



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108349011 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201680062357.X

(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

(22)申请日 2016.10.17

代理人 刘强

(30)优先权数据

2015-210258 2015.10.26 JP

(51)Int.Cl.

B22F 9/26(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/080690 2016.10.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/073392 JA 2017.05.04

(71)申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 池田修 山隈龙马 尾崎佳智

高石和幸 平郡伸一 工藤阳平

土居安夫

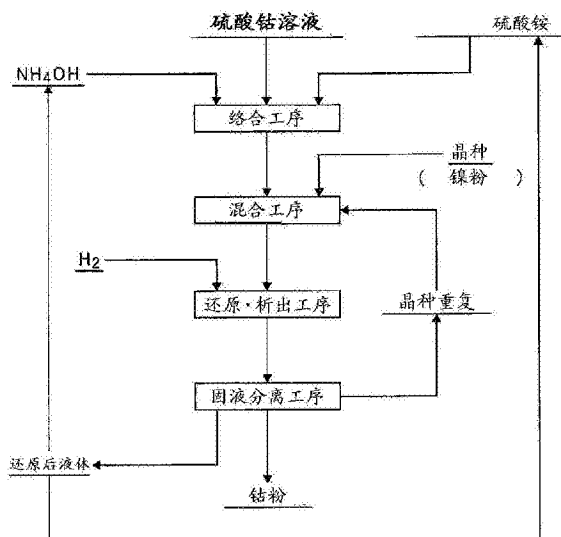
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

钴粉的晶种的制造方法

(57)摘要

本发明提供在由含有硫酸钴氨络合物的溶液制造钴粉时通过提高还原反应效率的方法高效率地得到钴粉的制造方法。钴粉的晶种的制造方法,其特征在于,依次经历下述工序:在硫酸钴溶液中添加氨、氨化合物的溶液、或者氨和氨化合物的溶液这两者而得到含有硫酸钴氨络合物的溶液的络合工序;在该络合工序中得到的含有硫酸钴氨络合物的溶液中加入固体物而制成混合浆料的混合工序;将该混合工序中得到的混合浆料装入反应槽内,将氢气吹入反应槽而将混合浆料中所含的钴还原,得到含有钴成分作为钴粉在固体物表面析出而成的钴析出物的钴粉浆料的还原·析出工序;和对该还原·析出工序中得到的钴粉浆料进行固液分离而得到钴析出物和还原后液体的固液分离工序。



1. 钴粉的晶种的制造方法,其特征在於,依次经历下述工序:

在硫酸钴溶液中添加氨、氨化合物的溶液、或者上述氨和氨化合物的溶液这两者而得到含有硫酸钴氨络合物的溶液的络合工序;

在上述络合工序中得到的含有硫酸钴氨络合物的溶液中加入固体物而制成混合浆料的混合工序;

将上述混合工序中得到的混合浆料装入反应槽内,将氢气吹入反应槽而将混合浆料中所含的钴还原,得到含有钴成分作为钴粉在固体物表面析出而成的钴析出物的钴粉浆料的还原、析出工序;和

接下来对得到的钴粉浆料进行固液分离处理而得到钴析出物和还原后液体的固液分离工序。

2. 根据权利要求1所述的钴粉的晶种的制造方法,其特征在於,上述固体物由在上述含有硫酸钴氨络合物的溶液中不溶或难溶性的材质构成,上述平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的钴粉的晶种的制造方法,其特征在於,上述含有硫酸钴氨络合物的溶液中的钴浓度为 $75\text{g/L}$ 以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的钴粉的晶种的制造方法,其特征在於,上述固体物为镍粉。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的钴粉的晶种的制造方法,其特征在於,上述固液分离工序具有:从钴粉浆料中将钴析出物和还原后液体分离的固液分离处理、和将得到的钴析出物分离为加入的固体物和在上述固体物的表面析出的钴粉的固体物分离处理,形成上述还原后液体、固体物和钴粉。

## 钴粉的晶种的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由含有硫酸钴氨络合物的溶液制造钴粉末的方法。特别是涉及得到结晶生长中使用的晶种的方法。

### 背景技术

[0002] 已知得到用作电子材料、耐热合金的钴的各种方法。近年来,成为电池材料等的原料的钴盐类的需求在高涨。

[0003] 这些钴盐类一般将钴金属溶解于酸中而制造,自以往起,一般的电气钴等片状、块状的形态虽然容易处置,但在酸中的溶解极其缓慢,另一方面,微粉末的形状虽然在酸中容易溶解,但容易飞散等在处置上存在难处,为了有效利用两者的长处,优选称为团块的将粒或粉末压实或烧结而得到的产物。

[0004] 作为得到这样的小尺寸的钴粒、粉末的方法,已知使熔融的钴在气体或水中分散而得到微细粉的雾化法;专利文献1中所示的、通过使钴挥发、在气相中进行还原而得到钴粉的CVD法等干法。

[0005] 另外,作为采用湿法制造钴粉的方法,有专利文献2中所示的、使用还原剂生成的方法;专利文献3中所示的、通过在高温下在还原气氛中将钴溶液喷雾从而通过热分解反应得到钴粉的喷雾热分解法等。

[0006] 但是,这些方法需要价格高的试剂类、大量的能量,因此作为工业上得到上述的电池材料等大量的物量的方法并不经济。

[0007] 另外,在专利文献4中所示的、使用钴粉末作为晶种来使其生长的方法中,由于在pH为4以下的酸性溶液中使其反应,因此存在着晶种、生长的钴粉再溶解而实际收率降低的课题。

[0008] 进而,在原料的硫酸钴溶液中添加氢氧化钠水溶液、进行氢还原的方法中,如果不能维持pH4,pH上升,则产生钴的氢氧化物,还原反应不再进行,其结果存在着还原反应中的效率降低的课题。

[0009] 另一方面,非专利文献1中所示的、在将钴制成了氨络合物的形态的硫酸钴氨络合物溶液中供给氢气来将络合物溶液中的钴离子还原而得到钴粉的方法在工业上价格低,是有用的。

[0010] 但是,即使是该方法,由于要通过湿式反应从水溶液中使粒子产生并使其生长,因此存在如下课题:与上述的各现有技术同样地不均匀地产生大量的晶核,阻碍生长。即,将派生的晶核的数控制在适当的范围、高效率地使其生长是不可缺少的。

[0011] 因此,如上述那样,一般使用如下方法:在使称为晶种的微细的结晶少量共存的浆料中供给还原剂,在晶种的表面使目标物生长,得到规定的粒径的粉末。

[0012] 上述添加的晶种多是进行将制品的一部分重复粉碎等处理而使用。但是,加工也需要工夫,另外重复进行,相应地收率减小,因此存在着导致成本增加的课题。进而,如果只是单纯地采用粉碎,也存在着未必能够稳定地得到最佳的粒径、性状的晶种等课题。

- [0013] 即,需要稳定地得到用于结晶生长的晶种的方法。
- [0014] 现有技术文献
- [0015] 专利文献
- [0016] 专利文献1:日本特开2005-505695号公报
- [0017] 专利文献2:日本特开2010-242143号公报
- [0018] 专利文献3:日本专利4286220号公报
- [0019] 专利文献4:日本特开昭57-54207号公报
- [0020] 非专利文献
- [0021] 非专利文献1:“The Manufacture and properties of Metal powder produced BY the gaseous reduction of aqueous solutions”,Powder metallurgy,No.1/2 (1958),第40-52页。

## 发明内容

- [0022] 发明要解决的课题
- [0023] 在这样的状况中,本发明提供从含有硫酸钴氨络合物的溶液制造钴粉时通过提高还原反应效率的方法高效率地得到钴粉的制造方法。
- [0024] 用于解决课题的方案
- [0025] 解决这样的课题的本发明的第1发明为钴粉的晶种的制造方法,其特征在于,依次经历下述工序:在硫酸钴溶液中添加氨、氨化合物的溶液、或者氨和氨化合物的溶液这两者而得到含有硫酸钴氨络合物的溶液的络合工序;在上述络合工序中得到的含有硫酸钴氨络合物的溶液中加入固体物而制成混合浆料的混合工序;将该混合工序中得到的混合浆料装入反应槽内,将氢气吹入反应槽而将混合浆料中所含的钴还原,得到含有钴成分作为钴粉在固体物表面析出而成的钴析出物的钴粉浆料的还原·析出工序;接下来对得到的钴粉浆料进行固液分离处理而得到钴析出物和还原后液体的固液分离工序。
- [0026] 本发明的第2发明为钴粉的晶种的制造方法,其特征在于,第1发明中的固体物由在上述含有硫酸钴氨络合物的溶液中不溶或难溶性的材质构成,其平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下。
- [0027] 本发明的第3发明为钴粉的晶种的制造方法,其特征在于,第1和第2发明中的含有硫酸钴氨络合物的溶液中的钴浓度为 $75\text{g/L}$ 以下。
- [0028] 本发明的第4发明为钴粉的晶种的制造方法,其特征在于,第1至第3发明中的固体物为镍粉。
- [0029] 本发明的第5发明为钴粉的晶种的制造方法,其特征在于,第1至第4发明中的固液分离工序具有:从钴粉浆料中将钴析出物和还原后液体分离的固液分离处理、和将得到的钴析出物分离为加入的固体物和固体物的表面析出的钴粉的固体物分离处理,形成上述还原后液体、固体物和钴粉。
- [0030] 发明效果
- [0031] 根据本发明,在用氢气将硫酸钴氨络合物溶液还原而制造钴粉时,能够高效率地得到适合于在硫酸钴氨络合物溶液中作为晶种添加而形成钴粉的尺寸的晶种。

## 附图说明

[0032] 图1为本发明涉及的钴粉的制造方法的制造流程图。

## 具体实施方式

[0033] 本发明为高效率地制造将氢气吹入硫酸钴氨络合物溶液中而制造钴粉时添加的晶种的方法。

[0034] 以下参照图1中所示的制造流程图对本发明的钴粉的制造方法进行说明。本发明中,通过使成为原液的硫酸钴溶液经历络合工序、混合工序、还原·析出工序、固液分离工序而得到钴粉。

[0035] 应予说明,本发明中所说的还原率用得到的钴粉的重量(g)除以供给的硫酸钴溶液(L)中所含有的钴物量(g/L)而得到的比例定义。

[0036] [络合工序]

[0037] 对本发明中能够使用的硫酸钴溶液并无特别限定,能够使用将包含选自钴和含有钴的混合硫化物、粗硫酸钴、氧化钴、氢氧化钴、碳酸钴、钴粉等中的一种或多种的混合物的工业中间物等钴含有物利用硫酸或氨浸出·溶解而得到的钴浸出液。再有,工业上通常在上述的钴浸出液中也含有各种杂质,上述的浸出液一般通过实施溶剂萃取法、离子交换法、中和等净液工序将浸出液中的杂质元素除去而使用。

[0038] 接下来,在上述的钴浸出液中添加氨水、硫酸铵,得到硫酸钴氨络合物溶液。

[0039] 再有,溶液中的硫酸铵浓度优选设为10~500g/L的范围。如果使其成为500g/L以上的浓度,则有时超过溶解度而结晶析出,发生操作上的故障,因此不优选。另外,不到10g/L的浓度由于通过反应新生成硫酸铵,因此在工业上不到10g/L是困难的。

[0040] 另外,硫酸钴氨络合物溶液中的钴浓度设为75g/L以下的浓度。这是因为,在后工序中添加固体物而使其反应时,如果硫酸钴氨络合物溶液中的钴浓度过高,则反应场不足,还原率降低。

[0041] [混合工序]

[0042] 该工序中,在上述制作的硫酸钴氨络合物溶液中添加成为析出的母体的固体物。

[0043] 添加的固体物只要对于硫酸钴氨络合物溶液、硫酸铵水溶液或碱溶液为不溶或者溶解度小的难溶,则并无特别限定。

[0044] 具体地,优选使用镍粉。

[0045] 如果将钴粉用于固体物,则与钴析出物相同,因此不需要后工序中将它们剥离,最适合用作晶种,但工业上低价格且稳定地获得微细的钴粉困难。

[0046] 再有,铁粉具有价格低、能够容易地获得的优点,但具有容易溶解于酸性溶液、难以成为晶核的缺点。另外,溶解的铁离子成为新的污染的原因等而不适合。

[0047] 另外,如本发明那样使用难溶乃至不溶性的固体物来使钴在其上析出的方法中,与使用以往一般使用的晶种使钴析出、连同晶种制成制品的方法不同,在能够忽视的程度上避免再溶解的影响,也不需要制品的一部分重复进行,因此在工艺的物量平衡上具有如下特征:能够将氨络合物溶液中所含有的钴络离子大致完全地还原。

[0048] 再有,就固体物而言,优选为表面平缓的形状以致析出的钴粉能够有效地分离,就

添加量而言,如上所述,成为与溶液中存在的钴量当量以上的量是必要的,具体地,将镍粉用于固体物的情况下,75g/L以上的添加变得必要。

[0049] [还原·析出工序]

[0050] 接下来,将在混合工序中添加镍粉而形成的浆料装入压力容器的反应槽内,向该反应槽内吹入氢气等还原剂,将该浆料中的钴络离子还原,使钴在上述的固体物的表面析出。

[0051] 此时的混合浆料的温度、即反应温度优选150~200℃的范围。如果不到150℃,还原效率降低,即使使其成为200℃以上,对反应也没有影响,反而使热能等的损失增加。

[0052] 另外,就反应槽内的与溶液的间隙即气相部的压力而言,优选通过氢气的供给而维持在1.0~4.0MPa的范围。如果压力不到1.0MPa,则从气相部到溶液的气体的混入量少,因此反应效率降低。另一方面,即使是超过了4.0MPa的压力,也无促进反应等的影响,反而只是氢气的损失增加,并没有变得有利。

[0053] 应予说明,氢气可吹入反应槽内的气相部,也可直接吹入浆料中,都没有关系。

[0054] [固液分离工序]

[0055] 将还原·析出工序中得到的在表面具有钴析出物的固体物与压力容器内的还原后液体一起从压力容器取出,与还原后液体进行固液分离。

[0056] 就该固液分离而言,例如使用吸滤器和滤瓶的方法、使用离心分离机的方法、使用压滤机的方法等均可。

[0057] 接下来,在固体物中使用钴以外的物质的情况下,可进行将固体物与表面的钴析出物分离的操作。

[0058] 具体地,进行分离的方法能够通过通过对固体物和钴析出物给予冲击等而适当地进行。

[0059] 再有,含有固体物的状态的钴析出物、与固体物分离后的钴析出物的大小对于用作晶种的用途过小的情况下,能够再次重复至上述混合工序,使钴析出物的大小增加。

[0060] 另外,在此回收的固体物能够再次重复至上述混合工序来使用。

[0061] 还原后液体直接或通过加热·蒸馏等处理再生成氨,能够作为上述络合工序的络合剂重复使用。

[0062] 实施例

[0063] 以下对生成用于得到本发明的钴粉的晶种的实施例进行说明。

[0064] 应予说明,平均粒径使用市售的激光衍射·散射式粒径分布测定装置(Microtrac)测定。

[0065] 实施例1

[0066] 在相当于钴75g的硫酸钴和硫酸铵330g中加入191ml的25%氨水,进行溶解,进一步调整以使合计的液量成为1000ml,得到了含有硫酸钴氨络合物的溶液。

[0067] 在该溶液中添加成为析出母体的粒径1 $\mu$ m的镍粉75g,得到了混合浆料。

[0068] 接下来,将上述的混合浆料装入容量3升的高压釜的内筒罐内后,边搅拌边升温到185℃,在保持的状态下,向混合浆料中吹入氢气,以将高压釜的内筒罐内的压力维持在3.5MPa的方式供给了氢气。从氢气的供给开始经过了60分钟后停止氢气的供给,将内筒罐冷却。

[0069] 冷却到室温后,将内筒罐内的混合浆料过滤,将在表面生成了钴的析出物的不溶体固体取出,接下来使用滤瓶和吸滤器,通过吸滤进行了固液分离。

[0070] 此时的钴的还原反应率为99%。

[0071] (比较例1)

[0072] 得到包含钴75g和硫酸铵330g和191ml的25%氨水的溶液,向其中代替本发明的晶种的固体物而添加浓度40wt%的聚丙烯酸3.73g作为分散剂,进行调整以致合计的液量成为1000ml,制作了含有硫酸钴氨络合物的溶液。

[0073] 在该溶液中添加成为析出母体的钴粉75g,制作了混合浆料。

[0074] 将该制作的混合浆料装入与实施例1相同的高压釜的内筒罐内后,边搅拌边升温至185℃,在保持的状态下吹入氢气,以将高压釜的内筒罐内的压力维持在3.5MPa的方式供给了氢气。

[0075] 从氢气的供给开始经过了60分钟后停止氢气的供给,将内筒罐冷却。

[0076] 冷却到室温后,将内筒罐内的混合浆料过滤,将在表面生成了钴的析出物的不溶体固体取出,接下来使用滤瓶和吸滤器,进行了采用吸滤的固液分离。此时的钴还原反应率为72%,没有获得如本发明的实施例那样的效率。

[0077] (比较例2)

[0078] 在钴75g的硫酸钴溶液中含有硫酸铵330g的溶液中加入191ml的25%氨水,进行调整以使合计的液量成为1000ml,制作了含有硫酸钴氨络合物的溶液。

[0079] 在该溶液中,作为在该溶液中溶解的固体物,添加市售的平均粒径1 $\mu$ m的铁粉75g,制作了混合浆料。

[0080] 将制作的混合浆料装入实施例1中使用的高压釜的内筒罐内后,边搅拌边升温到185℃,在保持的状态下吹入氢气,以将高压釜的内筒罐内的压力维持于3.5MPa的方式供给了氢气。从氢气的供给开始经过60分钟后停止氢气的供给,将内筒罐冷却。

[0081] 冷却到室温后,将内筒罐内的混合浆料过滤,将在表面生成了钴的析出物的铁粉取出,接下来,使用滤瓶和吸滤器进行了采用吸滤的固液分离。

[0082] 可知该比较例2涉及的钴还原反应率为76%、虽然比使用了现有的分散剂的情形高,但即使添加容易溶解的固体物,也没有获得如本发明的实施例那样的效果。

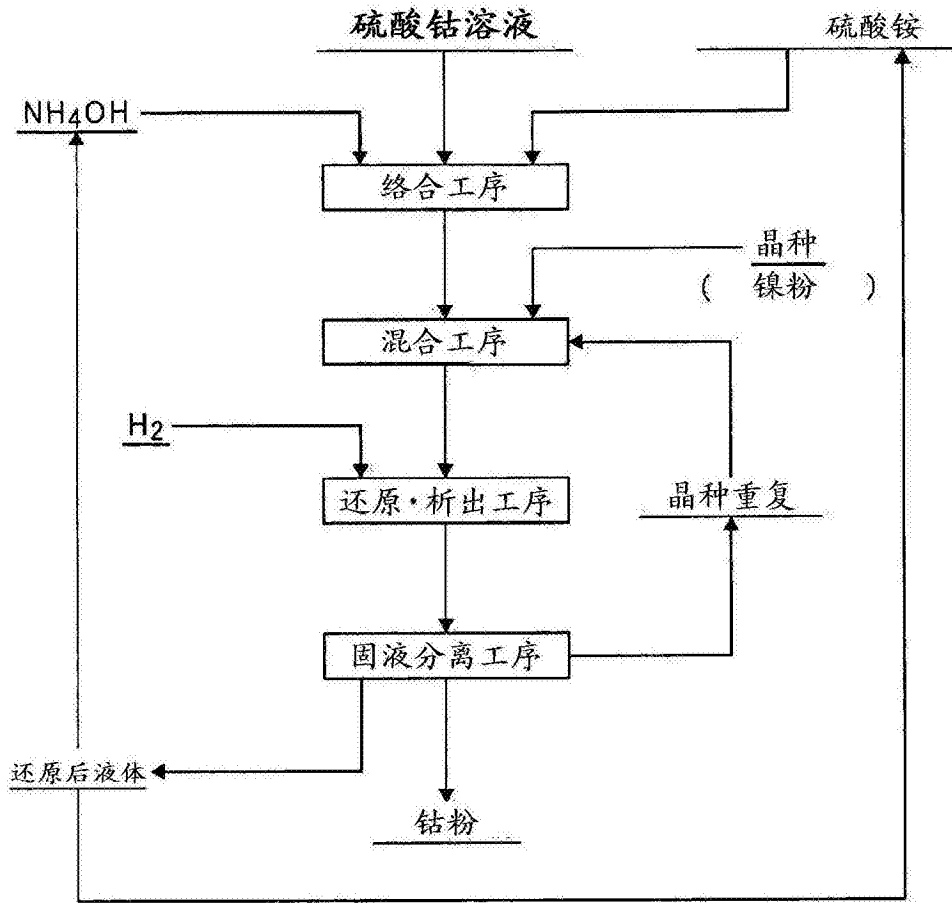


图1