



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113976905 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(21) 申请号 202111219391.2

(22) 申请日 2017.03.14

(30) 优先权数据

2016-056119 2016.03.18 JP

(62) 分案原申请数据

201780010325.X 2017.03.14

(71) 申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

申请人 株式会社村田制作所

(72) 发明人 石井润志 村上慎悟 田中宏幸

镰田隆弘 寺尾俊昭 行延雅也

渡边雄二 谷光力 国房义之

西山治男

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
72003

代理人 向勇

(51) Int.Cl.

B22F 9/24 (2006.01)

B22F 1/145 (2022.01)

B22F 1/065 (2022.01)

B22F 1/102 (2022.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H01G 4/008 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

H01G 4/30 (2006.01)

H01G 4/33 (2006.01)

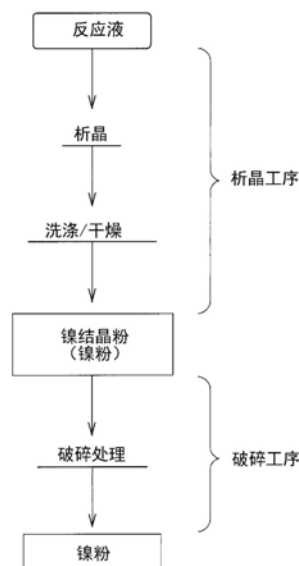
权利要求书2页 说明书23页 附图10页

## (54) 发明名称

镍粉、镍粉的制造方法以及使用镍粉的内部  
电极膏和电子部件

## (57) 摘要

本发明的课题是提供一种用于电子部件用内部电极膏、并且通过湿式法获得的具有高结晶性且具有优异的烧结特性和热收缩特性的微细的镍粉。本发明在至少含有水溶性镍盐、比镍不活泼的金属的盐、作为还原剂的肼、作为pH调节剂的碱金属氢氧化物以及水的反应液中,通过还原反应使镍析出得到镍结晶粉,其中,反应液通过将含有水溶性镍盐和比镍不活泼的金属的金属盐的镍盐溶液以及含有肼和碱金属氢氧化物的混合还原剂溶液混合而制成,在还原反应开始后,在反应液中追加投入肼。将配制在上述混合还原剂溶液中的初始肼的量相对于镍的摩尔比设定在0.05~1.0的范围,并且,将追加投入到反应液中的肼的量相对于镍的摩尔比设定在1.0~3.2的范围。



1. 一种镍粉的制造方法,其具有析晶工序,该工序在至少含有水溶性镍盐、比镍不活泼的金属的金属盐、作为还原剂的肼、作为pH调节剂的碱金属氢氧化物以及水的反应液中,通过还原反应使镍析出,从而得到镍结晶粉,其特征在于,

上述反应液是通过将含有上述水溶性镍盐和比上述镍不活泼的金属的金属盐的镍盐溶液、以及含有上述肼和上述碱金属氢氧化物的混合还原剂溶液混合而制成,

在上述反应液中还原反应开始之后,在该反应液中再追加投入上述肼,

并且,将上述肼中作为配制在上述还原剂溶液中的肼的初始肼的量相对于镍的摩尔比设定在0.05~1.0的范围,并且,将上述肼中作为追加投入到上述反应液中的肼的追加肼的量相对于镍的摩尔比设定在1.0~3.2的范围。

2. 一种镍粉的制造方法,其具有析晶工序,该工序在至少含有水溶性镍盐、比镍不活泼的金属的金属盐、作为还原剂的肼、作为pH调节剂的碱金属氢氧化物以及水的反应液中,通过还原反应使镍析出,从而得到镍结晶粉,其特征在于,

上述反应液是通过将含有上述水溶性镍盐和比上述镍不活泼的金属的金属盐的镍盐溶液、以及含有上述肼且不含上述碱金属氢氧化物的还原剂溶液进行混合,接着混合含有上述碱金属氢氧化物的碱金属氢氧化物溶液而制成,

在上述反应液中还原反应开始之后,在该反应液中再追加投入上述肼,

将上述肼中作为配制在上述还原剂溶液中的肼的初始肼的量相对于镍的摩尔比设定在0.05~1.0的范围,并且,将上述肼中作为追加投入到上述反应液中的肼的追加肼的量相对于镍的摩尔比设定在1.0~3.2的范围。

3. 如权利要求1或2所述的镍粉的制造方法,其中,

将上述追加肼分成复数次追加投入到上述反应液中。

4. 如权利要求1或2所述的镍粉的制造方法,其中,

将上述追加肼连续滴下而追加投入到上述反应液中。

5. 如权利要求4所述的镍粉的制造方法,其中,

将上述追加肼的滴下速度以相对于镍的摩尔比计设定在0.8/h~9.6/h的范围。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的镍粉的制造方法,其中,

作为比上述镍不活泼的金属的金属盐,使用铜盐和不活泼金属盐的至少任意一种,该不活泼金属盐是从金盐、银盐、铂盐、钯盐、铑盐以及铱盐中选出的一种以上。

7. 如权利要求6所述的镍粉的制造方法,其中,

组合使用上述铜盐和上述不活泼金属盐,并且,该不活泼金属盐相对于上述铜盐的摩尔比设定在0.01~5.0的范围。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的镍粉的制造方法,其中,

作为上述肼,使用去除含在肼中的有机杂质而精制的肼。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的镍粉的制造方法,其中,

作为上述碱金属氢氧化物,使用氢氧化钠、氢氧化钾以及这些的混合物中的任意一种。

10. 如权利要求1至9中任一项所述的镍粉的制造方法,其中,

在上述镍盐溶液和上述还原剂溶液中的至少一者中包含络合剂。

11. 如权利要求10所述的镍粉的制造方法,其中,

作为上述络合剂,使用从羟基羧酸、羟基羧酸盐、羟基羧酸衍生物、羧酸、羧酸盐以及羧

酸衍生物中选出的一种以上,并将该络合剂的含量相对于镍的摩尔比设定在0.05~1.2的范围。

12.如权利要求1至11中任一项所述的镍粉的制造方法,其中,

将反应开始温度设定在60℃~95℃的范围,该反应开始温度是上述析晶反应开始的时间点的反应液的温度。

13.如权利要求1至12中任一项所述的镍粉的制造方法,其中,

在镍粉浆料中加入硫涂布剂,得到使用硫进行了表面改性的镍粉,该镍粉浆料是含有通过上述析晶工序获得的镍粉的水溶液。

14.如权利要求13所述的镍粉的制造方法,其中,

作为上述硫涂布剂,使用至少含有巯基和二硫化物基中的任意一者的水溶性硫化物。

## 镍粉、镍粉的制造方法以及使用镍粉的内部电极膏和电子部件

[0001] 本申请是申请日为2017年03月14日、申请号为201780010325.X、发明名称为“镍粉、镍粉的制造方法以及使用镍粉的内部电极膏和电子部件”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种作为被用作层叠陶瓷部件等电子部件的电极材料的内部电极膏的构成材料的镍粉,尤其涉及通过湿式法获得的镍粉、通过湿式法进行的该镍粉的制造方法,以及使用该镍粉的内部电极膏和作为电极材料使用该内部电极膏的电子部件。

### 背景技术

[0003] 镍粉被用作作为构成电子电路的电子部件的电容器材料,特别是,被用作构成层叠陶瓷电容器(MLCC)和多层陶瓷基板等层叠陶瓷部件的内部电极等的厚膜导体的材料。

[0004] 近年来,随着层叠陶瓷电容器的大容量化被推进,用于形成构成层叠陶瓷电容器的内部电极的厚膜导体的内部电极膏的使用量也大幅增加。因此,作为内部电极膏用金属粉末,主要使用镍等廉价的活泼金属,替代昂贵的不活泼金属。

[0005] 层叠陶瓷电容器通过以下工序制造。即,首先,将通过混炼镍粉、乙基纤维素等粘合剂树脂和萘品醇等有机溶剂而获得的内部电极膏丝网印刷在电介质生片上。接下来,将该印刷有内部电极膏的电介质生片以内部电极膏与电介质生片交替重叠的方式层叠压接从而获得层叠体。然后,将得到的层叠体切割成规定的大小,通过加热进行粘合剂树脂的去除(以下称为“脱粘合剂处理”)之后,在约1300℃的高温下进行烧成,从而得到陶瓷成型体。最后,在得到的陶瓷成型体上安装外部电极,从而得到层叠陶瓷电容器。

[0006] 由于使用镍等活泼金属作为内部电极膏中的金属粉末,因此上述层叠体的脱粘合剂处理在惰性环境等氧浓度极低的环境下进行,以使这些活泼金属不被氧化。

[0007] 随着层叠陶瓷电容器的小型化以及大容量化,内部电极和电介质也逐渐薄层化。与此同时,使用在内部电极膏中的镍粉的粒径也逐渐微细化,目前,需求平均粒径为0.5μm以下的镍粉,并且主要使用平均粒径为0.3μm以下的镍粉。

[0008] 在此,镍粉的制造方法大致分为气相法和湿式法。作为气相法,可举出日本特开平4-365806号公报中所记载的用氢还原氯化镍蒸气来制造镍粉的方法,以及日本特表2002-530521号公报中所记载的将镍金属在等离子体中蒸发来制造镍粉的方法。另一方面,作为湿式法,可举出日本特开2002-053904号公报中所记载的在镍盐溶液中添加还原剂来制造镍粉的方法。

[0009] 由于上述气相法是约1000℃以上的高温工艺,因此是获得结晶性优异的高性能镍粉的有效手段,但存在得到的镍粉的粒径分布变广的问题。如上所述,由于内部电极的薄层化中需要不含粗大颗粒、粒径分布相对窄、且平均粒径为0.5μm以下的镍粉,因此通过气相法来获得这样的镍粉,需要引入昂贵的分级装置来进行分级处理。

[0010] 需要说明的是,在分级处理中,可以0.6μm~2μm左右的任意值的分级点为目标,去

除比分级点大的粗大颗粒,但比分级点小的颗粒的一部分也同时被去除。如此地,当采用分级处理时,存在镍粉实际收入大幅降低的缺点。因此,当进行分级处理时,随着如上所述的昂贵设备的引入,不可避免地增加产品的成本。

[0011] 此外,通过气相法得到的平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下、特别是 $0.1\mu\text{m}$ 以下的镍粉中,在分级点最小为 $0.6\mu\text{m}$ 左右的分级处理中,粗大颗粒的去除本身变得困难,因此在需要这样的分级处理的气相法中,将无法应对今后内部电极的进一步薄层化。

[0012] 另一方面,与气相法相比,湿式法具有得到的镍粉的粒径分布窄的优点。特别是,已知在日本特开2002-053904号公报中所记载的在镍盐中含有铜盐的溶液中添加作为还原剂含有肼的溶液来制造镍粉的方法中,由于与比镍不活泼的金属的金属盐(成核剂)共存下镍盐(准确地说,镍离子( $\text{Ni}^{2+}$ )或镍络离子)被肼还原,因此可以得到通过控制核产生数来控制其粒径,并且由于核产生和颗粒成长的均匀性而具有更窄的粒径分布的微细的镍粉。

[0013] 但是,在将通过湿式法得到的镍粉适用于层叠陶瓷电容器的内部电极用内部电极膏的情况下,存在其烧结特性和热收缩特性发生劣化的问题。特别是,在经过薄层化的层叠陶瓷电容器中,存在内部电极的电极连续性的降低变得显著,从而层叠陶瓷电容器的电特性明显劣化的情况。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特开平4-365806号公报。

[0017] 专利文献2:日本特表2002-530521号公报。

[0018] 专利文献3:日本特开2002-053904号公报。

## 发明内容

[0019] 发明所要解决的课题

[0020] 本发明的目的在于简易且低成本地提供一种虽通过湿式法获得,但具有高结晶性,并且在适用于层叠陶瓷电容器(MLCC)的内部电极用内部电极膏时显示出优异的烧结特性和热收缩特性的微细的镍粉,并提供使用这样的镍粉的内部电极膏和使用该内部电极膏的层叠陶瓷电容器等电子部件。

[0021] 解决课题的技术方案

[0022] 本发明的镍粉,其特征在于,具有大致球形的颗粒形状,平均粒径为 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ ,微晶直径为 $30\text{nm}\sim 80\text{nm}$ ,氮含量为0.02质量%以下。

[0023] 在本发明的镍粉中,碱金属元素的含量优选为0.01质量%以下。

[0024] 另外,针对将本发明的镍粉加压成型而成的颗粒,优选在惰性环境下或还原性环境下从 $25^\circ\text{C}$ 开始加热至 $1200^\circ\text{C}$ 为止时,以在 $25^\circ\text{C}$ 时的上述颗粒的厚度为基准的热收缩率的测量中,最大收缩温度为 $700^\circ\text{C}$ 以上,最大收缩率为22%以下,并且,最大收缩温度是该热收缩率成为最大的最大收缩时的温度,最大收缩率是该最大收缩温度时的上述热收缩率的最大值,在上述最大收缩温度以上且 $1200^\circ\text{C}$ 以下的温度范围内,以 $25^\circ\text{C}$ 时的上述颗粒的厚度为基准,从上述最大收缩时的颗粒起始的该颗粒的最大膨胀量为7.5%以下。更具体而言,从上述最大收缩时的颗粒起始的该颗粒的最大膨胀量,可通过“以在 $25^\circ\text{C}$ 时的颗粒厚度为基准,在 $700^\circ\text{C}$ 以上且 $1200^\circ\text{C}$ 以下的最大收缩温度下的热收缩率的最大值(最大收缩率)”和

“以在25℃时的颗粒厚度为基准,在最大收缩时温度以上且1200℃以下的温度范围颗粒最为膨胀的时间点的热收缩率”的差求得。

[0025] 在本发明的镍粉中,优选至少在其表面上含有硫(S),并且,该镍粉的硫含量为1.0质量%以下。

[0026] 在本发明的镍粉中,表示该镍粉的粒径的标准偏差相对于上述平均粒径的比例的CV值(变动系数)优选为20%以下。

[0027] 本发明的镍粉的制造方法,具有析晶工序,该工序在至少含有水溶性镍盐、比镍不活泼的金属的金属盐、作为还原剂的胂、作为pH调节剂的碱金属氢氧化物以及水的反应液中,通过还原反应使镍析出,从而得到镍结晶粉,其中,上述反应液是通过将含有上述水溶性镍盐和比上述镍不活泼的金属的金属盐的镍盐溶液、以及含有上述胂和上述碱金属氢氧化物的混合还原剂溶液混合而制成,或者,通过将含有上述水溶性镍盐和比上述镍不活泼的金属的金属盐的镍盐溶液、以及含有上述胂且不含上述碱金属氢氧化物的还原剂溶液进行混合,接着混合含有上述碱金属氢氧化物的碱金属氢氧化物溶液而制成。

[0028] 特别是,本发明的镍粉的制造方法,其特征在于,在上述反应液中还原反应开始之后,在该反应液中再追加投入上述胂。

[0029] 在本发明的镍粉的制造方法中,将上述胂中作为配制在上述还原剂溶液中的胂的初始胂的量相对于镍的摩尔比设定在0.05~1.0的范围,并且,将上述胂中作为追加投入到上述反应液中的胂的追加胂的量相对于镍的摩尔比设定在1.0~3.2的范围。

[0030] 能够将上述追加胂分成复数次追加投入,或者,也可以连续滴下而追加投入。

[0031] 将上述追加胂连续滴下而投入时,其滴下速度以相对于镍的摩尔比计优选设定在0.8/h~9.6/h的范围。

[0032] 作为比上述镍不活泼的金属的金属盐,优选使用铜盐和不活泼金属盐中的至少任意一种,该不活泼金属盐是从金盐、银盐、铂盐、钯盐、铑盐和铱盐中选出的一种以上。

[0033] 在这种情况下,优选组合使用上述铜盐和上述不活泼金属盐,并且,该不活泼金属盐相对于上述铜盐的摩尔比(不活泼金属盐的摩尔数/铜盐的摩尔数)设定在0.01~5.0的范围。

[0034] 作为上述胂,优选使用去除含在胂中的有机杂质而精制的胂。

[0035] 作为上述碱金属氢氧化物,优选使用氢氧化钠、氢氧化钾以及这些的混合物中的任意一种。

[0036] 优选在上述镍盐溶液和上述还原剂溶液中的至少一者中包含络合剂。

[0037] 在这种情况下,优选作为该络合剂使用从羟基羧酸、羟基羧酸盐、羟基羧酸衍生物、羧酸、羧酸盐以及羧酸衍生物中选出的一种以上,并将该络合剂的含量相对于镍的摩尔比设定在0.05~1.2的范围。

[0038] 在本发明的镍粉的制造方法中,优选将反应开始温度设定在60℃~95℃的范围,该反应开始温度是析晶反应开始的时间点的上述反应液的温度。

[0039] 优选在镍粉浆料中加入硫涂布剂,并使用硫对该镍粉进行表面改性,该镍粉浆料是含有通过上述析晶工序获得的镍粉的水溶液。

[0040] 作为上述硫涂布剂,优选使用至少含有巯基(-SH)和二硫化物基(-S-S-)中的任意一者的水溶性硫化合物。

[0041] 本发明的内部电极膏,其特征在于,含有镍粉和有机溶剂,该镍粉是本发明的镍粉。

[0042] 本发明的电子部件,其特征在于,至少具备内部电极,该内部电极由使用本发明的内部电极膏而形成的厚膜导体构成。

[0043] 发明的效果

[0044] 本发明的镍粉虽然是通过湿式法获得的镍粉,但具有窄的粒度分布,并且,由于氮(N)和碱金属元素等杂质浓度低,因此能够抑制使用该镍粉的内部电极膏中,由杂质所导致的烧结特性、热收缩特性的劣化。因此,在内部电极膏烧成之后的厚膜导体中能够保持高电极连续性,并能够抑制电子部件的电特性的劣化,因此本发明的镍粉对于层叠陶瓷电容器的内部电极的薄层化更加适合。

[0045] 另外,根据本发明的镍粉的制造方法,在湿式法的析晶工序中,通过将作为还原剂的肼分复数次投入到反应液中(以下称为“分批投入”),能够有效地提高得到的镍粉(镍结晶粉)的结晶性。因此,能够简便且低成本地制造适合作为内部电极膏或使用该内部电极膏制造的内部电极的材料的本发明的镍粉。

## 附图说明

[0046] 图1是表示本发明的镍粉的制造方法中的基本制造工序的一个例子的流程图。

[0047] 图2是表示本发明的镍粉的制造方法中的析晶工序的一个例子的流程图。

[0048] 图3是表示本发明的镍粉的制造方法中的析晶工序的另一个例子的流程图。

[0049] 图4是表示作为本发明的电子部件的层叠陶瓷电容器的一个例子的立体图。

[0050] 图5是图4所示的层叠陶瓷电容器的LT截面图。

[0051] 图6是本发明的实施例1的镍粉通过热机械分析(TMA)测量得到的热收缩行为的图。

[0052] 图7是本发明的实施例2的镍粉通过热机械分析(TMA)测量得到的热收缩行为的图。

[0053] 图8是本发明的实施例8的镍粉通过热机械分析(TMA)测量得到的热收缩行为的图。

[0054] 图9是比较例1的镍粉通过热机械分析(TMA)测量得到的热收缩行为的图。

[0055] 图10是比较例3的镍粉通过热机械分析(TMA)测量得到的热收缩行为的图。

[0056] 其中,附图标记的说明如下。

[0057] 1:层叠陶瓷电容器(电子部件);10:层叠体;11:第一主面;12:第二主面;13:第一侧面;14:第二侧面;15:第一端面;16:第二端面;20:电介质层;30:内部电极层;35:第一内部电极层;36:第二内部电极层;40:外层部;60:基底层;61:镀层;100:外部电极。

## 具体实施方式

[0058] 本发明人关注湿式法中镍粉的析晶反应,即,在含有镍盐和作为还原剂的肼的反应液中,从作为由还原反应析出的极微细的镍颗粒的初始核的产生到颗粒成长的一系列反应,发现优化析晶工序的各种条件的结果,可以大幅减少镍粉中由于上述反应液中的药剂成分所导致的杂质即氮或碱金属元素的含量。本发明是基于这些发现而完成的。

[0059] 下面,对本发明的镍粉及其制造方法进行详细地说明。需要说明的是,本发明不局限于以下实施方式,在不脱离本发明的主旨的范围,可对本发明进行各种变更。

[0060] 需要说明的是,作为本发明的镍粉,将从析晶工序中获得的物质特别记载为镍结晶粉,但可直接使用镍结晶粉作为镍粉,如后述,也可以将对镍结晶粉实施破碎处理等后的粉末作为镍粉来使用。

[0061] (1) 镍粉

[0062] 本发明的镍粉,其特征在于,通过湿式法获得,具有大致球形的颗粒形状,平均粒径为 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ ,微晶直径为 $30\text{nm}\sim 80\text{nm}$ ,氮含量为0.02质量%以下,以及碱金属元素的含量为0.01质量%以下。

[0063] (颗粒形状)

[0064] 例如,从内部电极的电极连续性的观点等出发,本发明的镍粉优选具有球形度高的大致球形的颗粒形状。大致球形是指球形、椭球形或基本上被视为球形或椭圆形的程度的形状。

[0065] (平均粒径)

[0066] 本发明的镍粉的平均粒径是指,从镍粉的扫描型电子显微镜(SEM)照片中得到的数均粒径。具体而言,例如通过对SEM照片进行图像处理来测量各个镍颗粒的面积,并根据该面积通过正圆换算来算出各个镍颗粒的直径,进一步求得其平均值,从而得到镍粉的平均粒径。

[0067] 本发明的镍粉的平均粒径在 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 的范围,优选在 $0.1\mu\text{m}\sim 0.3\mu\text{m}$ 的范围。通过将镍粉的平均粒径控制在 $0.5\mu\text{m}$ 以下,能够合适地适用于薄层化的层叠陶瓷电容器(MLCC)的内部电极。从该观点出发,平均粒径的下限虽然无特别限定,但通过将镍粉的平均粒径控制在 $0.05\mu\text{m}$ 以上,处理干燥状态的镍粉变得容易。

[0068] (粒径的CV值)

[0069] 在本发明中,虽然是通过湿式法获得镍粉,但是根据对各个镍颗粒的核生成产生影响的比镍不活泼的金属的金属盐的添加条件,能够获得粒径分布窄的镍粉。作为该粒度分布的指标,可以表示成粒径的标准偏差除以其平均粒径的值(%)即CV值(变动系数:coefficient of variation) [(粒径的标准偏差/平均粒径) $\times 100$ ],本发明的镍粉的CV值,优选为20%以下,更优选为15%以下。当镍粉的CV值超过20%时,由于粒度分布变广,有可能难以适用于薄层化的层叠陶瓷电容器。由于粒度分布越窄越好,因此CV值的下限无特别限定。

[0070] (微晶直径)

[0071] 微晶直径也称为微晶尺寸,是表示结晶程度的指标,微晶直径越大表示结晶程度越高。通过湿式法得到的本发明的镍粉,微晶直径在 $30\text{nm}\sim 80\text{nm}$ 的范围,但优选在 $35\text{nm}\sim 80\text{nm}$ 的范围,更优选在 $45\text{nm}\sim 80\text{nm}$ 的范围。

[0072] 当微晶直径小于 $30\text{nm}$ 时,如上所述,由于结晶晶界较多,含有氮或碱金属元素的杂质质量并不减少,当适用于层叠陶瓷电容器的内部电极时,特别是在经过薄层化的层叠陶瓷电容器中,由于电极连续性的降低变得明显,导致层叠陶瓷电容器的电特性显著劣化。

[0073] 在本发明中,微晶直径的上限设定为 $80\text{nm}$ ,但即使是微晶直径大于 $80\text{nm}$ 的镍粉,在镍粉的特性上也没有任何问题,不会对本发明的效果带来损失。但是,制造微晶直径大于



80nm的镍粉作为湿式法的结晶粉非常困难,例如,将本发明的镍结晶粉置于惰性环境或还原性环境中,在约300℃以上的温度下进行热处理,可以获得,但由于热处理时镍颗粒之间相结合,即,存在容易在相互的接触点处烧结而产生连接颗粒的问题,因此其上限优选设定为80nm。

[0074] 在此,本发明的镍粉的微晶直径是通过进行X射线衍射测量,并基于其衍射数据,使用威尔逊法(Wilson)来算出的。在此,在微晶直径测量中一般被用到的谢乐法(Scherrer)中,由于不区分微晶直径和晶体应变而一并进行评价,因此,对于晶体应变大的粉末,将得到比未考虑晶体应变的情况下的微晶直径小的测量值。另一方面,在威尔逊法(Wilson)中,其特征在于,由于分别求得微晶直径和晶体应变,因此可以得到不容易被晶体应变所影响的微晶直径。

[0075] (氮含量以及碱金属含量)

[0076] 在镍粉的析晶过程中,使用肼作为还原剂。由作为还原剂的肼导致氮作为杂质包含在镍粉中。另外,由于pH越高肼的还原力越增强,因此作为pH调节剂,广泛使用碱金属氢氧化物。作为这种碱金属氢氧化物的构成元素的碱金属也与氮同样地作为杂质包含在镍粉中。

[0077] 由这些反应液中的药剂所导致的氮或碱金属元素等杂质,在析晶工序后用纯水对镍粉实施充分地洗涤,也并不能完全地去除,镍粉中会残留一定量,因此可以认为这些杂质并不是吸附在镍颗粒表面上,而是混入在镍颗粒中。

[0078] 可推测氮或碱金属元素等在杂质在镍粉中,在镍的晶体结构(面心立方结构:fcc)的结晶性无序的区域,即,在作为元素存在于结晶晶界内的状态下,混入到镍颗粒中。因此,可以认为相对地减少镍粉的结晶晶界的总面积,即,增大镍粉的微晶直径使其高结晶化,对降低镍粉中的氮或碱金属元素等杂质含量是有效的。

[0079] 可以认为,由于本发明的镍粉是高结晶化的,其微晶直径为30nm以上,并且由较大的微晶构成,因此结晶晶界的存在比例少,其结果是,推测混入结晶晶界的杂质的含量大幅降低。

[0080] 在本发明的镍粉中,由镍粉的析晶工序中必须的作为还原剂的肼所导致的氮含量为0.02质量%以下,优选为0.015质量%以下,更优选为0.01质量%以下。

[0081] 另外,在本发明的镍粉中,为了增强肼的还原作用而添加的作为pH调节剂的碱金属氢氧化物所导致的碱金属的含量,优选为0.01质量%以下,更优选为0.008质量%以下,进一步优选为0.005质量%以下。

[0082] 另外,碱金属在作为碱金属氢氧化物使用氢氧化钠时为钠,使用氢氧化钾时为钾,使用氢氧化钠和氢氧化钾两者时为钠和钾两者。

[0083] 镍粉中的碱金属的含量受到对析晶工序后获得的镍粉进行洗涤时的洗涤程度的影响。例如,当洗涤不充分时,由附着在镍粉上的反应液所导致的碱金属的含量将大幅增加。在此,本发明的碱金属的含量以包含在镍粉内部(主要是结晶晶界内)的碱金属为对象,因此意味着用纯水充分洗涤后的镍粉中的碱金属的含量。需要说明的是,在本发明中,充分地洗涤意味着,例如,当使用导电率为1 $\mu$ S/cm的纯水时,镍粉的过滤洗涤的滤液的导电率为10 $\mu$ S/cm以下程度的洗涤。

[0084] 本发明的镍粉中,由于作为由这些药剂所导致的杂质的氮或碱金属等的含量减

少,从而镍粉的热收缩行为得到改善。另一方面,当包含在镍粉中的氮的含量大于0.02质量%时,和/或碱金属的含量大于0.01质量%时,在层叠陶瓷电容器的制造过程中,由于内部电极膏的烧结特性和热收缩特性的劣化,有可能导致由于内部电极膏的烧成而得到的厚膜导体的电极连续性变低,从而层叠陶瓷电容器的电特性劣化。关于氮和碱金属的含量的下限,无特别限定,在使用分析仪器进行组成分析的过程中,氮和碱金属的含量在检测限值以下的镍粉也包括在本发明的范围内。

[0085] (热收缩行为)

[0086] 在本发明的镍粉中,由于作为由反应液中的药剂所导致的杂质的氮或碱金属等的含量减少,从而烧结镍粉时的热收缩行为得到改善。即,针对将本发明的镍粉加压成型的颗粒,优选在惰性环境下或还原性环境下从25℃开始加热至1200℃为止时,以在25℃时的上述颗粒的厚度为基准对热收缩率进行测量的过程中,最大收缩温度为700℃以上,最大收缩率为22%以下,最大收缩温度是该热收缩率成为最大的最大收缩时的温度,最大收缩率是最大收缩温度下的热收缩率的最大值,在最大收缩温度以上且1200℃以下的温度范围,以25℃时的上述颗粒的厚度为基准,从最大收缩时的颗粒起始的该颗粒的最大膨胀量优选为7.5%以下。需要说明的是,该最大膨胀量(高温膨胀率)可通过“以在25℃时的颗粒厚度为基准,在700℃以上且1200℃以下的最大收缩温度下的热收缩率的最大值(最大收缩率)”和“以在25℃时的颗粒厚度为基准,在最大收缩时温度以上且1200℃以下的温度范围颗粒最为膨胀的时间点的热收缩率”的差求得。

[0087] 可以认为,氮或碱金属等杂质主要存在于镍粉的结晶晶界内,但其中的碱金属,在欲烧结镍粉时,起到阻碍其烧结的作用,即,抑制结晶晶界的消灭并阻碍结晶成长的作用。因此,随着镍粉中的碱金属的含量增加,烧结开始温度也将增高,在烧结开始时将剧烈地发生热收缩,反之,碱金属的含量越少,则从低温缓慢发生烧结,烧结时的热收缩将平稳地进行。

[0088] 在镍粉的热收缩后,进一步进行加热时,烧结体的致密化以及结晶成长被推进,混入在镍粉颗粒内(主要是结晶晶界内)的氮等气体成分元素的杂质被释放。当镍粉中的氮含量高时,被释放的氮发生气体化后急速膨胀的同时,由于烧结体的致密化导致向烧结体外部的气体的移动被妨碍,形成导致镍粉的烧结体自身大大膨胀的原因。

[0089] 如上所述,当作为杂质的氮和碱金属的含量多时,将产生剧烈的热收缩、以及之后的大幅膨胀等热收缩行为的劣化。在制造层叠陶瓷电容器时的烧成处理中,随着电介质生片与镍粉之间的热收缩行为的偏离变大,通过内部电极膏的烧成而得到的厚膜导体的电极连续性将降低,成为导致层叠陶瓷电容器的电特性劣化的原因。

[0090] 在本发明的镍粉中,由于氮或碱金属等杂质的含量充分减少,烧结开始时的剧烈收缩、热收缩后的膨胀被抑制,因此通过适用本发明的镍粉,能够实现厚膜导体中的高电极连续性和层叠陶瓷电容器等电子部件中的优异的电特性。

[0091] 在此,使用TMA(热机械分析)装置来测量本发明中的镍粉的热收缩行为。在TMA过程中,通过对将镍粉加压成型而成的颗粒一边加热一边测量其尺寸变化,可测量其热收缩行为。需要说明的是,例如,通过向模具中形成的圆柱状的孔中填充粉末,并将该粉末在约10MPa~200MPa的压力下进行压缩,从而成型为压粉体。

[0092] 关于使用TMA装置对粉末的热收缩行为的测量,优选在惰性环境或还原环境下进

行。需要说明的是,惰性环境是指氩、氮等稀有气体环境、氮气环境、或者混合这些气体的气体环境,还原环境是指在惰性环境的稀有气体或氮气中混合5容量%以下的氢的气体环境。例如,通入TMA装置中的惰性环境气体或还原环境气体的流量优选设定在50ml/min~2000ml/min。一般来说,在使用TMA装置对粉末的热收缩行为进行测量的过程中,在从25℃至不超过熔点的温度范围进行,如果是镍粉,例如,可以在25℃至1200℃的温度范围进行测量。升温速度优选设定在5℃/min~20℃/min。

[0093] 在本发明的镍粉中,针对将该镍粉加压成型而成的颗粒,在惰性环境下或还原性环境下从25℃开始升温至1200℃为止时的热收缩率的测量过程中,颗粒厚度的收缩率成为最大时的温度即最大收缩温度为700℃以上。另外,以25℃时的颗粒厚度为基准,最大收缩温度下的颗粒厚度的最大收缩率为22%以下,优选为20%以下,进一步优选为18%以下。进一步地,在镍粉热收缩后转至膨胀的温度范围即最大收缩温度以上且1200℃以下的温度范围,以25℃时的颗粒厚度为基准,从最大收缩时的颗粒起始的该颗粒的最大膨胀量即该颗粒的高温膨胀率为0%~7.5%,优选为0%~5%,更优选为0%~3%。

[0094] 需要说明的是,当颗粒的最大收缩率大于22%时,在制造层叠陶瓷电容器时的烧成过程中,与电介质生片的热收缩行为的偏离变得严重,厚膜导体的电极连续性降低,成为电子部件的电特性劣化的原因。关于下限无特别限定,镍粉,则通常很少低于15%,以15%作为下限的标准即可。

[0095] 另外,当最大膨胀量(高温膨胀率)大于7.5%时也同样地,与电介质生片的热收缩行为的偏离变得严重,厚膜导体的电极连续性降低,成为电子部件的电特性劣化的原因。另一方面,最优选在700℃以上的温度区域内不发生膨胀。即,高温膨胀率的下限为0%。

[0096] (硫含量)

[0097] 对于本发明的镍粉,优选在其表面上含有硫。对从析晶工序中获得的镍粉实施与含有硫涂布剂的处理液接触的表面处理,即可实施将其表面用硫改性的表面处理。

[0098] 镍粉的表面发挥催化剂的作用,起到促进包含在内部电极膏的乙基纤维素等粘合剂树脂的热分解的作用,在制造层叠陶瓷电容器时的脱粘合剂处理中,在升温过程中从低温开始粘合剂树脂被分解,与此同时产生大量分解气体,其结果是,在内部电极上有裂痕产生。促进该镍粉的表面上具有的粘合剂树脂的热分解的作用可通过镍粉表面上存在的硫来抑制。

[0099] 被实施硫涂布处理的镍粉中的硫含量优选为1.0质量%以下,更优选为0.03质量%~0.5质量%,进一步优选为0.04质量%~0.3质量%。在此,即使硫含量大于1.0质量%,抑制粘合剂树脂热分解的效果也不会进一步提高,反之在制造层叠陶瓷电容器时的烧成过程中,容易产生含有硫的气体,有可能会腐蚀层叠陶瓷电容器制造装置,因此非优选。

[0100] (电极覆盖率(电极连续性))

[0101] 层叠陶瓷电容器是由复数个电介质层和复数个内部电极层相互层叠的层叠体构成。由于该层叠体是通过烧成而形成,因此由于内部电极层的过度收缩、烧成前的内部电极层厚度的薄度等的原因,烧成后的内部电极层存在中间断开而变得不连续的情况。这样的内部电极层不连续的层叠陶瓷电容器无法得到所期望的电特性,因此内部电极层的连续性(电极连续性)在发挥层叠陶瓷电容器的特性上成为重要的因素。

[0102] 作为评价该内部电极层的连续性的指标的一个例子,可举例电极覆盖率。该电极覆盖率是例如通过使用光学显微镜对由烧成的电介质层和内部电极层构成的层叠体的截面进行显微镜观察,并对得到的观察图像进行图像解析,从而测量内部电极层的连续部分的实测面积,并表示为相对于设计上的理论面积的比率。

[0103] 该内部电极层的电极覆盖率优选为80%以上,更优选为85%以上,进一步优选为90%以上。当电极覆盖率小于80%时,内部电极层的连续性降低,有时无法得到层叠陶瓷电容器中所期望的电特性。电极覆盖率的上限虽无特别限定,但越接近100%越好。

[0104] (2) 镍粉的制造方法

[0105] 图1示出通过湿式法获得镍粉的制造方法中的基本制造工序的一个例子。本发明的镍粉的制造方法,使用湿式法,具有析晶工序,该工序将含有水溶性镍盐和比镍不活泼的金属的金属盐的镍盐溶液、以及含有作为还原剂的胂和作为pH调节剂的碱金属氢氧化物的混合还原剂溶液进行混合,或者,将上述镍盐溶液以及含胂但不含碱金属氢氧化物的还原剂溶液进行混合后,接着添加含碱金属氢氧化物的碱金属氢氧化物溶液而制成反应液,并通过还原反应使镍析出,从而得到镍粉。

[0106] 特别是,在本发明的镍粉的制造方法中,其特征在于,在该析晶工序中,制成上述反应液之后,在该反应液中分复数次追加投入作为还原剂的胂的同时,使镍粉析晶,或者,将胂以连续滴下的方式追加投入的同时,使镍粉析晶。

[0107] (2-1) 析晶工序

[0108] (2-1-1) 镍盐溶液

[0109] (a) 水溶性镍盐

[0110] 用于本发明的水溶性镍盐只要是易溶于水的镍盐,则无特别限定,可以使用从氯化镍、硫酸镍以及硝酸镍中选出的一种以上。在这些镍盐中,从廉价且容易获取的观点出发,更优选氯化镍、硫酸镍或者这些的混合物。

[0111] (b) 比镍不活泼的金属的金属盐

[0112] 比镍不活泼的金属在析晶工序的镍析出过程中,起到产生结晶的核的成核剂的作用。即,通过将比镍不活泼的金属的金属盐配制在镍盐溶液中,在镍被还原析出时,比镍不活泼的金属的金属离子比镍离子先被还原而成为初始核,通过该初始核颗粒成长能够得到微细的镍粉。

[0113] 作为比镍不活泼的金属的金属盐,可举例水溶性铜盐或金盐、银盐、铂盐、钯盐、铈盐、铟盐等水溶性不活泼金属盐。特别是,优选使用水溶性的铜盐、银盐、钯盐中的至少任意一种。

[0114] 作为水溶性的铜盐可以使用硫酸铜,作为水溶性的银盐可以使用硝酸银,作为水溶性的钯盐可以使用氯化钯(II)钠、氯化钯(II)铵、硝酸钯(II)、硫酸钯(II)等,但不限于此。

[0115] 作为比镍不活泼的金属的金属盐,通过组合使用上述例示的铜盐和/或不活泼金属盐,可以控制所得到的镍粉的粒径更微细,或使粒度分布窄。特别地,在组合使用铜盐以及从金盐、银盐、铂盐、钯盐、铈盐、铟盐等中选出的的一种以上的不活泼金属盐,由两种以上的成分构成的比镍不活泼的金属的金属盐的混合物构成的复合成核剂中,粒径控制变得更容易,并且可以使粒度分布更窄。

[0116] 如果是由两种以上的成分构成的比镍不活泼的金属的金属盐,即,组合使用铜盐以及上述一种以上的不活泼金属盐的复合成核剂,则不活泼金属盐相对于铜盐的摩尔比(不活泼金属盐的摩尔数/铜盐的摩尔数)在0.01~5.0的范围内,优选在0.02~1的范围内,更优选在0.05~0.5的范围内。当上述摩尔比小于0.01或大于5.0时,难以获得组合使用不同的成核剂的效果,并且粒径的镍粉的粒径的CV值超过20%,粒度分布变广。从对上述粒径控制性、窄粒度分布带来的效果的方面考虑,由铜盐和不活泼金属盐构成的复合成核剂特别优选的组合是铜盐和钨盐的组合。

[0117] (c) 其他含有物

[0118] 在本发明的镍盐溶液中,除了上述的镍盐以及比镍不活泼的金属的金属盐以外,优选配合络合剂。络合剂在镍盐溶液中,通过与镍离子( $\text{Ni}^{2+}$ )形成络合物,在析晶工序中能够获得粒径细、粒度分布窄、并且粗大颗粒和连结颗粒少,球形性良好的镍粉。

[0119] 作为络合剂,优选使用羟基羧酸、其盐、其衍生物,或者羧酸、其盐、其衍生物,具体而言,可举例酒石酸、柠檬酸、苹果酸、抗坏血酸、蚁酸、醋酸、丙酮酸以及它们的盐、衍生物。

[0120] 除了络合剂以外,以控制镍粉的粒径、粒度分布为目的,还可以配合分散剂。作为分散剂可以使用公知的成分,具体而言,可举例三乙醇胺( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ )、二乙醇胺(又名亚氨基二乙醇)( $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ )、氧亚乙基烷基胺等胺类以及它们的盐、衍生物,或者丙氨酸( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$ )、甘氨酸( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ )等氨基酸类以及它们的盐、衍生物。

[0121] 另外,在本发明的镍盐溶液中,为提高各种所配合溶质的溶解度,作为溶剂,与水一起还可以配合乙醇等水溶性的有机溶剂。关于用于溶剂的水,从减少通过析晶而得到的镍粉中的杂质量的观点出发,优选使用纯水。

[0122] 需要说明的是,本发明中使用的配制在镍盐溶液中的成分的混合顺序无特别限定。

[0123] (2-1-2) 还原剂溶液

[0124] (a) 还原剂

[0125] 在本发明中,使用肼( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,分子量:32.05)作为包含在还原剂溶液中的还原剂。需要说明的是,肼中除了无水的肼之外,还有作为肼水合物的水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、分子量:50.06),可以使用其中任意一种。肼具有还原力强、不在反应液中产生还原反应的副产物、杂质少以及容易获取的特征,因此适合用作还原剂。

[0126] 作为肼,具体而言,可以使用市售的工业级别的60质量%的水合肼。但是,当使用这样的市售的肼、水合肼时,在其制造过程中,作为副生成物,会混入复数种有机物而成为杂质。已知在这些有机杂质中,特别是以吡啶和其化合物为代表的存在两个以上具有孤立电子对的氮原子的杂环化合物,具有使肼的还原力降低的作用。因此,为了使析晶工序中的还原反应稳定地进行,更优选使用去除了吡啶和其化合物等有机杂质后的肼或水合肼。

[0127] (b) 其他含有物

[0128] 本发明的还原剂溶液中,与镍盐溶液同样地,还可以配合络合剂、分散剂等。此外,作为溶剂,与水一起还可以配合乙醇等水溶性的有机溶剂。关于用于溶剂的水,从减少通过析晶而得到的镍粉中的杂质量的观点出发,优选使用纯水。需要说明的是,配制在还原剂溶液中的成分的混合顺序无特别限定。

[0129] (2-1-3) 络合剂量

[0130] 包含在镍盐溶液或还原剂溶液中的至少一者中的络合剂的量,可以调节为络合剂(羟基羧酸或羧酸或这些的类似物)相对于镍的摩尔比(羟基羧酸离子或羧酸离子的摩尔数/镍的摩尔数)的值等于0.1~1.2的范围。摩尔比越大越促进镍络合物的形成,并且镍结晶粉析出以及成长时的反应速度变慢,但反应速度越慢,相比初始生成的微细的镍颗粒的核之间的凝聚以及结合,核成长被促进,镍结晶粉中的粒界有减少的倾向,由包含在反应液中的药剂所导致的杂质难以混入镍结晶粉中。因此,通过将摩尔比设定在0.1以上,可以使由包含在反应液中的药剂所导致的杂质在镍结晶粉中的含量降低,使镍颗粒的微晶直径变大,并且,使该颗粒表面的平滑性提高。另一方面,即使摩尔比大于1.2,但由于构成镍粉的颗粒的微晶直径、颗粒表面的平滑性的改善效果并没有很大的差异,反之,络合作用过度增强,导致在镍颗粒生成过程中容易形成连结颗粒,此外,由于络合剂的增量导致药剂成本增加,在经济上也是不利的,因此添加超过上限值的量的络合剂并非优选。

[0131] (2-1-4) 碱金属氢氧化物

[0132] 作为还原剂的肼的功能(还原力)特别是在碱性溶液中增强,因此在还原剂溶液或镍盐溶液与还原剂溶液的混合液中添加作为pH调节剂的碱金属氢氧化物。作为pH调节剂,无特别限定,但从获取的容易性和价格方面考虑,通常使用碱金属氢氧化物。具体而言,作为碱金属氢氧化物,可举例氢氧化钠、氢氧化钾或者这些的混合物。

[0133] 碱金属氢氧化物的配合量优选调制成反应液的pH在反应温度下为9.5以上,优选为10.0以上,更优选为10.5以上,以使肼的还原力充分增强,析晶反应速度变快。需要说明的是,例如,对比约25℃和80℃下的反应液的pH值时,在高温80℃下的pH值变小,因此,优选在考虑该温度所导致的pH的变动的基础上,确定碱金属氢氧化物的配合量。

[0134] (2-1-5) 析晶步骤

[0135] 本发明的镍粉的制造方法中的析晶工序,可通过以下步骤来实施。

[0136] 首先,析晶工序的第一实施方式,是如图2所示的方法,将镍盐溶液、以及在含有肼的还原剂溶液中添加作为pH调节剂的碱金属氢氧化物的混合还原剂溶液混合而制成反应液后,将肼分复数次追加投入到反应液中,或者将肼以连续滴下的方式追加投入到反应液中。

[0137] 另一方面,析晶工序的第二实施方式,是如图3所示的方法,将镍盐溶液、以及含有肼的还原剂溶液(不含作为pH调节剂的碱金属氢氧化物)进行混合,接着与含有作为pH调节剂的碱金属氢氧化物的碱金属氢氧化物溶液混合而制成反应液后,将肼分复数次追加投入到反应液中,或者将肼以连续滴下的方式追加投入到反应液中。

[0138] 需要说明的是,在析晶工序的第二实施方式中,在含有镍盐和成核剂(比镍不活泼的金属的金属盐)的镍盐溶液中,预先混合不含有作为pH调节剂的碱金属氢氧化物的还原剂溶液,得到含有作为成核剂的比镍不活泼的金属的镍肼络合物颗粒的浆料液之后,将该浆料液与含有作为pH调节剂的碱金属氢氧化物的碱金属氢氧化物溶液进行混合而制成反应液。需要说明的是,镍盐溶液与含有肼的还原剂溶液混合后的保持时间,只要能够形成镍肼络合物颗粒则足够,约2分钟以上即可。

[0139] 在该方法中,在镍盐、成核剂以及作为还原剂的肼均匀混合的状态下,通过与碱金属氢氧化物混合,使反应液的液体性质变成高碱性(高pH)来提高肼的还原力,从而在反应液中产生核,可均匀地形成大量的初始核数,是使镍结晶粉(镍粉)的微细化以及粒度分布

狭小化有效的方法。

[0140] (2-1-6) 肼的分批投入

[0141] 在本发明中,其特征在于,在析晶工序中,并不是将所需要的肼的全量一次性投入还原剂溶液中,而是将肼分复数次投入到反应液中,进行肼的分批投入。即,通过将上述所需要的肼的量中的一部分的肼作为初始肼预先配制在还原剂用液中,从而投入到反应液中。然后,将从所需要的肼的全量减去初始肼的量的剩下的肼作为追加肼,(a)分复数次追加投入到反应液中,或者(b)以连续滴下的方式追加投入到反应液中,由此,实现通过湿式法得到的镍粉的高结晶化。

[0142] 在本发明中,还原剂溶液中的肼量(初始肼量),以相对于镍的摩尔比来表示时,在0.05~1.0的范围。初始肼量优选在0.2~0.7的范围,更优选在0.35~0.6的范围。

[0143] 当初始肼量低于下限时,即当初始肼量相对于镍的摩尔比小于0.05时,由于还原力过小,无法控制反应液中的初始核产生,难以控制粒径,无法稳定地得到所期望的平均粒径,且粒度分布非常广,因此无法获得其作为还原剂的添加效果。另一方面,当初始肼量高于上限时,即当初始肼量相对于镍的摩尔比大于1.0时,无法充分获得在镍粉的析晶时追加投入肼所带来的镍粉的高结晶化的效果。

[0144] 另一方面,追加投入的肼的总量(追加肼量),以相对于镍的摩尔比表示时,在1.0~3.2的范围。追加肼量优选在1.5~2.5的范围,更优选在1.6~2.3的范围。

[0145] 当追加肼量低于下限时,即当追加肼量相对于镍的摩尔比小于1.0时,虽然达到了初始肼量,但反应液中的镍可能无法全量还原。另一方面,当追加肼量高于上限时,即追加肼量相对于镍的摩尔比大于3.2时,并不能获得进一步的效果,使用过量的肼只会带来经济上的不利。

[0146] 另外,在析晶工序中投入的肼的总量(初始肼量和追加肼量的和),以相对于镍的摩尔比表示时,优选在2.0~3.25的范围。当肼的总量低于下限时,即当小于2.0时,反应液中的镍可能无法全量还原。另一方面,当肼的总量高于上限时,即当大于3.25时,并不能获得进一步的效果,使用过量的肼只会带来经济上的不利。

[0147] 当将追加肼分复数次追加投入到反应液中时,作为其次数,可以采用两次以上的任意次数,但以每次的肼的投入量少且投入次数多的方式,能够保持反应液中的肼浓度低,并且更容易获得镍粉的高结晶化,因此较为优选。在使用自动化系统进行追加肼的复数次追加投入的情况下,可以分至数次~数十次,且投入次数越多,追加投入的效果越高。但是,手动进行复数次追加投入的情况下,考虑到操作的繁杂,分批次数设定在3次~5次左右也能够充分获得镍粉的高结晶化效果。

[0148] 另一方面,将追加肼以连续滴下的方式追加投入反应液中时,追加肼的滴下速度优选控制在相对于镍的摩尔比为0.8/h~9.6/h,更优选为1.0/h~7.5/h。当滴下速度相对于镍的摩尔比小于0.8/h时,析晶反应的进行变慢,生产率降低,因此非优选。另一方面,当滴下速度相对于镍的摩尔比大于9.6/h时,追加肼的供给速度大于析晶反应中的肼的消耗速度,过量的肼导致反应液中的肼浓度上升,从而难以获得高结晶化的效果。

[0149] (2-1-7) 各种溶液的混合

[0150] 在混合镍盐溶液、含有肼的还原剂溶液、含有作为pH调节剂的碱金属氢氧化物的碱金属氢氧化物溶液、含有肼和碱金属氢氧化物的混合还原剂溶液以及反应液等各种溶液

时,优选对这些各种溶液进行搅拌。通过进行搅拌,能够使析晶反应均匀化,并获得粒度分布窄的镍结晶粉(镍粉)。搅拌方法可以使用公知的方法,从控制性和设备制造成本的观点出发,优选使用搅拌叶片。作为搅拌叶片,可以使用搅拌桨叶(パドル翼)、涡轮桨叶(タービン翼)、麦克混合桨叶(マックスブレンド翼)、全域桨叶(フルゾーン翼)等市售的商品,也可以采取在析晶槽内设置挡板、挡棒等提高搅拌混合性的措施。

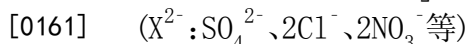
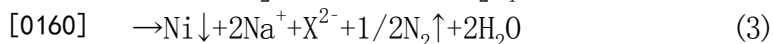
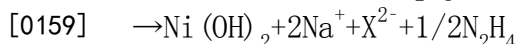
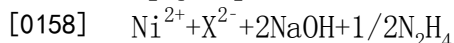
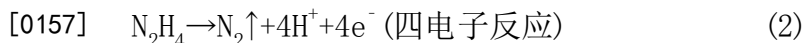
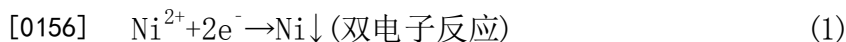
[0151] 在本发明的析晶工序的第一实施方式中,镍盐溶液与还原剂和pH调节剂的混合还原剂溶液的混合所需时间(混合时间),以及析晶工序的第二实施方式中,镍盐溶液和还原剂溶液混合后的镍胍络合物颗粒的浆料液与碱金属氢氧化物溶液的混合所需时间(混合时间)均优选为2分钟以内,更优选为1分以内,进一步优选为30秒以内。当混合时间超过2分钟时,在混合时间范围内,氢氧化镍颗粒、镍胍络合物颗粒以及初始核产生的均匀性受阻碍,从而镍粉的微细化有可能会变得困难,且粒度分布有可能变得过广。

[0152] (2-1-8) 析晶反应

[0153] 在本发明的析晶工序中,通过反应液中的胍的还原反应析出镍从而得到镍结晶粉(镍粉)。

[0154] 镍(Ni)的反应是式(1)的双电子反应,胍( $N_2H_4$ )的反应是式(2)的四电子反应,例如,当使用氯化镍作为镍盐,使用氢氧化钠作为碱金属氢氧化物时,整个还原反应如式(3)所示,镍盐( $NiSO_4$ 、 $NiCl_2$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 等)和氢氧化钠的中和反应所生成的氢氧化镍( $Ni(OH)_2$ )被胍还原,化学计量上,按照理论值,对于1摩尔的镍,需要0.5摩尔的胍。

[0155] 在此,由式(2)的胍的还原反应可以理解,碱性越强,胍的还原力越大。碱金属氢氧化物用作提高碱性的pH调节剂,发挥促进胍的还原反应的作用。



[0162] 需要说明的是,在析晶工序中,镍结晶粉的活性的表面成为催化剂,如式(4)所示,随着副产物氨的生成,胍的自我分解反应被促进,作为还原剂的胍在还原反应以外也被消耗。



[0164] 如上所述,析晶工序的析晶反应由胍的还原反应和胍的自我分解反应来表示。

[0165] (2-1-9) 析晶条件(反应开始温度)

[0166] 在析晶工序中,制备反应液且析晶反应开始的时间点的反应液的温度,即,反应开始温度优选为60℃~95℃,更优选为70℃~90℃。制备反应液之后,即镍盐溶液和初始胍与碱金属氢氧化物混合之后,立即开始析晶反应,因此,上述反应开始温度可认为是所制备的时间点的反应液的温度,即含有水溶性镍盐、比镍不活泼的金属的金属盐、胍以及碱金属氢氧化物的溶液的温度。反应开始温度越高还原反应速度越大,当高于95℃时,有可能会产生镍结晶粉的粒径控制变得困难,或无法控制析晶反应速度导致反应液从反应容器中溢出等问题。另外,当反应开始温度低于60℃时,还原反应速度变小,析晶工序所需时间变长,生产



率降低。根据以上理由,将反应开始温度设定在60℃~95℃的温度范围,能够保持高生成率的同时,制造出容易控制粒径的高性能的镍结晶粉(镍粉)。

[0167] (2-1-10) 镍结晶粉的回收

[0168] 从析晶工序中获得的含有镍结晶粉的镍结晶粉浆料中,按照公知的步骤,例如,经过洗涤、固液分离、干燥的步骤,仅分离出镍结晶粉。需要说明的是,根据需要,也可以在该工序之前,向镍结晶粉浆料中加入作为水溶性硫化化合物的硫涂布剂,从而获得被硫表面改性的镍结晶粉。

[0169] 进一步地,在本发明的镍粉的制造方法中,根据需要,优选对析晶工序中获得的镍结晶粉追加实施破碎处理工序(后处理工序),意图减少在析晶工序的镍颗粒生成过程中主要由镍颗粒的连结所产生的粗大颗粒(连结颗粒)。

[0170] 为了将镍结晶粉从镍结晶粉浆料中分离,使用像丹佛过滤器(Denver filter)、压滤机、离心分离机、倾析器等公知的手段进行固液分离的同时,用导电率为1 $\mu$ S/cm以下的纯水或超纯水等高纯度的水进行充分地洗涤。在此,充分地洗涤意味着,例如,当使用导电率约为1 $\mu$ S/cm的纯水时,洗涤至对镍结晶粉进行过滤洗涤并过滤分离时得到的滤液的导电率达到10 $\mu$ S/cm以下的程度。如此,进行固液分离和洗涤后,使用大气干燥机、热风干燥机、非活性气体环境干燥机、真空干燥机等常用的干燥装置,在50℃~200℃的范围,优选在80℃~150℃的范围进行干燥处理,由此获得镍结晶粉。

[0171] 根据需要,向镍结晶粉浆料中添加作为水溶性硫化化合物的硫涂布剂,该水溶性硫化化合物是硫代苹果酸( $\text{HOOCCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{COOH}$ )、L-半胱氨酸( $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ )、硫甘油( $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ )、二硫代二甘醇酸( $\text{HOCH}_2\text{S}-\text{SCH}_2\text{COOH}$ )等含有巯基(-SH)、二硫化物基(-S-S-)中的任意一种的水溶性硫化化合物,从而能够得到被硫表面处理的镍结晶粉。

[0172] (2-2) 破碎工序(后处理工序)

[0173] 如上所述,析晶工序中得到的镍结晶粉虽然可以直接作为最终产品的镍粉使用,但如图1所示,根据需要,优选实施破碎处理,意图减少在镍析出过程中形成的粗大颗粒和连结颗粒等。作为破碎处理,可以适用螺旋式射流破碎处理、逆流式研磨机破碎处理等干式破碎方法,高压流体冲击破碎处理等湿式破碎方法以及其他常用的破碎方法。

[0174] (3) 内部电极膏

[0175] 本发明的内部电极膏,其特征在于,含有镍粉和有机溶剂,且该镍粉由本发明的镍粉构成。作为有机溶剂,可使用 $\alpha$ -萘品醇等。另外,还可以含有粘合剂树脂等有机粘合剂,作为有机粘合剂,可使用乙基纤维素树脂等。

[0176] 本发明的内部电极膏用于形成电子部件中的内部电极层。通过使用本发明的内部电极膏,能够提高电子部件中的内部电极的连续性(电极连续性),并且能够防止发生短路故障。内部电极膏中的镍粉的比例优选为40质量%以上且70质量%以下。

[0177] (4) 电子部件

[0178] 本发明的电子部件,其特征在于,至少包括内部电极,且该内部电极由使用本发明的内部电极膏形成的厚膜导体构成。作为适用本发明的电子部件,可举例层叠陶瓷电容器(MLCC)、电感器、压电部件、热敏电阻等。下面,关于本发明的电子部件以层叠陶瓷电容器为例进行说明。

[0179] 层叠陶瓷电容器包括层叠体以及设置在层叠体的端面的外部电极。图4是示意性

表示适用本发明的层叠陶瓷电容器的一个例子的立体图。层叠陶瓷电容器1通过在层叠体10的端面上设置外部电极100而构成。需要说明的是,层叠体10的长度方向、宽度方向以及层叠方向分别由双向箭头L、W、T表示。图5是包含图4所示的层叠陶瓷电容器的长度(L)方向、高度(T)方向的LT截面图,层叠体10包括层叠的复数个电介质层20和复数个内部电极层30,包括:相对于层叠方向(高度(T)方向)的第一主面11和第二主面12;相对于与层叠方向正交的宽度(W)方向的第一侧面13和第二侧面14;以及相对于与层叠方向和宽度方向正交的长度(L)方向的第一端面15和第二端面16。层叠体10优选在层叠体10的三个面相交的部分即角部以及层叠体10的两个面相交的部分即棱线部呈圆弧状。

[0180] 如图5的LT截面图所示,层叠体10具有层叠的复数个的电介质层20和复数个内部电极层30,复数个内部电极层30包括:至少从层叠体10的第一端面15露出,与设置在第一端面15的外部电极100连接的复数个第一内部电极层35;以及至少从层叠体10的第二端面16露出,与设置在第二端面16的外部电极100连接的复数个第二内部电极层36。

[0181] 复数个电介质层20的平均厚度优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ 。作为各个电介质层的材料,可举例分别以钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )、钛酸钙( $\text{CaTiO}_3$ )、钛酸锶( $\text{SrTiO}_3$ )、锆酸钙( $\text{CaZrO}_3$ )等为主要成分的陶瓷材料。另外,各个电介质层20可以使用将锰(Mn)化合物、铁(Fe)化合物、铬(Cr)化合物、钴(Co)化合物、镍(Ni)化合物等比主要成分含量少的副成分添加在主要成分中的材料。

[0182] 另外,在被层叠的复数个电介质层20和复数个内部电极层30的外侧,可以设置仅层叠电介质层20的外层部40。外层部40位于相对于内部电极层30的层叠体10的高度方向上的两个主面侧,是位于各个主面和最接近主面的内部电极层30之间的电介质层。被这些外层部40夹持的具有内部电极层30的区域可称为内层部。外层部40的厚度优选为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0183] 层叠于层叠体10的电介质层的片数优选为20片 $\sim$ 1500片。该片数中包括成为外层部40的电介质层的片数。

[0184] 关于层叠体10的尺寸,沿长度(L)方向的长度优选为 $80\mu\text{m}\sim 3200\mu\text{m}$ ,沿宽度(W)方向的长度优选为 $80\mu\text{m}\sim 2600\mu\text{m}$ ,沿层叠方向(高度(T)方向)的长度优选为 $80\mu\text{m}\sim 2600\mu\text{m}$ 。

[0185] 第一内部电极层35包括:夹着电介质层20与第二内部电极层36相对向的对向部;以及从对向部引出第一端面15且露出第一端面15的引出部。第二内部电极层36包括:夹着电介质层20与第一内部电极层35的对向部相对向的对向部;以及从对向部引出第二端面16且露出第二端面16的引出部。各个的内部电极层30从层叠方向俯视时呈大致矩形状。在各个的对向部中,内部电极层经由电介质层彼此相对向,从而形成电容器。

[0186] 如图5所示位于对向部和端面之间,且含有第一内部电极层和第二内部电极层中的任意一方的引出部的部分定义为层叠体的 $L_{\text{间隙}}$ 。层叠体的 $L_{\text{间隙}}$ 的长度方向的长度( $L_{\text{Gap}}$ )优选为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0187] 外部电极100设置在层叠体10的端面(第一端面15、第二端面16),进一步在第一主面11、第二主面12、第一侧面13以及第二侧面14的一部分上延伸,将各个面的一部分覆盖。接着,外部电极100在第一端面15与第一内部电极层35连接,在第二端面16与第二内部电极层36连接。

[0188] 如图5所示,外部电极100包括基底层60以及配置在基底层60上的镀层61。基底层60的厚度中最厚的部分的厚度优选为 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 。另外,可以设置复数个基底层60。

[0189] 如图5所示的基底层60是含有玻璃和金属的烧结层,构成烧结层的玻璃含有硅等元素。另外,构成烧结层的金属优选包含从由铜、镍、银、钯、银-钯合金以及金所构成的组中选出的至少一种元素。烧结层是通过将含有玻璃和金属的导电性膏涂布在层叠体上烧结而成的,在烧成内部电极时同时形成,或者,在烧成内部电极之后,通过单独的烧结工序形成。

[0190] 基底层60不限于烧结层,也可以是由树脂层或薄膜层构成。当基底层60是树脂层时,树脂层优选是含有导电性颗粒和热固化性树脂的树脂层。树脂层可直接形成在层叠体上。

[0191] 当基底层60是薄膜层时,薄膜层优选为由溅射法、蒸镀法等薄膜形成法形成,并且是由金属颗粒堆积而成的层,并且是厚度为 $1\mu\text{m}$ 以下的层。

[0192] 作为镀层61,优选含有从由铜、镍、锡、银、钯、银-钯合金以及金所组成的组中选出的至少一种元素。镀层可以是复数层。优选为镍镀层和锡镀层等双层结构。镍镀层可以防止基底层在安装电子部件时被焊料侵蚀,锡镀层可以提高安装电子部件时焊料的湿润性,使电子部件的安装变得容易。镀层的每一层的厚度优选为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0193] 外部电极可以不具备基底层,可以通过将与内部电极层直接连接的镀层直接形成在层叠体上来形成。在这种情况下,作为前处理在层叠体上设置催化剂,可在该催化剂上形成镀层。在这种情况下,镀层优选包括第一镀层以及设置在第一镀层上的第二镀层。第一镀层以及第二镀层优选含有从由铜、镍、锡、铅、金、银、钯、铋以及锌所组成的组中选出的至少一种金属或含该金属的合金镀层。本发明的电子部件作为构成内部电极层的金属,使用镍,因此,作为第一镀层,优选使用与镍接合性良好的铜。另外,作为第二镀层,优选使用焊料湿润性良好的锡或金。其他,作为第一镀层,优选使用拥有焊料阻隔性能的镍。

[0194] 如此,镀层可以由单一的镀层构成,也可以在第一镀层之上形成第二镀层作为最外层,进一步地,还可以在第二镀层上再设置其他的镀层。在任何一种情况下,镀层每一层的厚度优选为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。另外,镀层中优选不含玻璃。镀层的每单位体积的金属比例优选为99体积%以上。镀层是沿厚度方向进行颗粒成长而成,优选为柱状。

[0195] 在本发明的层叠陶瓷电容器中,内部电极层30(第一内部电极层35以及第二内部电极层36)中含有本发明的镍粉,并且由使用本发明的内部电极膏形成的厚膜导体构成。即,内部电极层30都是含有镍的层。内部电极层30除了镍以外,还可以包括其他种类的金属以及与包含在电介质层中的陶瓷相同组成体系的电介质颗粒。

[0196] 叠层在层叠体10上的内部电极层30的片数优选为2片 $\sim$ 1000片。另外,复数个内部电极层30的平均厚度优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0197] 需要说明的是,本发明的电子部件可以作为内置于基板的电子部件使用,也可以作为安装在基板表面的电子部件使用。

[0198] 实施例

[0199] 下面,列举实施例对本发明进一步具体说明,本发明不限于以下的实施例。

[0200] <评价方法>

[0201] 在实施例以及比较例中,对得到的镍粉,通过以下的方法进行杂质含量(氮(N)、钠(Na))、硫含量、微晶直径、平均粒径(Mn)、粒径的CV值以及热机械分析(TMA)的测量。

[0202] (氮、钠以及硫的含量)

[0203] 关于得到的镍粉,对认为由作为还原剂的肼导致的杂质氮、由氢氧化钠导致的杂

质钠以及硫含量分别使用以下方法测量。根据非活性气体熔融法使用氮分析装置(力可公司(LECO Corporation)制,TC436)对氮进行测量,使用原子吸光分析装置(日立高科株式会社(Hitachi High-Tech Science Corporation)制,Z-5310)对钠进行测量,根据燃烧法使用硫分析装置(力可公司(LECO Corporation)制,CS600)对硫进行测量。

[0204] (微晶直径)

[0205] 根据使用X射线衍射装置(思百吉公司(Spectris Co.,Ltd.)制,X'Pert Pro)得到的衍射图,对得到的镍粉使用公知的方法威尔逊法(Wilson)进行计算。

[0206] (平均粒径以及粒径的CV值)

[0207] 使用扫描型电子显微镜(SEM:日本电子株式会社(JEOL Ltd.)制,JSM-7100F)对得到的镍粉进行观察(倍率:5000~80000倍),根据观察图像(SEM像)的图像解析的结果,计算出用数均求得的平均粒径(Mn)和其标准偏差( $\sigma$ ),得到平均粒径的标准偏差除以平均粒径的值(%)即为CV值[平均粒径的标准偏差( $\sigma$ )/平均粒径(Mn) $\times 100$ ]。

[0208] (热机械分析(TMA)测量)

[0209] 称量约0.3g得到的镍粉,填充在具有内径5mm的圆柱状孔的模具内,使用冲压机施加100MPa的负荷,形成直径5mm且高度3mm~4mm的颗粒。将该颗粒使用热机械分析(TMA)装置(布鲁克公司(BRUKER Corporation)制,TMA4000SA),测量其加热时的热收缩行为。测量条件为施加在颗粒的负荷为10mN,在氮气以1000ml/min连续流动的惰性环境中,以10℃/min的升温速度从25℃升温至1200℃。

[0210] 根据用TMA测量得到的上述颗粒的热收缩行为,分别求得最大收缩温度(从25℃加热到1200℃时,以25℃时的颗粒厚度为基准,热收缩率成为最大时的温度)、最大收缩率(以25℃时的颗粒厚度为基准,最大收缩温度下的热收缩率的最大值)以及高温膨胀率(最大收缩温度以上且1200℃以下的温度范围的,以25℃时的颗粒厚度为基准,从最大收缩时的颗粒起始的该颗粒的最大膨胀量)

[0211] (电极覆盖率(电极连续性))

[0212] 在作为陶瓷原料的钛酸钡粉末中加入聚乙烯醇缩丁醛系粘合剂树脂、增塑剂以及作为有机溶剂的乙醇,通过球磨机进行湿式混合,制造陶瓷浆料,将得到的陶瓷浆料使用模唇方式片材成型从而得到电介质生片,并将得到的含有镍粉的内部电极膏丝网印刷在该电介质生片上,得到具备厚膜导体的电介质片材,并以厚膜导体的引出侧相互交错的方式层叠电介质片材从而得到层叠片材,将该层叠片材加压成型,通过切割而分割得到芯片,将该芯片在氮环境中加热,去除粘合剂树脂(脱粘合剂处理)之后,在含有氢、氮以及水蒸气气体的还原性环境中烧成,从而获得烧结的层叠体,并提供该层叠体以测量电极覆盖率。

[0213] 关于得到的层叠体的内部电极层的电极覆盖率对各5个样品进行测量,将烧成后的层叠体在层叠方向的中央部切断,并使用光学显微镜观察其截面,并进行图像解析,算出内部电极层的实测面积相对于理论面积的面积比率,求得其平均值定义为电极覆盖率。若电极覆盖率在80%以上,电极连续性判定为良好(○);若电极覆盖率小于80%,电极连续性判定为不合格(×)。

[0214] 需要说明的是,关于实施例以及比较例中的各自的试剂,若无特别的说明,则使用的都是和光纯药工业株式会社制的试剂。

[0215] (实施例1)

[0216] [镍盐溶液的调制]

[0217] 将作为镍盐的硫酸镍六水合物( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,分子量:262.85) 448g、作为比镍不活泼的金属的金属盐的硫酸铜五水合物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,分子量:249.7) 1.97mg、氯化钯(II) 铵(别名:四氯化钯(II) 酸铵) ( $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ,分子量:284.31) 0.134mg以及作为络合剂的柠檬酸三钠二水合物( $\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),分子量:294.1) 228g溶解在纯水1150mL中,制成含有作为主要成分的镍盐、比镍不活泼的金属的金属盐的成核剂以及络合剂的水溶液,即制成镍盐溶液。

[0218] 在此,在镍盐溶液中,铜(Cu) 和钯(Pd) 的含量相对于镍(Ni) 分别为5.0质量ppm和0.5质量ppm(分别为4.63摩尔ppm、0.28摩尔ppm),柠檬酸三钠的相对于镍的摩尔比为0.45。

[0219] [混合还原剂溶液的调制]

[0220] 作为还原剂,将去除吡啶等有机杂质的精制后的60%水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,分子量:50.06) 69g、作为pH调节剂的碱金属氢氧化物的氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ,分子量:40.0) 184g以及作为分散剂的三乙醇胺( $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ ,分子量:149.19) 6g溶解在纯水1250mL中,再加入到肼中,调制成含有氢氧化钠和烷醇胺化合物的水溶液,即调制成混合还原剂溶液。

[0221] 在此,混合还原剂溶液中所含的肼量(初始肼量) 相对于镍的摩尔比为0.49。

[0222] [析晶工序]

[0223] 将镍盐溶液和混合还原剂溶液分别加热至液体温度为85℃之后,搅拌混合两种液体作为反应液,并开始析晶反应。由于液体温度分别为85℃的镍盐溶液和混合还原剂溶液在搅拌混合时的发热,反应液的温度上升至88℃,因此反应开始温度为88℃。当反应开始(两种液体的搅拌混合) 约2~3分钟时,由于成核剂的行为引起伴随着核产生的反应液变色(黄绿色→灰色),但进一步地继续搅拌,并在反应开始10分钟后将作为追加的肼的精制后的60%水合肼(追加肼) 312g以4.6g/min的速度花费68分钟滴入反应液中并进行还原反应,从而得到镍结晶粉。还原反应结束之后反应液的上清液呈透明状,确认到反应液中的镍成分全部被还原成金属镍。

[0224] 在此,追加肼量相对于镍的摩尔比为2.19,将追加肼的滴下速度以相对于镍的摩尔比表示时,为1.94/h。另外,在析晶工序中投入的肼的总量(初始肼量和追加肼量的和) 相对于镍的摩尔比为2.68。

[0225] 用于析晶工序的各种药剂和析晶条件如表1所示。

[0226] 含有得到的镍结晶粉的反应液为浆料状(镍结晶粉浆料),在该镍结晶粉浆料中,添加作为硫涂布剂(S涂布剂) 的硫代苹果酸(别名:巯基琥珀酸) ( $\text{HOOCCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{COOH}$ ,分子量:150.15) 水溶液,对镍结晶粉实施了表面处理。表面处理,使用导电率为1μS/cm的纯水进行过滤洗涤,直到从镍结晶粉浆料过滤的滤液的导电率为10μS/cm以下,固液分离之后,在温度设定在150℃的真空干燥器中进行干燥,得到用硫(S) 进行表面处理后的镍结晶粉(镍粉)。

[0227] [破碎处理工序(后处理工序)]

[0228] 继析晶工序之后实施破碎工序,意图减少镍结晶粉中主要由镍颗粒之间在析晶反应中相结合而形成的连结颗粒。具体而言,对析晶工序中获得的镍结晶粉实施作为干式破碎方法的螺旋式喷射破碎处理,得到粒度均匀且大致球形的实施例1的镍粉。

[0229] [镍粉的评价]

[0230] 求出得到的镍粉的杂质(氮、钠)含量、硫含量、微晶直径、平均粒径以及粒径的CV值的同时,对使用得到的镍粉制成的层叠体进行TMA测量,并根据其热收缩行为,求出最大收缩温度、最大收缩率以及高温膨胀率。将这些测量结果汇总如表2所示。另外,图6中示出了使用实施例1的镍粉的压粉体在TMA测量中得到的热收缩行为的图。

[0231] (实施例2)

[0232] 将镍盐溶液和混合还原剂溶液分别加热至液体温度为80℃之后,搅拌混合两种液体作为反应液,并且还原反应的反应开始温度设定为83℃,在反应开始10分钟后将60%水合肼(追加肼) 276g,以9.2g/分钟的速度花费30分钟滴入反应液中并进行还原反应,除此以外,与实施例1同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的实施例2的镍粉,并进行了评价。

[0233] 追加肼量相对于镍的摩尔比为1.94,将追加肼的滴下速度以相对于镍的摩尔比表示时,为3.88/h。另外,在析晶工序中投入的肼的总量(初始肼量和追加肼量的和)相对于镍的摩尔比为2.43。图7中示出了使用实施例2的镍粉的压粉体在TMA测量中得到的热收缩行为的图。

[0234] (实施例3)

[0235] 在镍盐溶液中,将铜和钯的含量相对于镍分别设定为5.0质量ppm和3.0质量ppm(分别为4.63摩尔ppm、1.68摩尔ppm),并将镍盐溶液和混合还原剂溶液分别加热至液体温度为80℃之后,混合搅拌两种液体作为反应液,并且还原反应的反应开始温度设定为83℃,在反应开始10分钟后将60%水合肼(追加肼) 242g,以4.6g/分钟的速度花费53分钟滴入反应液中并进行还原反应,除此以外,与实施例1同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的实施例3的镍粉,并进行了评价。

[0236] 追加肼量相对于镍的摩尔比为1.70,将追加肼的滴下速度以相对于镍的摩尔比表示时,为1.93/h。另外,在析晶工序中投入的肼的总量(初始肼量和追加肼量的和)相对于镍的摩尔比为2.19。

[0237] (实施例4)

[0238] 在镍盐溶液中,将铜和钯的含量相对于镍分别设定为20质量ppm和8.0质量ppm(分别为18.52摩尔ppm、4.48摩尔ppm),并将镍盐溶液和混合还原剂溶液分别加热至液体温度为80℃之后,搅拌混合两种液体作为反应液,且还原反应的反应开始温度设定为83℃,在反应开始10分钟后将60%水合肼(追加肼) 207g,以9.0g/分钟的速度花费23分钟滴入反应液中并进行还原反应,除此以外,与实施例1同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的实施例4的镍粉,并进行了评价。

[0239] 追加肼量相对于镍的摩尔比为1.46,将追加肼的滴下速度以相对于镍的摩尔比表示时,为3.80/h。另外,在析晶工序中投入的肼的总量(初始肼量和追加肼量的和)相对于镍的摩尔比为1.94。

[0240] (实施例5)

[0241] 在镍盐溶液中,将铜和钯相对于镍的含量分别设定为2.0质量ppm和0.2质量ppm(分别为1.85摩尔ppm、0.11摩尔ppm),并将镍盐溶液和混合还原剂溶液分别加热至液体温度70℃之后,搅拌混合两种液体作为反应液,且还原反应的反应开始温度设定为73℃,在反应开始25分钟后将60%水合肼(追加肼) 276g,以4.6g/分钟的速度花费60分钟滴入反应液中并进行还原反应,除此以外,与实施例1同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的实施

例5的镍粉,并进行了评价。

[0242] 追加胂量相对与镍的摩尔比为1.94,将追加胂的滴下速度以相对于镍的摩尔比表示时,为1.94/h。另外,在析晶工序中投入的胂的总量(初始胂量和追加胂量的和)相对于镍的摩尔比为2.43。

[0243] (实施例6)

[0244] 在镍盐溶液中,作为比镍不活泼的金属的金属盐仅添加氯化钬(II)铵0.456mg,并将钬的含量相对于镍设定为1.7质量ppm(0.95摩尔ppm),在反应开始30分钟后每隔10分钟一次将60%水合胂(追加胂)69g(以相对于镍的摩尔比表示时,为0.49),总共分4次(第30分钟、第40分钟、第50分钟、第60分钟)投入到反应液中并进行还原反应,在反应开始70分钟后结束还原反应,除此以外,与实施例5同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的实施例6的镍粉,并进行了评价。

[0245] 追加胂量相对于镍的摩尔比为1.94。另外,在析晶工序中投入的胂的总量(初始胂量和追加胂量的和)相对于镍的摩尔比为1.94。

[0246] (实施例7)

[0247] 从反应开始30分钟后每隔10分钟一次将60%水合胂(追加胂)69g(以相对于镍的摩尔比表示时,为0.49),总共分4次(第30分钟、第40分钟、第50分钟、第60分钟)投入到反应液中并进行还原反应,在反应开始70分钟后结束还原,除此以外,与实施例5一样地,制备了粒度均匀且大致球形的实施例7的镍粉,并进行了评价。

[0248] 追加胂量相对于镍的摩尔比为1.94。另外,在析晶工序中投入的胂的总量(初始胂量和追加胂量的和)相对于镍的摩尔比为1.94。

[0249] (实施例8)

[0250] 在去除吡啶等有机杂质精制后的60%水合胂69g中加入作为分散剂的三乙醇胺6g和纯水800mL,制成含有胂和烷醇胺化合物的水溶液即还原剂溶液,将氢氧化钠184g溶解在纯水450mL中,制成含有氢氧化钠的水溶液即碱金属氢氧化物溶液,将镍盐溶液和还原剂溶液分别加热至液体温度85℃之后,搅拌混合两种液体1分钟,之后保持约3分钟的搅拌混合,接着添加液体温度预先设定为85℃的碱金属水溶液,得到反应液,在反应开始10分钟后将60%水合胂(追加胂)258g,以9.2g/分钟的速度花费28分钟滴入反应液中并进行还原反应,除此以外,与实施例2同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的实施例8的镍粉,并进行了评价。

[0251] 还原剂溶液中所含的胂量(初始胂量)相对于镍的摩尔比为0.49。追加胂量相对于镍的摩尔比为1.81。另外,在析晶工序中投入的胂的总量(初始胂量和追加胂量的和)相对于镍的摩尔比为2.30。图8中示出了使用实施例8的镍粉的压粉体在TMA测量中得到的热收缩行为的图。

[0252] (比较例1)

[0253] 不投入追加的胂,将镍盐溶液和还原剂溶液一次性混合作为反应液,并结束还原反应,将柠檬酸三钠二水合物的含量设定为55.7mg(相对于镍的摩尔比为0.11),在镍盐溶液中,将铜和钬的含量相对于镍分别设定为2.0质量ppm和0.2质量ppm(分别为1.85摩尔ppm、0.11摩尔ppm),将镍盐溶液和还原剂溶液分别加热至液体温度55℃,然后,搅拌混合两种液体制成反应液,并且还原反应的反应开始温度设定为60℃,在从反应开始40分钟后结

束还原反应,除此以外,与实施例1同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的比较例1的镍粉,并进行了评价。

[0254] 在析晶工序中投入的胂的总量(仅初始胂量)相对于镍的摩尔比为2.43。图9中示出了使用比较例1的镍粉的压粉体在TMA测量中得到的热收缩行为的图。

[0255] (比较例2)

[0256] 不投入追加的胂,将镍盐溶液和还原剂溶液一次性混合作为反应液,并结束还原反应,将镍盐溶液和还原剂溶液分别加热至液体温度70℃之后,混合搅拌两种液体作为反应液,且还原反应的反应开始温度设定为74℃,在反应开始25分钟后结束还原反应,除此以外,与实施例1同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的比较例2的镍粉,并进行了评价。

[0257] 在析晶工序中投入的胂的总量(仅初始胂量)相对于镍的摩尔比为2.18。

[0258] (比较例3)

[0259] 不投入追加的胂,将镍盐溶液和还原剂溶液一次性混合作为反应液,并结束还原反应,将镍盐溶液和还原剂溶液分别加热至液体温度80℃之后,混合搅拌两种液体作为反应液,并且还原反应的反应开始温度设定为84℃,在反应开始15分后结束还原反应,除此以外,与实施例1同样地进行,制备了粒度均匀且大致球形的比较例3的镍粉,并进行了评价。

[0260] 在析晶工序中投入的胂的总量(仅初始胂量)相对于镍的摩尔比为2.43。图10中示出了使用比较例3的镍粉的压粉体在TMA测量中得到的热收缩行为的图。

[0261] 表1



[0262]

	镍盐溶液		还原剂溶液	反应液	追加肼		
	比 Ni 不活泼的金属的金属盐(相对于 Ni 质量 ppm)	络合剂柠檬酸三钠(相对于 Ni 摩尔比)	初始肼(相对于 Ni 摩尔比)	反应开始温度(°C)	是否追加	追加方法	肼的追加投入条件 滴下速度(相对于 Ni 摩尔比/h)或每次的投入量(相对于 Ni 摩尔比) / 追加量(相对于 Ni 摩尔比)
实施例 1	Cu: 5.0 Pd: 0.5	0.45	0.49	88	是	连续	滴下速度: 1.94/h / 追加量: 2.19
实施例 2	Cu: 5.0 Pd: 0.5	0.45	0.49	83	是	连续	滴下速度: 3.88/h / 追加量: 1.94
实施例 3	Cu: 5.0 Pd: 3.0	0.45	0.49	83	是	连续	滴下速度: 1.93/h / 追加量: 1.70
实施例 4	Cu: 20 Pd: 8.0	0.45	0.49	83	是	连续	滴下速度: 3.80/h / 追加量: 1.46
实施例 5	Cu: 2.0 Pd: 0.2	0.45	0.49	73	是	连续	滴下速度: 1.94/h / 追加量: 1.94
实施例 6	Pd: 1.7	0.45	0.49	73	是	分四次	每次均等: 0.49 / 追加量: 1.94
实施例 7	Cu: 2.0 Pd: 0.2	0.45	0.49	73	是	分四次	每次均等: 0.49 / 追加量: 1.94
实施例 8	Cu: 5.0 Pd: 0.5	0.45	0.49	83	是	连续	滴下速度: 3.89/h / 追加量: 1.81
比较例 1	Cu: 2.0 Pd: 0.2	0.11	2.43	60	否	-	追加量: 0
比较例 2	Cu: 5.0 Pd: 0.5	0.45	2.18	74	否	-	追加量: 0
比较例 3	Cu: 5.0 Pd: 0.5	0.45	2.43	84	否	-	追加量: 0

[0263] 表2

[0264]

	镍中的含量 (质量%)			粒径		微晶 直径 (nm)	热机械分析 (TMA)		层叠体评 价
	氮 (N)	钠 (Na)	硫 (S)	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	CV 值 (%)		最大收缩 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) / 最大收 缩率 (%)	高温 膨胀 率 (%)	电极覆盖 率 (电极连 续性)
实 施 例 1	<0.01	<0.001	0.10	0.34	18.8	62.3	1110 / 16.3	0.3	○
实 施 例 2	<0.01	<0.001	0.12	0.32	11.5	58.5	985 / 18.3	2.4	○
实 施 例 3	<0.01	0.002	0.18	0.21	16.2	43.5	1040 / 19.2	1.2	○
实 施 例 4	<0.01	0.002	0.31	0.12	14.3	32.8	1020 / 19.7	3.3	○
实 施 例 5	<0.01	0.002	0.11	0.35	15.5	55.5	1030 / 16.8	1.7	○
实 施 例 6	<0.01	0.002	0.13	0.30	24.2	52.4	860 / 17.1	3.7	○
实 施 例 7	<0.01	<0.001	0.10	0.37	13.6	58.7	885 / 16.2	4.0	○
实 施 例 8	0.01	0.002	0.19	0.20	10.1	40.8	1200 / 18.1	0	○
比 较 例 1	0.12	0.017	0.11	0.34	16.2	32.8	785 / 18.4	11.1	×
比 较 例 2	0.08	0.012	0.11	0.30	20.6	40.7	800 / 19.0	10.2	×
比 较 例 3	0.07	0.012	0.09	0.49	14.6	45.1	805 / 16.9	9.9	×

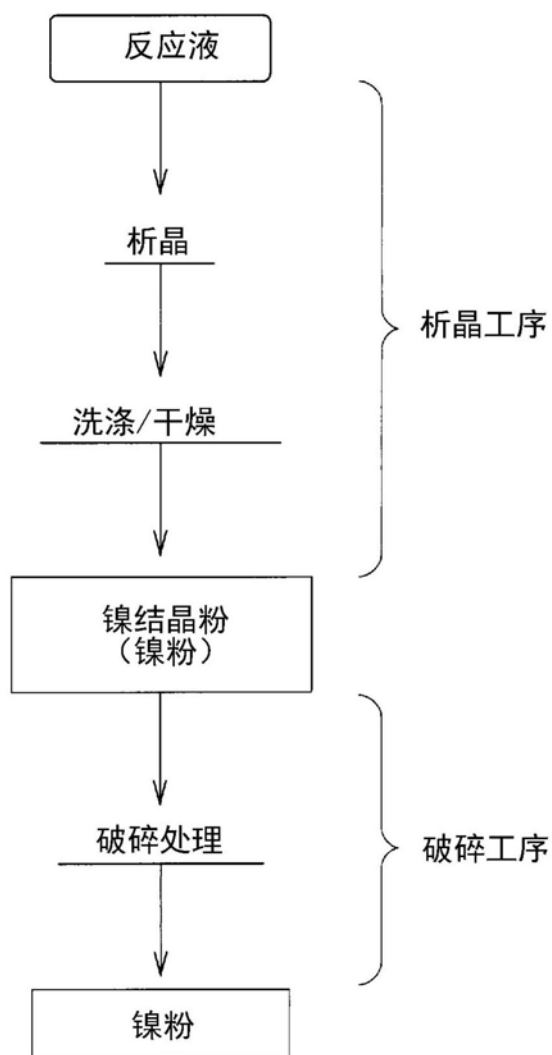


图1

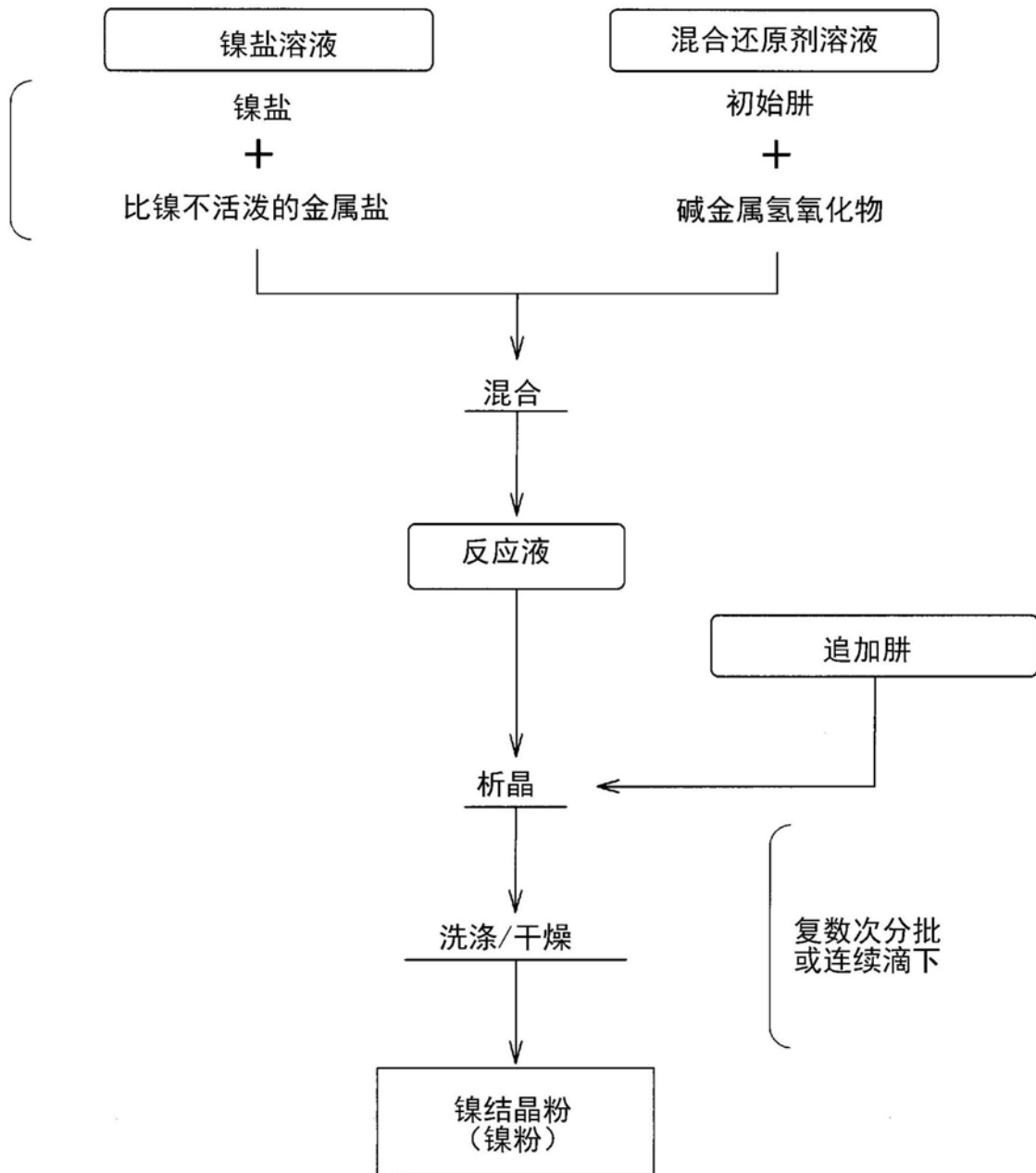


图2

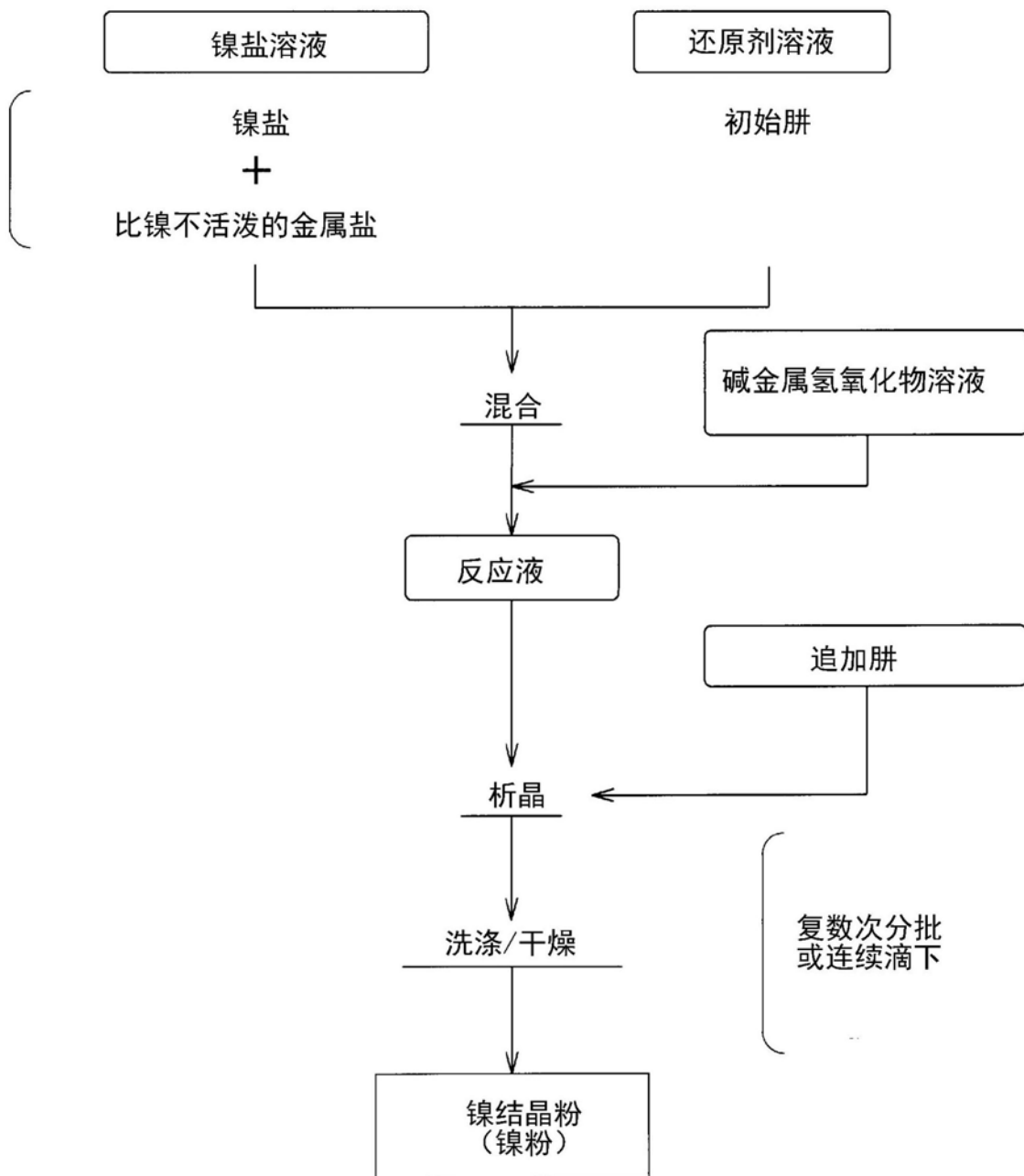


图3

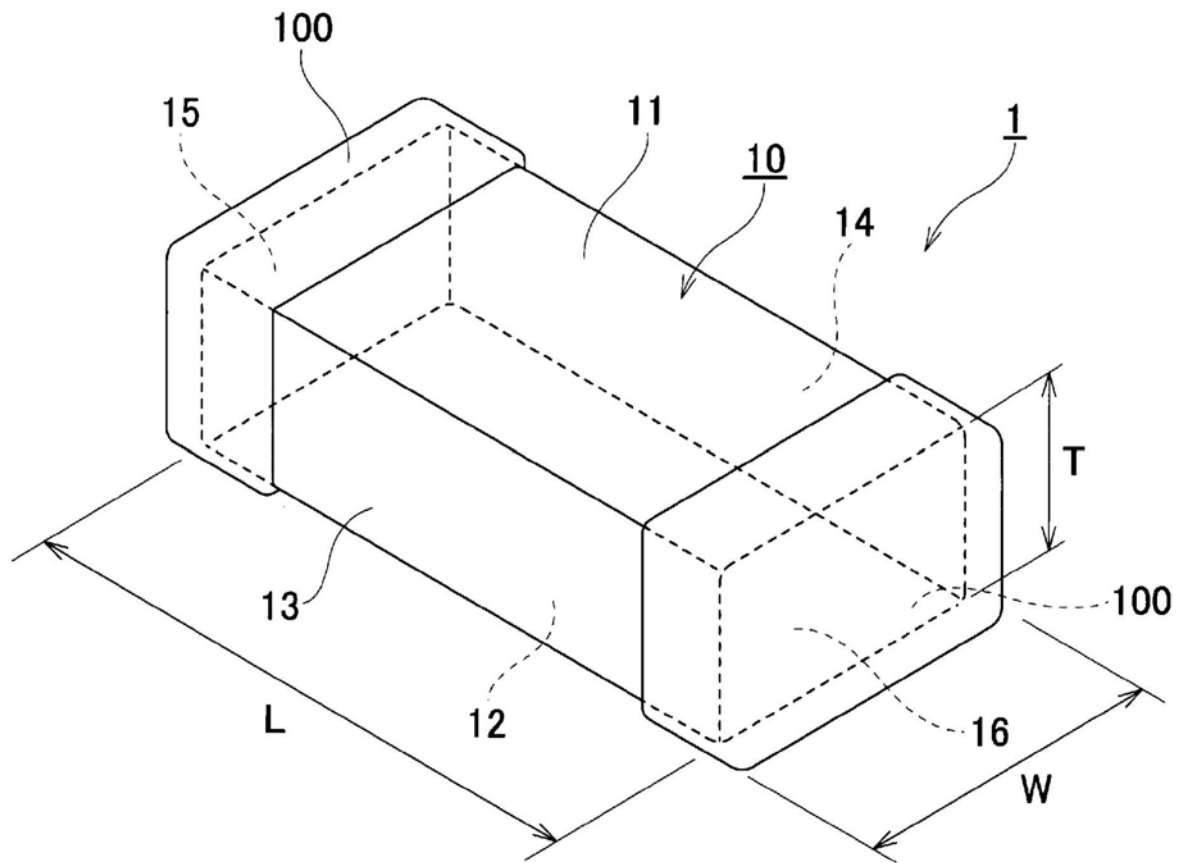
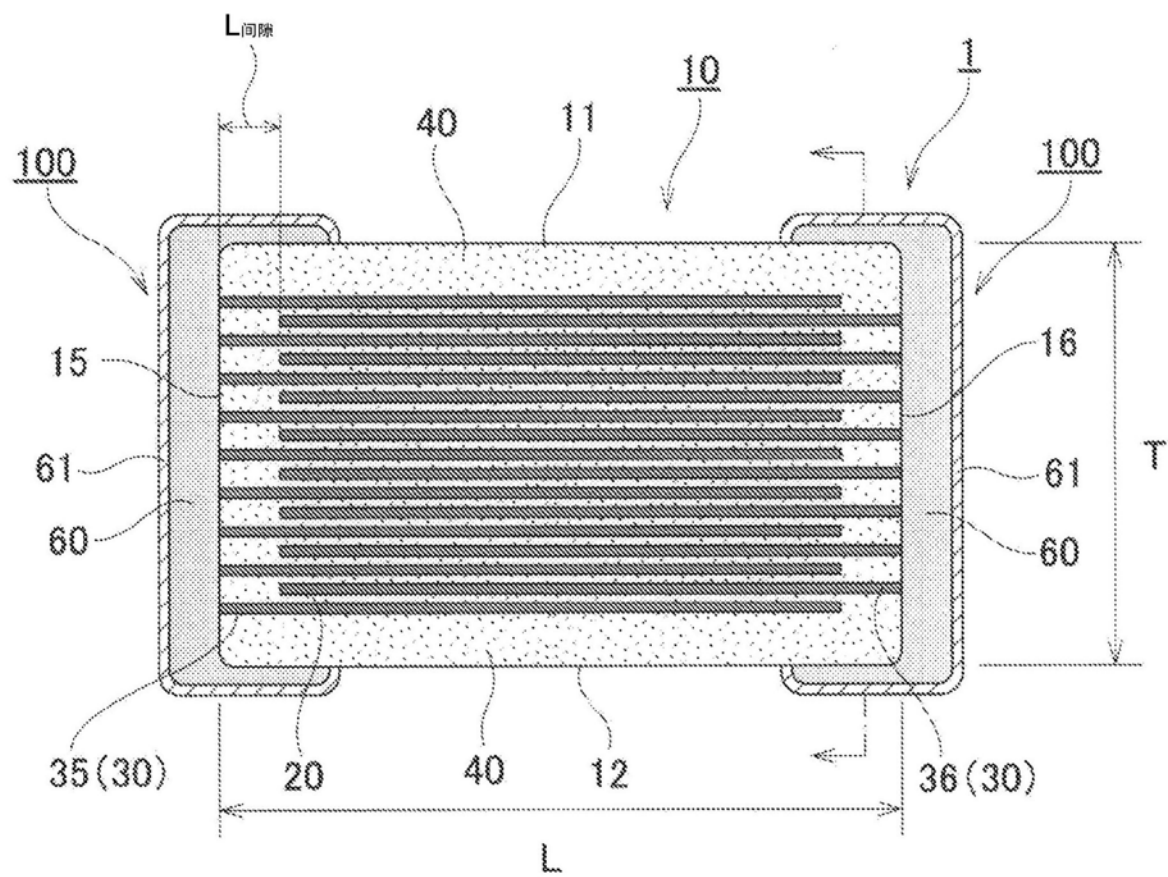


图4



LT截面图

图5

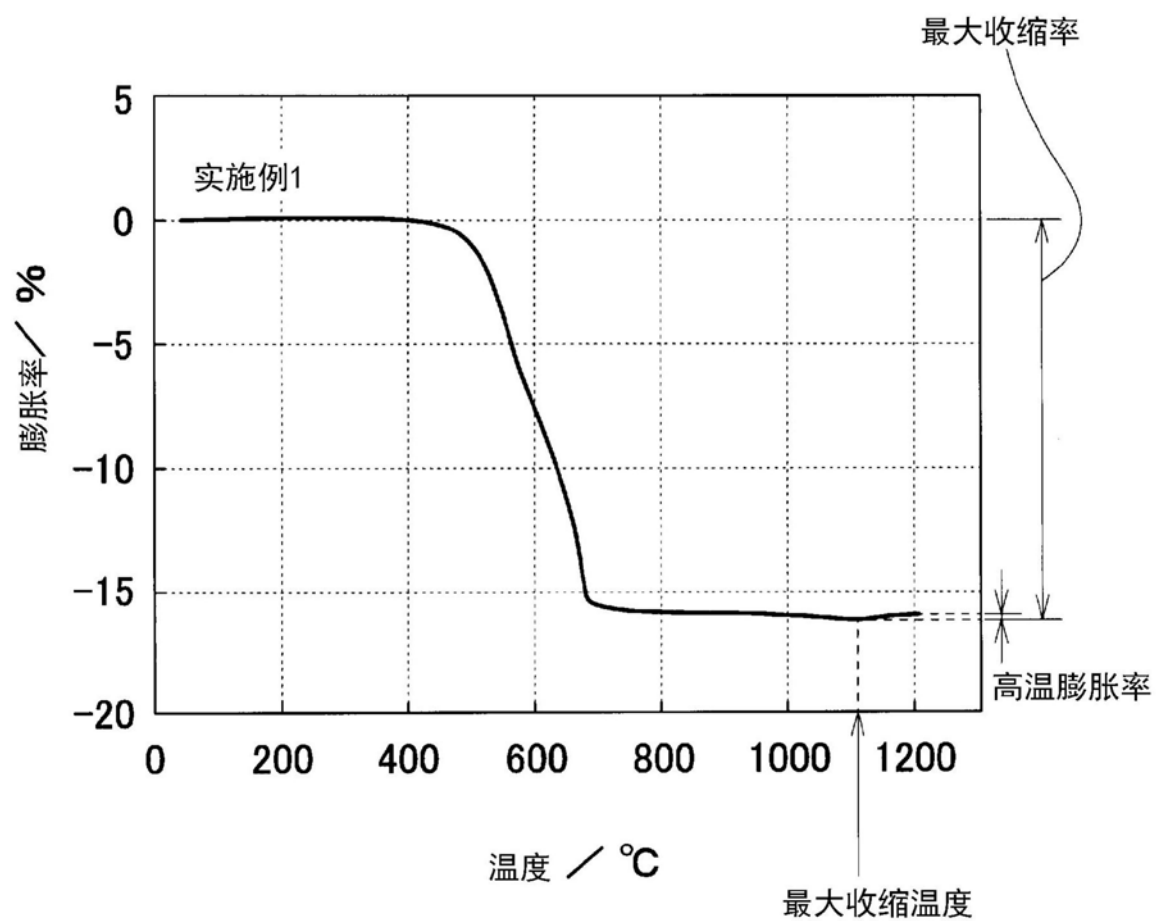


图6



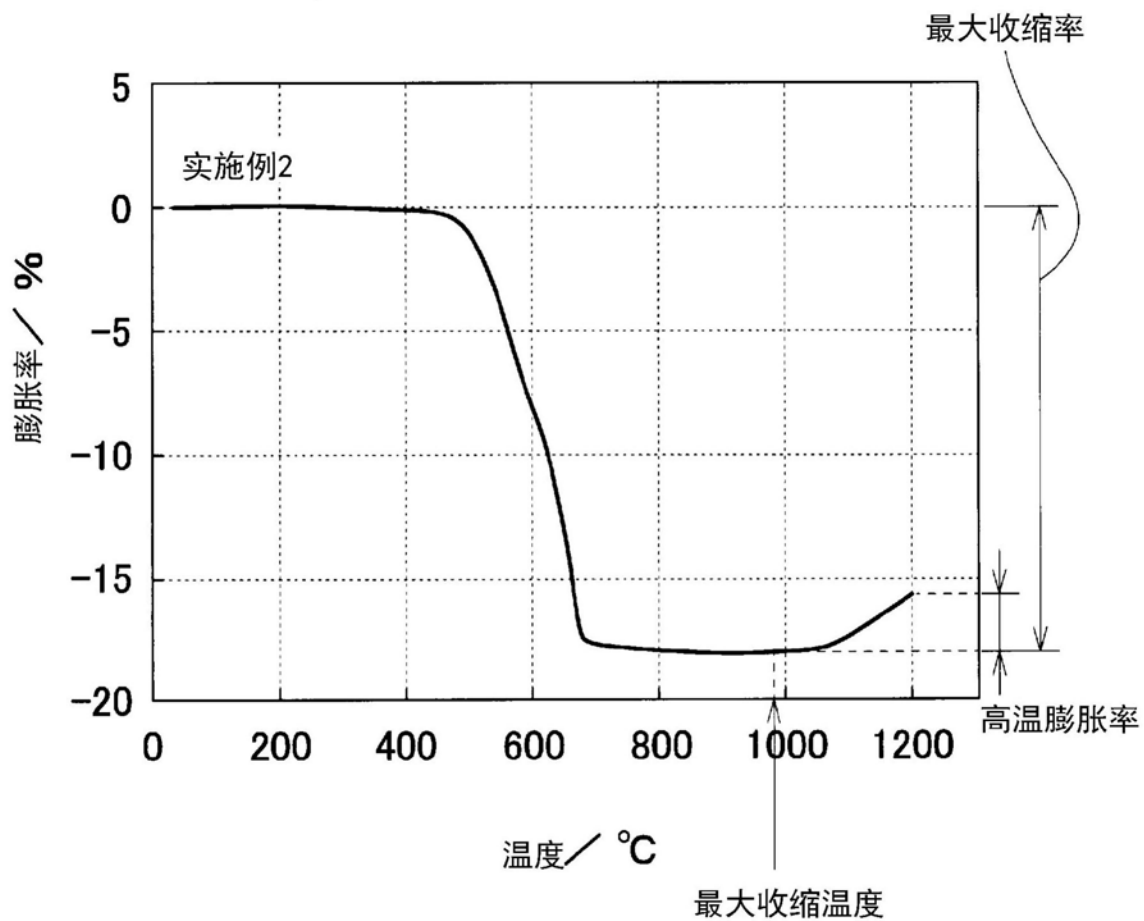


图7

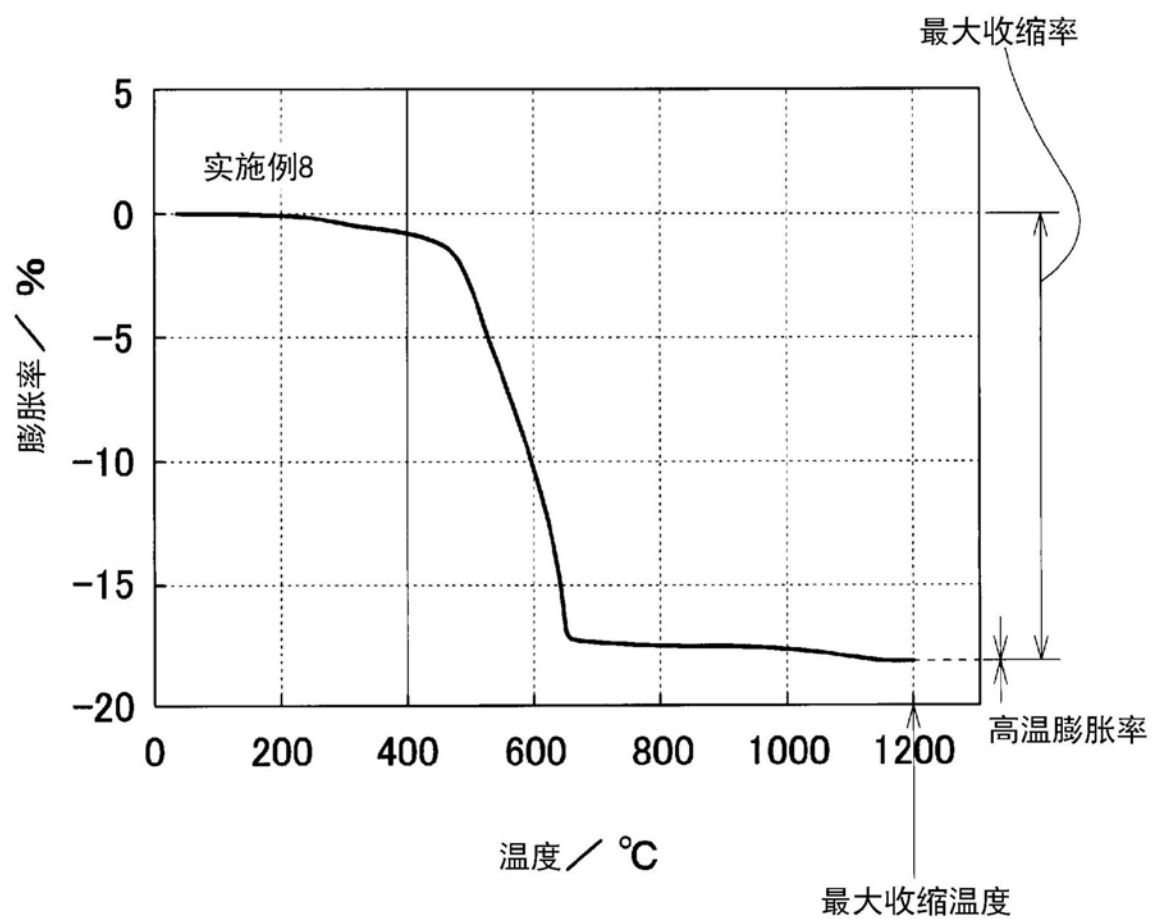


图8

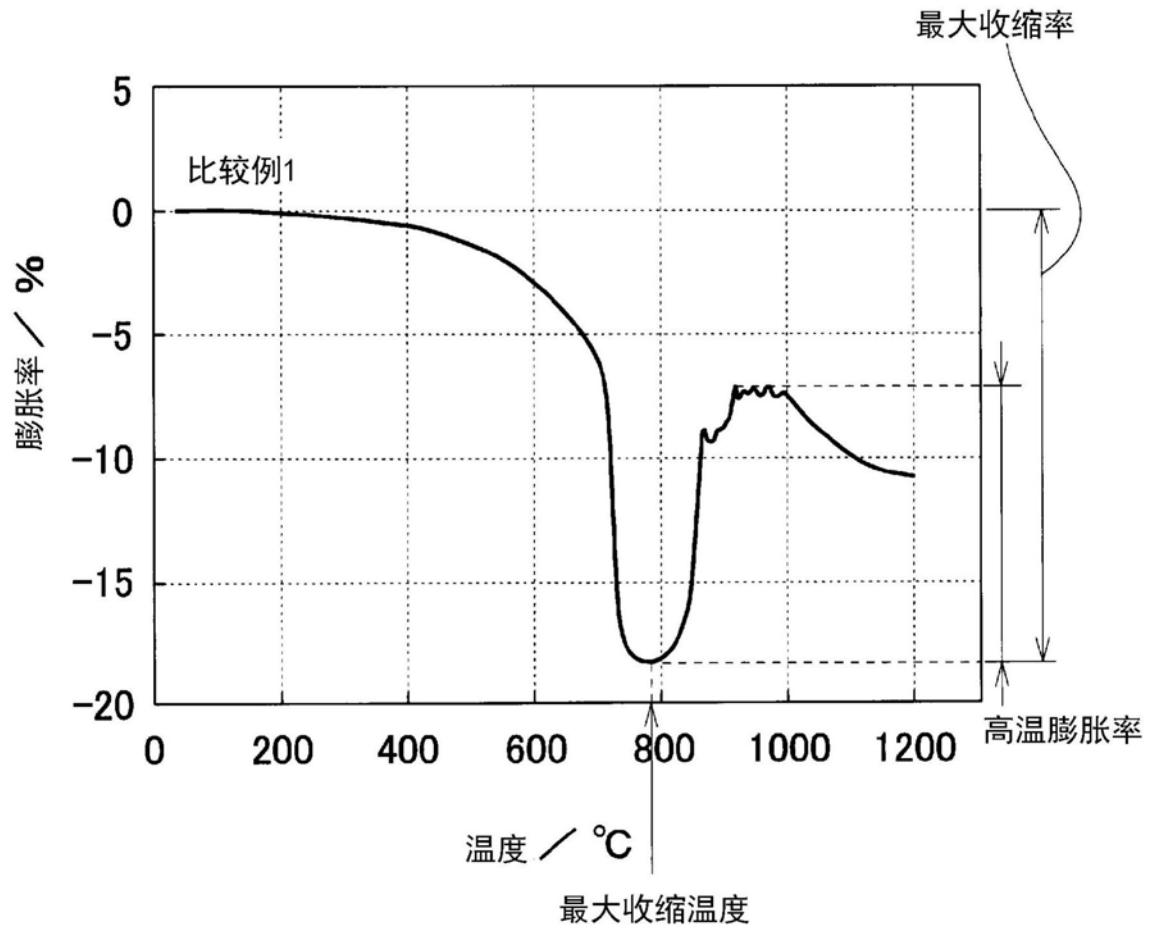


图9

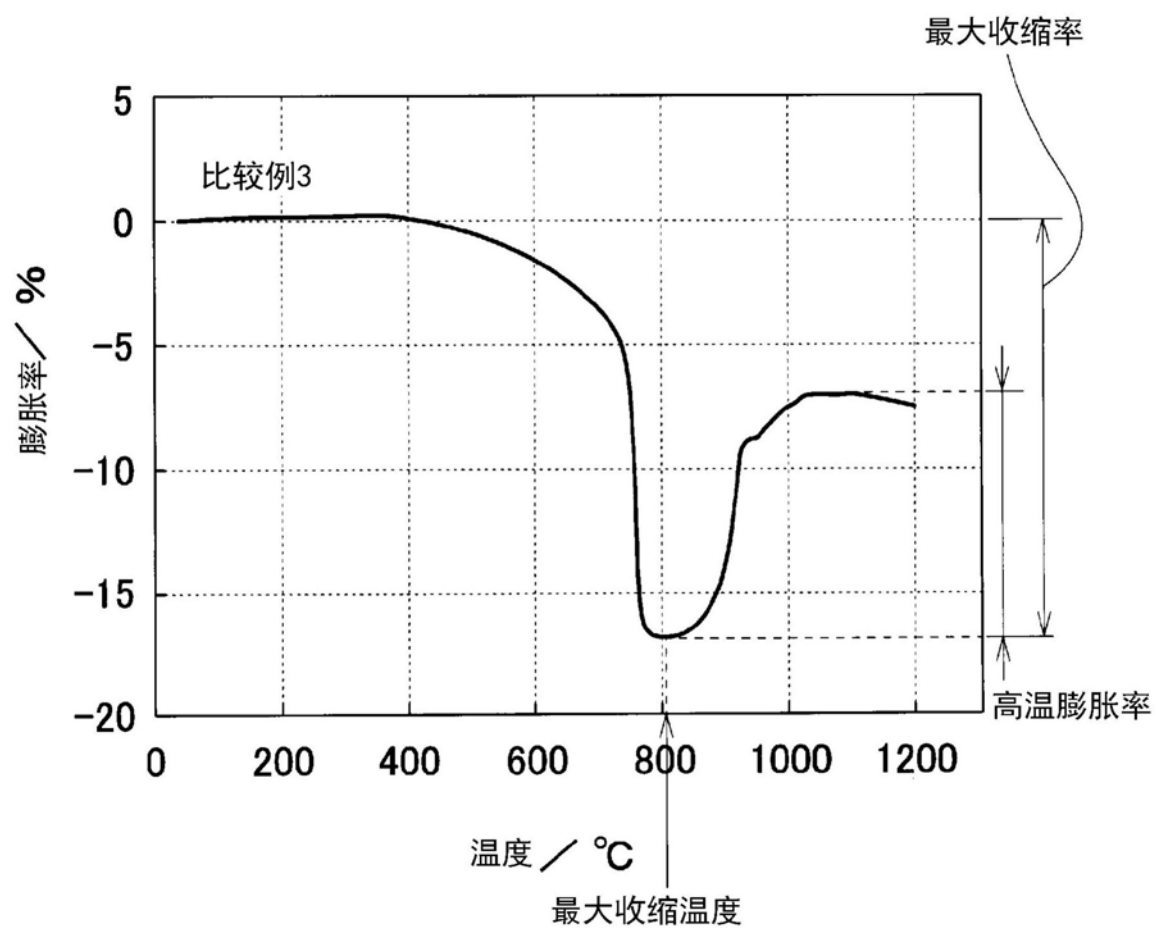


图10