

(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 2017/150305 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/JP2017/006623
- (22) 国際出願日: 2017年2月22日(22.02.2017)
- (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 2016-042668 2016年3月4日(04.03.2016) 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17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17番5号 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP). 山隈 龍馬

(YAMAGUMA Ryo-ma); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17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12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.

(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

[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】

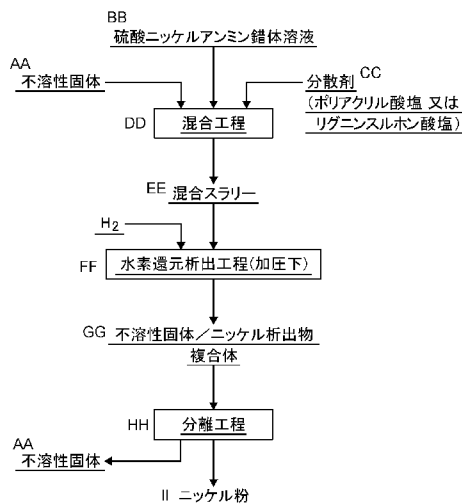


Fig. 1
AA Insoluble solids
BB Nickel sulfate ammine complex solution
CC Dispersant (polyacrylate or lignin sulfonate)
DD Mixing step
EE Mixed slurry
FF Hydrogen reduction and precipitation step (under pressure)
GG Insoluble solids / nickel precipitate complex
HH Separation step
II Nickel powder

(57) Abstract: The provided nickel powder production method is for producing a fine nickel powder which serves as a seed crystal necessary for nickel powder production from a solution containing a nickel sulfate ammine complex; said fine nickel powder is produced in accordance with the amount necessary for said nickel powder production. This nickel powder production method is characterized in that a hydrogen gas is blown into a solution containing nickel complex ions formed by continuously supplying to a reaction tank and agitating insoluble solids, a dispersant, and a solution containing a nickel sulfate ammine complex, and, after the nickel complex ions in the solution containing the nickel complex ions are reduction-treated to form a nickel particle precipitate on the surface of the insoluble solids, the reduction-treated solution is extracted from the reaction tank.

(57) 要約: 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の製造に必要な種結晶となる微細なニッケル粉を、そのニッケル粉の製造に必要な量に応じて製造するニッケル粉の製造方法を提供する。反応槽内に、連続して硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液と不溶性固体と分散剤を供給、攪拌して形成したニッケル錯イオンを含む溶液に、水素ガスを吹き込み、ニッケル錯イオンを含む溶液中のニッケル錯イオンを還元処理してその不溶性固体の表面にニッケル粒子の析出物を形成させた後、反応槽内から還元処理後の溶液を抽出することを特徴とするニッケル粉の製造方法である。



ロシア (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、種結晶として利用できる微小ニッケル粉末を製造する方法に関するもので、特に発生個数を必要量に制御しようとする処理に適用できる。

背景技術

[0002] 微小なニッケル粉を製造する方法として、熔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に開示される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。

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、特許文献２に開示される還元剤を用いて生成する方法や、特許文献３に開示される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知られている。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。

[0003] 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。けれども、この方法においては得られるニッケル粉粒子は粗大化しやすく、種結晶に使えるような微細な粉末を製造することは困難であった。

[0004] そこで、水溶液中から粒子を発生させ成長させようとする場合、種結晶と呼ばれる微細な結晶を少量共存させ、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。

この方法で用いる種結晶は、製品を粉砕するなどして得ることが多いが、手間も要し、また収率が減少するのでコスト増加につながる。また、粉砕によって必ずしも最適な粒径や性状の種結晶が得られるとは限らない。

[0005] さらに、ニッケル粉の製造に係る操業を安定して進めるには、常に適切な量の種結晶が供給されることが必要だが、過剰に準備しておくことは仕掛品の増加や管理の手間が増加するなど、それだけ生産効率の低下になる。

このように実操業に必要な量の種結晶を安定して得る方法が求められていた。

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), 40-52.

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の製造に必要な種結晶となる微小なニッケル粉を、そのニッケル粉の製造に必要な量に応じて製造するニッケル粉の製造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] このような課題を解決する本発明の第1の発明は、反応槽内に、連続して硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液と不溶性固体と分散剤を供給、攪拌して形成したニッケル錯イオンを含む溶液に、水素ガスを吹き込み、ニッケル錯イオンを含む溶液中のニッケル錯イオンを還元処理して不溶性固体の

表面にニッケル粒子の析出物を備えた複合体を形成し、その複合体を含む還元スラリーを生成した後、前記反応槽内から還元スラリーを抜出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、硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液に、種晶の不溶性固体と分散剤としてポリアクリル酸塩又はリグニンスルホン酸塩を加えて混合スラリーを形成する混合工程と、その混合スラリーを反応槽内に装入して、反応槽内の混合スラリーに水素ガスを吹き込んで、混合スラリー中のニッケル錯イオンを還元処理して不溶性固体の表面にニッケル粒子の析出物を形成する還元析出工程を順に経て、その析出物をニッケル粉と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、硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液に、種晶の不溶性固体と分散剤のポリアクリル酸塩又はリグニンスルホン酸塩を加えて混合スラリーを形成する混合工程と、その混合スラリーを反応槽内に装入して、装入した混合スラリーに水素ガスを吹き込んで、その混合スラリー中のニッケル錯イオンを還元処理し、不溶性固体の表面にニッケル析出物を形成する還元析出工程を順に経て、その析出物をニッケル粉とする際に、混合工程における分散剤の添加量を制御して還元析出工程におけるニッケル析出物の生成により得られるニッケル粉の個数を制御す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2及び第3の発明の混合工程における添加する分散剤にポリアクリル酸塩を用いる場合には、そのポリアクリル酸塩の添加量が、混合スラリーに加えられた不溶性固体の重量の1.0重量%を越えて、10.0重量%以下の量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4の発明におけるポリアクリル酸塩の添加量が、種晶の不溶性固体の重量に対して2.0～6.0重量%であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0014] 本発明の第6の発明は、第4及び第5の発明におけるポリアクリル酸塩が

、ポリアクリル酸ナトリウム（PAA）であることを特徴とするニッケル粉の製造方法である。

[0015] 本発明の第7の発明は、第2及び第3の発明の混合工程における添加する分散剤がリグニンスルホン酸を用いる場合には、そのリグニンスルホン酸の添加量が、混合スラリーに加えられた不溶性固体の重量の2.0重量%以上、20.0重量%以下の量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

[0016] 本発明によれば、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液から、水素ガスを用いた還元析出法により、経済的で効率よくニッケル粉の製造に使用する種結晶に最適な微小なニッケル粉を、必要な量に応じて製造する方法の提供を可能とするもので、工業上顕著な効果を奏するものである。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明に係る分散剤及び不溶性固体を添加したニッケル粉の製造方法における製造フロー図である。

[図2]実施例1～4におけるポリアクリル酸ナトリウムを用いた場合の反応終了後の溶液中のニッケル濃度の変化を示した図である。

[図3]比較例2（分散剤無添加）に係る水素還元時の分散剤濃度による混合スラリー中のニッケル濃度の反応時間による変化を示す図である。

[図4]実施例5に係るニッケル粉の個数とポリアクリル酸ナトリウムの添加量との関係を示す図である。

[図5]実施例6に係るニッケル粉の個数とリグニンスルホン酸ナトリウムの添加量との関係を示す図である。

[図6]実施例7に係る種晶の不溶性固体（ニッケル粉）と産出されたニッケル粉の粒度分布を比較する図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に分散剤と種晶の不溶性固体を加え、水素ガスを吹き込むことによりニッケル粉を製造する方法において、

分散剤の添加量の制御により、目的とする量の微小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図 1 に示す製造フロー図を参照して説明する。

[0019] [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、その成分に合わせて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。

[0020] [混合工程]

この工程では、先ず硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に分散剤を添加する。

この工程で用いる分散剤は、ポリアクリル酸塩又はリグニンスルホン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塩では、ポリアクリル酸カルシウム、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、リグニンスルホン酸塩では、リグニンスルホン酸カルシウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸カリウムが好適である。

[0021] また、溶液中の硫酸アンモニウム濃度は、図 1 に示す製造方法共に、10～500 g/L の範囲とすることが好ましい。500 g/L 以上では溶解度を超えてしまい結晶が析出する。また、反応により硫酸アンモニウムが新たに生成するため、10 g/L 未満を達成するのは困難である。

[0022] <不溶性固体の添加>

次に、図 1 に示す本発明に係る製造方法では、上記により分散剤濃度が調整された硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に、少なくとも、その錯体溶液に不

溶であり、析出の母体となる不溶性固体を添加する。

ここで添加する不溶性固体は、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液、硫酸アンモニウム水溶液或いはアルカリ溶液への溶解度が小さいものであれば、特に限定はされず、例えば、ニッケル粉、鉄粉、アルミナ粉、ジルコニア粉、シリカ粉などを用いることができる。

[0023] 本発明では、従来一般に使われてきた種結晶を用いて粉末を析出させ、種結晶ごと製品とする方法でなく、不溶性固体表面に必要な析出が終わった後に、不溶性固体と析出、成長した析出物とを切り離し、その切り離した析出物の粉末部分のみを製品としようとするものである。本発明のこのような方法によれば、種結晶自身もつ不純物による製品への影響を回避するものである。

[0024] 不溶性固体の添加量は、特に限定されず、固体の種類に応じて、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液に添加した時に攪拌による混合が可能な量を選択する。一例として50～100 g/L程度の量を添加すればよい。

形状や大きさも特に限定はしないが、後述するように互いに衝突させたり、振動を与えたりして表面のニッケル析出物を分離することがあるので、衝撃や摩擦に耐える強度を有し、ニッケル析出物が効果的に分離できるように表面がなだらかな形状であるものが適している。

[0025] また、不溶性固体と、その表面のニッケル析出物との効果的な分離を考えると、実操業では例えば直径0.05～3 mm程度の球状もしくは楕円形等の角が無い形状であるものが使いやすい。なお、ニッケルを析出させるのに先立ってあらかじめ衝突や衝撃を与えて、不溶性固体表面の付着物等を取り除いてから本発明の不溶性固体として用いることが好ましい。

さらに、ニッケル析出物を分離した後の不溶性固体は、必要に応じて洗浄等の前処理を行った後で再び繰り返して使用することもできる。

[0026] <分散剤の添加>

本発明では、上記不溶性固体を種晶として用い、分散剤を添加することを特徴とするものであり、加えた不溶性固体を錯体溶液中で十分な分散状態を

形成し、その不溶性固体表面に微細なニッケル析出物を生成可能な分散剤を用いるもので、錯体溶液に加えられた不溶性固体の重量の 1.0～20.0 重量%の範囲での適量の添加が望ましく、特にポリアクリル酸塩、リグニンスルホン酸塩が好ましい。

[0027] 1. 分散剤にポリアクリル酸塩を用いる場合

上記不溶性固体を種晶として用い、分散剤にポリアクリル酸塩を用いる場合（図 1 の製造フローで示す製造方法）、その添加量は混合スラリーに加えられた不溶性固体の重量の 1.0 重量%を越えて、10.0 重量%以下の量とし、望ましくは 2.0 重量%以上、6.0 重量%以下とする。

[0028] その添加量が、1.0 重量%以下ではニッケル粉が析出せず、2.0 重量%以上になると不溶性固体が十分に分散され、添加量に比例して発生するニッケル粉の数を制御できて好ましい。

一方、その上限は 6.0 重量%を越えても増加傾向だが、あまりに多数の種結晶が生じることはハンドリングや分散剤同士が凝集してしまい、添加量に見合う効果を考えると好ましくないために 10.0 重量%以下、より好ましくは 6.0 重量%以下とする。

[0029] 2. 分散剤にリグニンスルホン酸塩を用いる場合

また、分散剤にリグニンスルホン酸塩を用いる場合（図 1 の製造フローで示す製造方法）、その添加量は混合スラリーに加えられた不溶性固体の重量の 2.0 重量%以上、20.0 重量%以下の量とする。その添加量が 2.0 重量%以下では、ニッケル粉を得ることができず、2.0 重量%を超えることが必要だが、特に 5.0 重量%を越えると添加量に比例して発生するニッケル粉の数を制御できて好ましい。

[0030] [還元・析出工程]

次に、混合スラリー中のニッケル錯イオンを水素により還元処理して不溶性固体表面上にニッケル析出物が生成した複合体を形成する「還元・析出工程」は、バッチ処理にて行う方法、及び連続処理にて行う方法を採用することが可能である。

先ず、バッチ処理において還元・析出処理を行う「還元・析出工程」は、分散剤及び不溶性固体を添加して形成した混合スラリーを、耐高压高温容器の反応槽内に装入し、反応槽内に貯留された混合スラリーに水素ガスを吹き込んで、混合スラリー中のニッケル錯イオンを還元し、含まれる不溶性固体表面上にニッケルを析出物として生成した複合体を含む還元スラリーを形成する工程である。

[0031] このときの反応温度は、150～200℃の範囲が好ましい。その反応温度が、150℃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。

さらに、反応時の圧力は1.0～4.0 MPaが好ましい。圧力が、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。

[0032] 次に、分散剤及び不溶性固体を添加して形成した混合スラリーを、耐高压高温容器の反応槽内に連続して供給し、その反応槽内を流動する混合スラリーに水素ガスを連続して吹き込んで、混合スラリー中のニッケル錯イオンを還元し、含まれる不溶性固体表面上にニッケルの析出物が生成した複合体を含む還元スラリーを得る。そのニッケル析出物を生成する還元反応後、得られた還元スラリーは反応槽から連続して拔出されて回収され、次工程に供される。

即ち、還元反応の工程を連続処理化することにより、スラリーの入れ替えや、還元処理の条件設定に掛かる時間の削減が可能であり、生産効率の向上が期待できる。また、混合スラリーの流入量を制御することによって、生産量の調製が可能であり、反応槽を小容量化可能となり、設備投資や補修に係る費用が圧縮でき、経済的である。

[0033] このような還元・析出工程における反応温度は、150～200℃の範囲が好ましい。その反応温度が、150℃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。

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。圧力が、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。

[0034] 本発明に係る還元・析出処理における分散剤の効果によって、不溶性固体が混合スラリーで、十分な分散状態を形成し、そのような状態においては、不溶性固体表面上により微細な粉状の析出物としてニッケルの析出物が形成でき、ニッケルを硫酸ニッケルアンミン錯体溶液から抽出、回収、さらに分散剤の添加量を調整することにより、析出して生成するニッケル粉の量も調整可能となる。

[0035] [分離工程]

この工程は、不溶性固体を使用した場合に行われる工程で、還元・析出工程で生成したニッケル析出物は不溶性固体表面上に付着した状態であり、その状態では利用できないので、表面に形成されたニッケル析出物を不溶性固体と分離、回収するものである。

具体的な分離方法として、例えば発熱で酸化しないように、不溶性固体ごと水中に入れ、回転して不溶性固体同士を衝突させて表面のニッケル析出物を分離し、篩い分けしてニッケル粉を得る方法、湿式篩上で回転させて、分離したニッケル析出物を同時に篩い分けてニッケル粉を得る方法、あるいは、液中に超音波を加えて振動を与え、分離し、篩い分けてニッケル粉を得るなどの方法がある。篩い分けに際しては、目開きが不溶性固体の大きさより細かいものであれば用いることができる。

[0036] 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、回収したニッケル粉を種晶として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

[0037] 以下に本発明を、実施例を用いて説明する。

実施例 1

[0038] [混合工程]

ニッケル分で75gに相当する硫酸ニッケル六水和物336gと硫酸アンモニウム330g、25%アンモニア水を191mlを加えて硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を形成した後、図1の製造フローに沿って、先ず、その溶液に種晶とする析出母体となる不溶性固体として、平均粒径(D50)が85 μ mのサイズのニッケル粉75gを、分散剤として分子量4000のポリアクリル酸ナトリウムを、種晶とする不溶性固体の重量の2重量%に相当する1.5gを添加した後に加え、液量が1000mlになるように純水を加えて調整し、混合スラリーを形成した。

[0039] [還元・析出工程]

次いで、上記で作製した混合スラリーをオートクレーブの内筒缶に装入し、攪拌しながら185℃に昇温後、その温度を保持した状態で、ボンベから水素ガスを吹き込み、オートクレーブの内筒缶内の圧力が3.5MPaになるように水素ガスを供給した。

[0040] 水素ガスを供給開始してから2分毎にオートクレーブのサンプル口からサンプルの還元されたスラリーを抜き出し、固液分離して濾液のニッケル濃度を分析した。

反応が進行するに伴ってニッケルが粉末として析出し、その分濾液のニッケル濃度は低下する。図2に示すように、その濃度変化から計算して30分間で80%以上のニッケルを還元し回収することができた。

[0041] 水素ガスの供給から30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。冷却後、内筒缶内のスラリーを濾過し、析出したニッケル粉42.7gを回収した。

回収したニッケル粉を観察したところ、種結晶に使用できるほど微細なニッケル粉が生成していることを確認した。

実施例 2

[0042] ポリアクリル酸ナトリウムを、種晶重量の6重量%に相当する4.5g添加したこと以外は、上記実施例1と同じ条件と方法でニッケル粉を製造して

回収した。

その結果を図2に示す。図2に示されるように、実施例1と同様に30分間で80%以上のニッケルを還元し回収することができた。

実施例 3

[0043] ポリアクリル酸ナトリウムを種晶重量の10重量%に相当する7.5g添加したこと以外は、上記実施例1と同じ条件と方法でニッケル粉を製造し回収した。

その結果を図2に示す。図2に示されるように、実施例1と同様に30分間で80%以上のニッケルを還元して回収することができた。

実施例 4

[0044] ポリアクリル酸ナトリウムを種晶重量の1重量%に相当する0.75g添加した以外は実施例1と同じ条件と方法でニッケル粉を製造して回収した。

その結果を図2に示す。図2に示されるように、濃度変化から計算して30分間で50%程度のニッケルを還元し回収できた。

[0045] (比較例1)

分散剤と不溶性固体を添加せず、それ以外の液組成や還元条件は実施例1と同様にしてニッケル粉を作製した。

サンプリングした溶液のニッケル濃度は75g/Lから45g/L程度まで低下した。しかし、水素ガス吹き込み終了後の溶液からはニッケル粉は回収できず、内筒缶内の側壁や攪拌機に板状のニッケルのスケーリングが生成している様子が確認できた。

[0046] (比較例2)

分散剤を添加せず、不溶性固体としてニッケル粉を75g添加した以外は、実施例1と同じ方法でニッケル粉を製造した。

その結果を図3に示す。図3に示されるように、濃度変化から計算して30分間で20%程度のニッケルしか還元できなかった。

実施例 5

[0047] ニッケル75gに相当する硫酸ニッケル六水和物336g、硫酸アンモニ

ウム 330 g を含む溶液に、25%アンモニア水を 191 ml を加えて硫酸ニッケルアンミン錯体溶液を作製した。さらに図 1 に示す製造フローに沿って、分子量 4000、濃度 40% のポリアクリル酸ナトリウム溶液、0.38 g、1.88 g、3.75 g、7.5 g、11.3 g を、作製した硫酸ニッケルアンミン錯体溶液、それぞれに添加して合計の液量が 1000 ml になるように調整した 5 つの溶液を作製した。

[0048] 作製した溶液のそれぞれに、析出母体となる不溶性固体として、平均粒径 (D50) が $85\ \mu\text{m}$ のニッケル粉 75 g を添加し、所望の混合スラリーを作製した。ここで添加したポリアクリル酸ナトリウムは、純分で不溶性固体量のそれぞれ 0.2 重量%、1.0 重量%、2.0 重量%、4.0 重量%、6.0 重量% に相当するものである。

[0049] 次に、作製した混合スラリーをオートクレーブの内筒缶に装入し、攪拌しながら 185°C に昇温、保持した状態で、水素ガスを吹き込み、オートクレーブ内の圧力が 3.5 MPa になるように水素ガスを供給した。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。

[0050] [分離工程]

冷却後、内筒缶内のスラリーを濾過して不溶性固体とニッケル析出物の複合体を回収し、次いで目開きが $75\ \mu\text{m}$ の湿式篩を使用して、振動を加えて母体の不溶性固体と、表面のニッケル析出物とを分離してニッケル粉を回収した。

[0051] その回収した篩下のニッケル粉を、粒度分布装置（マイクロトラック社製、商品名 9320-X100 型）により粒径を測定し粒度分布を求めた。

回収したニッケル粉を真球と仮定し、測定した平均粒径：D とニッケルの密度： $\rho = 8.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ を用いて、その回収したニッケル粉の個数を下記 (1) 式により算出した。

[0052]

[数1]

ニッケル粉の個数

$$=(\text{ニッケル粉回収質量})/\{8.9 \times 4\pi \times (D/2)^3/3\} \cdots (1)$$

[0053] 上記（１）式を用いて算出したニッケル粉の個数とポリアクリル酸ナトリウムの添加量との関係を図４に示す。

図４から、ポリアクリル酸ナトリウム添加量とニッケル粉個数には相関がみられ、ポリアクリル酸ナトリウムの添加量によりニッケル粉発生量を調整できることがわかる。特に、ポリアクリル酸ナトリウムの添加量が１．０重量％以下ではニッケル粉を得ることができないが、１．０重量％を超えると添加量に比例して発生するニッケル粉の数を制御できることがわかる。

実施例 6

[0054] 分散剤にリグニンスルホン酸ナトリウムを用い、１．５ｇ、３．０ｇ、４．５ｇ、７．５ｇ、１１．３ｇ、１５．０ｇを用いた以外は、実施例１と同様の方法を用いてニッケル粉を製造した。添加したリグニンスルホン酸ナトリウムは不活性固体量のそれぞれ２．０重量％、４．０重量％、６．０重量％、１０．０重量％、１５．０重量％、２０．０重量％に相当する。

得られたニッケル粉を、実施例５と同様に、上記（１）式を用いた算出方法によりニッケル粉の個数を算出した。

上記（１）式を用いて算出したニッケル粉の個数とリグニンスルホン酸ナトリウムの添加量との関係を図５に示す。

実施例 7

[0055] ニッケルイオン８３ｇ／Ｌと硫酸アンモニウム１２０ｇ／Ｌ、２５％アンモニア水を１８２ｇ／Ｌを含む硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と、不溶性固体として平均粒径（ D_{50} ）が９０μmのサイズのニッケル粉に水と分散剤のポリアクリル酸ナトリウムを不溶性固体の重量の２重量％に相当する３ｇ／ｌを加え、ニッケル粉濃度が１６５ｇ／Ｌとなる種晶スラリーを作製した。

[0056] 次いで、上記で作製した硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種晶スラリーを

ポンプでオートクレーブへ連続して供給し、オートクレーブを攪拌しながら 185℃に保持した状態で、ボンベから水素ガスを吹き込み、オートクレーブの内筒缶内の圧力が3.5 MPaになるように水素ガスを供給して保持した。その際に、水素ガスを吹き込み後、オートクレーブ内に1時間滞留と、オートクレーブ内の液量が一定となるように、硫酸ニッケルアンミン錯体溶液と種晶スラリーの供給量と、排出量を調整し、連続的にオートクレーブから反応後のスラリーを抜き出し、回収した。

[0057] 得られたニッケル粉の重量から上記(1)式を用いた算出方法によりニッケル粉の個数を算出した。

その結果、表1に示すように粒子数が増加しており、また、図6に示す粒度分布より、微細なニッケル粉が生成していることがわかる。

[0058] [表1]

	種晶 ^{*1}	産出 ニッケル粉
ニッケル粉の個数 [×10 ⁶ 個/L]	410	18000

*1: 90 μmニッケル粉

請求の範囲

- [請求項1] 反応槽内に、連続して硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液と不溶性固体と分散剤を供給、攪拌して形成したニッケル錯イオンを含む溶液に、水素ガスを吹き込み、前記ニッケル錯イオンを含む溶液中のニッケル錯イオンを還元処理して前記不溶性固体の表面にニッケル粒子の析出物を備えた複合体を形成し、前記複合体を含む還元スラリーを得た後、前記反応槽内から前記還元スラリーを拔出することを特徴とするニッケル粉の製造方法。
- [請求項2] 硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液に、種晶の不溶性固体と分散剤としてポリアクリル酸塩又はリグニンスルホン酸塩を加えて混合スラリーを形成する混合工程と、
 前記混合スラリーを反応槽内に装入して、前記混合スラリーに水素ガスを吹き込んで、前記混合スラリー中のニッケル錯イオンを還元処理して前記不溶性固体の表面にニッケル粒子の析出物を形成する還元析出工程を順に経て、前記析出物をニッケル粉とすることを特徴とするニッケル粉の製造方法。
- [請求項3] 硫酸ニッケルアンミン錯体を含有する溶液に、種晶の不溶性固体と分散剤のポリアクリル酸塩又はリグニンスルホン酸塩を加えて混合スラリーを形成する混合工程と、
 前記混合スラリーを反応槽内に装入して、前記混合スラリーに水素ガスを吹き込んで、前記混合スラリー中のニッケル錯イオンを還元処理して前記不溶性固体の表面にニッケル析出物を形成する還元析出工程を順に経て、前記析出物をニッケル粉とする際に、
 前記混合工程における分散剤の添加量を制御して前記還元析出工程におけるニッケル析出物の生成により得られるニッケル粉の個数を制御することを特徴とするニッケル粉の製造方法。
- [請求項4] 前記混合工程における添加する分散剤にポリアクリル酸塩を用いる場合には、

前記ポリアクリル酸塩の添加量が、前記混合スラリーに加えられた不溶性固体の重量の1.0重量%を越えて、10.0重量%以下の量であることを特徴とする請求項2又は3に記載のニッケル粉の製造方法。

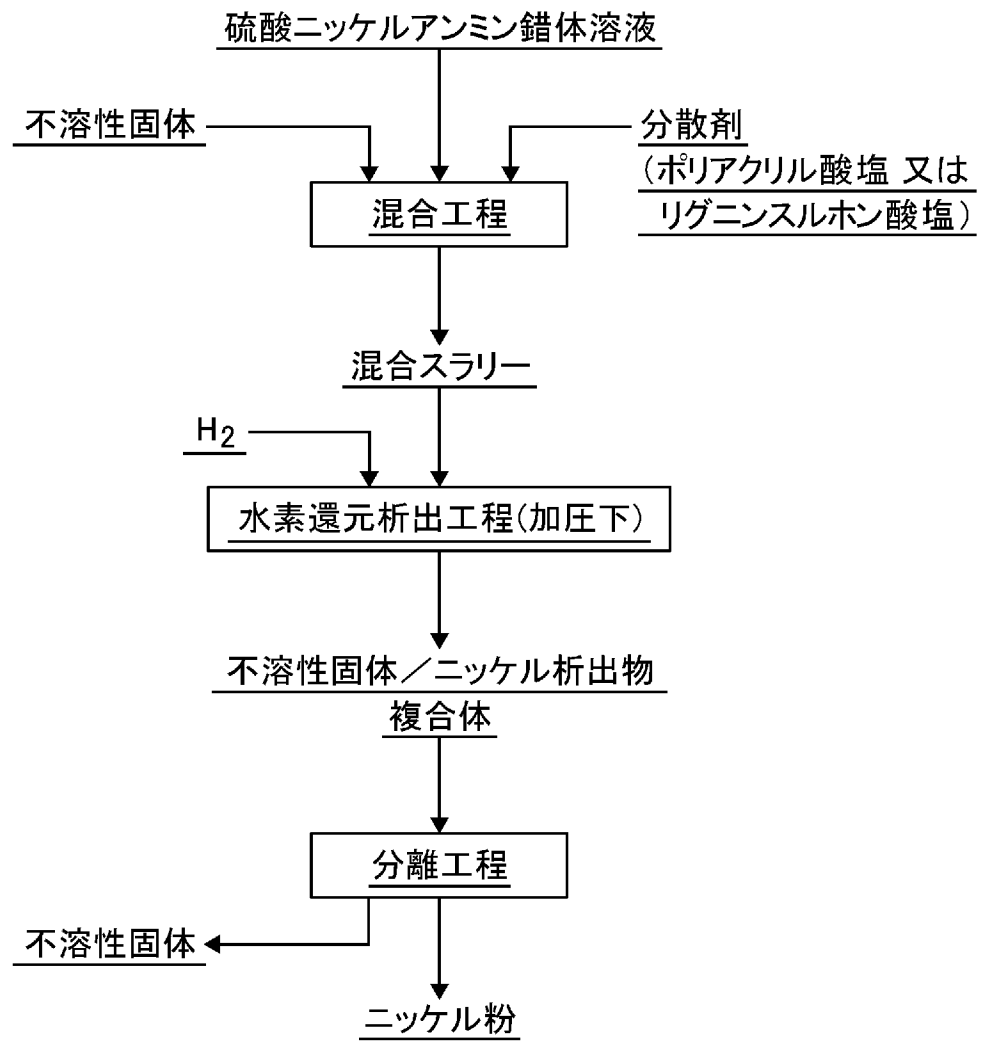
[請求項5] 前記ポリアクリル酸塩の添加量が、種晶の不溶性固体の重量に対して2.0～6.0重量%であることを特徴とする請求項4に記載のニッケル粉の製造方法。

[請求項6] 前記ポリアクリル酸塩が、ポリアクリル酸ナトリウム（PAA）であることを特徴とする請求項4又は5に記載のニッケル粉の製造方法。

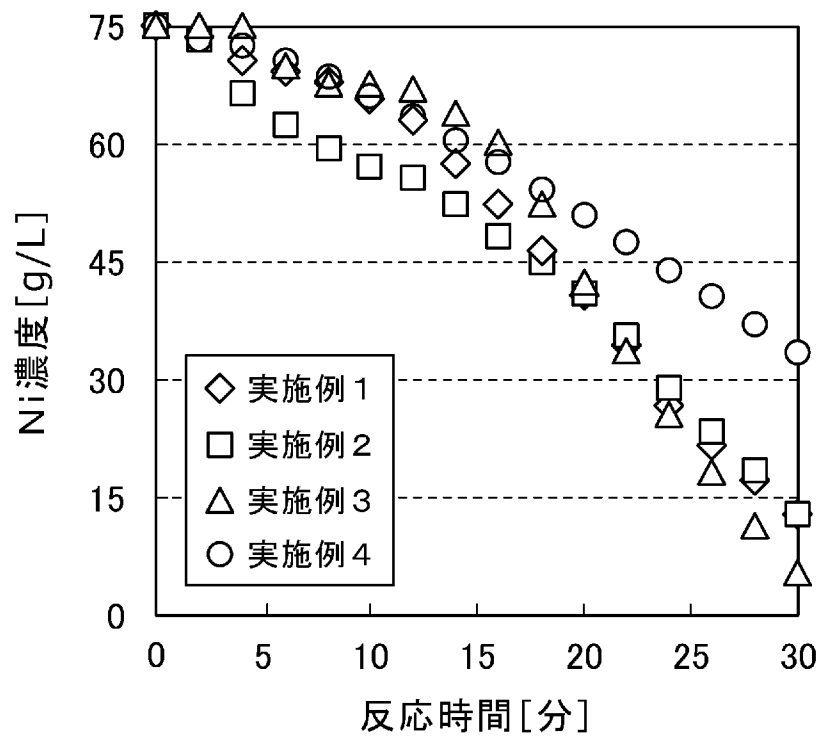
[請求項7] 前記混合工程における添加する分散剤がリグニンスルホン酸を用いる場合には、

前記リグニンスルホン酸の添加量が、前記混合スラリーに加えられた不溶性固体の重量の2.0重量%以上、20.0重量%以下の量であることを特徴とする請求項2又は3に記載のニッケル粉の製造方法。

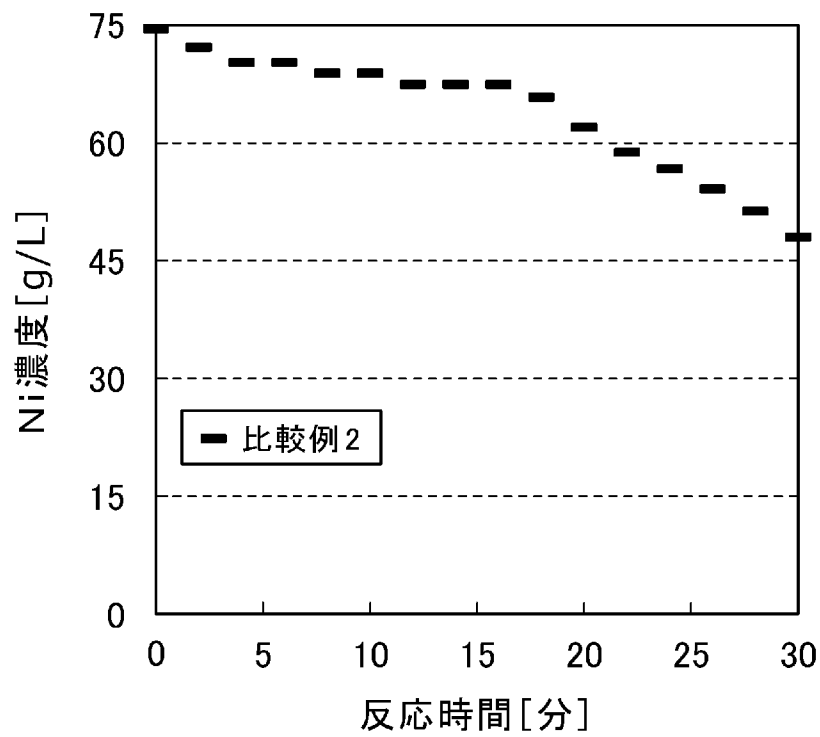
[図1]



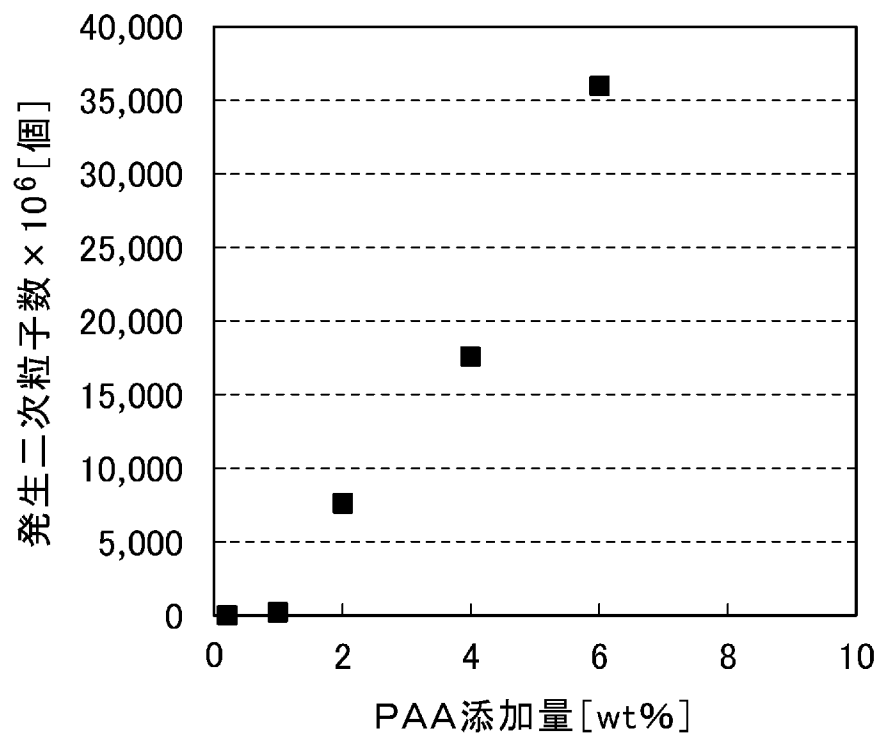
[図2]



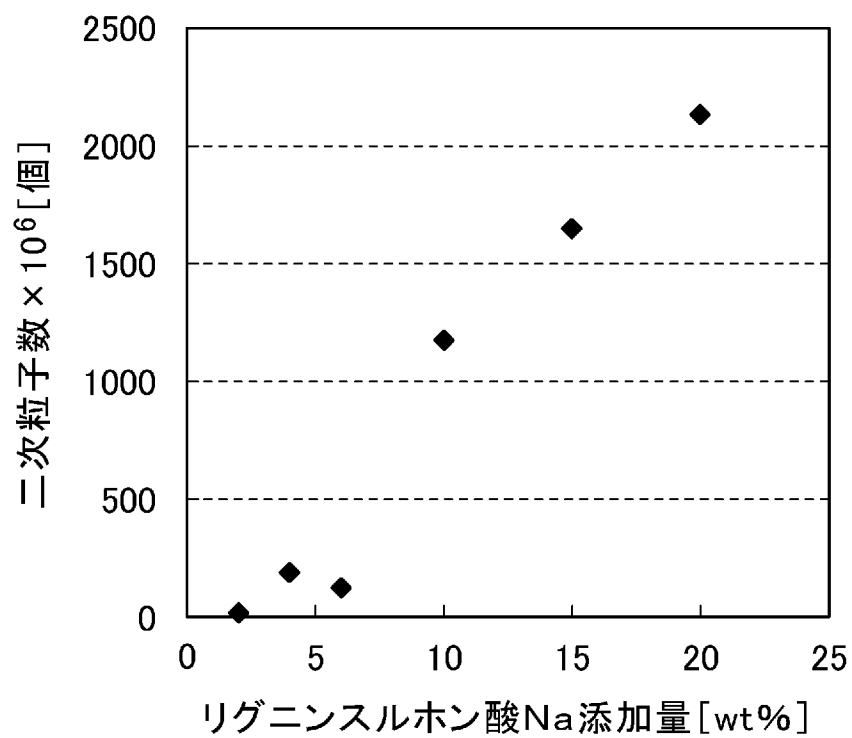
[図3]



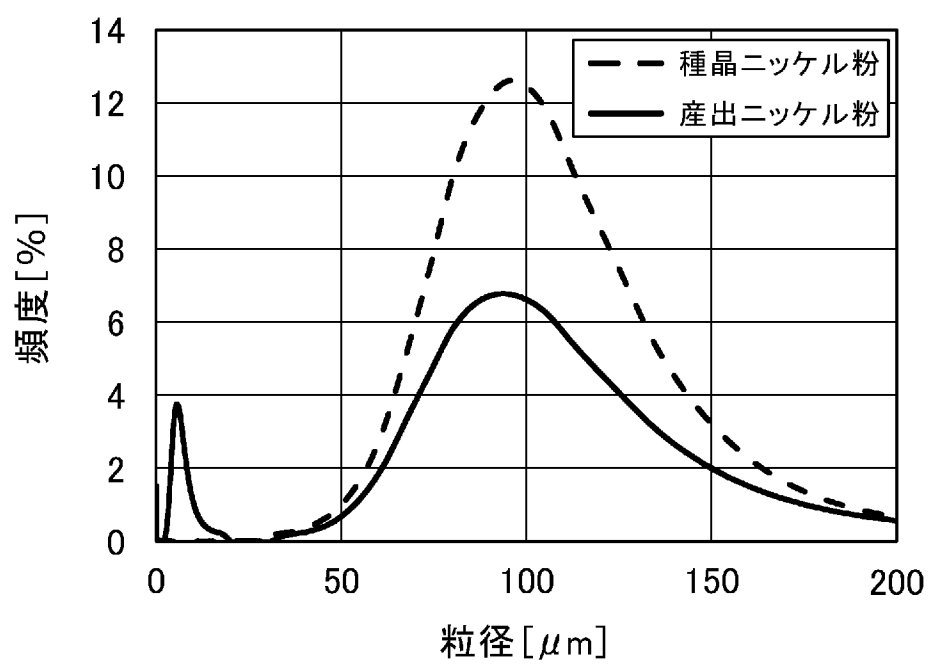
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006623

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), claims 2 to 3, 5 to 8 & WO 2016/117138 A1	1-7
X	WO 2015/122534 A1 (National University Corporation Kochi University), 20 August 2015 (20.08.2015), claim 1; paragraph [0031] & JP 2015-166488 A & US 2016/0354844 A1 & EP 3108986 A1	1-2, 7

☐ 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
06 April 2017 (06.04.17)

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.

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, 特許請求の範囲 2-3, 5-8 & WO 2016/117138 A1	1-7
X	WO 2015/122534 A1 (国立大学法人高知大学) 2015. 08. 20, 請求項 1, [0031] & JP 2015-166488 A & US 2016/0354844 A1 & EP 3108986 A1	1-2, 7

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

06.04.2017

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)

坂本 薫昭

4E

9265

電話番号 03-3581-1101 内線 3425