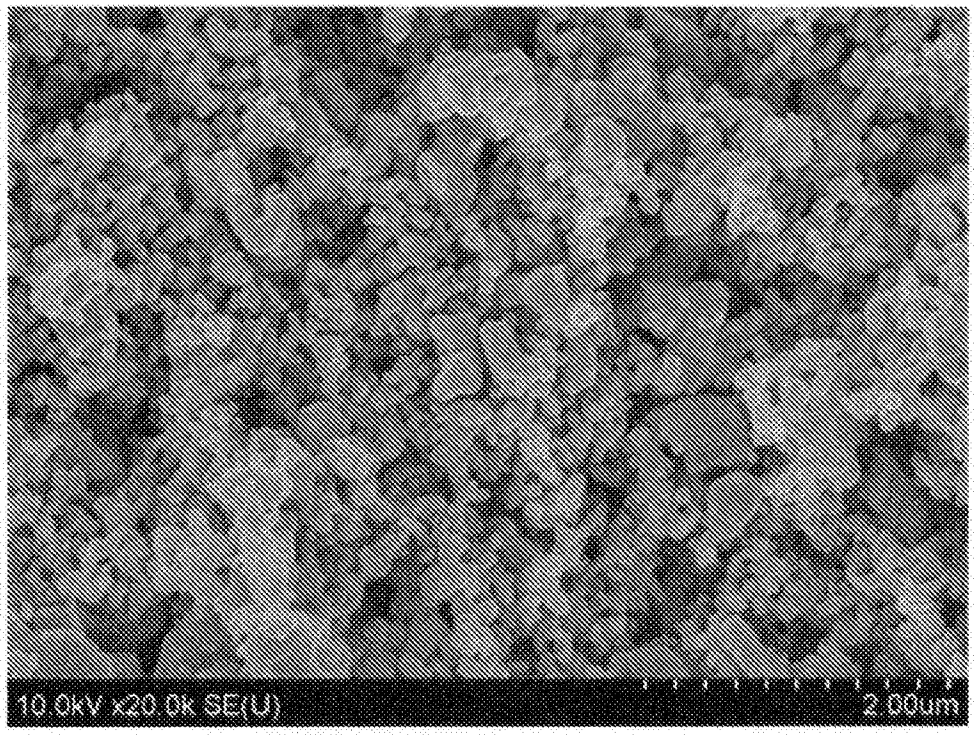

18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/°

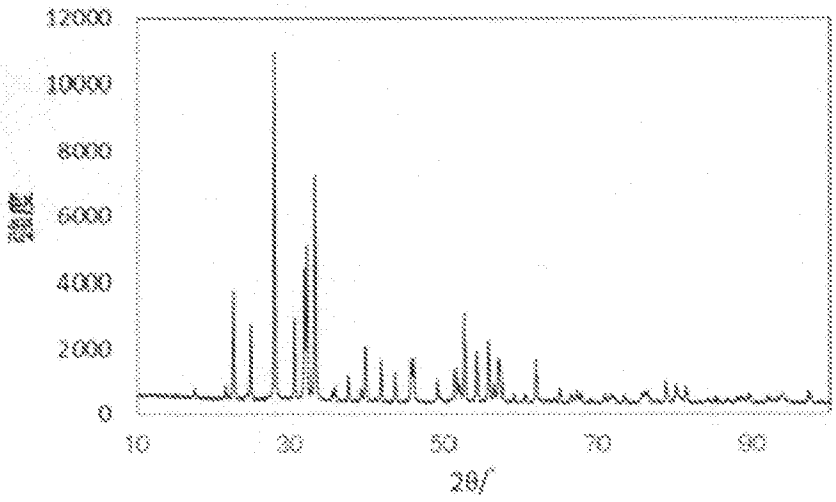
[図11]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um

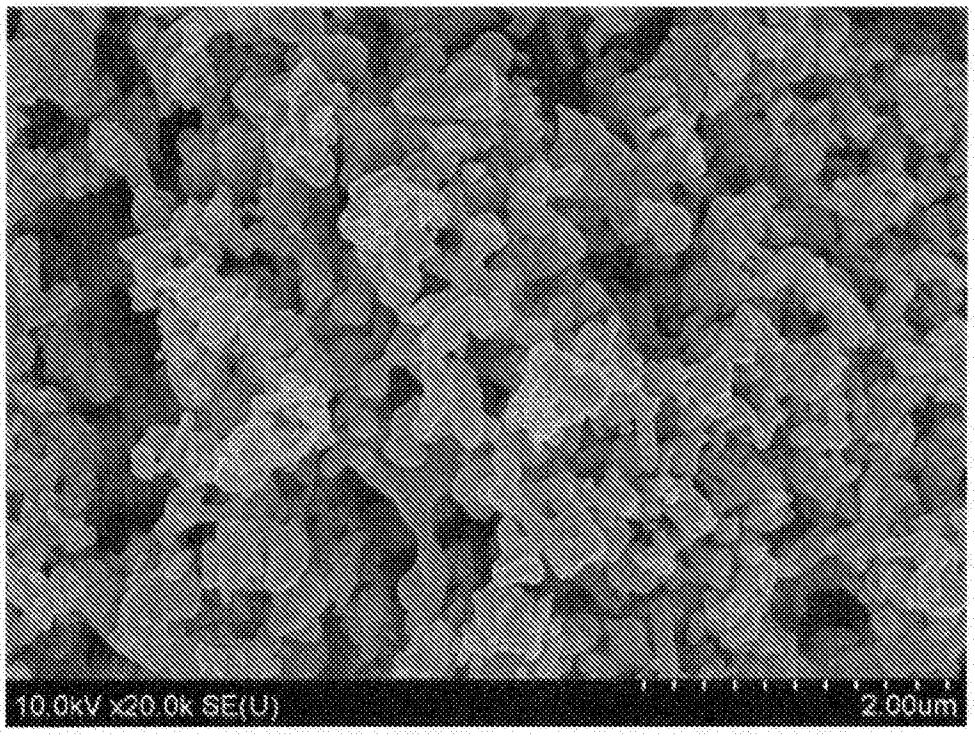

14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/

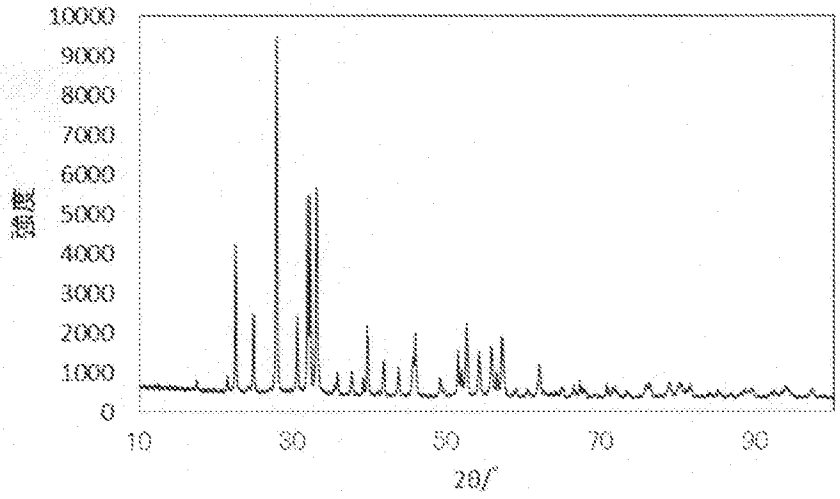
[図12]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um


12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
10
20
50
70
90
2θ/°

[図13]


10.0kV x20.0k SE(U)
2.00um


10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
強度
10
30
50
70
90
2θ/

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01G49/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C01G49/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|---|---|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2017 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2017 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2017 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 3-257004 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 15 November 1991, entire text & US 5449660 A entire text | 1-5 |
| A | CN 104556238 A (BEIJING NORMAL UNIVERSITY) 29 April 2015, entire text (Family: none) | 1-5 |
| A | J. -H. XU et al., "Low-temperature synthesis of BiFe03 nanopowders via a sol-gel method", Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472, 473-477., entire text | 1-5 |
| A | CN 105772051 A (HENAN NORMAL UNIVERSITY) 20 July 2016, entire text (Family: none) | 1-5 |
| A | M. C. NAVARRO et al., "Synthesis, characterization and study of products of the thermal decomposition of Bi $[Fe_xCo_{1-x}(CN)_6]\cdot 4H_20$ $(0\leq X\leq 1)$", Global Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 1, 76-82., entire text | 1-5 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 25 December 2017 (25.12.2017) | 16 January 2018 (16.01.2018) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４１０６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G49/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G49/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１７年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１７年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１７年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 3-257004 A (日産自動車株式会社) 1991.11.15, 全文<br>& US 5449660 A 全文 | 1-5 |
| A | CN 104556238 A (上海師範大学) 2015.04.29, 全文<br>(ファミリーなし) | 1-5 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ２５．１２．２０１７ | １６．０１．２０１８ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　５０７７
山口　俊樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | J.-H. XU et al., Low-temperature synthesis of $BiFeO_3$ nanopowders via a sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472, 473-477., 全文 | 1-5 |
| A | CN 105772051 A (河南師範大学) 2016.07.20, 全文 (ファミリーなし) | 1-5 |
| A | M. C. NAVARRO et al., Synthesis, characterization and study of products of the thermal decomposition of $Bi[Fe_xCo_{1-x}(CN)_6]\cdot 4H_2O$ ($0 \leqq x \leqq 1$), Global Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 1, 76-82., 全文 | 1-5 |