

(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
2017 年 9 月 8 日(08.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/150105 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/26 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004499
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 8 日(08.02.2017)
- (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 2016-038185 2016 年 2 月 29 日(29.02.2016) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋 5 丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平郡 伸一 (HEGURI Shin-ichi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 尾崎佳智 (OZAKI Yoshitomo); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 池田 修 (IKEDA

Osamu); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 工藤 陽平 (KUDO Yohei); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 番 5 号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 押田 良隆 (OSHIDA Yoshitaka); 〒1040061 東京都中央区銀座 3 丁目 3 番 1 2 号 銀座ビル Tokyo (JP).

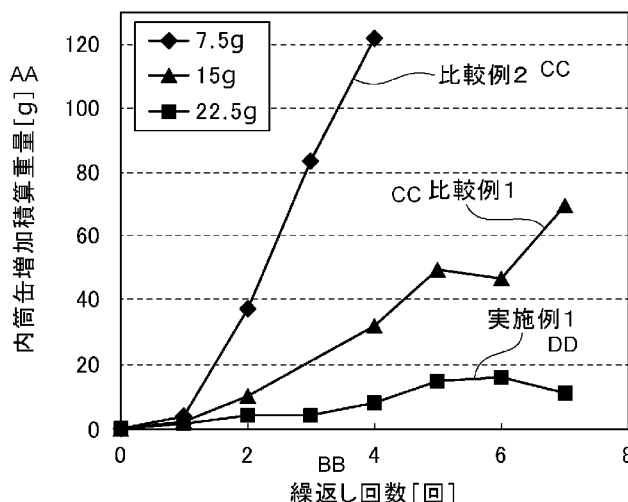
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

[続葉有]

(54) Title: NICKEL POWDER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ニッケル粉の製造方法

[図1]



AA Increased cumulative weight of inner cylinder can [g]
BB Number of repetition [number of times]
CC Comparative example
DD Example

(57) Abstract: In a process for producing nickel powder from a solution containing a nickel sulfate ammine complex, the provided method suppresses scale in a reaction tank and reduces the time and cost spent in the removal thereof. This nickel powder production method is characterized in that, in a solution containing a nickel sulfate ammine complex, a seed crystal is added in the amount of 0.3-3 times the weight of nickel in the solution to form a mixed slurry, a hydrogen gas is blown into the mixed slurry, and nickel complex ions are reduced to form a nickel precipitate.

(57) 要約: 硫酸ニッケルアンミン錯体を含む溶液からニッケル粉を製造する過程において、反応槽内のスケール生成を抑制し、除去に要する手間とコストを削減する方法を提供する。硫酸ニッケルアンミン錯体を含む溶液に、溶液中のニッケル重量に対して0.3倍以上、3倍以下の種結晶を加えて、混合スラリーを形成し、混合スラリーに水素ガスを吹き込み、ニッケル錯イオンを還元してニッケル析出物を形成することを特徴とするニッケル粉の製造方法。



(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))

明 細 書

発明の名称： ニッケル粉の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液からニッケル粉を製造する方法において、反応槽内のスケーリングを抑制する方法に関する。特に湿式ニッケル製錬プロセスから発生する工程内の中間生成溶液の処理に適用できる。

背景技術

[0002] 微小なニッケル粉を製造する方法として、溶融させたニッケルをガスまたは水中に分散させ微細粉を得るアトマイズ法や、特許文献１に示されるような、ニッケルを揮発させ、気相中で還元することでニッケル粉を得るＣＶＤ法などの乾式法が知られている。

[0003] また、湿式プロセスによりニッケル粉を製造する方法としては、特許文献２に示されるような、還元剤を用いて生成する方法や、特許文献３に示されるような、高温で還元雰囲気中にニッケル溶液を噴霧することにより、熱分解反応によりニッケル粉を得る噴霧熱分解法などがある。

しかし、これらの方法は高価な試薬類や多量のエネルギーを必要とするため、経済的とは言えない。

[0004] 一方、非特許文献１に示されるような、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に水素ガスを供給して錯体溶液中のニッケルイオンを還元してニッケル粉を得る方法は、工業的に安価であり有用である。

この方法では、種結晶と呼ばれる微細な粒子を少量共存させ、そこに還元剤を供給し、種結晶を成長させて所定の粒径の粉末を得る方法が用いられる。しかしながら、この方法では反応槽内に一部のニッケルが種結晶上でなく装置内の反応容器壁などに析出するいわゆるスケーリングを形成し、配管の閉塞などの不具合を引き起こす虞がある。

[0005] このため、定期的に止めるなどしてスケールを除去する操作が必要であり

、生産性が低下したり除去に要するメンテナンス費用が増加したりする問題があり、スケーリングの発生をできるだけ抑制することが課題だった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2005-505695号公報

特許文献2：特開2010-242143号公報

特許文献3：特許4286220号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：“The Manufacture and properties of Metal powder produced by the gaseous reduction of aqueous solutions”, Powder metallurgy, No.1/2 (1958), pp40-52.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] このような状況の中で、本発明は、硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液からニッケル粉を製造する過程において、反応槽内のスケーリング生成を抑制し、除去に要する手間とコストを削減する方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するための本発明の第1の発明は、硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液に、溶液中のニッケル重量に対して0.3倍以上、3倍以下の種結晶を加えて形成した混合スラリーを、反応槽内に装入して前記反応槽内を、前記混合スラリーが占有する液相部と前記液相部以外の気相部に維持した後、前記混合スラリーに水素ガスを吹き込み、ニッケル錯イオンを還元してニッケル析出物を形成することを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0010] 本発明の第2の発明は、第1の発明における混合スラリーにポリアクリル酸塩の分散剤を、混合スラリーに添加された種結晶の種結晶重量に対し、0.5～5%を添加することを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0011] 本発明の第3の発明は、第1及び第2の発明におけるニッケル析出物に、硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液を加え、水素ガスを吹き込み、そのニッケル析出物上にニッケルを析出させ成長させることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0012] 本発明の第4の発明は、第1から第3の発明における前記混合スラリーに、水素ガスを吹き込む際の混合スラリーの温度が、150～200℃であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0013] 本発明の第5の発明は、第1から第4の発明における前記混合スラリーに、水素ガスを吹き込む際の前記反応槽内気相部の圧力が、1.0～4.0 MPaの範囲であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、スケーリングの発生を抑制できる。そのためスケール除去の頻度が低減し、手間とコストを節減できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]ニッケル粉添加量と繰り返し回数とスケーリング生成量の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に種結晶を加え、水素ガスを吹き込むことによりニッケル粉を製造することを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

以下、本発明のニッケル粉の製造方法を説明する。

[0017] [硫酸ニッケルアンミン錯体溶液]

本発明に用いる硫酸ニッケルアンミン錯体溶液は、特に限定はされないが、ニッケルおよびコバルト混合硫化物、粗硫酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、ニッケル粉などから選ばれる一種、または複

数の混合物から成る工業中間物などのニッケル含有物を、硫酸あるいはアンモニアにより溶解して得られるニッケル浸出液（ニッケルを含む溶液）を、溶媒抽出法、イオン交換法、中和などの浄液工程を施すことにより溶液中の不純物元素を除去して得られる溶液に、アンモニアを添加し、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液としたもの等が適している。

[0018] [混合スラリー作製]

この工程では、上記の硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、種結晶を添加して混合スラリーとするものである。

ここで添加する種結晶は、粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の粉末が好ましく、最終のニッケル析出物を汚染しない物質として、ニッケル粉が好適である。この種結晶として使用するニッケル粉は、例えば上記硫酸ニッケルアンミン錯体溶液にヒドラジンなどの還元剤を添加することにより作製することができる。

[0019] ここで添加する種結晶の重量は、溶液中のニッケルの重量に対して 0.3 倍以上、 3 倍以下の量が好ましい。 0.3 倍未満では、スケーリング抑制の効果が十分に得ることができず、 3 倍を超える量を添加しても効果に影響はなく、過剰な添加となる。

[0020] 次に、混合スラリーに種結晶を分散させるために、分散剤を添加することもできる。ここで用いる分散剤としては、ポリアクリル酸塩であれば特に限定されないが、工業的に安価に入手できるものとしてポリアクリル酸ナトリウムが好適である。その添加する分散剤の量は、種結晶重量に対し $0.5\sim 5\%$ が好適である。 0.5% 未満では分散効果が得られず、また、 5% を超えて添加しても分散効果に影響はなく、過剰な添加となる。

[0021] 次に、種結晶或いは種結晶と分散剤を添加して形成したスラリーを、耐高温高压容器の反応槽内に装入し、反応槽内にスラリーが占有する液相部と気相部を形成する。その後、反応槽内のスラリーに水素ガスを吹き込み、溶液中のニッケル錯イオンを還元して添加した種結晶上にニッケルを析出させる。

[0022] このときの反応温度は、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。 150°C 未

満では還元効率が低下し、200℃以上にしても反応への影響はなく、むしろ熱エネルギー等のロスが増加するので適さない。

- [0023] さらに、反応時の反応槽気相部の圧力は1.0～4.0 MPaが好ましい。1.0 MPa未満では反応効率が低下し、4.0 MPaを超えても反応への影響はなく、水素ガスのロスが増加する。

このような条件による還元・析出処理によって、種結晶上にニッケルの析出物が形成され、分散剤の効果により微細な粉状の析出物としてニッケルを溶液から抽出、回収できる。

- [0024] 以上のようにして製造したニッケル粉は、例えば積層セラミックコンデンサーの内部構成物質であるニッケルペースト用途として用いることができる。他、上記水素還元を繰り返すことにより粒子を成長させ、高純度のニッケルメタルを製造することができる。

実施例

- [0025] 以下に本発明を、実施例を用いて説明する。

実施例 1

- [0026] ニッケル75 g相当を含む硫酸ニッケル溶液と硫酸アンモニウム330 gを含む混合溶液に、25%アンモニア水を191 ml、種晶として1 μmのニッケル粉22.5 g（混合溶液中のニッケル重量の0.3倍）、ポリアクリル酸ナトリウム（42%溶液）0.4 gを添加し、合計の液量が1000 mlになるように調整した混合スラリーを作製した。

次いで、作製した混合スラリーを反応槽として用いたオートクレーブの内筒缶に装入し、液相部と気相部を設けた後、攪拌しながら185℃に昇温、保持した状態で、水素ガスを吹き込み、オートクレーブの内筒缶内気相部の圧力が3.5 MPaになるように水素ガスを供給して還元処理を行い、還元スラリーを生成した。水素ガスの供給から60分が経過した後に、水素ガスの供給を停止し、内筒缶を冷却した。

- [0027] 冷却後、内筒缶内の還元スラリーを濾過してニッケル粉を回収した。その回収したニッケル析出物にニッケル75 g相当を含む硫酸ニッケル溶液、硫

酸アンモニウム 330 g を含む溶液と 25%アンモニア水 191 ml を添加し、合計の液量が 1000 ml になるように調整した混合スラリーを作製した。

その調整した混合スラリーを上記と同じ方法でオートクレーブにて反応させ、回収したニッケル析出物を再び上記の方法で反応させる操作を繰返し、ニッケル粉を成長させた。

[0028] 毎回、内筒缶内の還元スラリーを取り出した後に、乾燥させ、内筒缶の重量を測定し、反応前後の重量変化を測定した。

その結果を図 1（凡例 22.5 g 参照）示す。

図 1 から判るように、「繰返し回数」にしたがい、種結晶ニッケル粉が 22.5 g（添加比率 30%）のときは、重量変化が小さく、スケーリングの発生が抑制できていることがわかる。

実施例 2

[0029] 種晶としてニッケル粉を、混合溶液中のニッケル重量の 3.0 倍の 225 g を添加した以外は、実施例 1 と同様の条件にてニッケル粉を成長させた。

その結果は、実施例 1 と同程度であり、繰返し回数が増えても、発生したスケーリングの重量は、毎回 20 g 以下であった。

[0030]（比較例 1）

初期に 1 μ m のニッケル粉 15.0 g（添加比率 20%）、ポリアクリル酸ナトリウム（42%溶液）0.3 g を添加した以外は実施例 1 と同様の方法にて繰返し成長を行なった。

その結果、図 1（凡例 15 g 参照）に示すように繰返し反応が増えるに従い、緩やかではあるが、繰返し反応の回数につれてスケーリングの量が増加しているのが判る。

[0031]（比較例 2）

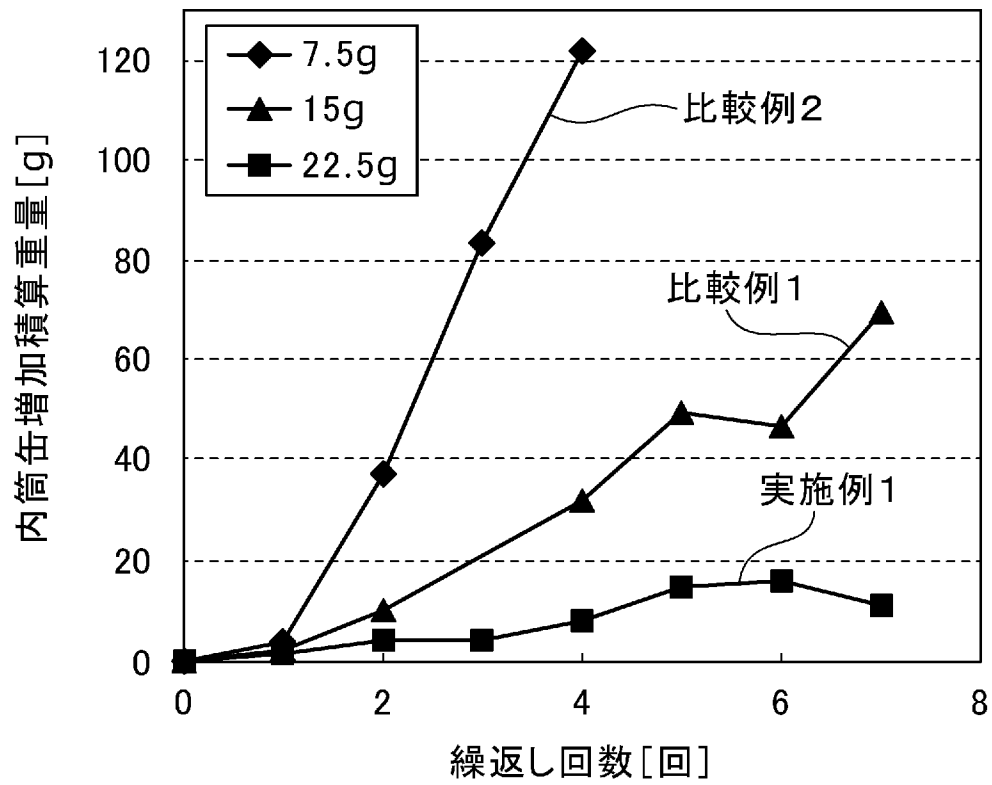
初期に 1 μ m のニッケル粉 7.5 g（添加比率 10%）、ポリアクリル酸ナトリウム（42%溶液）0.1 g を添加した以外は実施例 1 と同様の方法にて繰返し成長を行なった。

その結果、図 1（凡例 7. 5 g 参照）に示すように、繰返し反応が 2 回目には、スケーリングの量の大幅な増加が見られ、それ以降もその傾向が続いているのが判る。

請求の範囲

- [請求項1] 硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液に、溶液中のニッケル重量に対して0.3倍以上、3倍以下の種結晶を加えて形成した混合スラリーを、反応槽内に装入して前記反応槽内を、前記混合スラリーが占有する液相部と前記液相部以外の気相部に維持した後、前記混合スラリーに水素ガスを吹き込み、ニッケル錯イオンを還元してニッケル析出物を形成することを特徴とするニッケル粉の製造方法。
- [請求項2] 前記混合スラリーにポリアクリル酸塩の分散剤を、前記混合スラリーに添加された種結晶の種結晶重量に対し、0.5～5%を添加することを特徴とする請求項1に記載のニッケル粉の製造方法。
- [請求項3] 前記ニッケル析出物に、硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液を加え、水素ガスを吹き込み、前記ニッケル析出物上にニッケルを析出させ成長させることを特徴とする請求項1又は2に記載のニッケル粉の製造方法。
- [請求項4] 前記混合スラリーに、水素ガスを吹き込む際の混合スラリーの温度が、150～200℃であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のニッケル粉の製造方法。
- [請求項5] 前記混合スラリーに、水素ガスを吹き込む際の前記反応槽内気相部の圧力が、1.0～4.0MPaの範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のニッケル粉の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/26(2006.01)i, B22F1/00(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)

B22F9/26, B22F1/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	JP 5796696 B1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 October 2015 (21.10.2015), paragraphs [0020] to [0033], [0048] to [0052]; example 5 & WO 2016/117138 A1	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
02 May 2017 (02.05.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004499

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-166489 A (National University Corporation Kochi University), 24 September 2015 (24.09.2015), paragraphs [0017] to [0028], [0033] to [0037], [0041] to [0044] & JP 2015-166488 A & US 2016/0354844 A1 paragraphs [0023] to [0042], [0049] to [0052], [0060] to [0067] & US 2016/0368059 A1 & WO 2015/122535 A1 & WO 2015/122534 A1 & EP 3108986 A1 & EP 3144084 A1 & AU 2015216113 A1 & AU 2015216114 A1 & CA 2939493 A1 & CA 2939513 A1 & CN 106029268 A & CN 106029269 A	1, 3-5 2
P, X	JP 2016-33255 A (National University Corporation Kochi University), 10 March 2016 (10.03.2016), paragraphs [0011], [0016] to [0023], [0035] to [0038]; example 3 & US 2017/0095862 A1 paragraphs [0025] to [0035], [0051] to [0056]; example 3 & WO 2015/146989 A1 & EP 3124142 A1 & AU 2015234992 A1 & CA 2943649 A1 & CN 106457405 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F9/26(2006.01)i, B22F1/00(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. B22F9/26, B22F1/00

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）

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
X	JP 5796696 B1（住友金属鉱山株式会社）2015.10.21, 段落 0020-0033, 0048-0052, 実施例5 & WO 2016/117138 A1	1-5
X A	JP 2015-166489 A（国立大学法人高知大学）2015.09.24, 段落 0017- 0028, 0033-0037, 0041-0044 & JP 2015-166488 A & US 2016/ 0354844 A1, 段落 0023-0042, 0049-0052, 0060-0067 & US 2016/ 0368059 A1 & WO 2015/122535 A1 & WO 2015/122534 A1 & EP 3108986 A1 & EP 3144084 A1 & AU 2015216113 A1 & AU 2015216114 A1 & CA 2939493 A1 & CA 2939513 A1 & CN 106029268 A & CN 106029269 A	1, 3-5 2

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

02.05.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

川口 由紀子

4E

5798

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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, X	JP 2016-33255 A (国立大学法人高知大学) 2016. 03. 10, 段落 0011, 0016-0023, 0035-0038, 実施例 3 & US 2017/0095862 A1, 段落 0025-0035, 0051-0056, Example 3 & W0 2015/146989 A1 & EP 3124142 A1 & AU 2015234992 A1 & CA 2943649 A1 & CN 106457405 A	1-5