(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106457405 A
(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580016174.X

(22)申请日 2015.03.24

(30)优先权数据
2014-063106 2014.03.26 JP
2014-155547 2014.07.30 JP
2015-010720 2015.01.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/058941 2015.03.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/146989 JA 2015.10.01

(71)申请人 国立大学法人高知大学
地址 日本高知
申请人 住友金属矿山株式会社

(72)发明人 柳泽和道 张俊豪 高石和幸
米山智晓 平郡伸一 大原秀树
池田修 工藤阳平 尾崎佳智

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李英

(51)Int.Cl.
B22F 9/26(2006.01)

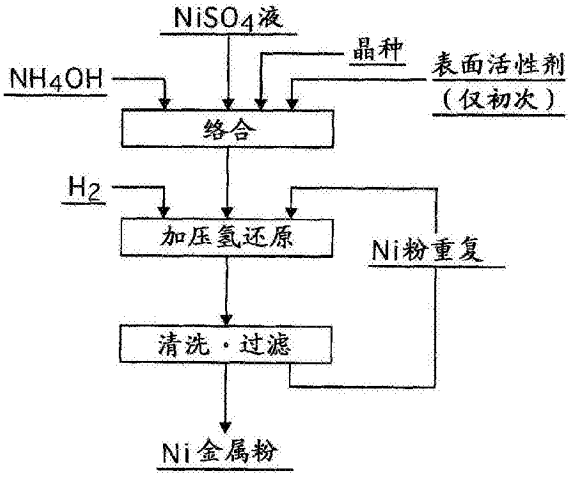
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

镍粉的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种镍粉，通过向镍氨络物溶液中添加晶种，且在高温高压下进行氢还原反应而得到，在处理时不会产生粉尘，且可以高效地向容器充填。一种镍粉的制造方法，其特征在于，向含有镍氨络物的溶液中添加晶种和具有非离子系或阴离子系的官能团的表面活性剂而形成了混合浆料，将形成的混合浆料在压力容器内在高温高压状态下进行氢还原，从上述混合浆料得到镍粉末。



CN 106457405 A

1.一种镍粉的制造方法,其特征在于,

向含有镍氨络物的溶液中添加晶种和具有非离子系或阴离子系的官能团的表面活性剂而形成了混合浆料,将形成的混合浆料在压力容器内在高温高压状态下进行氢还原,从混合浆料得到镍的粉末。

2.一种镍粉的制造方法,其特征在于,其为向含有镍氨络物的溶液中添加晶种和具有非离子系或阴离子系的官能团的表面活性剂而形成镍的粉末的镍粉的制造方法,

依次经历下述(1)～(4)的工序而形成镍粉末,

(记)

(1)络合工序,向硫酸镍($NiSO_4$)溶液中添加氨气或氨水(NH_4OH),形成镍的氨络物,得到硫酸镍氨络物溶液;

(2)晶种、表面活性剂添加工序,向通过所述(1)的络合工序而得到的硫酸镍氨络物溶液中添加含有成为晶种的镍粉的晶种浆料,然后添加表面活性剂,形成混合浆料;

(3)还原工序,向通过所述(2)的晶种、表面活性剂添加工序而得到的混合浆料中吹入氢气,形成含有将所述混合浆料中的镍还原、使其在晶种的空隙内析出而形成的还原镍粉的还原浆料,然后进行固液分离处理而形成镍粉;

(4)生长工序,向通过所述(3)的还原工序而形成的镍粉中添加通过所述(1)的络合工序而得到的硫酸镍氨络物溶液,形成含有镍粉的镍络合物浆料,将所述含有镍粉的镍络合物浆料作为所述(3)的还原工序中使用的混合浆料供给至所述(3)的还原工序中,实施采用氢气的还原处理,使所述含有镍粉的镍络合物浆料中的镍粉生长,将以上处理进行至少1次以上,生成产品镍粉。

3.如权利要求1或2所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

所述具有非离子系的官能团的表面活性剂为聚乙二醇、聚乙烯醇的任一种。

4.如权利要求1或2所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

所述具有阴离子系的官能团的表面活性剂为聚丙烯酸钠。

5.如权利要求1～4中任一项所述的镍粉的制造方法,其特征在于,

所述具有非离子系或阴离子系的官能团的表面活性剂的添加量为添加至所述含有镍氨络物的溶液的所述晶种的晶种重量的1～20wt%。

镍粉的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在高温高压下向硫酸镍氨络物溶液中吹入氢气而得到镍粉的工序中，生成表面平滑化且内部稠密化的粒径大的镍粉的制造方法。

背景技术

[0002] 镍粉作为功能性材料、镍氢电池等的正极活性物质的利用在发展，在制造这种镍粉的方法中，开发有使用湿式工艺制造镍粉的方法。

[0003] 就工业上通过该湿式工艺制造镍粉的方法而言，开发有通过添加还原剂还原溶液中的镍而制造镍粉的方法，特别是还原剂使用氢气进行还原的方法在工业上廉价，而被广泛利用。

[0004] 如非专利文献1所示，该方法记载为“Sherritt Gordon社”中的镍粉制造工艺。这是如下的方法，将硫酸镍水溶液和络合剂混合制成镍氨络物，将该溶液装入加压容器中进行盖严，升温至150～250℃左右并设为饱和蒸气压，向其中吹入氢气，利用氢进行还原，而得到镍粉。

[0005] 通过该方法得到的镍粉是表面具有空隙的存在凹凸的粒子。由于粒径小，因此，在粉末的状态下作为镍金属产品出货时具有粉尘、凹凸，因此，存在容积密度低且在充填至容器时需要多余的容积的问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 非专利文献

[0008] 非专利文献1:POWDER METALLURGY,1958,No.1/2,P.40－52

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 使用高压釜向镍氨络物溶液中添加晶种且在高温高压下进行氢还原反应得到的镍粉在粉的状态下作为镍金属产品出货时具有粉尘、凹凸，因此，容积密度低，在充填至容器时需要多余的容积，本发明为了解决上述课题，提供一种镍粉，其通过向镍氨络物溶液中添加晶种，且在高温高压下进行氢还原反应而得到，其中，在处理时不会产生粉尘，且可以高效地向容器充填。

[0011] 用于解决课题的方案

[0012] 解决所述课题的本发明的第一发明为一种镍粉的制造方法，其特征在于，向含有镍氨络物的溶液中添加晶种和具有非离子系或阴离子系的官能团的表面活性剂而形成了混合浆料，将形成的混合浆料在压力容器内在高温高压状态下进行氢还原，从混合浆料得到镍粉末。

[0013] 本发明的第二发明为一种镍粉的制造方法，其特征在于，其为向含有镍氨络物的溶液中添加晶种和具有非离子系或阴离子系的官能团的表面活性剂而形成镍的粉末的镍粉的制造方法，依次经由以下的(1)～(4)的工序形成镍粉末。

[0014] (1)络合工序，向硫酸镍($NiSO_4$)溶液中添加氨气或氨水(NH_4OH)形成镍的氨络物，得到硫酸镍氨络物溶液。

[0015] (2)晶种·表面活性剂添加工序，向通过所述(1)的络合工序得到的硫酸镍氨络物溶液中添加含有成为晶种的镍粉的晶种浆料，然后添加表面活性剂，形成混合浆料。

[0016] (3)还原工序，向通过所述(2)的晶种·表面活性剂添加工序得到的混合浆料中吹入氢气，形成含有将所述混合浆料中的镍还原、使其在晶种的空隙内析出而形成的还原镍粉的还原浆料，然后进行固液分离处理而形成镍粉。

[0017] (4)生长工序，向通过所述(3)的还原工序形成的镍粉中添加通过所述(1)的络合工序而得到的硫酸镍氨络物溶液，形成含有镍粉的镍络合物浆料，将所述含有镍粉的镍络合物浆料作为所述(3)的还原工序中使用的混合浆料供给至所述(3)的还原工序中，实施采用氢气还原处理，使所述含有镍粉的镍络合物浆料中的镍粉生长，将以上处理进行至少1次以上，生成产品镍粉。

[0018] 本发明的第三发明为一种镍粉的制造方法，其特征在于，第一和第二发明的具有非离子系的官能团的表面活性剂为聚乙二醇、聚乙烯醇的任一种。

[0019] 本发明的第四发明为一种镍粉的制造方法，其特征在于，第一和第二发明的具有阴离子系的官能团的表面活性剂为聚丙烯酸钠。

[0020] 本发明的第五发明为一种镍粉的制造方法，其特征在于，第一至第四发明的具有非离子系或阴离子系的官能团的表面活性剂的添加量为添加至含有镍氨络物的溶液的晶种重量的1～20wt％。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明的高纯度镍粉的制造方法，抑制粉末表面的凹凸，具有平滑的表面，可以得到图2所示那样的表面形状致密的镍粉，且由于得到粒径也大的镍粉，因此，处理容易，其工业上的价值大。

[0023] 进而，得到图3所示的致密的镍粉，其容积密度也增加，而实现在向容器充填时可缩小容积的效果。

附图说明

[0024] 图1是本发明的镍粉的制造流程图。

[0025] 图2是本发明的镍粉的还原反应后的SEM图像，(a)、(d)为晶种，(b)、(e)为生长前镍粉，(c)、(f)为生长后镍粉。

[0026] 图3是本发明的镍粉的反复还原反应所引起的容积密度的变化。

具体实施方式

[0027] 参照图1所示的本发明的镍粉的制造流程图，说明本发明的镍粉的制造方法。

[0028] 此外，作为得到络合工序以前的硫酸镍溶液的方法，例如有着如下方法等，即，将镍氧化矿石通过公知的方法加压浸出，将得到的浸出液中和，除去杂质，向除去杂质后的溶液添加硫化剂，使镍作为硫化物沉淀，然后，将含有该镍的硫化物利用硫酸等进行溶解，并通过公知的溶剂萃取等方法将镍和除此以外的杂质分离，制成硫酸镍溶液。

[0029] (1)络合工序

[0030] 该工序为向硫酸镍($NiSO_4$)溶液中添加氨气或氨水(NH_4OH)，形成镍的氨络物的工序。

[0031] 此时的铵浓度以相对于溶液中的镍浓度以摩尔比计成为1.9以上的方式添加氨。若低于1.9，则一部分镍不能形成氨络物，而生成氢氧化镍的沉淀。

[0032] 另外，为了调整硫酸铵浓度，可以在本工序中添加硫酸铵，此时的硫酸铵浓度优选为100～500g/L。若是超过500g/L的量，则超过溶解度，会析出结晶，在工艺的金属平衡上不易达成低于100g/L。

[0033] (2)晶种、表面活性剂添加工序

[0034] 该工序中，向通过上述(1)的“络合工序”得到的硫酸镍氨络物溶液中添加含有成为晶种的平均粒径为10～200μm的镍粉的晶种浆料，相对于晶种浆料中的镍粉的重量进一步添加1～20wt％的用于使平面平滑化的表面活性剂，而形成混合浆料。

[0035] 添加的表面活性剂中可以使用具有非离子系的官能团的聚乙二醇、聚乙烯醇的至少1种、或具有阴离子系的官能团的聚丙烯酸钠，就该表面活性剂的添加量而言，在低于1wt％而较少的情况下，平滑化的效果不明显，在超过20wt％而过多的情况下，从杂质及药剂成本的方面来看，不优选。

[0036] (3)还原工序

[0037] 该工序如下，向通过(2)的“晶种、表面活性剂添加工序”得到的混合浆料中吹入氢气，形成含有使溶液中的镍在晶种的空隙内析出而形成的还原镍粉的还原浆料后，将该还原浆料供给至固液分离处理中，生成还原镍粉的生长前镍粉。

[0038] 此时，反应温度优选为150～200℃。

[0039] 若低于150℃，则还原效率降低，即使设为200℃以上，也对反应没有影响，而热能等的损耗增加。

[0040] 另外，反应时的压力优选为1.0～4.0MPa。若低于1.0MPa，则反应效率降低，即使超过4.0MPa，也对反应没有影响，而氢气的损耗增加。

[0041] (4)生长工序

[0042] 该工序为如下的工序，向对通过(3)的“还原工序”生成的还原浆料进行固液分离处理而回收的“生长前镍粉”中添加通过(1)的“络合工序”得到的硫酸镍氨络物溶液，将形成的镍络合物浆料再次作为(3)的“还原工序”中的“混合浆料”进行供给，实施采用氢气的还原处理，从镍络合物浆料中的“生长前镍粉”向“生长后镍粉”生长，生成“产品镍粉”。

[0043] 通过将该(4)的生长工序重复进行至少1次以上，进行镍粉的生长及使其表面致密地平滑化。

[0044] 实施例

[0045] 以下，使用实施例进一步说明本发明。

[0046] 实施例1

[0047] [络合工序]

[0048] 向含有硫酸镍336g、硫酸铵330g的溶液中添加25％氨水191ml，以合计液量成为1000ml的方式调整，进行络合处理，制作含有镍氨络物的溶液。

[0049] [晶种·表面活性剂添加工序]

[0050] 向该溶液中添加含有晶种75g的晶种浆料，进一步添加2.5g(3wt％)非离子系的表

面活性剂聚乙二醇“PEG－20000”(日油株式会社制造)，进行晶种・表面活性剂添加工序，制作混合浆料。

[0051] [还原工序]

[0052] 接着，将该混合浆料装入高压容器的高压釜内，一边搅拌，一边升温至185℃，之后吹入还原剂的氢气，以高压釜内的压力成为3.5MPa的方式供给氢气并进行还原处理。

[0053] 供给氢气后经过1小时，之后停止该氢气的供给并冷却高压釜。将冷却后得到的还原浆料通过清洗・过滤进行固液分离，并回收生长前镍粉。

[0054] [生长工序]

[0055] 将该回收的生长前镍粉再次添加至向含有硫酸镍336g、硫酸铵330g的溶液中添加25％氨水191ml进行络合处理、并以合计液量成为1000ml的方式进行调整的含有镍氨络物的溶液中，重复反应，由此，得到具有平滑的面的产品镍粉。

[0056] 另外，就其容积密度而言，随着生长工序中的还原处理(反应次数)变多，也看到其容积密度的增加。

[0057] 另外，将该镍粉末充填至50cc的出货容器中，但不会飞散，不使局部排气装置运转就可以作业。

[0058] 实施例2

[0059] 向含有硫酸镍336g、硫酸铵330g的溶液中添加25％氨水191ml，以合计液量成为1000ml的方式调整，进行络合处理，制作含有镍氨络物的溶液。

[0060] [晶种・表面活性剂添加工序]

[0061] 向该溶液中添加含有晶种75g的晶种浆料，进一步添加5.0g(7wt％)作为非离子系的表面活性剂的聚乙烯醇“PVA－2000”(关东化学株式会社制造)，进行晶种・表面活性剂添加工序，制作混合浆料。

[0062] [还原工序]

[0063] 接着，将该混合浆料装入高压容器的高压釜内，一边搅拌，一边升温至185℃，之后吹入还原剂的氢气，以高压釜内的压力成为3.5MPa的方式供给氢气，进行还原处理。

[0064] 供给氢气后经过1小时，之后停止该氢气的供给并冷却高压釜。将冷却后得到的还原浆料通过清洗・过滤进行固液分离，并回收生长前镍粉。

[0065] [生长工序]

[0066] 将该回收的生长前镍粉再次添加至向含有硫酸镍336g、硫酸铵330g的溶液中添加25％氨水191ml进行络合处理、并以合计液量成为1000ml的方式进行调整的含有镍氨络物的溶液中，重复反应，由此，得到具有平滑的面的产品镍粉。

[0067] 另外，就其容积密度而言，随着生长工序中的还原处理(反应次数)变多，也看到其容积密度的增加。

[0068] 另外，将该镍粉末充填至50cc的出货容器中，但不会飞散，不使局部排气装置运转就可以作业。

[0069] 实施例3

[0070] 向含有硫酸镍336g、硫酸铵330g的溶液中添加25％氨水191ml，以合计液量成为1000ml的方式调整，进行络合处理，制作含有镍氨络物的溶液。

[0071] [晶种・表面活性剂添加工序]

[0072] 向该溶液中添加含有晶种75g的晶种浆料，进一步添加3.73g(2wt％)阴离子系的表面活性剂聚丙烯酸Na“PAA－6000”(东亚合成株式会社制造T－50：固体成分40％)，进行晶种·表面活性剂添加工序，制作混合浆料。

[0073] [还原工序]

[0074] 接着，将该混合浆料装入高压容器的高压釜内，一边搅拌，一边升温至185℃，之后吹入还原剂的氢气，以高压釜内的压力成为3.5MPa的方式供给氢气，进行还原处理。

[0075] 供给氢气后经过1小时，之后停止该氢气的供给并冷却高压釜。将冷却后得到的还原浆料通过清洗·过滤进行固液分离，并回收生长前镍粉。

[0076] [生长工序]

[0077] 将该回收的生长前镍粉再次添加至向含有硫酸镍336g、硫酸铵330g的溶液中添加25％氨水191ml进行络合处理、并以合计液量成为1000ml的方式进行调整的含有镍氨络物的溶液中，重复反应，由此，得到图2那样具有平滑的面的产品镍粉。

[0078] 另外，如图3所示，通过生长工序中的还原处理，看到其容积密度的增加。

[0079] (比较例1)

[0080] 向含有硫酸镍336g、硫酸铵330g的溶液中添加25％氨水191ml，以合计液量成为1000ml的方式调整，进行络合处理，制作含有镍氨络物的溶液。

[0081] [晶种添加工序，还原工序]

[0082] 向该溶液中仅添加含有晶种75g的晶种浆料，制作混合浆料。

[0083] 接着，将该制作的混合浆料装入高压容器的高压釜内，一边搅拌，一边升温至185℃，并吹入还原剂的氢气，以高压釜内的压力成为3.5MPa的方式供给氢气，实施还原处理。

[0084] 供给氢气后经过1小时，之后停止氢气的供给，冷却高压釜后，将得到的浆料进行清洗·过滤，并回收镍粉。

[0085] 该回收的镍粉是其外表面具有与晶种一样的凹凸的镍粉。

[0086] 进一步尝试将该得到的镍粉充填至50cc的出货容器中，但如果不使局部排气装置运转，则粉尘就会上扬。

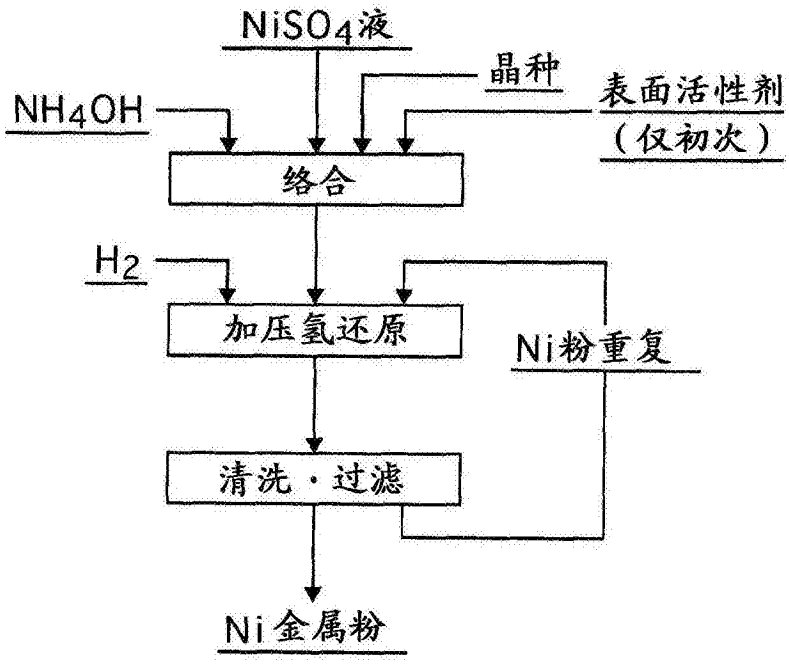

NiSO4液
晶种
表面活性剂
（仅初次）
NH4OH
络合
H2
加压氢还原
Ni粉重复
清洗·过滤
Ni金属粉

图1

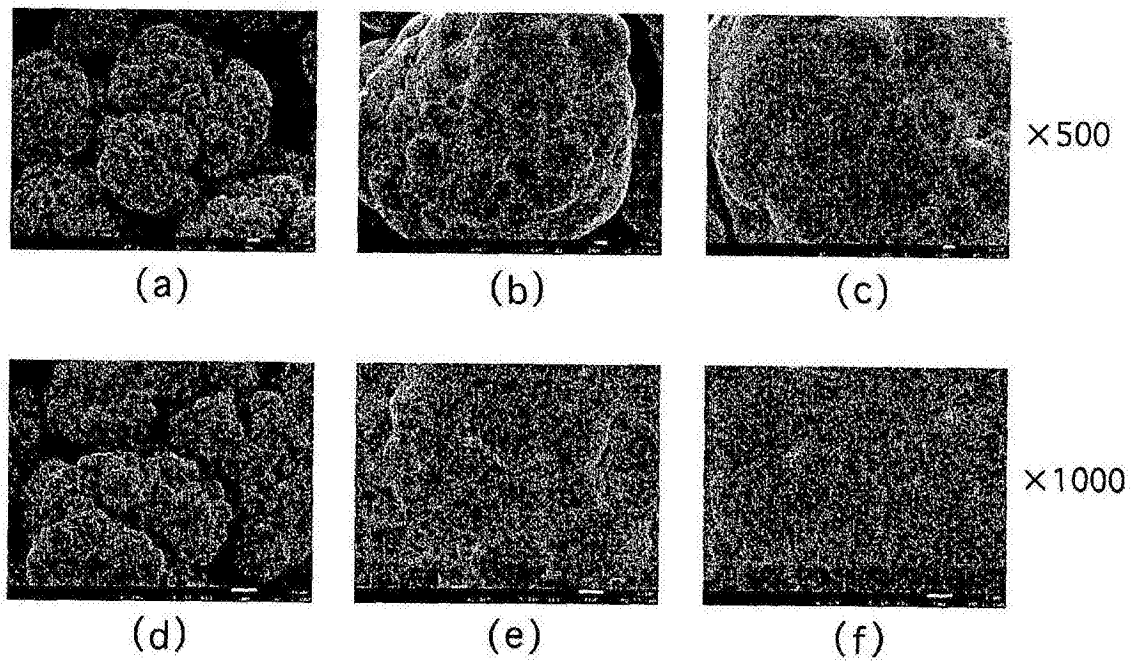

×500
(a)
(b)
(c)
×1000
(d)
(e)
(f)

图2

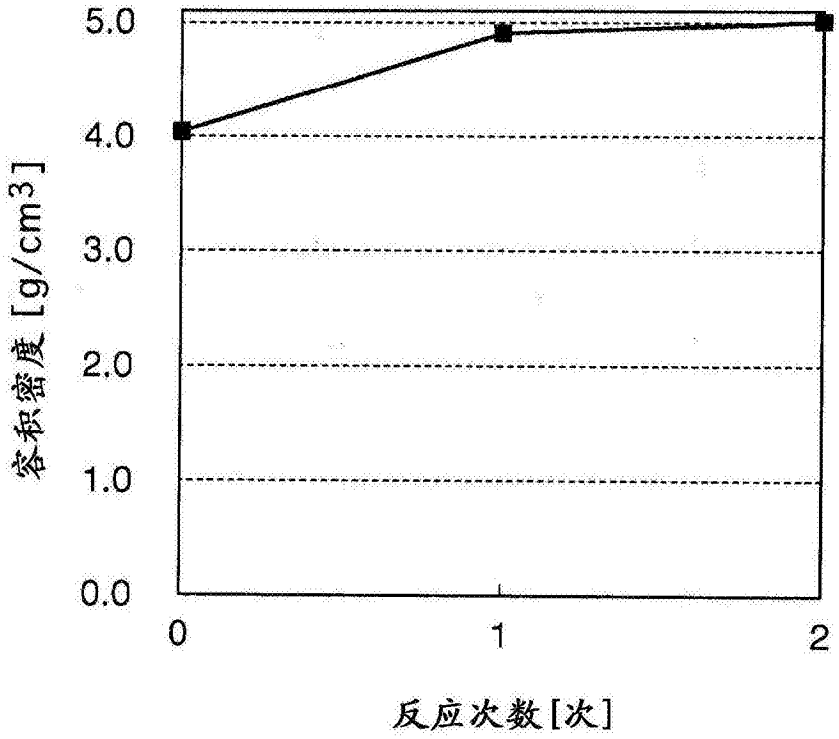


图3