

(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
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/097698 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *C22C 27/04* (2006.01)
H01G 9/052 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075496
- (22) 国際出願日: 2013年9月20日(20.09.2013)
- (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 2012-274532 2012年12月17日(17.12.2012) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内藤 一美(NAITO Kazumi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 矢部 正二(YABE Shoji); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目14番6号 セルバ人形町6階 大家特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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).

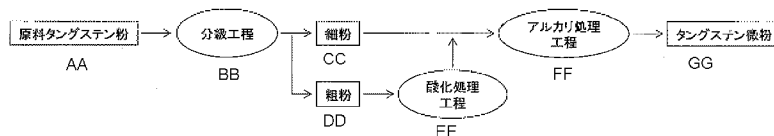
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FINE TUNGSTEN POWDER

(54) 発明の名称: タングステン微粉の製造方法

【図1】



AA Raw tungsten powder
BB Classification step
CC Fine powder
DD Coarse powder
EE Oxidation step
FF Alkali treatment step
GG Fine tungsten powder

(57) Abstract: The present invention provides a tungsten powder pulverization method comprising: a step for classifying raw tungsten powder into a fine powder for which the average particle diameter is relatively small, and a coarse powder for which the average particle diameter is relatively large; an oxidation step for forming an oxide film on a particle surface of the coarse powder; and an alkali treatment step for removing, with an aqueous alkaline solution, the oxide film formed in the oxidation step, and a natural oxide film formed on the fine powder for which the average particle diameter is relatively small. The present invention is further provided with a method for producing fine tungsten powder whereby tungsten powder is obtained according to the aforementioned pulverization method, said powder having an average particle diameter of 0.04 to 0.4 μm , and a BET specific surface area of 5 to 15 m^2/g .

(57) 要約: 本発明は、原料タングステン粉を平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級する工程、前記粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させる酸化処理工程、前記酸化処理工程により形成された酸化膜及び前記平均粒子径が相対的に小さい細粉に形成されている自然酸化膜をアルカリ水溶液で除去するアルカリ処理工程を含むタングステン粉の微粉化方法、及び前記微粉化方法により平均粒子径0.04～0.4 μm 、BET比表面積5～15 m^2/g のタングステン粉を得るタングステン微粉の製造方法を提供する。

WO 2014/097698 A1

明 細 書

発明の名称： タングステン微粉の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、タングステン微粉の製造方法に関する。さらに詳しく言えば、電解コンデンサ用として有用な、より細かな粒径を有し、BET比表面積の大きいタングステン粉を高収率で得る方法、及びその方法を用いたタングステン微粉の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器の形状の小型化、高速化、軽量化に伴い、これらの電子機器に使用されるコンデンサは、より小型で軽く、より大きな容量、より低いESR（等価直列抵抗）が求められている。

このようなコンデンサとしては、陽極酸化が可能なタンタルなどの弁作用金属粉末の焼結体からなるコンデンサの陽極体を陽極酸化して、その表面にこれらの金属酸化物からなる誘電体層を形成した電解コンデンサが提案されている。

[0003] 弁作用金属としてタングステンを用い、タングステン粉の焼結体を陽極体とする電解コンデンサは、同一粒径のタンタル粉を用いた同体積の陽極体、同化成電圧で得られる電解コンデンサに比較して、大きな容量を得ることができるが、漏れ電流（LC）が大きく電解コンデンサとして実用に供されなかった。このことを改良するために、タングステンと他の金属との合金を用いたコンデンサが検討されているが漏れ電流は幾分改良されるものの十分ではなかった（特開2004-349658号公報：特許文献1）。

[0004] 特許文献2（特開2003-272959号公報）には、 WO_3 、 W_2N 、 WN_2 から選択される誘電体層が形成されたタングステン箔の電極を用いたコンデンサが開示されているが、前記漏れ電流について解決したものではない。

また、特許文献3（国際公開第2004/055843号：米国特許第7

1 5 4 7 4 3 号) には、タンタル、ニオブ、チタン、タングステンから選択される陽極を用いた電解コンデンサを開示しているが、明細書中にタングステンを用いた具体例の記載はない。

[0005] 特許文献4 (国際公開第2012/086272号) には、漏れ電流の問題を解決したケイ素を含有するタングステン粉の焼結体を陽極とする電解コンデンサが開示されており、タングステン粉の原料として、市販のタングステン粉、または水素等により還元したタングステン粉を用いてケイ素を含有させる手法が記載されている。

[0006] タングステン粉を成形後、焼結した電解コンデンサ用陽極体では、同一体積であれば、タングステン粉の粒径が小さいほど容量の大きな陽極体を作製することができるので、原料タングステン粉の粒径は小さいほど好ましいが、市販のタングステン粉の平均粒径は0.5～20 μmである。

[0007] タングステン粉は、タングステンの酸化物、ハロゲン化物、アンモニウム塩等を原料として水素のような還元剤で処理して作製できる。ただし、還元速度を速くすると複合酸化物が生成する等の問題がある。そのため、より細かい粉体を作製するためには還元速度を遅くしなければならず、生産効率が低下しコスト高となる。また、高価な制御装置を有する煩雑な工程によって作製する必要があり、さらに水素ガスのような爆発範囲が広い材料を扱わねばならないという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-349658号公報

特許文献2：特開2003-272959号公報

特許文献3：国際公開第2004/055843号パンフレット (米国特許第7154743号)

特許文献4：国際公開第2012/086272号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記のような従来技術における問題点の解決を課題としており、タングステンを陽極とするコンデンサ（以下、タングステンコンデンサ）の原料となる、粒径が小さく B E T 比表面積の大きいタングステン粉末を高収率で得るタングステン微粉の加工方法、及びその方法を用いたタングステン微粉の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、前記課題を達成するために鋭意検討した結果、現在入手できるタングステン粉を、平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級し、分級により得られた粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させ、酸化処理工程により形成された酸化膜及び分級工程により得られた細粉に形成されている自然酸化膜をアルカリ水溶液で除去することにより、タングステンコンデンサにより好適なタングステン微粉が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は下記のタングステン微粉の製造方法、及びタングステン粉の微粉化方法に関する。

[0011] [1] 原料タングステン粉を平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級する分級工程、前記平均粒子径が相対的に大きい粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させる酸化処理工程、前記酸化処理工程により形成された酸化膜及び前記平均粒子径が相対的に小さい細粉に形成されている自然酸化膜をアルカリ水溶液で化学的に除去するアルカリ処理工程を含むタングステン粉の微粉化方法。

[2] 原料タングステン粉を、平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級し、前記粗粉をさらに相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級する工程を 1 回以上繰り返す分級工程、前記分級工程で得られた粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させる酸化処理工程、前記酸化処理工程により形成された酸化膜及び前記複数回の分級工程で得られた平均粒子径が相対的に小さい細粉に形成されている自然酸化膜を

アルカリ水溶液で除去するアルカリ処理工程を含むタングステン粉の微粉化方法。

〔３〕前項１または２に記載のタングステン微粉化方法により得られたタングステン微粉に対し、さらに前項１または２に記載のタングステン微粉化方法により微粉化する工程を１回以上行うタングステン粉の微粉化方法。

〔４〕前記分級工程を水簸分級により行う前項１～３のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔５〕前記酸化処理が、電解液中でタングステン粉を攪拌しながら電解酸化する処理である前項１～４のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔６〕前記電解液が過硫酸または鉬酸の水溶液である前項５に記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔７〕前記鉬酸が、リン酸、硝酸、塩酸、ホウ酸及び硫酸から選択される前項６に記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔８〕前記鉬酸が、リン酸またはホウ酸である前項７に記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔９〕前記酸化処理が、酸化剤を含有する水溶液中にタングステン粉を分散させて酸化する処理である前項１～５のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔１０〕前記酸化剤が、マンガン（VII）化合物、クロム（VI）化合物、ハロゲン酸化合物、ペルオキソ酸及びその塩、過酸化物、並びに過硫酸化合物から選択される前項９に記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔１１〕前記酸化剤が過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムから選択される前項１０に記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔１２〕前記アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液である前項１～１１のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。

〔１３〕前項１～１２のいずれかに記載の方法を含む工程により平均粒子径

0.04～0.5 μm のタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン微粉の製造方法。

[14] 前項1～12のいずれかに記載の方法を含む工程によりBET比表面積3～15 m^2/g のタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン微粉の製造方法。

[15] 前項1～12のいずれかに記載の方法を含む工程により、平均粒子径0.04～0.4 μm 、BET比表面積5～15 m^2/g のタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン微粉の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、現在市販されているタングステン粉、あるいは公知の方法で製造できるタングステン粉から、電解コンデンサ用として好適な、細かな粒径を有し、BET比表面積の大きいタングステン微粉を高収率で製造することができる。

本発明により得られるタングステン微粉は、細かな粒径を有し、BET比表面積が大きいので得られるコンデンサの容量が大きくなる。

[0013] また、原料タングステン粉の分級を行わずに酸化して一部を酸化タングステンとした後、アルカリ処理により酸化タングステン部位を除去することによりタングステン微粉を得る場合、原料タングステン粉のうちもともと平均粒径が大きい粗粉は微粉化により粒径が小さくなり、電界コンデンサ用として好適なタングステン微粉となるが、もともと平均粒径の小さい細粉は、酸化処理により大部分が酸化タングステンとなり、そのほとんどがアルカリ処理により消失してしまう。例えば、粒径0.5 μm の球状粉を、分級を行わない手法で粒径0.3 μm に微粉化する際に、酸化処理により表面から0.1 μm のタングステンが消失するものとする、原料タングステン粉中に同時に存在する粒径0.2 μm 以下の細粉は酸化処理の際に全体が酸化タングステンとなり、アルカリ処理の際に完全に消失することになる。また、粒径0.5 μm の球状粉でも、計算上質量減少率は78質量%になる。実際の粉は、真球状ではなく、粒径の大きさによって質量減少率は異なるので、この

ように大きな質量減少率にならないが、分級工程により原料タングステン粉から、酸化処理を行わない平均粒径の小さい細粉を取り出すことで、不必要な質量減少を防ぐことができる。このような手法によりタングステン微粉を高収率で製造することはコストの面でも有利である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る第1実施形態のタングステン微粉の製造方法を示す。

[図2]本発明に係る第2実施形態のタングステン微粉の製造方法を示す。

[図3]本発明に係る第3実施形態のタングステン微粉の製造方法（A）及び（B）を示す。

発明を実施するための形態

[0015] [原料タングステン粉]

本発明で微粉化の対象となる原料タングステン粉は、平均粒径が0.1～10 μm の範囲のものが好ましい。ただし、本明細書では、平均粒径は累積体積％が50体積％に相当する粒径値（ D_{50} ； μm ）を意味する。

原料タングステン粉を得る方法としては、市販品の他、公知の方法により製造されるもの、例えば、三酸化タングステン粉を水素雰囲気下で粉砕する方法、あるいはタングステン酸やハロゲン化タングステンを水素やナトリウム等で還元する方法等を適宜選択することによって得ることができる。また、タングステン含有鉱物から直接または複数の工程を経て、還元条件を選択することによって得たものでもよい。

ただし、これらの方法では粒子径の小さい原料タングステン粉を得ることが難しいので、後述するように酸化処理、及びアルカリ処理を前処理として行ったタングステン粉を原料タングステン粉として用いるか、あるいは本発明の方法を適用して得たタングステン粉を原料タングステン粉として用いてもよい。これら微粉化処理を行ったタングステン粉を原料タングステン粉として用いることにより、さらに粒子径の小さいタングステン粉が得られる。例えば、本発明の方法の適用を繰り返すと、平均粒径0.04 μm 以下のタングステン粉を得ることもできる。

[0016] なお、陽極酸化により誘電体層を形成する場合、コンデンサに好ましく利用できる粉体の粒径には下限がある。コンデンサに用いるタングステン粉の粒径の下限値は、形成しようとする誘電体層の厚みの2倍以上である。例えば、定格電圧が1.6Vの場合、0.04 μ m以上である。このような粒径未満であると、陽極酸化をしたときに、導電性のタングステン部分が十分残らず、電解コンデンサの陽極を構成することが困難となる。

特に、定格電圧が低い高容量のコンデンサに用いる場合、タングステン粉の粒子径を0.04～0.4 μ mとすることが好ましく、0.08～0.2 μ mとすることがさらに好ましい。

[0017] なお、本発明の方法で使用される原料タングステン粉は、コンデンサ特性が劣化しない範囲で不純物を含んでも良く、あるいはコンデンサ特性の改良のためにケイ素、窒素、炭素、ホウ素、リン、酸素等の元素を含むように加工したものでもよい。ただし、後述するケイ化、窒化、炭化、あるいはホウ化処理等の粒子表面の加工は、本発明を適用した後の工程で行うことが好ましい。

[0018] [原料タングステン粉の分級]

本発明では、まず、原料タングステン粉を平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級する。

分級方法としては、乾式分級、湿式分級、ふるい分け分級等が挙げられる。好ましくは湿式分級の一種である沈降分級であり、より具体的には、例えば、沈降分級の一種である水簸分級が挙げられる。

[0019] 水簸分級では、まず原料タングステン粉に液体媒体を加える。この時、原料タングステン粉は液体媒体中で凝集した状態で存在するので、ホモジナイザー等で攪拌して分散させ、できる限り一次粒子に近い状態とする。攪拌後、一定時間静置すると、原料タングステン中の比較的粒径の小さな粒子は浮遊し、比較的粒径の大きな粒子は沈降する。この浮遊部分に含まれる粒子を細粉、残りの沈降部分に含まれる粒子を粗粉とする。ただし、細粉及び粗粉の回収の際には、浮遊部分及び沈降部分の周囲の液体媒体を含んだ状態で分

離してもよい。

[0020] 分級により得る細粉の量は、攪拌後の静置時間、細粉回収時に吸い取る浮遊部分周囲の液体媒体の量により人為的に調整可能である。

液体媒体としては、原料タングステン粉の分散が良好で、さらに粒子からの除去が簡易であることから、例えば、水、エタノール、水とエタノールの混合物が好ましい。

タングステン粉に対する液体媒体の量、ホモジナイザーの攪拌速度、攪拌時間、静置時間は、原料のタングステン粉の平均粒径と分布、細粉の量、細粉の平均粒径を考慮して予備実験から決定されるが、液体媒体の量は、原料タングステン粉を浸すよりも多い量とする。

細粉の原料タングステン粉に対する割合は、通常3質量%以上30質量%未満、好ましくは5質量%以上20質量%未満である。30質量%以上になると、最終的な作製細粉の平均粒径が十分小さくならず複数回の同処理を必要とするので、30質量%未満のものをを用いた方がコスト的に有利である。また、3質量%未満であると最終的な細粉作製時の質量減少率が大きくなるので、3質量%以上のものをを用いることが好ましい。

[0021] [粗粉の表面酸化]

原料タングステン粉の分級後、分級により得られた粗粉に酸化処理を施す。酸化処理は電解酸化または化学酸化、もしくはその両方により行うことができる。

[0022] (1) 電解酸化

電解液としては、鉬酸、鉬酸の塩、有機酸、有機酸の塩等、水溶性を有するものが有効であるが、酸化後の洗浄が容易であることから鉬酸水溶液が好ましい。鉬酸としては、リン酸、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸等が挙げられるが、比較的欠陥のある酸化膜が得られやすく後のアルカリ水溶液で除去されやすい点でリン酸またはホウ酸水溶液が好ましい。鉬酸水溶液の濃度としては0.1～5質量%が好ましい。濃度が濃くなると、後工程であるタングステン粉の洗浄が面倒になる。

[0023] 電解酸化は、例えば原料タングステン粉を、電解液を収容した金属製の容器に投入し、金属製の攪拌棒を陽極とし、容器を陰極として、攪拌下に所定の電圧を印加し、好ましくは室温～水溶液の沸点温度、さらに好ましくは30～80℃の温度にて、好ましくは10分～100時間、さらに好ましくは1～10時間通電し酸化する。この時必要により蒸発で消失する溶媒成分を補給しながら行う。

なお、印加する電圧は、所望する微粉化の程度に応じて設定すればよい。印加電圧をより高くすると、酸化膜量が増加し、粒子径をより小さくすることができる。具体的電圧は予備実験で求められる。ただし、高電圧での電解酸化は時間がかかるので、印加電圧を好ましくは100V以下、より好ましくは50V以下とする。

電解酸化終了後は、液をデカンテーション等で除去する操作を繰り返し、タングステン粉を水等の溶媒で洗浄する。この状態のタングステン粉は黒色から黄色がかった青色に変色する。

[0024] (2) 化学酸化

原料のタングステン粉を、酸化剤水溶液中で攪拌等を行うことにより分散させ、所定時間保持することにより表面を酸化する。良好な分散状態を保ち、表面を早く酸化させるために、強い攪拌のできるホモジナイザー等の装置を使用することが好ましい。また、高温で酸化させると早く酸化が進む。

酸化剤としては、例えば、過マンガン酸塩等のマンガン(VII)化合物；三酸化クロム、クロム酸塩、二クロム酸塩等のクロム(VI)化合物；過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸及びそれらの塩等のハロゲン酸化合物；過酸化水素、過酸化ジエチル、過酸化ナトリウム、過酸化リチウム、過酢酸等の過酸化物；過硫酸塩等のペルオキシ酸及びそれらの塩等が挙げられる。特に、扱い易さと酸化剤としての安定性、水に易溶性であることから、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが好ましい。

水溶液中の酸化剤濃度は、1質量%程度から酸化剤の飽和溶解度となる範囲である。酸化剤濃度は予備的な実験により適宜決められる。

[0025] 酸化時間は1～1000時間、好ましくは1～100時間であり、酸化温度は室温から溶媒の沸点温度、好ましくは50℃～溶液の沸点温度である。

酸化反応後、タングステン粉末を酸化反応溶液からデカンテーション等の操作で分取し、溶媒に投入、攪拌、静置、デカンテーションの一連の操作を繰り返して洗浄する。この状態のタングステン粉は原料の黒色が黄色がかった青色に変色しており、表面が酸化されたことを目視でも確認できる。

なお、本発明の各工程で用いる溶媒は、粉体の分散性やデカンテーションにかかる時間などから、水だけでなく、水溶性有機溶媒（例えば、エタノール、メタノール等）との混合水溶液を選択してもよい。

[0026] [酸化膜の除去]

分級により得られた細粉は、液体媒体に長時間触れさせてホモジナイザー処理を行うと、表面が薄く自然酸化されて薄青色になる場合がある。この自然酸化膜は、粗粉に形成した酸化膜と同様に除去する工程が必要である。ただし、自然酸化による被膜は酸化剤や電解酸化による酸化物の厚さと比較して極薄いので、酸化膜の除去による質量減少及び収率の低下はごくわずかなことが予想される。

自然酸化膜が形成された細粉及び酸化処理を施した粗粉はアルカリ水溶液で処理し、形成された酸化膜を少なくとも化学的に除去する。好ましくは、細粉及び粗粉の分散性を向上させるために、強い攪拌ができるホモジナイザー等の装置により攪拌しながらアルカリ処理を行う。

[0027] アルカリ処理は細粉と粗粉を混合して行ってもよく、細粉と粗粉で別途に行ってもよい。また、複数のバッチを行って細粉及び粗粉の集合が複数存在する場合は細粉の集合1個以上を粗粉の集合1個以上に混合してもよい。この場合細粉と粗粉は異なるバッチのものでよい。

アルカリ溶液としては、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等が用いられ、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液が好ましい。

具体的には、表面が酸化されたタングステン粉にアルカリ水溶液を加え、

攪拌した後に静置し、デカンテーションで液を除去した後に、水等の溶媒を投入し、攪拌した後に静置し、デカンテーションする一連の操作を数回繰り返す。これらの操作によりタングステン粉は黒色となり、表面に形成された酸化物は除去される。その後、真空乾燥機（例えば、 $10^4 \sim 10^2$ Pa の減圧下、 $50 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度）で乾燥し、室温まで冷却する。次に、発火しないように徐々に空気を入れ、空気中に取り出すことにより、原料タングステン粉に比べて粒径が小さいタングステン微粉を得ることができる。

[0028] 一例として、後述する比較例 1 の分級を行わない方法を用いると、平均粒径 $0.55 \mu\text{m}$ の原料タングステン粉の質量減少率が 25 質量%を超える。それに対し、本願発明の手法を用いると 1 回の処理で、平均粒径が $0.1 \sim 0.45 \mu\text{m}$ のタングステン粉を質量減少率 5 ～ 20 質量%で作製することが可能である。

[0029] [第 1 実施形態]

図 1 に示すように、本発明の第 1 実施形態では、平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級した後、分級で得られた粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させ、その酸化膜及び前記分級工程で得られた平均粒子径が相対的に小さい細粉に形成されている自然酸化膜をアルカリ水溶液で除去してタングステン微粉を得る。

[第 2 実施形態]

図 2 に示すように、本発明の第 2 実施形態は、原料タングステン粉を、平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級した後、前記粗粉をさらに相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級する工程を 1 回以上複数回繰り返して、最終回の分級で得られた粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させ、その酸化膜及び前記複数回の分級工程で得られた平均粒子径が相対的に小さい細粉に形成されている自然酸化膜をアルカリ水溶液で除去してタングステン微粉を得る態様を含む。

[第 3 実施形態]

図 3 に示すように、本発明の第 3 実施形態は、分級工程、粗粉に対する酸

化処理、酸化処理により形成した酸化膜と細粉の自然酸化膜に対するアルカリ処理を順に行う本発明の方法で得られたタングステン微粉について、さらに分級、粗粉の酸化及び酸化膜のアルカリ処理を1回以上行ってタングステン粉を微粉化する態様を含む。(A)は図1の実施形態について、分級、粗粉の酸化及び酸化膜のアルカリ処理を1回以上行う態様であり、(B)は図2の実施形態について、分級、粗粉の酸化及び酸化膜のアルカリ処理を1回以上行う態様である。

[0030] 本発明の方法で製造されたタングステン微粉は、これを直接焼結して焼結体としてもよいが、あるいは造粒した10～300 μ m程度の凝集粉を焼結して焼結体としてもよい。造粒した方が取扱いがしやすく、ESRを低く抑えやすい。

さらに、本発明の方法で製造されたタングステン粉に、ケイ化、窒化、炭化、あるいはホウ化処理をして、タングステン粒子表面の一部を、ケイ化タングステン、窒化タングステン、炭化タングステン、及びホウ化タングステンから選択される少なくとも1つを含有するタングステン粉としてもよい。また、これら処理を造粒粉あるいは焼結体となった段階で適用することもできる。

このような焼結体を一方の電極(陽極)とし、対電極(陰極)との間に介在する誘電体とにより電解コンデンサが作製される。

実施例

[0031] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、下記の記載により本発明は何ら限定されるものではない。

本発明において、タングステン粉の粒子径、比表面積及びタップ密度は以下の方法で測定した。

粒子径：マイクロトラック社製HRA9320-X100を用い、粒度分布をレーザー回折散乱法で測定し、その累積体積%が、50体積%に相当する粒径値(D_{50} ; μ m)を平均粒子径(d)とした。

比表面積(m^2/g): Macsorb HM model-1208 (M

ountech社)を用いBET法で測定した。

タップ密度：28mmφの100mLメスシリンダーに200gの試料粉を入れ、メスシリンダーを高さ10mmから100回落下させた時の体積を測定した。

[0032] 実施例1：

三酸化タングステン粉を水素還元して得た、平均粒径0.55μmで分布が0.05~20μmの原料タングステン粉(BET比表面積3.0m²/g)を500g用意した。水600gと共に容器(直径110mm、高さ250mm)に入れ、(株)マイクロテック・ニチオン社製のホモジナイザーNS-51を使用して1800回/分の回転数で25℃で17時間攪拌した。2分間静置後、浮遊部の液150mlを注射器で抜き取り、この部分を細粉として分離する分級工程を施した。

分級工程により得られた粗粉に対し、同様に細粉を分離する再分級工程を施した。分級工程及び再分級工程により得られた細粉を混合し、125℃で乾燥後、瑪瑙鉢で解砕したところ、質量は94gで、BET比表面積は5.7m²/gであった。

次に再分級工程により得られた粗粉に水400mlと過硫酸アンモニウム80gを加えた。再度ホモジナイザー処理を10時間行いタングステン表面に酸化処理工程を施した。液を24時間静置した後に上澄みを除去し、さらに水2000mlを加えて30分攪拌した。この加水・攪拌・静置・上澄み除去の操作を計5回行った。最後の上澄みのpHは3であった。

続いて、分級工程及び再分級工程により得られた細粉の混合物と酸化処理を施した粗粉を混合し、1N水酸化ナトリウム水溶液700mlを加え、31時間攪拌した。24時間後、上澄みを除去し、水2000mlを加えて30分攪拌し、静置した。この加水・攪拌・静置・上澄み除去の操作を計7回行った。最後の上澄みのpHは7であった。最終処理物を125℃で真空乾燥した後に取り出し、瑪瑙鉢で解砕した。作製したタングステン微粉の質量は455gであり、平均粒径0.21μm、粒度分布0.05~20μm、

タップ密度 3.3 g/cm^3 、BET比表面積 $6.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 6500質量ppmであった。

[0033] 比較例 1 :

実施例 1 において、原料タングステン粉に対して分級工程を行わなかったこと以外は同様に操作を行い、タングステン微粉を作製した。得られたタングステン微粉の質量は 370 g、平均粒径は $0.39 \mu\text{m}$ 、BET比表面積は $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

実施例 1 及び比較例 1 の結果を表 1 に示す。

[表1]

表 1

	静置時間	分級により 得られた細粉		最終的に得られた タングステン微粉			
		質量	BET 値	取得量	平均粒径	BET 値	収率
	[分]	[g]	[m^2/g]	[g]	[μm]	[m^2/g]	[%]
実施例 1	2	94	5.5	455	0.21	6.4	91
比較例 1	操作無し	操作無し	操作無し	370	0.39	4.4	74

表 1 より、分級工程を行った実施例 1 では、分級工程を行っていない比較例 1 よりも平均粒径が小さく、BET比表面積が大きいタングステン微粉を高収率で得られることがわかる。

[0034] 実施例 2 ～ 4 :

実施例 1 において、分級工程の静置時間を 20 秒（実施例 2）、25 分（実施例 3）、2 時間（実施例 4）としたこと以外は同様に操作を行い、タングステン微粉を作製した。分級により得られた細粉の取得量（g）と BET比表面積（ m^2/g ）、最終的に得られた微粉の取得量（g）、平均粒径（ μm ）、BET比表面積（ m^2/g ）及び収率を表 2 に示す。

[表2]

表2

	静置時間	分級により得られた細粉		最終的に得られたタングステン微粉			
	[分]	質量 [g]	BET 値 [m ² /g]	取得量 [g]	平均粒径 [μm]	BET 値 [m ² /g]	収率 [%]
実施例1	2	94	5.5	455	0.21	6.4	91
実施例2	0.67	147	4.4	472	0.44	3.8	94.4
実施例3	25	28	9.3	420	0.19	6.8	84
実施例4	120	16	10.3	402	0.24	5.9	80.4

[0035] 実施例2～4より、分級工程後の静置時間が異なるタングステン微粉においては、収率、平均粒径、BET比表面積については以下のことが言える。

攪拌後の静置時間が短いほど分級される細粉の割合が多くなり、微粉収率は高くなる。より細かい平均粒径、より大きなBET値を有する微粉を得るためには、原料タングステン粉によって適切な静置時間が異なるため、予備実験により検討する必要がある。

[0036] 実施例5：

実施例1で最初に原料タングステン粉に加える水600gの代わりに水500gとエタノール100gの混合溶媒を用いた以外は実施例1と同様の分級工程により細粉を得た。細粉の総質量は106gで、BET比表面積は5.5m²/gであった。続いて、表面酸化を行うときに酸化剤の種類を過硫酸アンモニウムから過硫酸カリウムに変更し、さらに容器の溶液中に白金の電極を2本離れた位置に設置して電極間に15Vの電圧を印加した（陰極側の電極には、袋状にしたガーゼを履かせて溶液以外の粉が接触しないようにした）以外は実施例1と同様にして細粉を得た。作製したタングステン微粉は418gあり、平均粒径0.12μm、粒度分布0.03～19μm、タップ密度2.7g/cm³、BET比表面積、10.2m²/g、酸素含有量8700質量ppmであった。

[0037] 比較例2：

実施例5において、原料タングステン粉から分級工程を行わなかったこと

以外は同様に操作を行い、タングステン微粉を作成した。得られたタングステン微粉の質量は305 g、平均粒径は0.16 μm 、BET比表面積は8 m^2/g であった。

実施例5及び比較例2の結果を表3に示す。

[0038] [表3]

表3

	静置時間	分級により 得られた細粉		最終的に得られた タングステン微粉			
		質量	BET 値	取得量	平均粒径	BET 値	収率
	[分]	[g]	[m^2/g]	[g]	[μm]	[m^2/g]	[%]
実施例5	2	106	10.2	418	0.12	10.2	83.6
比較例2	操作無し	操作無し	操作無し	305	0.16	8	61

表3より、分級工程の際の溶媒を水とアルコールの混合溶媒にした場合でも、分級工程を行った実施例5では、分級工程を行っていない比較例2よりも、平均粒径が小さく、BET比表面積が大きいタングステン微粉を高収率で得られることがわかる。

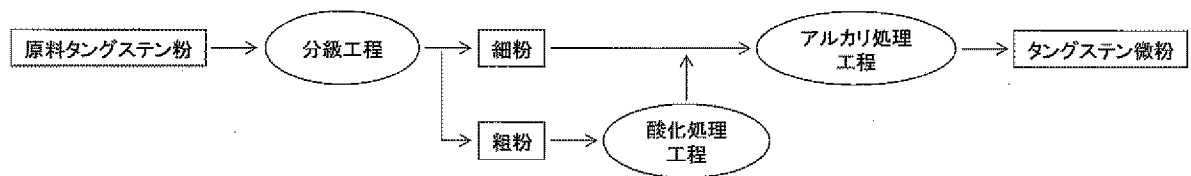
分級工程の際の溶媒を水とアルコールの混合溶媒にした場合、溶媒が水単独の場合溶離も細粉が溶媒中で浮遊しやすくなる。その影響により、分級される細粉の割合はやや多くなり、微粉収率は低下する傾向がある。より細かい平均粒径、より大きなBET値を有する微粉を得るためには、原料タングステン粉によって適切な溶媒が異なるため、予備実験により検討する必要がある。

請求の範囲

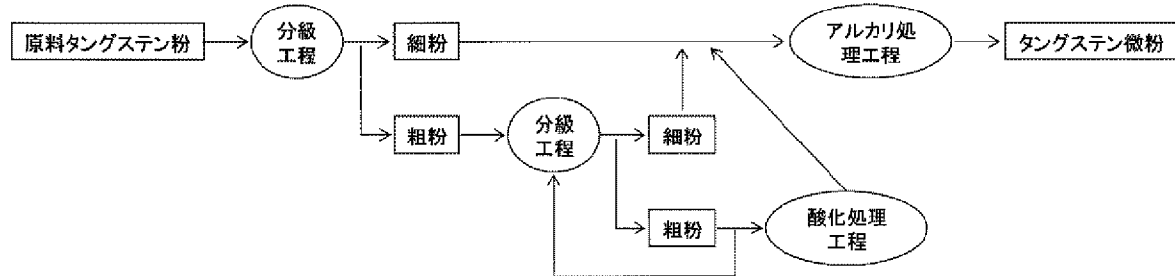
- [請求項1] 原料タングステン粉を平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級する分級工程、前記平均粒子径が相対的に大きい粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させる酸化処理工程、前記酸化処理工程により形成された酸化膜及び前記平均粒子径が相対的に小さい細粉に形成されている自然酸化膜をアルカリ水溶液で化学的に除去するアルカリ処理工程を含むタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項2] 原料タングステン粉を、平均粒子径が相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級し、前記粗粉をさらに相対的に小さい細粉と平均粒子径が相対的に大きい粗粉に分級する工程を1回以上繰り返す分級工程、前記分級工程で得られた粗粉の粒子表面に酸化膜を形成させる酸化処理工程、前記酸化処理工程により形成された酸化膜及び前記複数回の分級工程で得られた平均粒子径が相対的に小さい細粉に形成されている自然酸化膜をアルカリ水溶液で除去するアルカリ処理工程を含むタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のタングステン微粉化方法により得られたタングステン微粉に対し、さらに請求項1または2に記載のタングステン微粉化方法により微粉化する工程を1回以上行うタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項4] 前記分級工程を水簸分級により行う請求項1～3のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項5] 前記酸化処理が、電解液中でタングステン粉を攪拌しながら電解酸化する処理である請求項1～4のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項6] 前記電解液が過硫酸または鉬酸の水溶液である請求項5に記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項7] 前記鉬酸が、リン酸、硝酸、塩酸、ホウ酸及び硫酸から選択される請求項6に記載のタングステン粉の微粉化方法。

- [請求項8] 前記鉬酸が、リン酸またはホウ酸である請求項7に記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項9] 前記酸化処理が、酸化剤を含有する水溶液中にタングステン粉を分散させて酸化する処理である請求項1～5のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項10] 前記酸化剤が、マンガン(VII)化合物、クロム(VI)化合物、ハロゲン酸化合物、ペルオキシ酸及びその塩、過酸化物、並びに過硫酸化合物から選択される請求項9に記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項11] 前記酸化剤が過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムから選択される請求項10に記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項12] 前記アルカリ水溶液が水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液である請求項1～11のいずれかに記載のタングステン粉の微粉化方法。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の方法を含む工程により平均粒子径 $0.04 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン微粉の製造方法。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれかに記載の方法を含む工程によりBET比表面積 $3 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ のタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン微粉の製造方法。
- [請求項15] 請求項1～12のいずれかに記載の方法を含む工程により、平均粒子径 $0.04 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $5 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ のタングステン粉を得ることを特徴とするタングステン微粉の製造方法。

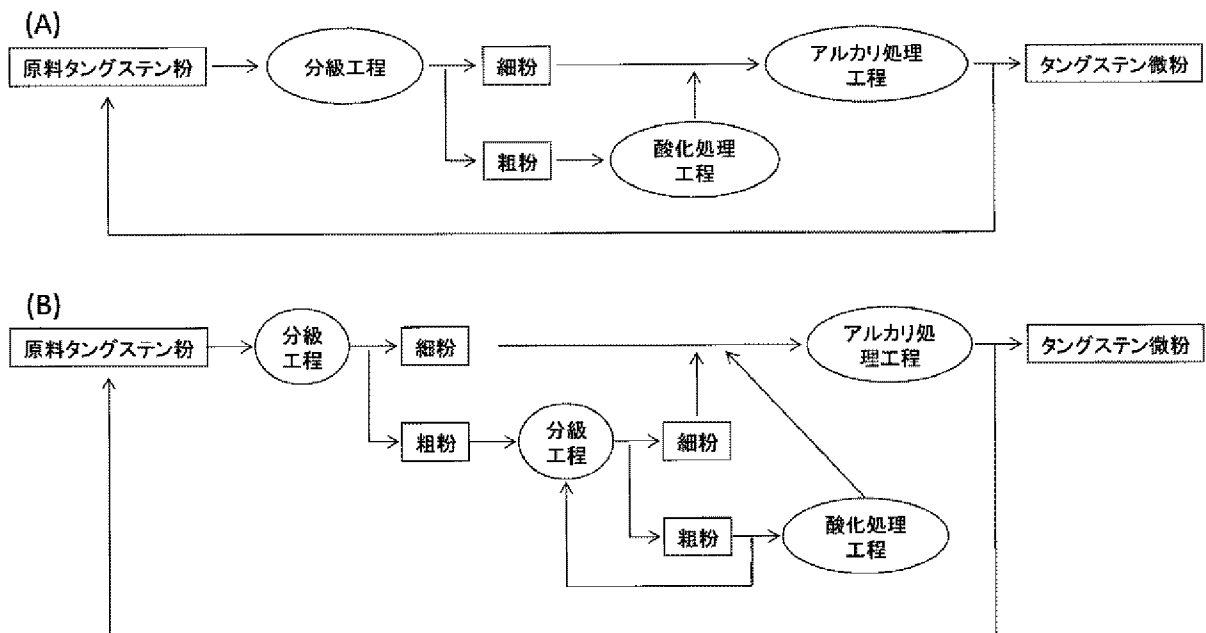
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, H01G9/052(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)n

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)

B22F1/00, H01G9/052, C22C27/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/086272 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 June 2012 (28.06.2012), entire text & JP 5132840 B & KR 10-2013-0052645 A & CN 103269815 A	1-15
A	JP 52-011752 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 28 January 1977 (28.01.1977), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 59-059808 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 05 April 1984 (05.04.1984), entire text (Family: none)	1-15

☒ 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
28 November, 2013 (28.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075496

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2013/080617 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 06 June 2013 (06.06.2013), entire text & JP 5222438 B	1-15
P, A	WO 2013/073253 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 23 May 2013 (23.05.2013), entire text & JP 5222437 B	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, H01G9/052(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B22F1/00, H01G9/052, C22C27/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

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	WO 2012/086272 A1（昭和電工株式会社）2012.06.28, 全文 & JP 5132840 B & KR 10-2013-0052645 A & CN 103269815 A	1-15
A	JP 52-011752 A（東京芝浦電気株式会社）1977.01.28, 全文 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 59-059808 A（東京タングステン株式会社）1984.04.05, 全文 （ファミリーなし）	1-15

☒ 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

2 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

川村 裕二

4 K

3 3 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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
P, A	WO 2013/080617 A1 (昭和電工株式会社) 2013. 06. 06, 全文 & JP 5222438 B	1-15
P, A	WO 2013/073253 A1 (昭和電工株式会社) 2013. 05. 23, 全文 & JP 5222437 B	1-15