

(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2014-19624
(P2014-19624A)

(43) 公開日 平成26年2月3日(2014. 2. 3)

(51) Int.Cl.
C01G 53/04 (2006.01)

F I
C O I G 53/04

テーマコード (参考)
4 G O 4 8

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-161448 (P2012-161448)
(22) 出願日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)

(71) 出願人 000183303
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号
(74) 代理人 100083910
弁理士 山本 正緒
(74) 代理人 100136825
弁理士 辻川 典範
(72) 発明者 米里 法道
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
属鉱山株式会社市川研究所内
Fターム(参考) 4G048 AA02 AA04 AA06 AA07 AB02
AC06 AD03 AE05

(54) 【発明の名称】 酸化ニッケル微粉末及びその製造方法、並びに該酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電子部品材料あるいは固体酸化物形燃料電池電極材料として好適な、硫黄含有量及び塩素含有量が低く且つ微細な酸化ニッケル微粉末、及びその工業的に安定な製造方法を提供する。

【解決手段】 硫酸ニッケル水溶液をアルカリで中和して得られた水酸化ニッケル粉末を炭酸根含有水溶液で洗浄した後、非還元性雰囲気中において850を超え980未満の温度で熱処理し、解砕して酸化ニッケル微粉末を得る。得られる酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が50質量ppm以下、塩素含有量が50質量ppm以下、ナトリウム含有量が100質量ppm以下、且つレーザー散乱法で測定したD50が0.5µm以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫酸ニッケル水溶液をアルカリで中和して水酸化ニッケル粉末を得る工程 A と、得られた水酸化ニッケル粉末を炭酸根含有水溶液で洗浄する工程 B とを含むことを特徴とする、酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法。

【請求項 2】

前記工程 B において、水酸化ニッケル粉末を 100 以下の炭酸アルカリ水溶液で洗浄することを特徴とする、請求項 1 に記載の酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法。

【請求項 3】

前記炭酸アルカリ水溶液として炭酸ナトリウム水溶液を用いることを特徴とする、請求項 2 に記載の酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法。

【請求項 4】

前記炭酸ナトリウム水溶液の濃度を 1 ~ 20 g / l とすることを特徴とする、請求項 3 に記載の酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法。

【請求項 5】

硫黄含有量が 100 質量 ppm 以上 1.0 質量% 以下、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 以下、TG-DTA 測定による質量減少開始温度が 300 未満であることを特徴とする酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末。

【請求項 6】

前記硫黄含有量が 200 質量 ppm 以上 1.0 質量% 以下であることを特徴とする、請求項 5 に記載の酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載の水酸化ニッケル粉末を、非還元性雰囲気中において 850 を超え 980 未満の温度で熱処理して酸化ニッケル微粉末を形成する工程 C と、該熱処理の際に焼結により連結した酸化ニッケル粒子を解砕する工程 D とを含むことを特徴とする酸化ニッケル微粉末の製造方法。

【請求項 8】

前記工程 D における解砕を、前記酸化ニッケル粉末粒子同士を衝突させることにより行うことを特徴とする、請求項 7 に記載の酸化ニッケル微粉末の製造方法。

【請求項 9】

硫黄含有量が 50 質量 ppm 以下、塩素含有量が 50 質量 ppm 以下、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 以下であり、且つレーザー散乱法で測定した D50 が 0.5 μm 以下であることを特徴とする酸化ニッケル微粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化ニッケル微粉末及びその製造方法に関し、更に詳しくは、酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末とその製造方法、並びに、該水酸化ニッケル粉末を用いた酸化ニッケル微粉末とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、酸化ニッケル粉末は、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、水酸化ニッケル等のニッケル塩類又はニッケルメタル粉を、ロータリーキルン等の転動炉やプッシュャー炉等の連続炉あるいはバーナー炉等のバッチ炉を用いて、酸化性雰囲気下で焼成することによって製造される。これらの酸化ニッケル粉末は多様な用途に用いられており、例えば、電子部品材料としての用途では、酸化鉄、酸化亜鉛等の他の材料と混合された後、焼結されることによりフェライト部品等として広く用いられている。

【0003】

10

20

30

40

50

上記フェライト部品のように、複数の材料を混合して焼成することにより、これらを反応させて複合金属酸化物を製造する場合には、その生成反応は固相の拡散反応で律速されるので、一般的に使用する原料としては微細な粉末が用いられる。これにより、他材料との接触確率が高くなると共に粒子の活性が高くなるため、低温且つ短時間の焼成処理で反応が均一に進むことが知られている。従って、このような複合金属酸化物を製造する方法においては、原料粉末の粒径を小さくすることが生産効率向上の重要な要素となる。

【0004】

また、近年では固体酸化物形燃料電池が環境及びエネルギーの両面から新しい発電システムとして期待され、その電極材料として酸化ニッケル粉末が使用されている。一般に、固体酸化物形燃料電池のセルスタックは、空気極、固体電解質及び燃料極を有する単セルが順次積層された構造を有している。通常、燃料極としては、例えばニッケル又は酸化ニッケルと安定化ジルコニアからなる固体電解質を混合したものが用いられている。燃料極は、発電時に水素や炭化水素といった燃料ガスにより還元されてニッケルメタルとなり、ニッケルと固体電解質と空隙からなる三相界面が燃料ガスと酸素の反応場となるため、フェライト部品の場合と同様に原料粉末の粒径を小さくして微細にすることが発電効率向上の重要な要素となる。

10

【0005】

ところで、粉体が微細であることを測る指標としては、粒径以外に比表面積も用いられている。粒径と比表面積には下記数式1の関係があることが知られている。下記数式1の関係は粒子が真球状であると仮定して導き出されたものであるため、計算式1から得られる粒径と実際の粒径との間にはいくらかの誤差を含むことになるが、粒径が小さいほど比表面積は大きくなることが分る。

20

【0006】

[数式1]

$$\text{粒径} = 6 / (\text{密度} \times \text{比表面積})$$

【0007】

近年においては、フェライト部品の高機能化、並びに酸化ニッケル粉末のフェライト部品以外の電子部品等への用途の拡大に伴い、酸化ニッケル粉末に含有される不純物元素の低減が求められている。これら不純物元素の中でも特に塩素や硫黄は、電極に利用されている銀と反応して電極の劣化を生じさせたり、焼成炉を腐食させたりすることから、できるだけ低減することが望ましいとされる。また、ナトリウムは、フェライト部品の焼成時に焼結を阻害するため、低減することが望ましいとされる。

30

【0008】

従来から、酸化ニッケル粉末を製造する方法としては、原料として硫酸ニッケルを用い、これを焙焼する方法が知られている。例えば、特許文献1に記載されているように、硫酸ニッケルを原料として、キルンなどを用いて酸化雰囲気中で焙焼温度を950～1000 未満とする第1段焙焼と、焙焼温度を1000～1200 とする第2段焙焼とを行う酸化ニッケル粉末の製造方法がある。特許文献1によれば、この方法によって平均粒径が制御され、且つ硫黄品位が50質量ppm以下である酸化ニッケル微粉末が得られるとしている。

40

【0009】

また、特許文献2には、450～600 の仮焼による原料の硫酸ニッケルの脱水工程と、1000～1200 の焙焼による硫酸ニッケルの分解工程とを明確に分離した酸化ニッケル粉末の製造方法が提案されている。特許文献2によれば、この方法によって硫黄品位が低く且つ平均粒径が小さい酸化ニッケル粉末を安定して製造できるとしている。

【0010】

更に、特許文献3には、横型回転式製造炉を用いて、強制的に空気を導入しながら、最高温度を900～1250 とし硫酸ニッケルを焙焼する方法が提案されている。この製造方法によっても、不純物が少なく、硫黄品位が500質量ppm以下の酸化ニッケル粉末が得られるとしている。

50

【0011】

しかしながら、上記特許文献1～3のいずれの方法においても、硫黄品位を低減するために焙焼温度を高くすると、得られる酸化ニッケル粉末の粒径が粗大になってしまい、また、粒子を微細にするために焙焼温度を下げると、得られる酸化ニッケル粉末中の硫黄品位が高くなってしまうという欠点があった。更に、上記の方法では加熱する際にSO_xを含むガスが発生し、これを除害処理するために高価な設備を設ける必要があった。

【0012】

一方、酸化ニッケル粉末を製造する方法として、硫酸ニッケルや塩化ニッケル等のニッケル塩を含む水溶液を、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリで中和して水酸化ニッケルを晶析させ、これを焙焼する方法も考えられる。例えば、特許文献4には、ニッケル粉を製造する際の間生成物ではあるが、水酸化ニッケルを酸化性雰囲気下にて2段階の加熱処理を行うことによって、酸化ニッケル粉末が得られることが記載されている。

10

【0013】

このような水酸化ニッケルを焙焼する方法においては、SO_xのような陰イオン成分由来のガスの発生がほとんどないため簡易な設備でよく、低コストでの製造が可能であると考えられる。しかしながら、水酸化ニッケルの製造条件によっては、数パーセントの陰イオン由来成分が混入する場合があります、長期間の製造によって設備の腐食が起こるなどの問題が発生する。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0014】

【特許文献1】特開2001-032002号公報

【特許文献2】特開2004-123488号公報

【特許文献3】特開2004-189530号公報

【特許文献4】特開2005-002395号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑み、不純物含有量、特に硫黄や塩素の含有量が低く、且つ粒径が微細であって、電子部品あるいは固体酸化物形燃料電池の製造に用いる材料として好適な酸化ニッケル微粉末、及びその製造方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、原料の硫酸ニッケル水溶液から中間体の水酸化ニッケルを経て酸化ニッケル微粉末を得る方法、即ち硫酸ニッケル水溶液をアルカリで中和して得られた水酸化ニッケル粉末を炭酸根含有水溶液で洗浄し、その洗浄後の水酸化ニッケル粉末を熱処理し、解砕処理することによって、硫黄及び塩素の含有量が低く且つ微細な酸化ニッケル微粉末が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

40

【0017】

即ち、本発明は、酸化ニッケル微粉末の製造に原料として用いる水酸化ニッケル粉末及びその製造方法、並びに、該水酸化ニッケル粉末を用いた酸化ニッケル微粉末及びその製造方法に関する。

【0018】

具体的には、本発明による酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法は、硫酸ニッケル水溶液をアルカリで中和して水酸化ニッケル粉末を得る工程Aと、得られた水酸化ニッケル粉末を炭酸根含有水溶液で洗浄する工程Bとを含むことを特徴とする。前記工程Bにおいては、水酸化ニッケル粉末を100以下の炭酸アルカリ水溶液で洗浄することが好ましい。また、前記炭酸アルカリ水溶液として炭酸ナトリウム水溶液

50

を用いることが好ましく、該炭酸ナトリウム水溶液の濃度は1～20g/lとすることが好ましい。

【0019】

上記本発明による酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法で得られる水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が100質量ppm以上1.0質量%以下、塩素含有量が50質量ppm未満、ナトリウム含有量が100質量ppm以下、TG-DTA測定による質量減少開始温度（水酸基の脱離温度）が300未満であることを特徴とする。

【0020】

また、本発明による酸化ニッケル微粉末の製造方法は、上記本発明による酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法で得られる水酸化ニッケル粉末を用い、該水酸化ニッケル粉末を非還元性雰囲気中において850を超え980未満の温度で熱処理して酸化ニッケル粉末を形成する工程Cと、該熱処理の際に焼結により連結した酸化ニッケル粒子を解砕する工程Dとを含むことを特徴とする。前記工程Dにおける解砕は、前記酸化ニッケル粉末の粒子同士を衝突させることにより行うことが好ましい。

10

【0021】

上記本発明による酸化ニッケル微粉末の製造方法で得られる酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が50質量ppm以下、塩素含有量が50質量ppm以下、ナトリウム含有量が100質量ppm以下であり、且つレーザー散乱法で測定したD50が0.5μm以下であることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、硫酸ニッケル水溶液を出発原料として、硫黄品位が50質量ppm以下、塩素含有量が50質量ppm以下に制御され、ナトリウム品位が100質量ppm以下と不純物品位が低く、且つ微細な酸化ニッケル微粉末を、大量の塩素やSO_xガスを発生させることなく、低コストで容易に製造することができる。また、本発明の酸化ニッケル微粉末は、不純物としてジルコニウムや第2族元素を実質的に含まず、硫黄や塩素やナトリウムなどの不純物が少なく、且つ微細であることから、フェライト部品などの電子部品材料、あるいは固体酸化物形燃料電池の電極材料として好適である。

30

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明において、酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末の製造方法は、硫酸ニッケル水溶液をアルカリで中和して水酸化ニッケル粉末を得る工程Aと、得られた水酸化ニッケル粉末を炭酸根含有水溶液で洗浄する工程Bとを具えている。また、本発明における酸化ニッケル微粉末の製造方法は、上記工程A～Bで得られた水酸化ニッケル粉末を非還元性雰囲気中において850を超え980未満の温度で熱処理して酸化ニッケル微粉末を形成する工程Cと、該熱処理の際に焼結により連結した酸化ニッケル粒子を解砕する工程Dとを具えている。

【0024】

[水酸化ニッケル粉末及びその製造方法（工程A～B）]

40

上記工程Aにおいて、硫酸ニッケル水溶液をアルカリで中和することにより、水酸化ニッケルを沈殿生成させる。硫酸ニッケル水溶液の濃度及び中和条件等は公知の技術を適用することができる。原料に使用する硫酸ニッケルは、特に限定されないが、本発明によって最終的に得られる酸化ニッケル微粉末を電子部品用として用いるためには、硫酸ニッケル中の不純物は100質量ppm未満であることが好ましい。

【0025】

上記硫酸ニッケル水溶液のニッケル濃度は、特に限定されるものではないが、生産性を考慮すると、水溶液中のニッケル濃度として50～180g/lの範囲が好ましく、50～120g/lの範囲が更に好ましい。ニッケル濃度が50g/l未満では生産性が悪くなり、逆にニッケル濃度が180g/lを超えると、水溶液中の硫酸基などの陰イオン濃

50

度が高くなり、生成した水酸化ニッケル中の硫黄品位が高くなるため、最終的に得られる酸化ニッケル微粉末中の不純物品位が十分に低くない場合がある。

【0026】

中和に用いるアルカリとしては、特に限定されないが、反応液中のニッケル残留量を考慮すると水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等が好ましく、更にコストをも考慮すると水酸化ナトリウムが特に好ましい。尚、上記アルカリは固体又は液体のいずれの状態でも硫酸ニッケル水溶液に添加してもよいが、取り扱いの容易さから水溶液を用いることが好ましい。また、均一な特性の水酸化ニッケルを得るためには、十分に攪拌されている反応槽内に、ニッケル塩水溶液とアルカリ水溶液をダブルジェット方式で添加することが有効である。その際、反応槽内に予め入れておく液としては、純水にアルカリを添加して、所定のpHに調整した液が好ましい。

10

【0027】

中和反応におけるpHは、8.3～9.0の範囲とすることが好ましく、この範囲内でpHを一定とすることが特に好ましい。pHが8.3よりも低いと、水酸化ニッケル中に残存する塩素や硫酸といった陰イオン成分が増大し、酸化ニッケル製造時の工程Cで熱処理する際に大量の塩酸やSO_xが発生することがあるため好ましくない。一方、pHが9.0より高くなると、得られる水酸化ニッケルが微細になりすぎ、濾過が困難になることがある。また、工程Cで焼結が進みすぎ、微細な酸化ニッケルを得ることが困難になることがある。尚、pH9.0以下では水溶液中に僅かにニッケル成分が残存することがあるが、その場合には、中和反応の終了後に水酸化ニッケルスラリーのpHを10程度まで上げてニッケルを晶析させることが好ましい。

20

【0028】

中和反応時の液温は、室温であってもよいが、水酸化ニッケル粒子を十分に成長させるために50～70の範囲とすることが好ましい。水酸化ニッケル粒子を十分に成長させることで、水酸化ニッケル中への硫酸基としての硫黄の巻き込みを抑制し、最終的に酸化ニッケル微粉末の硫黄含有量を低減させることができる。液温が50未満では水酸化ニッケル粒子の成長が十分ではなく、水酸化ニッケル中への硫黄の巻き込み多くなる。また、液温が70を超えると、水の蒸発が激しくなり、水溶液中の硫黄濃度が高くなるため、生成した水酸化ニッケル中の硫黄含有量が高くなる場合がある。

【0029】

次の工程Bにおいては、上記工程Aでの中和反応により析出し、濾過回収された水酸化ニッケル粉末を、炭酸根含有水溶液（洗浄液）で洗浄する。この炭酸根含有水溶液での洗浄により、ナトリウムなどのアルカリ成分の含有量を抑制したまま、上記陰イオン成分及び硫黄を効率よく除去することができる。炭酸根含有水溶液としては、炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンを含有する水溶液であればよいが、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ水溶液が好ましく、その中でも炭酸ナトリウム水溶液が特に好ましい。

30

【0030】

上記工程Bを含む本発明の水酸化ニッケル粉末の製造方法により、不純物の含有量、特に硫黄含有量を、酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末として好適な範囲に制御することができる。尚、上記炭酸根含有水溶液の洗浄液で洗浄することにより陰イオン成分及び硫黄が効率よく除去できる理由は明らかではないが、晶析した水酸化ニッケル粒子表面に吸着している陰イオン成分、特に硫酸基と炭酸根がイオン交換により除去される、あるいは表面に被膜化している炭酸ニッケルが洗浄液により溶解されて被膜が除去されることで、陰イオン成分と硫黄が効率よく洗浄除去されるものと推定される。

40

【0031】

上記洗浄液として炭酸ナトリウム水溶液を用いた場合、その洗浄液の炭酸ナトリウム濃度は1～20g/lの範囲とすることが好ましく、2～10g/lの範囲が更に好ましい。洗浄液の炭酸ナトリウム濃度が1g/l未満では、洗浄による陰イオン成分の除去効果が十分得られないことがあり、逆に20g/lを超えると残留するナトリウム含有量が多くなり過ぎることがある。

50

【0032】

上記炭酸根含有水溶液による洗浄では、加温することにより洗浄効果が增大するが、温度を上げすぎると水の蒸発や炭酸根の揮発が生じるため、水の蒸発や炭酸根が揮発せず且つ洗浄可能な液温とすることが好ましい。例えば、炭酸アルカリ水溶液を洗浄液として用いる場合、洗浄液の温度は100以下とすることが好ましく、20～80とすることが更に好ましい。洗浄液の温度が100を超えると、水の蒸発や炭酸根の揮発が激しく、十分な洗浄効果が得られないばかりか、高温のために安全上も好ましくない。

【0033】

上記洗浄方法としては、特に限定されないが、例えば、工程Aで得られた水酸化ニッケル粉末を洗浄液でスラリー化し、攪拌することにより洗浄することができる。また、スラリー化した後、湿式解砕、例えば粉体同士を衝突させる方法により解砕しながら洗浄することもでき、この方法によれば不純物をより一層低減することができる。更に、フィルタープレスやロータリーフィルター等を用いて、フィルター中の水酸化ニッケル粉末に洗浄液を通液して洗浄することもできる。

10

【0034】

水酸化ニッケル粉末と洗浄液の混合比は、特に限定されるものではなく、水酸化ニッケル粉末を良好に分散させることができ、水酸化ニッケル粉末に含まれる陰イオン、特に硫酸イオンが十分に除去できる混合比とすればよい。例えば、水酸化ニッケル粉末/洗浄液の混合比を50～300g/lの範囲とすることが好ましく、80～120g/lの範囲とすることが更に好ましい。また、洗浄時間についても、処理条件に応じて、残留陰イオンが十分に低減される時間とすればよい。尚、1回の洗浄で陰イオンが十分に低減されない場合には、複数回繰り返して洗浄することが好ましい。

20

【0035】

上記炭酸根含有水溶液の洗浄液として特に炭酸アルカリ水溶液を用いた場合には、炭酸アルカリ水溶液での洗浄後の水酸化ニッケル粉末を更に水洗して、残存する不純物を十分に除去することが好ましい。水洗に用いる水としては、特に純水を用いることが好ましい。

【0036】

上記工程A～Bの方法により製造される酸化ニッケル微粉末製造原料用の水酸化ニッケル粉末は、不純物品位、特に硫黄、塩素、ナトリウムの含有量が少なく、且つ、従来よりも低温で脱水して酸化ニッケルとなり得ることから、電子部品材料用あるいは燃料電池電極材料用の酸化ニッケル微粉末を製造するための原料として好適である。具体的な不純物含有量は、硫黄含有量が100質量ppm以上1.0質量%以下、塩素含有量が50質量ppm未満、ナトリウム含有量が100質量ppm以下である。また、TG-DTA測定による質量減少開始温度(水酸基の脱離温度)が300未満である。

30

【0037】

尚、本発明において、TG-DTA測定による質量減少開始温度とは、TG-DTA測定装置を用い、水酸化ニッケルを大気雰囲気中において10/分で昇温させ、TGの減少開始点(測定開始時の質量から5質量%減少した時の温度と定義される)とした。

【0038】

上記本発明の工程A～Bで得られる水酸化ニッケル粉末は、酸化ニッケル微粉末の製造原料であり、熱処理することにより水酸化ニッケル結晶中の水酸基が離脱して酸化ニッケルとなる。この熱処理の際に、粒径の微細化が起こると共に、抑制されているものの高温の影響で酸化ニッケル粒子同士の焼結がある程度進行する。しかし、上記のごとく本発明の水酸化ニッケル粉末は硫黄や塩素などの陰イオン成分が十分に低減され且つ水酸基の脱離温度が低いため、温度を上げて陰イオン成分を揮発させていた従来の製造方法に比べて、より低温の熱処理で不純物含有量が少ない酸化ニッケル微粉末を得ることが可能である。

40

【0039】

即ち、硫黄含有量が1.0質量%を超えるか、あるいは塩素含有量が50質量ppm以

50

上であると、これらの陰イオン成分を揮発させるために熱処理温度を高くする必要があるが、高温になると微細な酸化ニッケル微粉末が得られない。また、陰イオン成分、特に硫酸基は焼結を促進させる作用があるため、多量に残留していると熱処理によって得られる酸化ニッケルが粗粒化する。しかし、微量の硫黄は焼結を抑制する効果があるため、水酸化ニッケル粉末の硫黄含有量は100質量ppm以上1.0質量%以下、好ましくは200質量ppm以上1.0質量%以下、より好ましくは500質量ppm以上1.0質量%以下とする。一方、ナトリウムは熱処理によっても揮発せずに残留するが、その含有量が100質量ppmを超えると、得られる酸化ニッケル微粉末に含有されるナトリウム量が多くなり過ぎ、粒子の焼結を促進するため好ましくない。

【0040】

[酸化ニッケル微粉末及びその製造方法(工程C~D)]

本発明による酸化ニッケル微粉末の製造方法における工程Cでは、上記工程A~Bで得られた水酸化ニッケル粉末を原料として、該水酸化ニッケル粉末を非還元性雰囲気中において850を超え980未満の温度で熱処理することにより、酸化ニッケル微粉末を形成する。

【0041】

上述したように、工程Cにおいて酸化ニッケル微粉末製造原料として用いる水酸化ニッケル粉末は、陰イオン成分が十分に低減されているため、850を超え980未満、好ましくは900~970の温度で熱処理することで、微細な酸化ニッケル粒子が得られる。850以下の熱処理温度では、結晶性の良い酸化ニッケルが得られず、電子部品材料や電極材料として用いる場合の取り扱い性が悪くなる。また、熱処理時の揮発が十分でなく、不純物の残留量が多くなることがある。一方、熱処理温度が980を超えると、形成された酸化ニッケル粒子が焼結するため、微細な酸化ニッケル粒子が得られない。

【0042】

また、上記熱処理温度における保持時間は、1~10時間とすることが好ましい。保持時間が1時間未満では、酸化ニッケル微粉末の硫黄及び塩素の含有量が50質量ppmを超えることがある。また、保持時間が10時間を超えると、経済的でないばかりか、酸化ニッケル粒子間の焼結が進行してしまい、解砕してもD50が0.5μmを超えることがあるため好ましくない。

【0043】

上記熱処理時の非還元性雰囲気としては、水酸化ニッケルが分解して酸化ニッケルとなる雰囲気であれば良いが、中でも酸化性雰囲気であることが好ましく、取り扱いの容易な大気雰囲気が特に好ましい。また、非還元性雰囲気ガスは、水酸化ニッケルの分解により発生する水蒸気を十分に除去することが可能な流量で供給することが好ましい。

【0044】

次の工程Dにおいて、上記工程Cの熱処理で得られた酸化ニッケル粉末を解砕することにより、本発明の酸化ニッケル微粉末が得られる。上記工程Cでは低温での熱処理が可能であり、且つ陰イオン成分による酸化ニッケル粒子の焼結促進も抑制されているため、得られる酸化ニッケル粒子は微細である。しかし、熱処理の際に、焼結により連結した酸化ニッケル粒子も一部で発生するため、焼結により連結した酸化ニッケル粒子を解砕することによって、レーザー散乱法で測定したD50が0.5μm以下の酸化ニッケル微粉末が得られる。

【0045】

上記解砕処理については、ボールミルやビーズミルなどのメディアを用いた処理も可能であるが、その場合はメディアから不純物が混入する虞がある。従って、メディアからの不純物混入を防ぐため、メディアを用いず、酸化ニッケル粒子同士を衝突させることにより解砕することが好ましい。粒子同士を衝突させることにより解砕する方法としては、例えば、(株)徳寿工作所などから市販されているナノグライディングミル等のジェットミルの使用が好ましい。また、ジェットミルによる解砕の場合でも、湿式解砕では乾燥時に凝集が生じて粒度分布が悪化する要因となるため、乾式解砕を行うことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0046】

上記した工程A～Dを具える方法によって得られる本発明の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が50質量ppm以下、塩素含有量が50質量ppm以下、ナトリウム含有量が100質量ppm以下であり、且つレーザー散乱法で測定したD50が0.5μm以下であることを特徴とする。尚、粉末の取り扱い性を考慮すると、D50は0.05～0.5μmであることが好ましく、0.1～0.5μmであることが更に好ましい。

【0047】

また、上記した工程A～Dはマグネシウム等の第2族元素を添加する工程を含まないので、これらの元素が酸化ニッケル微粉末中に不純物として含まれることは実質的にありえない。更に、解砕メディアを用いることなく解砕を行えば、ジルコニアなどの混入を防止することができる。従って、本発明の酸化ニッケル微粉末は、ジルコニア及び第2族元素の含有量をいずれも30質量ppm以下にすることができる。

10

【0048】

このように本発明の酸化ニッケル微粉末は、不純物含有量が非常に少なく、微細な粒子から構成されているため、フェライト部品などの電子部品用材料として、あるいは固体酸化燃料電池の電極材料として極めて好適なものである。しかも、簡易な製造方法により、大量の塩素やSO_xガスを発生させることなく、生産性良く製造することができる。また、有害なSO_xを除害処理するための高価な設備も不要であることから、その製造コストも低く抑えることができる。

20

【実施例】

【0049】

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明する。尚、実施例及び比較例における硫黄と塩素及びナトリウムの分析は、ICP発光分光分析法及び蛍光X線定量分析装置(PANalytical社製、Magix)を用い、検量線法で評価することによって行った。

【0050】

また、酸化ニッケル微粉末の粒径はレーザー散乱法により測定し、その粒度分布から体積積算50%での粒径D50を求めた。また、重量減少開始温度(水酸基の脱離温度)は、TG-DTA2000(ブルカー・エイエクセス社製)を用いて測定し、比表面積は窒素ガス吸着によるBET法により求めた。

30

【0051】

[実施例1]

(工程A)

10リットルのビーカーで水酸化ナトリウムを純水に溶解し、pH8.5に調整した水酸化ナトリウム水溶液1500mlを準備した。この水酸化ナトリウム水溶液に、硫酸ニッケルを純水に溶解してニッケル濃度を120g/lに調整した硫酸ニッケル水溶液と12.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液とを、pH8.5を中心として変動幅が絶対値で0.2以内となるようにpHを調整しながら連続的に添加混合して、水酸化ニッケルの沈殿を生成させた。

【0052】

尚、上記硫酸ニッケル水溶液は24ml/分の速度で添加した。また、液温は60とし、攪拌羽により200rpmで攪拌した。硫酸ニッケル水溶液を3リットル添加した後、3時間ほど攪拌を続けながら熟成させた。その後、濾過と30分の純水レバルブを4回繰り返し、水酸化ニッケルの濾過ケーキを得た。

40

【0053】

(工程B)

得られた水酸化ニッケルの濾過ケーキを、洗浄液である濃度2g/lの炭酸ナトリウム水溶液と混合して、濃度100g/lのスラリーとした。このスラリーを5時間攪拌して洗浄した後、濾過と30分の純水レバルブを4回繰り返し、水酸化ニッケルの濾過ケーキを得た。この洗浄後の濾過ケーキを大気中にて送風乾燥機を用いて110で24時間

50

乾燥し、試料 1 の水酸化ニッケル粉末を得た。

【 0 0 5 4 】

得られた試料 1 の水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 0.6 質量%、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、TG-DTA 測定での質量減少開始温度は 250 であった。

【 0 0 5 5 】

上記工程 B において、炭酸水素ナトリウムの濃度を 10 g / l とした以外は上記試料 1 と同様にして、試料 2 の水酸化ニッケル粉末を得た。得られた試料 2 の水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 0.7 質量%、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、TG-DTA 測定での質量減少開始温度は 250 であった。

10

【 0 0 5 6 】

上記工程 B において、洗浄液として炭酸ナトリウム水溶液に代えて純水 10 リットルに炭酸ガスを 1 リットル / 分で 30 分間吹き込んで得た炭酸水を用いた以外は上記試料 1 と同様にして、試料 3 の水酸化ニッケル粉末を得た。得られた試料 3 の水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 1.0 質量%、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、TG-DTA 測定での質量減少開始温度は 250 であった。

【 0 0 5 7 】

[比較例 1]

上記実施例 1 の工程 B において、洗浄液として純水を用いた以外は上記試料 1 と同様にして、試料 4 の水酸化ニッケル粉末を得た。得られた試料 4 の水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 1.7 質量%、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、TG-DTA 測定での質量減少開始温度は 300 であった。

20

【 0 0 5 8 】

また、上記実施例 1 の工程 B において、洗浄液として濃度 10 g / l の水酸化ナトリウム水溶液を用いた以外は上記試料 1 と同様にして、試料 5 の水酸化ニッケル粉末を得た。得られた試料 5 の水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 0.6 質量%、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 200 質量 ppm 未満であった。また、TG-DTA 測定での質量減少開始温度は 250 であった。

30

【 0 0 5 9 】

上記実施例 1 の試料 1 ~ 3 及び比較例 1 の試料 4 ~ 5 について、使用した洗浄液、得られた水酸化ニッケル粉末の硫黄含有量、塩素含有量、ナトリウム含有量及び TG-DTA 測定での質量減少開始温度を下記表 1 にまとめて示した。

【 0 0 6 0 】

【 表 1 】

試料	洗浄液 (濃度)	水酸化ニッケル粉末の不純物含有量			質量減少 開始温度(°C)
		S(質量%)	Cl(質量 ppm)	Na(質量 ppm)	
1	Na ₂ CO ₃ 水溶液 (2g/l)	0.6	<50	<100	250
2	Na ₂ CO ₃ 水溶液 (10g/l)	0.7	<50	<100	250
3	炭酸水	1.0	<50	<100	250
4*	純水	1.7	<50	<100	300
5*	NaOH 水溶液 (10g/l)	0.6	<50	200	250

40

(注) 表中の * を付した試料は比較例である。

【 0 0 6 1 】

50

上記の結果から分るように、本発明の実施例である試料 1 ~ 3 の各水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 100 質量 ppm 以上 1.0 質量 % 以下、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満及びナトリウム含有量が 100 質量 ppm 以下であって、TG-DTA での質量減少開始温度（水酸基の脱離温度）が 250 と低温であり、酸化ニッケル微粉末製造原料用として好適である。

【0062】

一方、比較例である試料 4 では、炭酸根含有水溶液での洗浄を行っていないため、硫黄含有量が 1.7 質量 % と高くなっており、質量減少開始温度も 300 と高い。また、試料 5 では、洗浄液として水酸化ナトリウム水溶液を使用したため、ナトリウム含有量が 200 質量 % と極めて高くなり、酸化ニッケル微粉末製造原料用として好適でないことが分る。

10

【0063】

[実施例 2]

(工程 A ~ B)

上記実施例 1 における工程 A 及び工程 B を試料 1 と同様に実施したが、工程 B で洗浄液である炭酸ナトリウム水溶液の濃度を試料 1 での 2 g / l に代えて 5 g / l として、試料 6 の水酸化ニッケル粉末を得た。得られた試料 6 の水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 0.39 質量 %、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、TG-DTA 測定での質量減少開始温度は 250 であった。

20

【0064】

(工程 C)

得られた水酸化ニッケル粉末 200 g を転動式バッチ焼成炉に供給し、空気を連続的に供給しながら 940 で 2 時間熱処理することにより、酸化ニッケル微粉末を得た。

【0065】

(工程 D)

得られた酸化ニッケル微粉末から分取した 150 g を、ナノグライディングミル（徳寿工作所製）を用いて、プッシャーノズル圧力 1.0 MPa、グライディング圧力 0.9 MPa にて粉碎し、試料 6 の酸化ニッケル微粉末を得た。

【0066】

得られた試料 6 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 50 質量 ppm、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.43 μm であった。

30

【0067】

上記工程 C において、熱処理時間を 3 時間とした以外は上記試料 6 と同様にして、試料 7 の酸化ニッケル微粉末を得た。得られた試料 7 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 3.2 質量 ppm、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.44 μm であった。

【0068】

また、上記工程 C において、熱処理時間を 5 時間とした以外は上記試料 6 と同様にして、試料 8 の酸化ニッケル微粉末を得た。得られた試料 8 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 1.1 質量 ppm、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.46 μm であった。

40

【0069】

[比較例 2]

上記比較例 1 の試料 4 の水酸化ニッケル粉末（炭酸ナトリウム水溶液による洗浄を行わずに純水で洗浄）を用いた以外は上記実施例 2 と同様にして、試料 9 の酸化ニッケル微粉末を得た。得られた試料 9 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 6.4 質量 ppm、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.44 μm であった。

【0070】

50

また、上記比較例 2 の工程 C において熱処理時間を 3 時間とした以外は上記比較例 2 の試料 9 と同様にして、試料 10 の酸化ニッケル微粉末を得た。得られた試料 10 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 34 質量 ppm、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.55 μm であった。

【0071】

上記比較例 2 の工程 C において熱処理時間を 5 時間とした以外は上記比較例 2 の試料 9 と同様にして、試料 11 の酸化ニッケル微粉末を得た。得られた試料 11 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 13 質量 ppm、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.57 μm であった。

【0072】

上記比較例 2 の工程 C において熱処理温度を 960 及び熱処理時間を 3 時間とした以外は上記比較例 2 の試料 9 と同様にして、試料 12 の酸化ニッケル微粉末を得た。得られた試料 12 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 10 質量 ppm、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.61 μm であった。

【0073】

[比較例 3]

上記実施例 1 の工程 A において、硫酸ニッケル水溶液の代わりに塩化ニッケル水溶液を用いた以外は上記実施例 1 の試料 1 と同様にして、試料 13 の水酸化ニッケル粉末を得た。得られた試料 13 の水酸化ニッケル粉末は、硫黄含有量が 50 質量 ppm 未満、塩素含有量が 210 質量 ppm、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、TG-DTA 測定での質量減少開始温度は 250 であった。

【0074】

得られた試料 13 の水酸化ニッケル粉末を用いた以外は上記実施例 2 の試料 6 と同様にして、試料 13 の酸化ニッケル微粉末を得た。得られた試料 13 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 50 質量 ppm 未満、塩素含有量が 50 質量 ppm 未満、ナトリウム含有量が 100 質量 ppm 未満であった。また、D50 は 0.85 μm であった。

【0075】

上記した実施例 2 の試料 6 ~ 8、比較例 2 の試料 9 ~ 12 及び比較例 3 の試料 13 について、得られた水酸化ニッケル粉末の硫黄含有量、塩素含有量、ナトリウム含有量及び TG-DTA 測定での質量減少開始温度を下記表 2 にまとめて示した。また、上記各試料について、工程 C での焼成温度と保持時間を下記表 3 に、得られた酸化ニッケル微粉末の硫黄含有量、塩素含有量及びナトリウム含有量、D50 値を下記表 3 にまとめて示した。

【0076】

【表 2】

試料	水酸化ニッケル粉末の不純物含有量			質量減少 開始温度(°C)
	S(質量%)	Cl(質量 ppm)	Na(質量 ppm)	
6	0.39	<50	<100	250
7	0.39	<50	<100	250
8	0.39	<50	<100	250
9*	1.7	<50	<100	300
10*	1.7	<50	<100	300
11*	1.7	<50	<100	300
12*	0.39	<50	<100	250
13*	<0.005	210	<100	250

(注) 表中の * を付した試料は比較例である。

【0077】

10

20

30

40

【表 3】

試料	焼成条件		酸化ニッケル微粉末			
	温度 (°C)	保持時間 (hr)	S (質量 ppm)	Cl (質量 ppm)	Na (質量 ppm)	D50 (μm)
6	940	2	50	<50	<100	0.43
7	940	3	32	<50	<100	0.44
8	940	5	11	<50	<100	0.46
9*	940	2	64	<50	<100	0.44
10*	940	3	34	<50	<100	0.55
11*	940	5	13	<50	<100	0.57
12*	960	3	10	<50	<100	0.61
13*	940	2	<50	<50	<100	0.85

(注) 表中の * を付した試料は比較例である。

【0078】

上記の結果から分るように、本発明の実施例である試料 6 ~ 8 の酸化ニッケル微粉末は、硫黄含有量が 50 質量 ppm 以下、塩素含有量が 50 質量 ppm 以下及びナトリウム含有量が 100 質量 ppm 以下であると共に、D50 値が 0.5 μm 以下と高純度で且つ微細であり、フェライト部品などの電子部品材料あるいは固体酸化物形燃料電池の電極材料として好適である。

【0079】

一方、比較例である試料 9 ~ 11 の酸化ニッケル微粉末は、炭酸ナトリウム水溶液による洗浄を行わずに得た硫黄含有量が高い水酸化ニッケル粉末を原料として用いているため、硫黄含有量が 50 質量 ppm を超えるか、D50 が 0.5 μm を超えている。また、試料 12 の酸化ニッケル微粉末は、熱処理温度が高いため、D50 が 0.5 μm を超えており、いずれの試料も電子部品材料用として好適であるとは言えないものとなっている。更に、試料 13 の酸化ニッケル微粉末は、水酸化ニッケルの製造原料として塩化ニッケルを用いているため水酸化ニッケル粉末中の硫黄含有量が少なくなり、粒子の焼結を有効に抑制することができず、D50 が 0.5 μm を超えている。

10

20

30