

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：1997-9-5 案號：9-256234 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 發明背景

### 發明領域

本發明係關於一種超細鎳粉其可用作層疊陶瓷電容器之內電極，二次電池之電極，燃料電池等。

### 相關技術之說明

眾所矚目於使用超細鎳粉作為製造多種電子裝置部件之電極。此種電極包括層疊陶瓷電容器內電極，氫鎳二次電池之多孔電極，及燃料電池之中空多孔電極經由以電化學方式進行燃料氧化反應而取得電能。

後文說明超細鎳粉，主要以層疊陶瓷電容器之內電極為例說明。

層疊陶瓷電容器為經由層疊介電陶瓷如氧化鈦，鈦酸鋇或錯合鈣鈦礦，與金屬內電極交替成層疊，壓縮及燒結成為一體所得構件。最近電子裝置部件之層疊陶瓷電容器市場快速成長。隨著電力裝置性能的進展，層疊陶瓷電容器促成輕薄短小及較大電容。因此內電極變成更薄。先前技術中，鈮用於層疊陶瓷電容器內電極。但最近，由於廉價及可信度高之故鎳之使用增加。

日本專利申請公開案第和1-136910號揭示一種發明用於濕法生產具有純度99%或以上及粒徑 $0.1-0.3\mu\text{m}$ 之鎳粉。但此公開文獻並未說明實際由顆粒生產之膏及膏用於電力部件之電極。發明人研究鎳粉，隨後發現經由使用如同此先前技術以濕法生產之鎳粉膏及層疊成層製造之內電極於燒結時容積變化大，因而容易造成離層及/或裂隙。濕法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(2)

中，超細鎳粉之粒子的晶體無法增長為大晶體，變成一次粒子之簇群，原因為超細鎳粉生產溫度相當低例如低於 $100^{\circ}\text{C}$ 。如此內電極容易過度燒結或燒結時容積變化大。

日本專利申請公開案第昭64-80007號揭示瓷器電容器電極用之膏，使用具有平均粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 及純度99.9%之鎳粉。為了防止當此種電極膏燒結時產生裂隙及/或離層，敘述添加碳化物粒子至此膏。但公開文獻未曾描述鎳粒子本身特徵對裂隙及/或離層產生之影響。

任何層疊陶瓷電容器之生產過程中，重要技術係防止燒結時產生裂隙及/或離層，亦即製作較薄層，縮小尺寸及達成內電極之高電容。如此期待超細鎳粉可限制裂隙及/或離層產生及生產具有低電阻率之電極。

### 發明概述

鑑於前述先前技術問題，本發明之目的係提供一種改良超細鎳粉。換言之本發明之目的係提供一種具有下列性質之超細鎳粉。

(a)於生產層疊陶瓷電容器過程中不易產生裂隙及/或離層。

(b)內電極可製作成薄層。

(c)可實現低電阻率作為電極材料。

本發明提供一種超細鎳粉包含硫含量0.02至1.0%重量比及平均粒徑0.1至 $1.0\mu\text{m}$ 。超細鎳粉較佳由氣相氫還原氯化鎳蒸氣生產。超細鎳粉可用於鎳氫電池之多孔電極，或燃料電池之中空多孔電極，但特別適合用作具有限制裂隙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

### 五、發明說明(3)

及/或離層性質及使電極變薄及電阻率變低之層疊陶瓷電容器電極。

#### 圖式之簡單說明

圖1為實例1之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
放大：40000倍。

圖2為實例2之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
放大：40000倍。

圖3為比較例1之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
。放大：40000倍。

圖4為比較例2之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
。放大：40000倍。

圖5為實例3之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
放大：10000倍。

圖6為實例4之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
放大：10000倍。

圖7為比較例3之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
。放大：10000倍。

圖8為比較例4之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
。放大：10000倍。

圖9為實例5之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
放大：4000倍。

圖10為實例6之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。  
。放大：4000倍。

圖11為比較例5之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相

## 五、發明說明 ( 4 )

片。放大：4000倍。

圖 12 為比較例 6 之層疊陶瓷電容器之超細鎳粉之顯微相片。放大：4000倍。

### 較佳具體例之詳細說明

超細鎳粉製備成膏，膏印刷於介電層薄膜上形成內電極。為了使內電極變薄及變緻密，超細鎳粉平均粒徑適合為 0.1 至 1.0  $\mu\text{m}$ 。

若平均粒徑小於 0.1  $\mu\text{m}$ ，則當層疊陶瓷電容器燒結時鎳層過度收縮，故內電極變成多孔。具有平均粒徑小於 0.1  $\mu\text{m}$  之超細鎳粉不佳，原因為內電極將有高電阻率，或將引起離層及 / 或裂隙。相反地，若平均粒徑大於 1.0  $\mu\text{m}$ ，將難以製備層疊陶瓷電容器之內電極成為薄層。具有平均粒徑大於 1.0  $\mu\text{m}$  之超細鎳粉不佳，原因為內電極層表面有大型不規則處，結果導致生成裂隙。更加平均粒徑 0.2 至 0.6  $\mu\text{m}$ 。平均粒徑係由得自粒子之電子顯微相片進行影像分析，基於粒子數目，於粒徑分佈中之 50% 粒徑 ( $d_{50}$ ) 定義。

用於層疊陶瓷電容器之超細鎳粉，要緊地粒子形狀為球形，大小適中。於層疊陶瓷電容器生產過程中，球形粒子具有理想特徵，因此可形成薄層內電極，含有高密度超細鎳粉，及不會產生裂隙或離層。發明人發現其中之硫含量具有製備超細鎳粉之決定性影響。除非硫含量於 0.02% 至 1.0 wt% 範圍內，否則出現角形粒子如六面體或八面體粒子。此等粒子並非製備層疊陶瓷電容器所需。當硫含量為 0.02 至 1.0% 重量比時，超細鎳粉粒子為充分球形。因此硫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 5 )

含量需控制於此範圍俾生產球形超細鎳粉粒子。

以具有前述平均粒徑及硫含量之超細鎳粉為佳，原因為其容易經由以氣相氫還原法控制硫含量生產。氯化鎳之氣相氫還原法可於反應器進行，反應器中循序配置一氣化區段，一反應區段，及一冷卻區段。於氣化區段，氯化鎳於坩堝氣化。於反應區段，以惰性氣體氣體載運之氯化鎳蒸氣於經過控制之溫度接觸供給之氫氣。及於冷卻區段，合成鎳粒子及副產物氣體混合物被冷卻。

球形超細鎳粉粒子可經由硫及硫化物中之任一者或二者伴隨氯化鎳蒸氣、惰性氣體或氫氣之方法獲得。

藉此種方法生產之超細鎳粉變成球形，及進一步超細鎳粉之粒徑變得大體均勻，故粒徑分佈將變銳利。此外，可獲得良好效果，個別超細鎳粉非由大量較微細之一次粒子之濃縮或燒結本體組成，反而係由單一粒子組成。

需要超細鎳粉生產高品質層疊陶瓷電容器。發明者使用多種鎳粉對層疊陶瓷電容器之生產進行實驗。此等粉末特徵需為作為電極材料具有低電阻率，不容易生成裂隙及/或離層及容易製作較薄之內電極。發現此等特徵係取決於超細鎳粉粒子之尺寸及形狀。

較佳平均粒徑限於 $0.1$ 至 $1.0 \mu\text{m}$ 之範圍。若使用平均粒徑可小於 $0.1 \mu\text{m}$ 之超細鎳粉，則當層疊陶瓷電容器被燒結時因粒子極細故鎳層收縮，使內電極變成多孔。電容器之電阻率將變高，或產生離層及/或裂隙。如此具有平均粒徑小於 $0.1 \mu\text{m}$ 之超細鎳粉並不佳。它方面，若平均粒徑大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(7)

使用顯微鏡觀察。

實例3：當具有平均粒徑約 $0.40\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為0.020%重量比時，超細鎳粉粒子足夠球形，如圖5所示。

實例4：當具有平均粒徑約 $0.42\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為0.99%重量比時，超細鎳粉粒子足夠球形，如圖6所示。

比較例3：當具有平均粒徑 $0.44\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為0.011%重量比時，具有角形粒子(六面體或八面體粒子)對總粒子之百分比增加，如圖7所示。

比較例4：當具有平均粒徑 $0.41\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為1.5%重量比時，具有角形粒子(六面體或八面體粒子)對總粒子之百分比增加，如圖8所示。

### 實例C

具有平均粒徑約 $1.0\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量改變，然後使用顯微鏡觀察。

實例5：當具有平均粒徑約 $1.0\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為0.019%重量比時，超細鎳粉粒子足夠球形，如圖9所示。

實例6：當具有平均粒徑約 $0.99\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為1.0%重量比時，超細鎳粉粒子足夠球形，如圖10所示。

比較例5：當具有平均粒徑 $0.98\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為0.010%重量比時，具有角形粒子(六面體或八面體粒子)對總粒子之百分比增加，如圖11所示。

比較例6：當具有平均粒徑 $1.1\mu\text{m}$ 之超細鎳粉之硫含量為1.3%重量比時，具有角形粒子(六面體或八面體粒子)對總粒子之百分比增加，如圖12所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(8)

前述結果合併顯示於表1。

表1

	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	硫含量% 重量比	超細鎳粉之球 形特徵	裂隙及離 層比率	
實例1	0.11	0.021	良好	◎	圖1
實例2	0.10	1.0	良好	◎	圖2
比較例1	0.12	0.012	許多角形粒子	×	圖3
比較例2	0.11	1.4	許多角形粒子	×	圖4
實例3	0.40	0.020	良好	◎	圖5
實例4	0.42	0.99	良好	◎	圖6
比較例3	0.44	0.011	許多角形粒子	×	圖7
比較例4	0.41	1.5	許多角形粒子	×	圖8
實例5	1.0	0.019	良好	◎	圖9
實例6	0.99	1.0	良好	◎	圖10
比較例5	0.98	0.010	許多角形粒子	××	圖11
比較例6	1.1	1.3	許多角形粒子	××	圖12

由前文可知，於其中超細鎳粉之硫含量為0.02至1.0%重量比之例，超細鎳粉變成充分球形。考慮超細鎳粉之粒子製備為球形，原因為鎳粒子之表面增長於各個方向幾乎一致進展。經由控制硫含量於適當範圍，超細鎳粉粒子可製備成球形。

得自實例1-6及比較例1-6之個別粒子之膏用於生產層疊

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 9 )

陶瓷電容器，當電容器燒結時檢視是否造成離層。超細鎳粉之膏個別印刷於生薄板上，其中其電介質厚度約為  $3\mu\text{m}$ ，故膏之厚度為  $2\mu\text{m}$  電極及介電層交替層疊使總層數為 200，然後壓縮多層體、切割及乾燥。去除黏結劑後，多層體於  $1200^\circ\text{C}$  於氫氣及氮氣之混合氣體燒結。獲得  $3.2\text{mm}$  長、 $1.6\text{mm}$  寬及  $1.6\text{mm}$  厚之層疊電容器。

對如此所得 300 個層疊陶瓷電容器檢視是否產生裂隙及 / 或離層，檢視結果已示於表 1。表 1 中，裂隙或離層之發生比率如下：

- ◎：1% 或以下，
- ：大於 1% 但低於 10% 或以下，
- ×：大於 10% 但低於 50% 或以下，及
- ××：大於 50%。

如實例欄所示，當使用滿足本發明定義之特徵之超細鎳粉時，裂隙及 / 或離層之發生率低，內電極可製作成薄層。相反地，比較例中，由於其中樣本未符合本發明定義之特徵，故產生許多裂隙及離層。

前文說明中，超細鎳粉主要係就用作層疊陶瓷電容器之內電極做說明。但本發明之超細鎳粉非僅限於此種用途，而可應用於二次電池、燃料電池及其他之電極材料。

本發明提供一種超細鎳粉其具有滿意之粒子形狀及適合多種用途，特別製作層疊陶瓷電容器之內電極為薄層，降低其電阻，及防止於電容器燒結時生成離層及 / 或裂隙。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：超細鎳粉)

提供一種適合層疊陶瓷電容器電極材料之超細鎳粉。利用超細鎳粉於生產陶瓷電容器過程不容易發生裂隙及/或離層，及其內電極可製造成較薄層，及電容器之電阻率可變低。超細鎳粉具有平均粒徑 $0.1-1.0\mu\text{m}$ ，具有硫含量 $0.02-1.0\%$ 重量比，及其粒子為球形因此具有絕佳性質。其可使用氯化鎳蒸氣經由氣相氫還原製程生產。

## 英文發明摘要(發明之名稱：ULTRAFINE NICKEL POWDER)

Provided is an ultrafine nickel powder suitable for a laminated ceramic capacitor electrode material. According to the ultrafine nickel powder, cracks and/or delamination are not liable to generate in the process for producing a ceramic capacitor, and its internal electrode can be made into a thinner layer, and the electric resistivity of the capacitor can be made low. The ultrafine nickel powder has an average particle size of  $0.1 - 1.0\mu\text{m}$ , having the sulfur content of  $0.02 - 1.0\%$  by weight, and particles thereof being spherical, thereby exhibiting excellent properties. They can be produced by vapor phase hydrogen-reducing process using nickel chloride vapor.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

87119608

圖 1

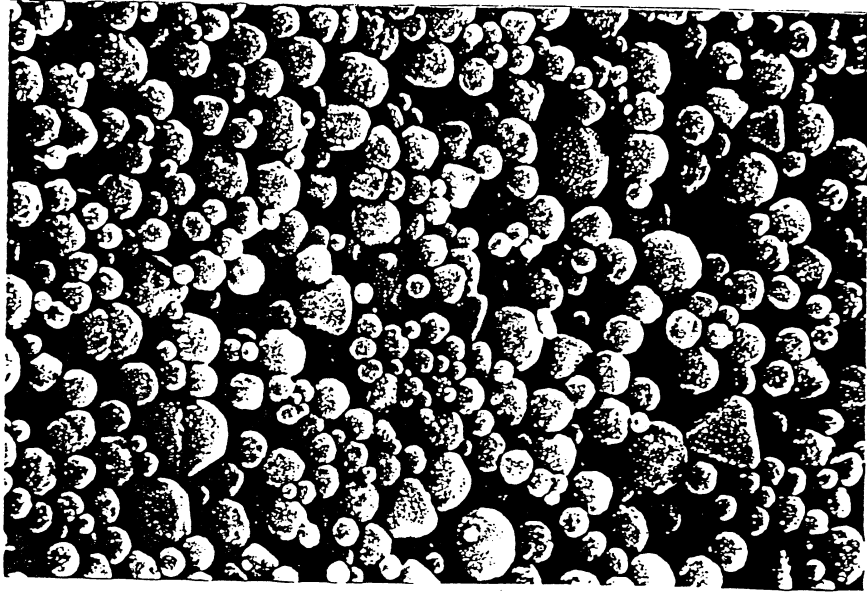


圖 2

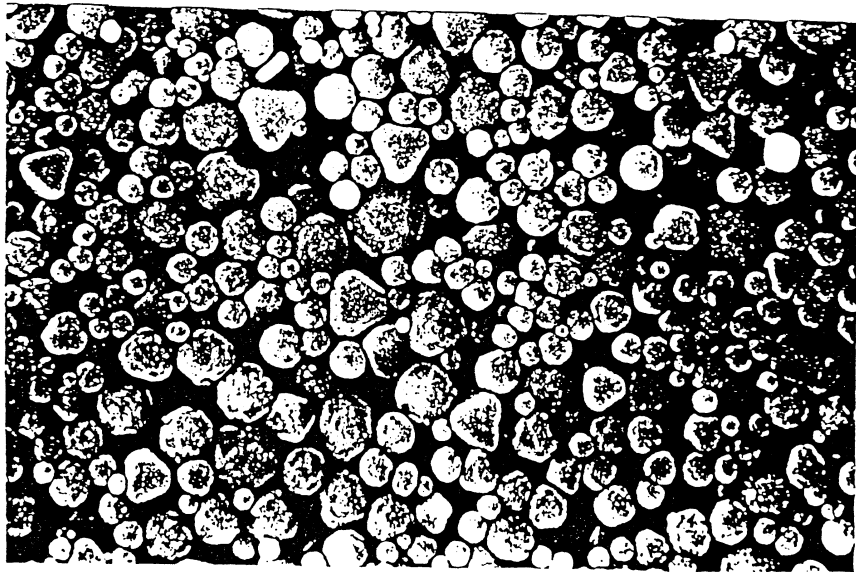


圖 3

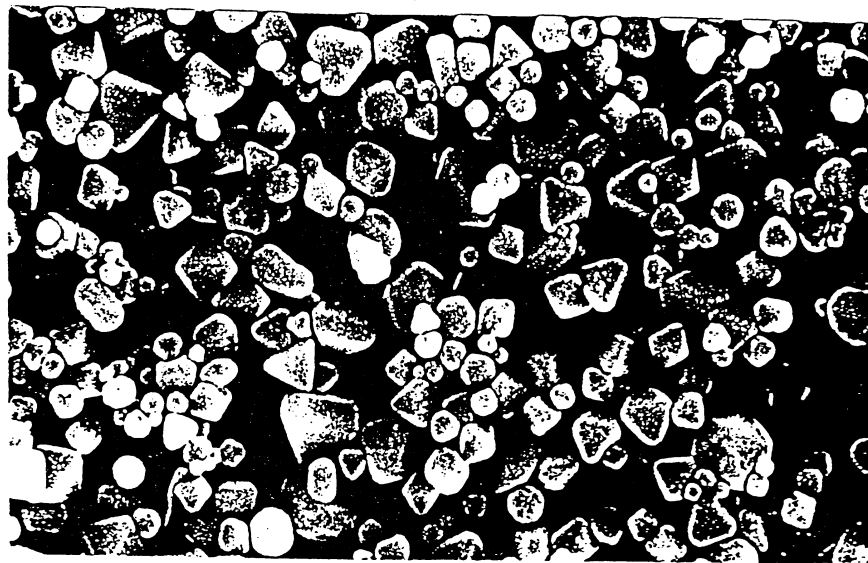


圖 4

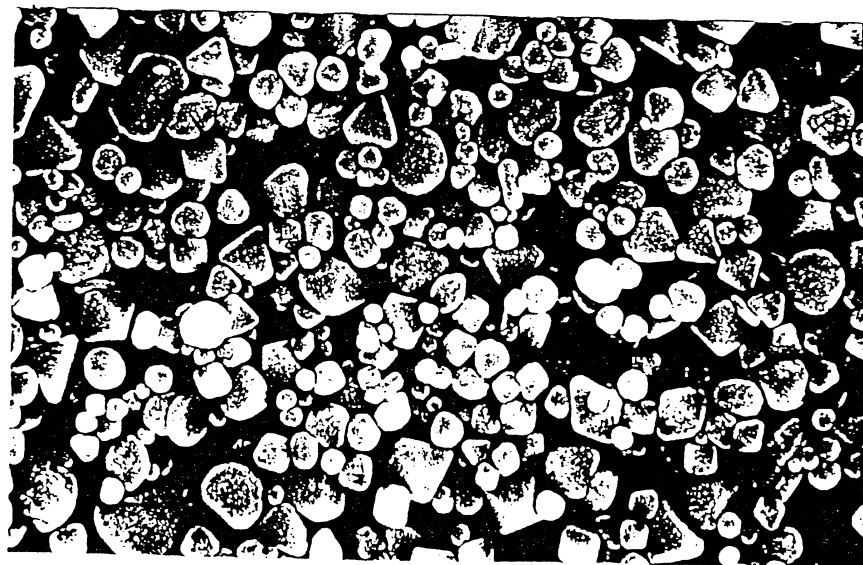


圖 5

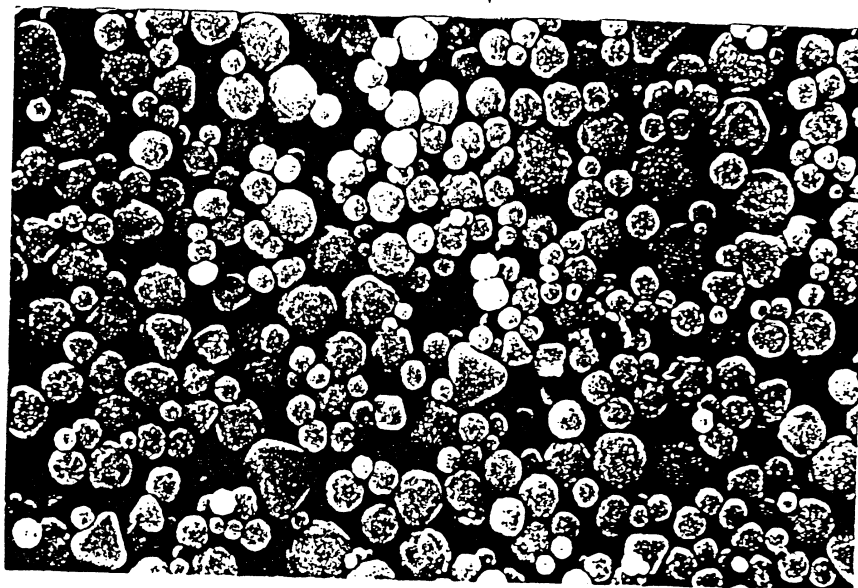


圖 6

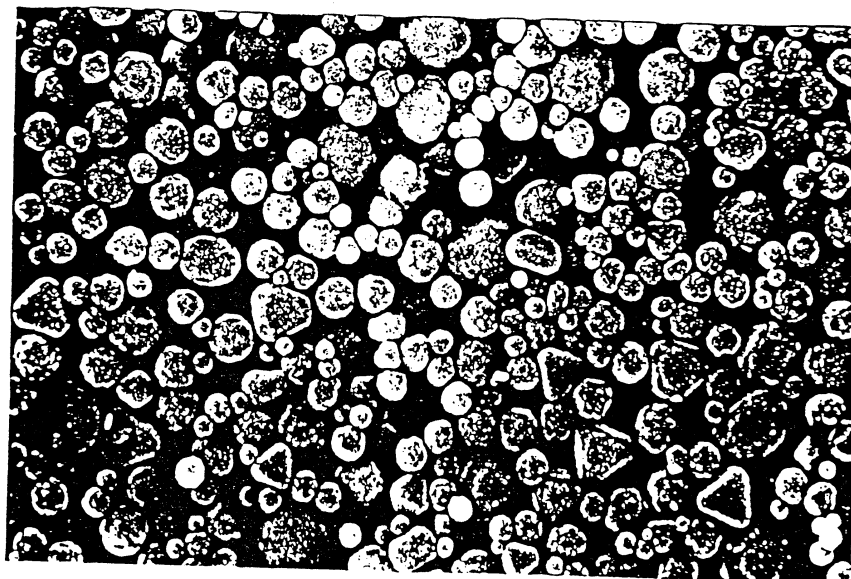


圖 7

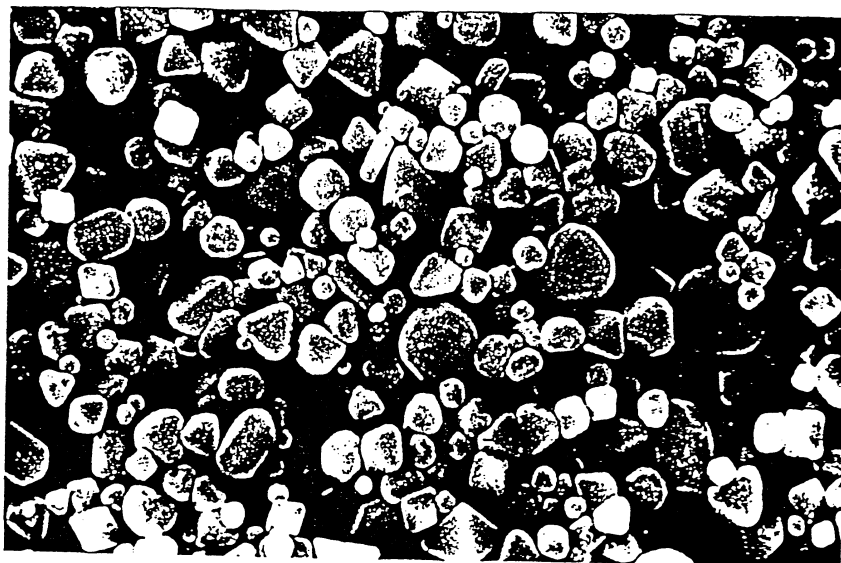


圖 8

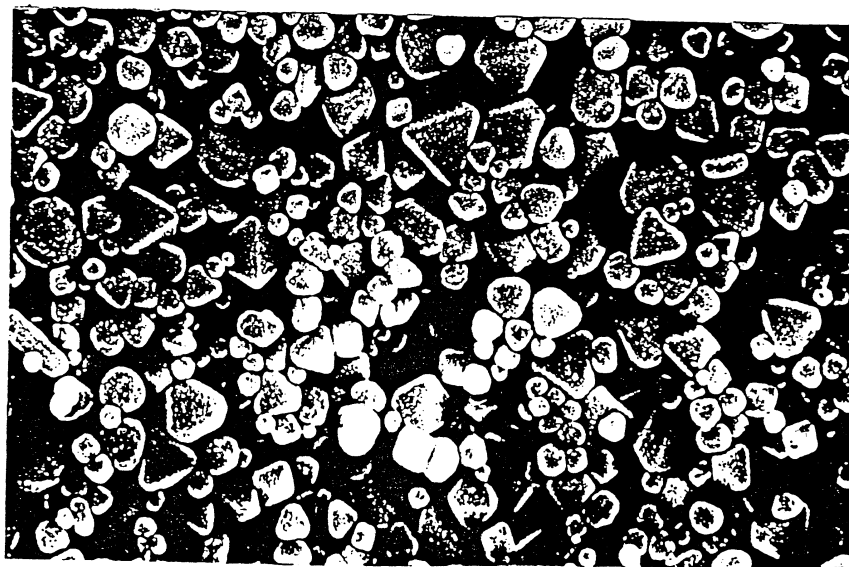


圖 9

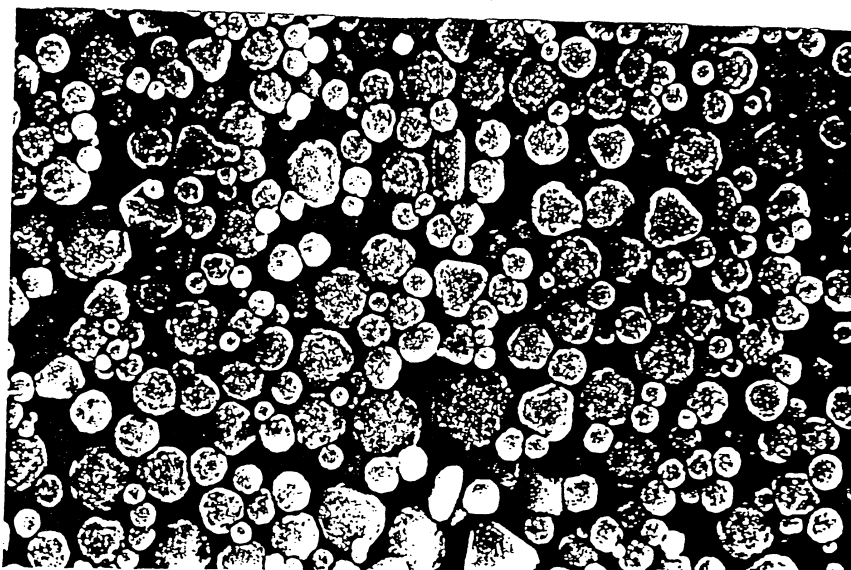


圖 10

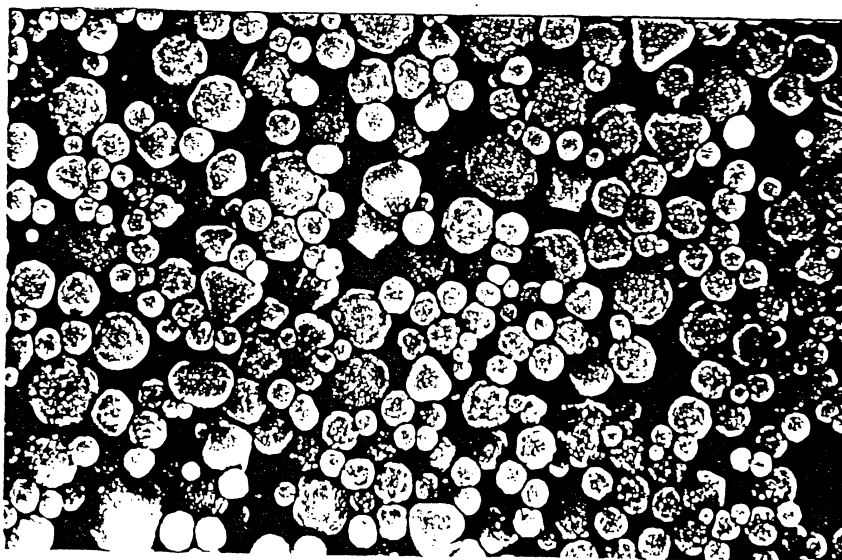


圖 11

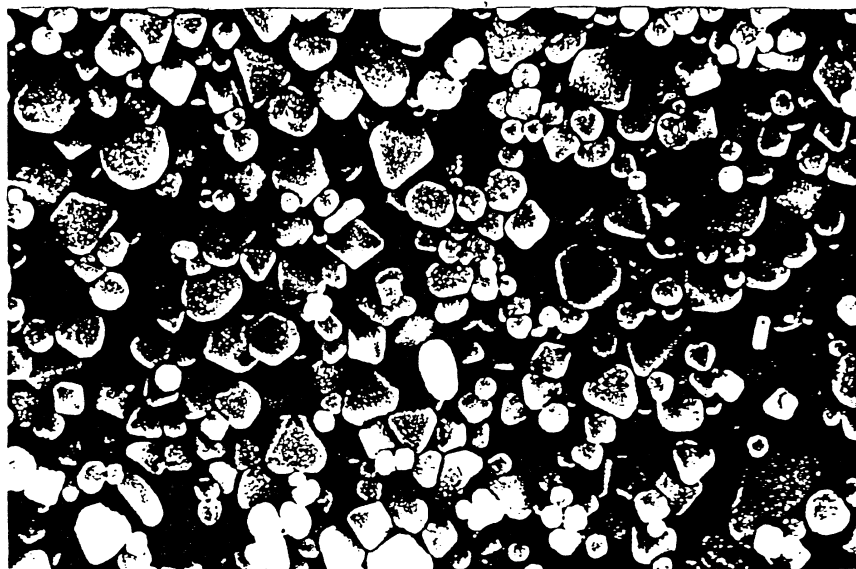
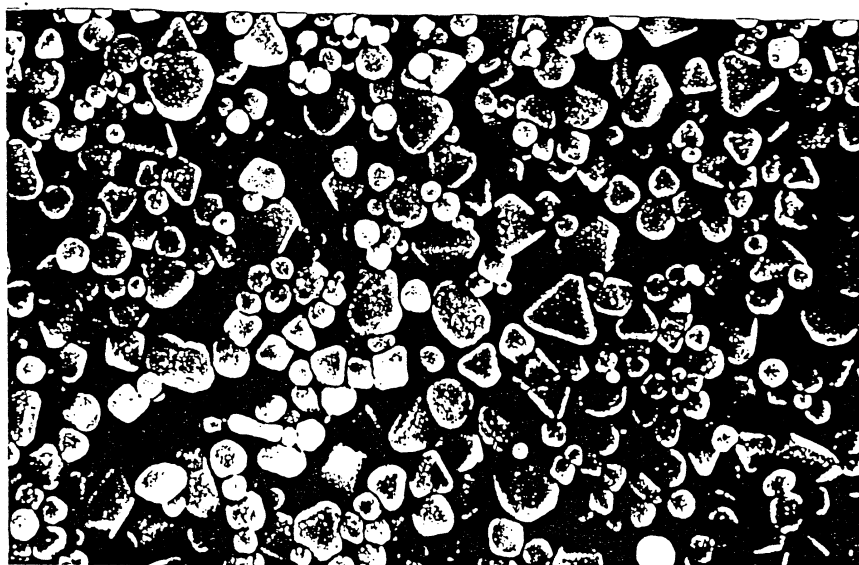


圖 12



# 公告本

88年4月8日

修正  
補充

申請日期	87.9.3
案號	87114608
類別	B2 F1/20; P/20

A4  
C4

527242

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	超 細 鎳 粉
	英 文	ULTRAFINE NICKEL POWDER
二、發明 人 創作	姓 名	(1) 片 山 英 司 (2) 齊 藤 敢 (3) 小 笠 原 修 悅 (4) 濱 田 尚 夫
	國 籍	日 本
三、申請人	住、居所	(1) 日本國東京都港區芝公園2丁目4番1號 川鉄鋳業株式會社内 (2) 同(1) (3) 同(1) (4) 同(1)
	姓 名 (名稱)	川鉄鋳業股份有限公司 (川鉄鋳業株式會社)
三、申請人	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都台東區蔵前2丁目17番4號
三、申請人	代 表 人 姓 名	今 井 卓 雄

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(6)

於  $1.0 \mu\text{m}$ ，則難以將層疊陶瓷電容器之內電極製備成薄層。內電極層表面將有大型不規則，結果導致頻繁產生裂隙。

隨著粒子形狀變成更為球形可得較佳結果。根據本發明研究，顯然使超細鎳粉變成球形可藉由超細鎳粉之硫含量控制。原因為硫發揮功能，故於超細鎳粉粒子表面之晶體生長將對稱之出現於各個方向。

如前述，藉由平均粒徑  $0.1-1.0 \mu\text{m}$  之超細鎳粉之硫含量設定為  $0.02$  至  $1.0\%$  重量比之範圍，故可將超細鎳粉製作成球形。以下將參照電子顯微相片說明特定實例。

### 實例 A

具有平均粒徑約  $0.1 \mu\text{m}$  之超細鎳粉之硫含量改變，然後使用顯微鏡觀察。

實例 1：當具有平均粒徑約  $0.11 \mu\text{m}$  之超細鎳粉之硫含量為  $0.021\%$  重量比時，超細鎳粉粒子足夠球形，如圖 1 所示。

實例 2：當具有平均粒徑約  $0.10 \mu\text{m}$  之超細鎳粉之硫含量為  $1.0\%$  重量比時，超細鎳粉粒子足夠球形，如圖 2 所示。

比較例 1：當具有平均粒徑  $0.12 \mu\text{m}$  之超細鎳粉之硫含量為  $0.012\%$  重量比時，具有角形粒子(六面體或八面體粒子)對總粒子之百分比增加，如圖 3 所示。

比較例 2：當具有平均粒徑  $0.11 \mu\text{m}$  之超細鎳粉之硫含量為  $1.4\%$  重量比時，具有角形粒子(六面體或八面體粒子)對總粒子之百分比增加，如圖 4 所示。

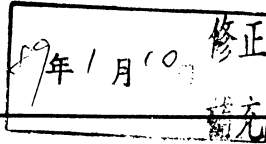
### 實例 B

具有平均粒徑約  $0.4 \mu\text{m}$  之超細鎳粉之硫含量改變，然後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



## 六、申請專利範圍

1. 一種超細鎳粉，其包含硫含量0.02至1.0wt%及平均粒徑0.1至1.0  $\mu\text{m}$ 。
2. 如申請專利範圍第1項之超細鎳粉，其中該粉末係由氣相氫還原氯化鎳蒸氣生產。
3. 如申請專利範圍第1項之超細鎳粉，其中該粉末係用於層疊陶瓷電容器。
4. 如申請專利範圍第2項之超細鎳粉，其中該粉末係用於層疊陶瓷電容器。
5. 如申請專利範圍第1項之超細鎳粉，其中該平均粒徑為0.2至0.6  $\mu\text{m}$ 而非0.1至1.0  $\mu\text{m}$ 。
6. 如申請專利範圍第5項之超細鎳粉，其中該粉末係由氣相氫還原氯化鎳蒸氣生產。
7. 如申請專利範圍第5項之超細鎳粉，其中該粉末係用於層疊陶瓷電容器。
8. 如申請專利範圍第6項之超細鎳粉，其中該粉末係用於層疊陶瓷電容器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線