

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-231229

(P2013-231229A)

(43) 公開日 平成25年11月14日(2013.11.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 2 F 1/02 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/02 D	4 K O 1 8
<b>B 2 2 F 1/00 (2006.01)</b>	B 2 2 F 1/00 M	
<b>C 2 2 C 19/03 (2006.01)</b>	C 2 2 C 19/03 M	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-77385 (P2013-77385)	(71) 出願人	000006644 新日鉄住金化学株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(22) 出願日	平成25年4月3日(2013.4.3)	(74) 代理人	100115118 弁理士 渡邊 和浩
(31) 優先権主張番号	特願2012-85832 (P2012-85832)	(74) 代理人	100107559 弁理士 星宮 勝美
(32) 優先日	平成24年4月4日(2012.4.4)	(74) 代理人	100166257 弁理士 城澤 達哉
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	山田 勝弘 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内
		(72) 発明者	井上 修治 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合ニッケル粒子

(57) 【要約】

【課題】粒子の凝集や、焼結時の融着、金属表面における炭化物の生成を抑制するだけでなく、脱バインダー時における金属ニッケル粒子の急激な酸化を抑制しつつ、耐焼結性を向上させた複合ニッケル粒子を提供する。

【解決手段】金属ニッケル粒子の表面に、チタン酸化物が被覆した複合ニッケル粒子。この複合ニッケル粒子は、チタン元素を0.1~2.0質量%の範囲内、炭素元素を0.5~2.0質量%の範囲内、酸素元素を0.5~4.0質量%の範囲内で含有する。複合ニッケル粒子における酸素元素に対する炭素元素の含有割合(炭素元素の含有量/酸素元素の含有量)は0.1~0.5の範囲内である。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

金属ニッケル粒子の表面に、チタン酸化物が被覆した複合ニッケル粒子であって、前記複合ニッケル粒子は、チタン元素を 0.1 ~ 2.0 質量% の範囲内、炭素元素を 0.5 ~ 2.0 質量% の範囲内、酸素元素を 0.5 ~ 4.0 質量% の範囲内で含有するものであり、前記複合ニッケル粒子における酸素元素に対する炭素元素の含有割合（炭素元素の含有量 / 酸素元素の含有量）が 0.1 ~ 0.5 の範囲内である複合ニッケル粒子。

**【請求項 2】**

前記チタン酸化物が、有機チタン化合物により表面に水酸基を有する金属ニッケル粒子を処理して形成されたものである請求項 1 に記載の複合ニッケル粒子。

10

**【請求項 3】**

走査型電子顕微鏡観察による平均粒子径が 20 ~ 250 nm の範囲内であり、粒子径の変動係数（標準偏差 / 平均粒子径）が 0.2 以下である請求項 1 又は 2 に記載の複合ニッケル粒子。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、焼結性に優れた複合ニッケル粒子に関し、より詳しくは、例えば積層セラミックスコンデンサ（MLCC）の内部電極形成用などの導電ペーストに好適に利用できる複合ニッケル粒子に関する。

20

**【背景技術】****【0002】**

MLCC は、セラミックス誘電体と内部電極とを交互に層状に重ねて圧着し、焼成して一体化させたものである。このような MLCC の内部電極を形成する際には、内部電極材料である金属ニッケル粒子をペースト化したのち、これをセラミックス基板の上に印刷する。次いで、乾燥、積層及び圧着した後、通常、酸素雰囲気下で約 250 ~ 400 に加熱して有機物を除去するための脱バインダー処理を行なう。このような加熱処理を行なうことによって、金属ニッケル粒子は酸化され、それにより体積膨張が起きる。さらにその後、還元性雰囲気下で高温（例えばチタン酸バリウム系セラミックス誘電体では約 1200 ~ 1400）で焼結を行なうが、この焼結により、一旦酸化された金属ニッケル粒子が還元されるとともに体積の収縮が生じる。

30

**【0003】**

このように、MLCC の製造工程では、酸化反応や還元反応によって金属ニッケル粒子が膨張・収縮して体積変化が生じる。また、セラミックス誘電体も焼結により膨張・収縮し、体積変化が生じる。ところが、金属ニッケル粒子とセラミックス誘電体とでは、焼結時における膨張・収縮による体積変化の挙動が異なるため、デラミネーションやクラック等の欠陥を生じるおそれがある。

**【0004】**

金属ニッケル粒子の焼結性の改善として、金属ニッケル粒子の表面を金属アルコラートで処理する技術が提案されている。たとえば、特許文献 1 では、気相法により作成されたニッケル粒子に関するものであるが、0.4 μm 径のニッケル粒子を、有機チタネートを含むアルコール溶液で処理して有機複合皮膜を形成する方法を提案している。また、特許文献 2 では、チタンアルコキシド及び / 又はバリウムアルコキシドにより表面処理したパラジウム粉末を 100 ~ 300 で焼成して得られる導電性粉末を有機ビヒクルと混合する電極用導電性塗料の製造方法を提案している。しかし、特許文献 1、2 の方法では、いずれも満足できる耐焼結性が得られていないのが現状である。

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

**【特許文献 1】**特開 2001 - 355003 号公報

50

【特許文献2】特開平7-242845号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、粒子の凝集や融着、脱バインダー時の金属表面における炭化物の生成を抑制するだけでなく、金属ニッケル粒子の急激な酸化を抑制しつつ、耐焼結性を向上させた複合ニッケル粒子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、金属ニッケル粒子の酸化・還元処理時における熱挙動に着目し、本発明を完成するに至った。

10

【0008】

すなわち、本発明の複合ニッケル粒子は、金属ニッケル粒子の表面に、チタン酸化物が被覆した複合ニッケル粒子である。この複合ニッケル粒子は、チタン元素を0.1~2.0質量%の範囲内、炭素元素を0.5~2.0質量%の範囲内、酸素元素を0.5~4.0質量%の範囲内で含有する。この複合ニッケル粒子における酸素元素に対する炭素元素の含有割合（炭素元素の含有量/酸素元素の含有量）が0.1~0.5の範囲内である。

【0009】

本発明の複合ニッケル粒子は、前記チタン酸化物が、有機チタン化合物により表面に水酸基を有する金属ニッケル粒子を処理して形成されたものであってもよい。

20

【0010】

また、本発明の複合ニッケル粒子は、走査型電子顕微鏡観察による平均粒子径が20~250nmの範囲内であり、粒子径の変動係数（標準偏差/平均粒子径）が0.2以下であつてもよい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の複合ニッケル粒子によれば、チタン酸化物が被覆していることにより、金属ニッケル粒子の低温焼結が抑制される。また、炭素元素を含有するので、凝集が抑制されており、しかも炭素含有量が酸素含有量を考慮して制御されているため、脱バインダー時における金属ニッケル粒子の酸化及び炭化物の生成を抑制できるのみならず、焼結時の金属ニッケル粒子の内部への急激な酸化を抑制することができるので、耐焼結性に優れている。このような複合ニッケル粒子は、例えば積層セラミックコンデンサの内部電極の材料として好適に用いることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

[複合ニッケル粒子]

本実施の形態の複合ニッケル粒子は、金属ニッケル粒子の表面に、チタン酸化物が被覆するものであり、チタン元素を0.1~2.0質量%の範囲内、炭素元素を0.5~2.0質量%の範囲内、酸素元素を0.5~4.0質量%の範囲内で含有し、酸素元素に対する炭素元素の含有割合（炭素元素の含有量/酸素元素の含有量）が0.1~0.5の範囲内である。

40

【0013】

本実施の形態の複合ニッケル粒子において、金属ニッケル粒子は、ニッケル元素を含有する。ニッケル元素の含有量は、その使用目的に応じて適宜選択すればよいが、ニッケル元素の量を、複合ニッケル粒子100質量部に対し、好ましくは90質量部以上、より好ましくは95質量部以上とすることがよい。ニッケル以外の金属としては、例えば、チタン、コバルト、銅、クロム、マンガン、鉄、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、ジルコニウム、スズ、タングステン、モリブデン、バナジウム、バリウム、カルシウム、ストロンチウム、シリコン、アルミニウム、リン等の卑金属、金、銀、白金、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、ネオジウム、

50

ニオブ、ホロニウム、ディスプロチウム、イットリウム等の貴金属、希土類金属を挙げることができる。これらは、単独で又は2種以上含有していてもよく、また水素、炭素、窒素、硫黄、ボロン等の金属元素以外の元素を含有していてもよいし、これらの合金であってもよい。

#### 【0014】

本実施の形態の複合ニッケル粒子は、上記の金属ニッケル粒子の表面に、チタン酸化物が被覆したものである。ここで、被覆とは、チタン酸化物が、金属ニッケル粒子の表面の少なくとも一部分に物理的に吸着又は付着した状態、あるいは金属ニッケル粒子の表面の少なくとも一部分に化学的に結合した状態を含み、必ずしも連続的な膜状でなくともよく、点在している状態も含む。好ましい被覆形態は、金属ニッケル粒子の表面全体に亘ってチタン酸化物が均等に点在している状態がよい。チタン酸化物は、金属ニッケル粒子の表面活性を抑制し、脱バインダー工程におけるバインダーの低温燃焼を抑制することができる。複合ニッケル粒子は、チタン元素を、複合ニッケル粒子に対し、0.1~2.0質量%の範囲内で含有する。チタン元素が0.1質量%未満では、酸素雰囲気下での加熱における複合ニッケル粒子の酸化抑制効果が低下し、2.0質量%を超えると、焼結が過度に抑制されるほか、拡散係数が大きな酸化物が、MLCCにおいて相対的に拡散係数が小さいセラミックス誘電体層へ拡散しやすくなる。

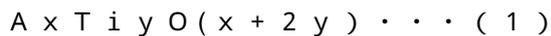
10

#### 【0015】

また、チタン酸化物は、金属元素としてチタン元素のみを含む酸化物であってもよいし、チタン元素を必須として含有し、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ジルコニウム等のチタン元素以外の金属元素を少なくとも1種含む複合酸化物であってもよい。チタン酸化物としては、例えばTiO<sub>2</sub>のほか、Tiの一部が希土類(例えばHo、Nb、Y、Hfなど)に置き換わったものでもよく、その他、例えば下式(1)で表わされる化合物を挙げることができる。

20

#### 【0016】



(式中、Aは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZrから選ばれる1種又は2種以上の元素を表し、xとyは、0.5 ≤ y/x ≤ 4.5を満足する数を表す。)

#### 【0017】

より具体的には、チタン酸化物としては、例えば、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコニウム等を挙げることができる。このようなチタン酸化物は、金属ニッケル粒子の表面に部分的に存在していてもよく、あるいは金属ニッケル粒子の表面全体に亘って均等に点在していてもよい。十分な耐焼結性を得る観点から、チタン酸化物による被覆層(不連続な状態を含む)の最大厚みは、1~15nmの範囲内が好ましく、3~10nmの範囲内がより好ましい。

30

#### 【0018】

また、複合ニッケル粒子は、炭素元素を、複合ニッケル粒子に対し、0.5~2.0質量%の範囲内、より好ましくは0.5~1.5質量%の範囲内で含有する。この炭素元素の量は、複合ニッケル粒子の元素分析により確認することができる。炭素元素は、複合ニッケル粒子の表面に存在する有機化合物に由来するものであるが、炭素元素の一部が複合ニッケル粒子の内部に存在していてもよい。複合ニッケル粒子の表面に存在する炭素元素は、複合ニッケル粒子の凝集を抑制し、分散性向上に寄与し、複合ニッケル粒子に含有する酸素元素の還元を促進させる。従って、炭素元素が0.5質量%未満では、複合ニッケル粒子の凝集が生じやすくなり、2.0質量%を超えると、焼結時に炭化して残炭となり、これがガス化することによって膨れの原因となる。

40

#### 【0019】

本実施の形態の複合ニッケル粒子は、酸素元素を含有している。複合ニッケル粒子における酸素元素の含有量は0.5~4.0質量%の範囲内、好ましくは1.0~2.5質量%の範囲内がよい。この酸素元素の含有量は、複合ニッケル粒子の元素分析により確認することができる。酸素元素の含有量が、0.5質量%未満であると、複合ニッケル粒子の

50

表面活性を抑制する効果が小さくなる傾向があり、4.0質量%を超えると、焼結時に体積変化が生じやすくなるとともに酸化物の拡散が生じる傾向がある。酸素元素は、複合ニッケル粒子の表面に部分的に存在する水酸化物又は酸化物の被膜に含有する酸素量に由来するものと考えられる。このことは、複合ニッケル粒子の水酸化物又は酸化物の被膜の厚みが、平均粒子径の大小によらず殆ど大差がないのに対し、複合ニッケル粒子の平均粒子径が小さくなるにつれ、酸素元素の含有量が高くなる傾向があることから推察される。すなわち、複合ニッケル粒子の平均粒子径が小さいほど、その総表面積（全ての複合ニッケル粒子の合計の表面積）が大きいので、複合ニッケル粒子全体に占める酸素元素の含有量が相対的に大きくなるものと考えられる。

#### 【0020】

本実施の形態の複合ニッケル粒子において、複合ニッケル粒子の表面には、水酸化物又は酸化物の被膜（酸素含有被膜）として、例えば水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）又は酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）の被膜が形成されていることが好ましい。このような被膜は、金属ニッケル粒子の表面に部分的に存在する被膜でもよいし、該粒子の全表面に亘る被膜でもよい。その被膜の最大厚みは、複合ニッケル粒子の凝集を効果的に抑制する観点から、例えば1～8nmの範囲内であることが好ましい。このような水酸化物又は酸化物の被膜により、複合ニッケル粒子の表面活性が抑制され、脱バインダー工程におけるバインダーの低温燃焼又は急激な熱分解を抑制することができる。このとき、酸素含有被膜が水酸化物の被膜である場合、脱水によって酸化物の被膜となり、複合ニッケル粒子の焼結が抑制されると考えられる。また、還元雰囲気下での熱処理により、複合ニッケル粒子における酸化物の被膜が還元されて存在しなくなると、複合ニッケル粒子の焼結が開始される。このように、本実施の形態の複合ニッケル粒子は、チタン酸化物とともに、水酸化ニッケル（ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）又は酸化ニッケル（ $\text{NiO}$ ）の被膜を有しているため、酸素元素の含有割合が高くなっている。そのため、本実施の形態の複合ニッケル粒子は、炭素元素の酸素元素に対する含有割合（炭素元素の含有量/酸素元素の含有量）を調節することによって、焼結時の体積変化や酸化物の拡散を抑制している。

#### 【0021】

本実施の形態の複合ニッケル粒子における炭素元素の酸素元素に対する含有割合（炭素元素の含有量/酸素元素の含有量；以下、「C/O比」と記すことがある）は、0.1～0.5の範囲内にあり、好ましくは0.2～0.4の範囲内がよい。C/O比が、0.1未満では還元時に複合ニッケル粒子が凝集しやすく、酸素還元時における複合ニッケル粒子の収縮が大きくなり、焼結特性が低下する。一方、C/O比が0.5を超えると、過剰の有機物が焼結時に炭化して残炭となり、これがガス化することによって膨れの原因となる。

#### 【0022】

本実施の形態に係る複合ニッケル粒子は、走査型電子顕微鏡観察による平均粒子径が20～250nmの範囲内、好ましくは40～150nmの範囲内がよい。別の観点から、BET測定による平均粒子径が20～250nmの範囲内、好ましくは40～150nmの範囲内がよい。複合ニッケル粒子の平均粒子径が上記下限値を下回ると、脱バインダー時の加熱で複合ニッケル粒子同士が凝集又溶融しやすくなり、また酸素を取り込みやすくなるため、複合ニッケル粒子の体積膨張や収縮変化が大きくなる。一方、複合ニッケル粒子の平均粒子径が上記上限値を上回ると、最小径の粒子及び最大径の粒子の分布幅が大きくなり、複合ニッケル粒子をMLCCの電極に利用した場合に、巨大粒子の存在によりショート不良を起こしやすい。

#### 【0023】

本実施の形態に係る複合ニッケル粒子は、粒子径の変動係数（CV）が0.2以下であることが好ましい。変動係数を0.2以下とすることで、ペースト塗布後の乾燥塗膜の表面平滑性が得られやすい。

#### 【0024】

[複合ニッケル粒子の製造方法]

10

20

30

40

50

次に、本実施の形態の複合ニッケル粒子の製造方法について説明する。まず、金属ニッケル粒子の製造方法について説明する。

【0025】

金属ニッケル粒子は、気相法や液相法などの方法により得られるが、その製造方法については特に限定されない。気相法では、例えば、気化部、反応部、冷却部を有する反応装置を用いるとともに、原料として塩化ニッケルを用い、この塩化ニッケルを気化部で加熱気化した後にキャリアガスで反応部に移送し、ここで水素と接触させることによって粒子状に金属を析出させ、その後、得られた金属ニッケル粒子を冷却部で冷却するようにして得ることができる。反応温度は、例えば950 ~ 1100 程度に制御すればよい。

【0026】

この方法における粒径制御は、例えばキャリアガスの流速を制御することによって実施できる。一般に、キャリアガスの流速を上昇させれば、得られる金属ニッケル粒子の粒径は小さくなる傾向がある。また、得られた金属ニッケル粒子は、例えば遠心力を用いた分級手段などを用いることによって変動係数を制御することもできる。

【0027】

気相法は液相法に比べて製造コストが高価になりがちであるので、液相法を適用することは有利である。液相法のなかでも、粒子径分布が狭い金属ニッケル粒子を短時間で容易に製造する方法として、下記の工程A~C；

A) 金属ニッケル粒子の前駆体であるニッケル塩を有機溶媒に溶解して、ニッケル錯体を生成させた錯化反応液を得る工程、

B) 錯化反応液を、マイクロ波照射によって加熱して、金属ニッケル粒子のスラリーを得る工程、

C) 金属ニッケル粒子のスラリーから金属ニッケル粒子を単離する工程、  
を具える方法が好ましい。

【0028】

マイクロ波照射による錯化反応液の加熱は、該反応液内の均一加熱を可能とし、かつエネルギーを媒体に直接与えることができるため、急速加熱を行なうことができる。これにより、反応液全体を所望の温度に均一にすることができ、ニッケル錯体（又はニッケルイオン）の還元、核生成、核成長各々の過程を溶液全体において同時に生じさせ、結果として粒子径分布の狭い単分散な粒子を短時間で容易に製造することができる。マイクロ波照射による加熱は、特に、平均粒子径が20 ~ 150 nmの範囲内にある金属ニッケル粒子を製造するのに好適である。

【0029】

工程A) 錯化反応液生成工程：

ニッケル塩の種類は特に限定されず、例えば水酸化ニッケル、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、カルボン酸ニッケル、Ni(acac)<sub>2</sub>（-ジケトナト錯体）、ステアリン酸ニッケル等が挙げられる。この中でも、還元過程での解離温度（分解温度）が比較的低いカルボン酸ニッケルを用いることが有利であるが、得られる金属ニッケル粒子における結晶子が小さい傾向となるので、後述する熱処理工程を行なうことが好ましい。

【0030】

有機溶媒は、ニッケル塩を溶解できるものであれば、特に限定されず、例えばエチレングリコール、アルコール類、有機アミン類、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられるが、金属塩に対して還元作用があるエチレングリコール、アルコール類、有機アミン類等の有機溶媒が好ましい。このなかでも特に、1級の有機アミン（以下、「1級アミン」と略称する。）は、ニッケル塩との混合物を溶解することにより、ニッケルイオンとの錯体を形成することができるので好ましい。また、1級アミンは、ニッケル錯体（又はニッケルイオン）に対する還元能を効果的に発揮しやすく、加熱による還元温度が高温のニッケル塩に対して有利に使用できる。1級アミンは、ニッケルイオンとの錯体を形成できるものであれば、特に限定するものではなく、常温で固

10

20

30

40

50

体又は液体のものが使用できる。ここで、常温とは、 $20 \pm 15$  をいう。

【0031】

常温で液体の1級アミンは、ニッケル錯体を形成する際の有機溶媒としても機能する。なお、常温で固体の1級の有機アミンであっても、加熱によって液体であるか、又は有機溶媒を用いて溶解するものであれば、特に問題はない。

【0032】

1級アミンは、芳香族1級アミンであってもよいが、反応液におけるニッケル錯体形成の容易性の観点からは脂肪族1級アミンが好適である。脂肪族1級アミンは、例えばその炭素鎖の長さを調整することによって生成する金属ニッケル粒子の粒径を制御することができる。金属ニッケル粒子の粒径を制御する観点から、脂肪族1級アミンは、その炭素数が6~20程度のものから選択して用いることが好適である。炭素数が多いほど得られる金属ニッケル粒子の粒径が小さくなる。このようなアミンとして、例えばオクチルアミン、トリオクチルアミン、ジオクチルアミン、ヘキサデシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ステアシルアミン、オレイルアミン、ミリスチルアミン、ラウリルアミン等を挙げることができる。

10

【0033】

1級アミンは、還元反応後の生成した金属ニッケル粒子の固体成分と溶剤または未反応の1級アミン等を分離する洗浄工程における処理操作の容易性の観点からは室温で液体のものが好ましい。更に、1級アミンは、ニッケル錯体を還元して金属ニッケル粒子を得る際の反応制御の容易性の観点からは還元温度より沸点が高いものが好ましい。1級アミンの量は、ニッケル塩1molに対して2mol以上用いることが好ましく、2.2mol以上用いることがより好ましい。1級アミンの量が2mol未満では、得られる金属ニッケル粒子の粒子径の制御が困難となり、粒子径がばらつきやすくなる。また、1級アミンの量の上限は特にはないが、例えば生産性の観点からは20mol以下とすることが好ましい。

20

【0034】

均一溶液での反応をより効率的に進行させるために、1級アミンとは別の有機溶媒を新たに添加してもよい。使用できる有機溶媒としては、1級アミンとニッケルイオンとの錯形成を阻害しないものであれば、特に限定するものではなく、例えば炭素数4~30のエーテル系有機溶媒、炭素数7~30の飽和又は不飽和の炭化水素系有機溶媒、炭素数8~18のアルコール系有機溶媒等を使用することができる。また、マイクロ波照射による加熱条件下でも使用を可能とする観点から、使用する有機溶媒は、沸点が170以上のものを選択することが好ましく、より好ましくは200~300の範囲内にあるものを選択することがよい。このような有機溶媒の具体例としては、例えばテトラエチレングリコール、n-オクチルエーテル等が挙げられる。

30

【0035】

錯形成反応は室温に於いても進行することができるが、十分且つ、より効率の良い錯形成反応を行うために、例えば100~165の範囲内に加熱して反応を行う。この加熱は、後に続くニッケル錯体(又はニッケルイオン)のマイクロ波照射による加熱還元の過程と確実に分離し、前記の錯形成反応を完結させるという観点から、上記上限を適宜設定することができる。なお、この加熱の方法は、特に制限されず、例えばオイルバスなどの熱媒体による加熱であっても、マイクロ波照射による加熱であってもよい。

40

【0036】

工程B) 金属ニッケル粒子スラリー生成工程:

本工程では、ニッケル塩と有機溶媒との錯形成反応によって得られた錯化反応液を、マイクロ波照射によって加熱し、錯化反応液中のニッケルイオンを還元して金属ニッケル粒子のスラリーを得る。マイクロ波照射によって加熱する温度は、得られる金属ニッケル粒子の形状のばらつきを抑制するという観点から、好ましくは170以上、より好ましくは180以上とすることがよい。加熱温度の上限は特にはないが、処理を効率的に行う観点からは例えば270以下とすることが好適である。なお、マイクロ波の使用波長は、

50

特に限定するものではなく、例えば 2.45 GHz である。

【0037】

均一な粒径を有する金属ニッケル粒子を生成させるには、錯化反応液生成工程の加熱温度を特定の範囲内で調整し、金属ニッケル粒子スラリー生成工程におけるマイクロ波による加熱温度よりも確実に低くしておくことで、粒径・形状の整った粒子が生成し易い。例えば、錯化反応液生成工程で加熱温度が高すぎるとニッケル錯体の生成とニッケル(0価)への還元反応が同時に進行し異種の金属種が発生することで、金属ニッケル粒子スラリー生成工程での粒子形状の整った粒子の生成が困難となるおそれがある。また、金属ニッケル粒子スラリー生成工程の加熱温度が低すぎるとニッケル(0価)への還元反応速度が遅くなり核の発生が少なくなるため粒子が大きくなるだけでなく、粒子の大きさが不揃いになり、金属ニッケル粒子の収率の点からも好ましくはない。

10

【0038】

金属ニッケル粒子スラリー生成工程においては、必要に応じ、前述した有機溶媒を加えてもよい。なお、前記したように、錯形成反応に使用する1級アミンを有機溶媒としてそのまま用いることは、本発明の好適な実施の形態である。

【0039】

工程C) 金属ニッケル粒子単離工程：

本工程では、マイクロ波照射によって加熱して得られる金属ニッケル粒子スラリーを、例えば、静置分離し、上澄み液を取り除いた後、適当な溶媒を用いて洗浄し、乾燥することで、金属ニッケル粒子が得られる。

20

【0040】

上記のようにして金属ニッケル粒子を製造することができるが、例えば金属ニッケル粒子スラリーの状態では有機溶媒中に所定時間保持することや、金属ニッケル粒子スラリーを低酸素状態で乾燥させることなどによって、金属ニッケル粒子の表面に所定の水酸化物又は酸化物の被膜を形成することができる。

【0041】

上記のようにして得られた金属ニッケル粒子の表面にチタン酸化物を形成し、かつ炭素及び酸素を所定の含有量とする。そのために、沸点が200以上の有機溶媒中で、有機チタン化合物の存在下で、表面に水酸基を有する金属ニッケル粒子にマイクロ波照射して150以上に加熱することにより、表面に有機チタン化合物由来のチタン酸化物を有する複合ニッケル粒子を製造する。

30

【0042】

本実施の形態の複合ニッケル粒子の製造方法に用いる有機チタン化合物としては、チタン元素を必須として含有し、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ジルコニウム等のチタン元素以外の金属元素を少なくとも1種を含むチタンアルコキシドを用いることが好ましい。

【0043】

チタンアルコキシドの具体例としては、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、テトライソプロポキシチタンなどを挙げることができる。これらのチタンアルコキシドとともに、ジエトキシバリウムなどのバリウムアルコキシド、ジエトキシイットリウムなどの希土類金属アルコキシドなどを併用することができる。これらの金属アルコキシドは、チタンアルコキシドを必須とし、2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

【0044】

チタンアルコキシドは、マイクロ波照射による加熱の際に有機溶媒中に金属ニッケル粒子とともに存在していればよい。つまり、有機溶媒中に金属ニッケル粒子を分散させた後でチタンアルコキシドを添加してもよいし、有機溶媒にチタンアルコキシドを混合した後、金属ニッケル粒子を分散させてもよい。金属ニッケル粒子とともに共存させるチタンアルコキシドの量は、チタン酸化物が金属ニッケル粒子の表面に全体的に均等に点在して被覆できるようにするため、金属ニッケル粒子の重量に対して、金属換算で0.1~5重量

50

%の範囲内が好ましく、0.5～3重量%の範囲内がより好ましい。

【0045】

本実施の形態の複合ニッケル粒子の製造方法に使用する沸点が200以上の有機溶媒（高沸点有機溶媒）としては、例えばエチレングリコール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコールなどのポリグリコール、ジオクチルエーテル及びポリオキシエチレンオレイルアミンエーテルなどのポリエーテル、メチルナフタレン、ピフェニル、ジエチルジフェニル、ジフェニルエーテル、ジベンジルトルエン及びベンジルジフェニルなどの芳香族系炭化水素、芳香族系炭化水素の水素化物（例えば水素化トリフェニル、ジシクロヘキシルベンゼン、シクロヘキシルピフェニルなど）及びポリアルキルオレフィンなどの脂肪族系炭化水素等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を混合して使用してもよい。上記高沸点有機溶媒の中でも、マイクロ波が局部的に効率良く金属ニッケル粒子に吸収されるようにする観点から、極性が低いものが好ましく、炭素数10以上の炭化水素を用いることが好ましい。有機溶媒の沸点を200以上として、金属ニッケル粒子の表面におけるチタン酸化物の形成反応の温度よりも有機溶媒の沸点を高くしておくことにより、チタン酸化物の形成反応を制御性よく効率的に進めることができる。

10

【0046】

マイクロ波照射によって加熱する温度は、得られる複合ニッケル粒子の耐焼結性を十分に高くする観点から、150以上とする必要があり、200以上が好ましく、250以上とすることがより好ましい。加熱温度の上限は特にないが、処理を効率的に行う観点からは例えば350以下とすることが好適である。加熱時間は、チタン酸化物を金属ニッケル粒子の表面に均等に存在させるため、例えば1分間以上が好ましく、5分間以上がより好ましい。加熱時間の上限は特にないが、エネルギー消費及び工程時間を節約する観点から60分間以下が好ましい。なお、マイクロ波の使用波長は、特に限定するものではなく、例えば2.45GHzを用いることができる。

20

【0047】

本実施の形態の複合ニッケル粒子の製造方法では、マイクロ波が高沸点有機溶媒内に浸透し、高沸点有機溶媒中に分散した金属ニッケル粒子を直接加熱するため、均一かつ、急速加熱を行うことができる。すなわち、表面に水酸基を有する金属ニッケル粒子を高沸点有機溶媒に分散させ、チタンアルコキシドの存在下でマイクロ波照射することにより、磁性体である金属ニッケル粒子が局部的にマイクロ波を吸収し、加熱される。そして、金属ニッケル粒子の表面に存在する水酸基と、チタンアルコキシドとが選択的に反応して金属ニッケル粒子表面にチタン酸化物を形成することができる。これに対し、オイルバスなどの外部加熱であれば、金属ニッケル粒子の表面も溶媒も、均一に温度が上昇するために、金属ニッケル粒子の表面だけでなく、チタンアルコキシド同士の縮合によりチタンアルコキシド由来の金属の酸化物が生成することになる。また、マイクロ波を照射するメリットとしては、金属ニッケル粒子が局部的に加熱されることから結晶子を成長させることが可能となり、結晶子を大きくして焼結温度を高めることができる。マイクロ波の照射方法としては、連続照射又はパルス照射であってもよい。予め金属ニッケル粒子が高い分散状態を保持できる処理を施されているものを使用する場合は、金属ニッケル粒子同士の接触が抑制され、金属ニッケル粒子を局部加熱する際に金属ニッケル粒子同士の焼結による凝集が抑制されるので連続照射が好ましいが、このような処理を施されていない金属ニッケル粒子を使用する場合には、連続照射によって、局部加熱による金属ニッケル粒子の焼結が生じやすくなる傾向となるので、パルス照射が好ましい。パルス照射の条件としては、例えば0.5～2秒間照射と0.5～5秒間停止を繰り返すことが好ましい。

30

40

【実施例】

【0048】

次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、本発明の実施例において特にことわりのない限り、各種測定、評価は下記によるものである。

【0049】

50

## [ 複合ニッケル粒子の平均粒子径 ]

S E M ( 走査電子顕微鏡 ) により試料の写真を撮影して、その中から無作為に 2 0 0 個を抽出して、それぞれの粒子径を求め、平均粒子径を算出した。具体的には、抽出した微粒子のそれぞれについて面積を求め、真球に換算したときの粒子径を個数基準として一次粒子の平均粒子径とした。

また、B E T 測定による平均粒子径 ( B E T 換算径 ) は、ニッケルナノ粒子の単位重量当たりの表面積 ( B E T 値 ) を実測し、その B E T 値から下記式を用いて B E T 換算径を算出した。

$$B E T \text{ 換算径 ( n m ) } = \{ [ 6 \div B E T \text{ 値 ( m }^2 / \text{ g ) } ] \div \text{ 真密度 ( g / c m }^3 \text{ ) } \} \times 1 0 0 0$$

また、C V 値 ( 変動係数 ) は、( 標準偏差 )  $\div$  ( 平均粒子径 ) によって算出した。なお、C V 値が小さいほど、粒子径がより均一であることを示す。

## 【 0 0 5 0 】

## [ 複合ニッケル粒子の結晶子径 ]

粉末 X 線回折 ( X R D ) 結果からシェラーの式により算出した。

## 【 0 0 5 1 】

## [ 複合ニッケル粒子の表面状態 ]

複合ニッケル粒子の表面状態は、T E M ( 透過型電子顕微鏡 ) - E D X ( エネルギー分散型 X 線分析装置 ) により観察した。

## 【 0 0 5 2 】

## [ 5 % 熱収縮温度 ]

5 % 熱収縮温度は、試料を 5 × 2 m m の円柱状成型器に入れ、プレス成型して得られる成型体を作製し、これを窒素ガス ( 水素ガス 3 % 含有 ) の雰囲気下で、熱機械分析装置 ( T M A ) により測定される 5 % 熱収率の温度とした。

## 【 0 0 5 3 】

## 合成例 1

1 4 4 . 9 g のミリスチルアミンに 1 8 . 5 g のギ酸ニッケル二水和物を加え、窒素フロー下、1 2 0 °C で 1 0 分間加熱することによって、ギ酸ニッケルを溶解させて錯化反応液を得た。次いで、その錯化反応液に、さらに 9 6 . 6 g のミリスチルアミンを加え、マイクロ波を用いて 1 8 0 °C で 1 0 分間加熱することによって、金属ニッケル粒子スラリー 1 a を得た。

## 【 0 0 5 4 】

金属ニッケル粒子スラリー 1 a を静置分離し、上澄み液を取り除いた後、ヘキサンとメタノールを用いて洗浄した後、6 0 °C に維持される真空乾燥機で 6 時間乾燥して金属ニッケル粒子 1 b ( ニッケル含有率 ; 9 6 . 4 w t % 、平均粒子径 ; 8 0 n m 、結晶子径 ; 2 2 n m 、C V 値 ; 0 . 1 8 、5 % 熱収縮温度 ; 2 8 0 °C ) を得た ( B E T 値 ; 9 . 2 m <sup>2</sup> / g 、真密度 ; 8 . 7 g / c m <sup>3</sup> 、B E T 換算径 ; 7 5 n m ) 。元素分析の結果、C ; 1 . 1 、N ; 0 . 1 以下、O ; 2 . 5 ( 単位は質量 % ) であり、C / O 比は 0 . 4 4 であった。

## 【 0 0 5 5 】

## [ 実施例 1 ]

ガラス製の反応容器中で、非極性溶媒の水素化トリフェニル ( 沸点 3 5 0 °C ) 1 0 0 g 中に合成例 1 で得られた平均粒子径 8 0 n m の金属ニッケル粒子 1 b を 2 0 g 分散させ、さらにジ - i - プロポキシ・ビス ( アセチルアセトナト ) チタンを 0 . 4 g 及び酢酸を 0 . 0 1 g 添加した。この反応容器をマイクロ波照射装置にセットし、2 . 4 5 G H z 、1 . 5 k W のマイクロ波をパルス照射することによって、3 0 0 °C 、2 0 分間加熱処理を行った。得られた複合ニッケル粒子の 5 % 熱収縮温度は 3 8 0 °C であった。また、X R D による結晶子径は 3 5 n m であり、T E M ( 透過型電子顕微鏡 ) - E D X ( エネルギー分散型 X 線分析装置 ) による観察の結果、チタン原子は複合ニッケル粒子の表面に均一に付着していた。この複合ニッケル粒子の C V 値は 0 . 1 8 であり、元素分析の結果、C ; 0 .

10

20

30

40

50

9、Ti；0.2、O；2.9（単位は質量％）であり、C/O比は0.31であった。

【0056】

[実施例2]

ガラス製の反応容器中で、非極性溶媒の水素化トリフェニル（沸点350）100g中に合成例1で得られた平均粒子径80nmの金属ニッケル粒子1bを20g分散させ、さらにテトライソプロポキシチタン1.0g及びジエトキシバリウム0.8gを添加した。この反応容器をマイクロ波照射装置にセットし、2.45GHz、1.5kWのマイクロ波をパルス照射することによって、300、20分間加熱処理を行った。得られた粒子の5%熱収縮温度は450でXRDからの結晶子径は40nmであり、TEM-EDXによるチタン及びバリウム原子は複合ニッケル粒子の表面に均一に付着していた。この複合ニッケル粒子のCV値は0.18であり、元素分析の結果、C；0.9、Ti；0.7、O；3.1（単位は質量％）であり、C/O比は0.29であった。

10

【0057】

[比較例1]

実施例1のマイクロ波加熱の代わりにオイルバス中、100で同じ時間加熱した。得られた粒子の5%熱収縮温度は285でXRDからの結晶子径は22nmであり、TEM-EDXによるチタン原子は実施例1に比べて粒子表面に不均一に付着していた。この複合ニッケル粒子のCV値は0.21であり、元素分析の結果、C；1.8、Ti；0.1、O；2.6（単位は質量％）であり、C/O比は0.69であった。

【0058】

20

[比較例2]

実施例2のマイクロ波加熱の代わりにオイルバス中、100で同じ時間加熱した。得られた粒子の5%熱収縮温度は295でXRDからの結晶子径は22nmであり、TEM-EDXによるチタン及びバリウム原子は実施例2に比べて粒子表面に不均一に付着していた。この複合ニッケル粒子のCV値は0.22であり、元素分析の結果、C；2.0、Ti；0.2、O；2.6（単位は質量％）であり、C/O比は0.77であった。

【0059】

以上、本発明の実施の形態を例示の目的で詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に制約されることはなく、種々の変形が可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K018 BA04 BB04 BB05 BC28 BD04 KA33