

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5373867号
(P5373867)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int.Cl. F I
C O 1 G 53/04 (2006.01) C O 1 G 53/04
 C 2 2 B 23/00 (2006.01) C 2 2 B 23/00 I O 2
 C 2 2 B 3/44 (2006.01) C 2 2 B 3/00 Q
 C 2 2 B 3/42 (2006.01) C 2 2 B 3/00 M

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-181801 (P2011-181801)	(73) 特許権者	592197418 株式会社田中化学研究所 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10
(22) 出願日	平成23年8月23日(2011.8.23)	(74) 代理人	100084146 弁理士 山崎 宏
(62) 分割の表示	特願2008-154957 (P2008-154957) の分割	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
原出願日	平成20年6月13日(2008.6.13)	(74) 代理人	100118625 弁理士 大島 康
(65) 公開番号	特開2012-41265 (P2012-41265A)	(72) 発明者	渋谷 英香 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内
(43) 公開日	平成24年3月1日(2012.3.1)	(72) 発明者	堂前 京介 福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内
審査請求日	平成23年8月23日(2011.8.23)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニッケル純度が4N以上であり且つナトリウム含有量が100ppm以下である、ニッケル酸化物を、製造する方法であって、

ニッケルイオンの酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液によって中和処理して、ニッケル純度が3N以上であるニッケル化合物を析出させる、中和工程と、

上記ニッケル化合物を加熱処理してニッケル酸化物を生成し、該ニッケル酸化物を水洗処理する、加熱水洗工程と、を有することを特徴とするニッケル酸化物の製造方法。

【請求項2】

中和工程の前に、ニッケルイオンの酸水溶液をイオン交換クロマトグラフィーによって処理して、ニッケルイオンの酸水溶液から重金属不純物を除去する、クロマトグラフィー工程、を有する、請求項1記載のニッケル酸化物の製造方法。

【請求項3】

加熱水洗工程において、加熱処理を、付着水の無い状態のニッケル酸化物の重量減少率が17.0~23.0重量%となるよう、行う、請求項1又は2に記載のニッケル酸化物の製造方法。

【請求項4】

中和工程において、pH8.0~13.0の条件下で、中和処理を行う、請求項1乃至3のいずれか一項に記載のニッケル酸化物の製造方法。

【請求項5】

中和工程において、中和処理後に、得られたニッケル化合物を脱水処理又は水洗処理する、請求項1乃至4のいずれか一項に記載のニッケル酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高純度のニッケル酸化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高純度ニッケルは、半導体素子、電子デバイス、記録素子等の分野において、使用されている。そのような分野で使用される高純度ニッケルのニッケル純度は、通常、2N(99.0重量%)~5N(99.999重量%)である。なお、「ニッケル純度」は、[ニッケルの総量/(ニッケルの総量+不純物の総量)]×100重量%によって、表される。

10

【0003】

しかしながら、近年、それらの素子等の高集積度化や新規構造素子の製造に伴って、高純度ニッケルに僅かに含まれている種々の不純物、例えば、重金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はそれらのイオン、が問題となってきている。例えば、鉄は、界面接合部のトラブルの原因になる。また、ナトリウム、カリウム等の、アルカリ金属元素は、ゲート絶縁膜中を容易に移動するため、MOS-LSI界面特性の劣化の原因になる。それ故に、不純物の少ない高純度ニッケルが求められている。

20

【0004】

不純物の少ない高純度ニッケルを得るためには、それらの原料として用いるニッケル酸化物に含まれる種々の不純物(重金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属等)の含有量を、事前に低減する必要があり、更には、ニッケル酸化物の原料として用いるニッケル化合物に含まれる種々の不純物(重金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属等)の含有量を、事前に低減する必要がある。

【0005】

従来、高純度ニッケルを製造する方法としては、例えば、次の方法が知られている。
(1) 溶媒抽出、イオン交換、電解精製等の、湿式処理によって、金属元素を分離する方法。

30

(2) 乾燥水素ガス処理によって、酸素等のガス性元素を、除去する方法。

(3) フロートゾーンメルト精製法(特許文献1参照)。

【0006】

しかしながら、上記方法は、いずれも、制御が難しいため、工業的規模で安定して高純度ニッケルを得ることが難しい、という問題がある。

【0007】

一方、高純度コバルトを製造する方法として、次の(i)~(iv)の工程を経る方法が知られている(特許文献2、3参照)。

(i) コバルト原料としての塩化コバルト材料を、塩酸によって処理して、コバルトイオンを含む塩酸酸性水溶液、すなわち塩化コバルト水溶液を、得る。

40

(ii) 上記塩化コバルト水溶液をイオン交換クロマトグラフィーによって処理して、上記塩化コバルト水溶液から、銅イオン等の不純物を除去する。

(iii) 不純物が除去された上記塩化コバルト水溶液を、加熱蒸発乾固処理し、又は、水酸化アンモニウム水溶液によって中和処理して、コバルト塩化物又はコバルト水酸化物を得る。

(iv) 上記で得たコバルト塩化物又はコバルト水酸化物を、還元して、高純度コバルトを得る。

【0008】

そして、この製造方法をニッケルに応用すれば、図2に示されるようにして、高純度ニッケルが得られる、と考えられる。

50

【 0 0 0 9 】

しかしながら、この製造方法では、工程 (iii) において蒸発乾固を行う場合において、加熱処理に過大なコストを要し、また、塩化水素ガスが放出される。それ故、コスト及び作業環境の点で問題があった。

【 0 0 1 0 】

そこで、工程 (iii) において、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液によって中和処理することが、提案されている。それによれば、低コストで、大量に、しかも環境に優しい条件で、高純度ニッケルを製造することが可能となる、と考えられる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 1 5 2 5 9 2 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 8 1 5 0 7 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 2 - 1 0 5 6 3 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

しかしながら、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液によって中和処理した場合には、ナトリウム又はカリウムというアルカリ金属が、中和処理で得られたニッケル化合物に、多量に混入する、という問題がある。

20

【 0 0 1 3 】

ところで、高純度ニッケルの原料であるニッケル酸化物は、電子部品のセラミック材料や、触媒材料として、用いられている。そのニッケル酸化物に、ナトリウム又はカリウムというアルカリ金属が、含まれている場合には、アルカリ金属の反応性が高いために、製造工程における焼成時に不具合が生じたり、電気抵抗が減少したりする恐れがある。

【 0 0 1 4 】

従来、その解決方法として、ニッケル酸化物からのアルカリ金属の除去が、試みられてきた。しかしながら、アルカリ金属を除去するために一般的に実施されている、湿式洗浄方法又は加熱による揮発方法では、ニッケル酸化物からアルカリ金属を効率的に且つ完全に除去することは、困難であった。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、高純度ニッケルの原料である高純度ニッケル酸化物を、低コストで、大量に、しかも環境に優しい条件で、製造する方法を、開発すべく鋭意研究した結果、本発明を完成した。

【 0 0 1 6 】

本発明は、ニッケル純度が 4 N 以上であり且つナトリウム含有量が 1 0 0 p p m 以下である、ニッケル酸化物を、製造する方法であって、ニッケルイオンの酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液によって中和処理して、ニッケル純度が 3 N 以上であるニッケル化合物を析出させる、中和工程と、上記ニッケル化合物を加熱処理してニッケル酸化物を生成し、該ニッケル酸化物を水洗処理する、加熱水洗工程と、を有することを特徴とするニッケル酸化物の製造方法である。

40

【 0 0 1 7 】

本発明は、次の構成を採用するのが好ましい。

(a) 中和工程の前に、ニッケルイオンの酸水溶液をイオン交換クロマトグラフィーによって処理して、ニッケルイオンの酸水溶液から重金属不純物を除去する、クロマトグラフィー工程、を有する。

(b) 加熱水洗工程において、加熱処理を、付着水の無い状態のニッケル酸化物の重量減少率が 1 7 . 0 ~ 2 3 . 0 重量%となるよう、行う。

(c) 中和工程において、p H 8 . 0 ~ 1 3 . 0 の条件下で、中和処理を行う。

50

(d) 中和工程において、中和処理後に、得られたニッケル化合物を脱水処理又は水洗処理する。

【発明の効果】

【0018】

本発明の製造方法においては、加熱水洗工程においてニッケル化合物を加熱処理するので、生成したニッケル酸化物中に混入しているナトリウムが抜けやすくなる。そして、加熱処理後に水洗処理するので、ニッケル酸化物中のナトリウムが洗い流される。したがって、本発明の製造方法によれば、ナトリウム含有量を大きく低減でき、それ故に、ニッケル含有割合を大きく向上でき、したがって、ニッケル純度が4N以上であり且つナトリウム含有量が100ppm以下である、ニッケル酸化物を、得ることができる。得られたニッケル酸化物を還元すると、5Nのニッケル純度を有する高純度ニッケルを得ることができる。

10

【0019】

しかも、本発明の製造方法によれば、中和処理、加熱処理、及び水洗処理という、簡単で緩和な処理を行うだけであるので、高純度ニッケル酸化物を、低コストで、大量に、しかも環境に優しい条件で、得ることができる。

【0020】

上記構成(a)によれば、ニッケルイオンの酸水溶液から重金属不純物を除去できるので、中和工程で得られるニッケル化合物における重金属不純物の含有量を、大きく低減できる。

20

【0021】

上記構成(b)によれば、加熱処理後のニッケル酸化物におけるナトリウム含有量を、良好に低減できる。

【0022】

上記構成(c)によれば、ニッケル化合物の析出を促進でき、また、生成するニッケル化合物への不純物の混入を抑制できる。

【0023】

上記構成(d)によれば、ニッケル化合物におけるナトリウム又はカリウムの混入量を低減できる。

【図面の簡単な説明】

30

【0024】

【図1】本発明のニッケル酸化物の製造方法のフローチャート図である。

【図2】従来の高純度コバルトの製造方法から考えられる高純度ニッケルの製造方法のフローチャート図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明のニッケル酸化物の製造方法は、ニッケル純度が4N以上であり且つナトリウム含有量が100ppm以下である、高純度ニッケル酸化物を、得るためのものである。このニッケル酸化物を還元すると、5N(99.999重量%)以上のニッケル純度を有する、高純度ニッケルを、得ることができる。

40

【0026】

本発明のニッケル酸化物の製造方法を、図1を参照しながら、説明する。本発明の製造方法は、(1)溶解工程、(2)クロマトグラフィー工程、(3)中和工程、及び(4)加熱水洗工程を、有している。但し、クロマトグラフィー工程は、必須ではないが、採用するのが好ましい。

【0027】

(1)溶解工程

本工程では、ニッケル原料を酸によって処理して、ニッケルイオンの酸水溶液を生成する。すなわち、本工程では、ニッケル原料から、ニッケルイオンの酸水溶液が、得られる。

50

【0028】

(1-1) ニッケル原料

ニッケル原料としては、ニッケルを含有している材料であれば、特に制限無く、使用できるが、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、ニッケルメタル等を、好ましく使用できる。

【0029】

ニッケル原料は、2N(99.0重量%)~3N(99.9重量%)程度のニッケル純度を有していればよく、不純物として通常含有される他の金属イオンを含んでいてもよい。

【0030】

(1-2) 酸

ニッケル原料を処理する酸としては、ニッケルを溶解できる酸であれば、特に制限無く、使用できるが、塩酸、硫酸、弗酸、硝酸等を、好ましく使用できる。しかしながら、不純物をできるだけ含まない酸を使用するのが、好ましい。ここで、不純物としては、重金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属等が、挙げられる。市販されている酸をそのまま使用してもよい。

【0031】

塩酸を使用する場合は、高純度水に高純度の塩酸ガスを吹き込んで調製した塩酸を、使用するの、好ましい。

【0032】

酸の濃度は、ニッケル原料を十分に溶解できる濃度であれば、特に制限は無いが、3mol/L以上が好ましい。

【0033】

処理方法としては、ニッケルを酸によって溶解できる方法であれば、特に制限無く、実施できる。しかしながら、不純物の混入を防止できる形態を有し、且つ、不純物を溶出しない材料で形成された、容器を、用いて、ニッケルを、攪拌しながら少しずつ溶解させる、方法が、好ましい。

【0034】

(1-3) なお、本工程で得られたニッケルイオンの酸水溶液については、次の工程の前に、元素分析を行うことが好ましい。元素分析の方法としては、特に制限はないが、ニッケル、他の重金属、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属についての、検出限界が、1ppm程度である、方法又は装置を、使用するの、好ましい。そのような装置としては、具体的には、誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)が挙げられる。

【0035】

(2) クロマトグラフィー工程

本工程では、ニッケルイオンの酸水溶液をイオン交換クロマトグラフィーによって処理して、ニッケルイオンの酸水溶液から重金属不純物を除去する。

【0036】

イオン交換クロマトグラフィーによる処理方法としては、公知の種々の方法を使用できる。具体的には、除去すべき不純物が2価の陽イオン(銅イオン、コバルトイオン等)の場合には、公知の陰イオン交換クロマトグラフィー装置(Thin Solid Films 461(2004)94-98)を使用できる。

【0037】

(3) 中和工程

本工程では、ニッケルイオンの酸水溶液をアルカリ水溶液によって中和処理して、ニッケル純度が3N以上であるニッケル化合物(ニッケル水酸化物)を析出させる。

【0038】

本工程では、ニッケルイオンの酸水溶液を、湿式処理すなわちアルカリ水溶液によって中和処理することによって、ニッケル化合物を沈澱させている。すなわち、本工程では、ニッケルイオンが不溶性のニッケル化合物として沈殿し、他の不純物(他の金属イオン等

10

20

30

40

50

）が反応溶液中に溶解したままとなり、その結果、ニッケルのみが分離される。

【 0 0 3 9 】

(3-1) アルカリ水溶液

アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液を、使用する。半導体製造用として市販されている、高純度水酸化ナトリウム水溶液を、そのまま使用してもよい。或いは、高純度ナトリウム又は高純度水酸化ナトリウムを高純度水に溶解して調製した、水酸化ナトリウム水溶液を、使用してもよい。また、ナトリウム、カリウム、及びマグネシウムが、不純物として問題とならない場合には、水酸化ナトリウム水溶液を使用するのが好ましい。また、ナトリウム、カリウム、及びマグネシウムが、不純物として問題となる場合には、中和時の反応条件、特にpHを、制御すれば、結晶構造内へのナトリウム又はカリウムの混入量を低減できる。また、中和処理後の脱水処理及び水洗処理によっても、ニッケル化合物へのナトリウム又はカリウムの混入量を低減できる。アルカリ水溶液の濃度は、特に制限は無いが、5 ~ 20 mol/Lの範囲が好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

(3-2) 中和処理

(3-2-1) pH

反応中の水溶液のpHとしては、ニッケルイオンが不溶性のニッケル化合物となる範囲であれば、特に制限は無いが、8以上の範囲が好ましい。本工程では、ニッケル化合物が十分に沈殿して反応溶液から分離され、且つ、不純物とその沈殿に混入しない、条件として、pHが8.0 ~ 13.0に維持されるのが好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

(3-2-2) 処理方法

ニッケルイオンの酸水溶液とアルカリ水溶液との反応方法としては、特に制限は無いが、両水溶液を同時に反応槽中の水に添加する方法が好ましい。その場合の添加速度は、特に制限はない。また、反応槽中の両水溶液は攪拌装置で十分攪拌することが好ましい。反応終了後は、沈殿を十分に熟成するために、しばらく攪拌を続けることが好ましい。反応温度については、特に制限は無いが、20 ~ 80 の範囲を維持することが好ましい。

【 0 0 4 2 】

反応形式としては、特に制限は無く、いわゆるバッチ式又は連続式のいずれでもよい。連続式の場合には、反応装置に設けたオーバーフローパイプから、生成したニッケル化合物の沈殿を連続的に取り出すことができるので、効率的に実施できる。

30

【 0 0 4 3 】

(3-3) 濾取・乾燥

得られたニッケル化合物の沈殿は、種々の公知の方法、例えば、デカンテーション方法、フィルタによる濾取方法によって、反応溶液から容易に分離できる。

【 0 0 4 4 】

また、沈殿中に溶液の形態で混入している不純物イオンは、高純度水によって、数回、十分に洗浄することによって、容易に洗い流すことができる。

【 0 0 4 5 】

反応溶液から分離されたニッケル化合物は、通常の公知の乾燥方法によって、十分に乾燥でき、具体的には、真空乾燥装置内にて、40 ~ 100 で10 ~ 20時間保持することによって、乾燥できる。

40

【 0 0 4 6 】

(4) 加熱水洗工程

本工程では、ニッケル化合物を加熱処理(すなわち脱水縮合処理)してニッケル酸化物を生成し、該ニッケル酸化物を水洗処理する。

【 0 0 4 7 】

加熱処理は、300 ~ 1000 で行う。

【 0 0 4 8 】

表1は、加熱処理による、付着水の無い状態のニッケル酸化物の重量減少率と、ナトリ

50

ウム残存率と、の関係を示している。ナトリウム残存率(%)は、[加熱処理後のナトリウム含有量/加熱処理前のナトリウム含有量]×100である。ナトリウム残存率は、15%以下が好ましく、したがって、好ましい重量減少率は、17.0~23.0重量%である。重量減少率が17.0重量%未満である場合には、ニッケル酸化物の濾過性が悪化し、作業効率が悪くなる。一方、重量減少率が23.0重量%を超える場合には、凝集が起こるために、ニッケル化合物に含まれているナトリウム又はカリウムを低減するのが困難となる。それ故、本工程では、加熱処理は、重量減少率が17.0~23.0重量%となるよう、行うのが、好ましい。

【0049】

【表1】

10

重量減少率(重量%)	0	5	10	15	20	25
ナトリウム残存率(%)	100	55	31	25	10	18

【0050】

そして、加熱処理後に、得られたニッケル酸化物を水洗処理することによって、ニッケル酸化物に混入しているナトリウム又はカリウムを洗い流すことができる。

【0051】

次に、本発明を、実施例に基づいて、詳しく説明する。但し、本発明は、これらの実施例に限定されない。なお、以下の実施例及び比較例において、製造途中の元素分析は、ICP-MS(PerkinElmer社製 Optima 4300DV)を用いて行った。また、その測定データは、測定した元素の、ニッケルに対する濃度である。すなわち、測定元素の濃度=測定元素の総量/ニッケルの総量、である。

20

【実施例1】

【0052】

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造した。

【0053】

(1) 溶解工程

ニッケル原料1610gを、粉碎して、35%の塩酸(関東化学社製、製品番号18078-80)15L中に投入して溶解した。これにより、ニッケルイオンの酸水溶液を得た。この酸水溶液に、蒸留水を5L加え、酸水溶液の全量を20Lとした。得られたニッケルイオンの酸水溶液について、元素分析を行った。その結果を表2に示す。

30

【0054】

【表 2】

含有元素	濃度 (質量ppm)
Mg	0.21
Al	3.47
Si	3.48
Ca	17.58
Cr	2.22
Mn	0.44
Na	270.60
Fe	207.37
Co	205.26
Cu	226.32
Zn	208.42
Pb	0.001
Ni 純度 (重量%)	99.8854

10

20

【0055】

(2) クロマトグラフィー工程

得られたニッケルイオンの酸水溶液 20 L を、陰イオン交換樹脂 30 L (三菱化学株式会社製、製品名 DIAION SA10A、直径 12 cm の塩化ビニル製カラムに充填) に流した、すなわち、イオン交換クロマトグラフィーによって処理した。これにより、ニッケルイオンは、陰イオン交換樹脂に吸着され、その他の元素イオンから分離された。次に、溶離液 (濃度が 4 mol/L の塩酸) を流して、ニッケルイオンを溶離した。得られた溶離液について、元素分析を行った。その結果を表 3 に示す。

30

【0056】

【表 3】

含有元素	濃度 (質量ppm)
Mg	0.56
Al	1.31
Si	3.05
Ca	37.58
Cr	1.02
Mn	0.45
Na	270.60
Fe	0.01
Co	0.20
Cu	0.44
Zn	0.01
Pb	0.01
Ni 純度 (重量%)	99.9684

10

20

【0057】

表 2 及び表 3 からわかるように、クロマトグラフィー工程を経ることによって、ニッケルイオンの酸水溶液から、重金属不純物が大きく低減されている。

【0058】

(3) 中和工程

反応槽として、15 L 容積の塩化ビニル製円筒容器 (半径 13 cm、高さ 25 cm) を用いた。そして、予め、反応槽に、イオン交換蒸留水を 3 L 入れた。この反応槽に、ニッケルイオンの酸水溶液 8 L と、48% 水酸化ナトリウム水溶液 (鶴見曹達株式会社製、Ultra Pure グレード、製品名 CLEARCUT-S) 3.5 L とを、同時に、定量滴下装置を用いて 6 時間かけて滴下した。ニッケルイオンの酸水溶液の滴下速度は、21 ml / 分であった。なお、滴下作業中においては、反応槽内の溶液の温度を 40 に制御し、また、反応槽内の溶液の pH を、pH 制御計によって、11.2 に維持し、また、反応槽内の溶液を、反応槽の中心に配置した、半径 3.5 cm のプロペラ形状攪拌器によって、回転速度 400 rpm で攪拌した。

30

【0059】

反応槽においては、上記滴下に伴って、黄緑色の沈殿が生成した。上記滴下後、反応槽内の沈殿を、デカンテーションにより 2 回水洗し、吸引濾過機によって濾取した。そして、得られた沈殿を、約 60 で、真空下で、10 時間乾燥した。これにより、ニッケル化合物 250 g が得られた。

40

【0060】

得られたニッケル化合物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、63.3 重量%である。
- ・結晶構造は、X 線回折パターンから、空間群 P - 3 m 1 に属している。
- ・ニッケル純度は、99.9685 重量%である。
- ・マンガン、コバルト、鉄、銅、亜鉛、及び鉛の含有量は、いずれも、1.0 ppm 以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、270.6 ppm である。

【0061】

50

すなわち、得られたニッケル化合物では、ニッケル純度が3 Nである。

【0062】

(4) 加熱水洗工程

得られたニッケル化合物を、500 で加熱処理した後、デカンテーションにより1回水洗処理して、100 で、乾燥した。これにより、ニッケル酸化物200 gが得られた。

【0063】

得られたニッケル酸化物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、78.4重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群R-3mに属している。
- ・ニッケル純度は、99.9914重量%である。
- ・マンガン、コバルト、鉄、銅、亜鉛、及び鉛の含有量は、ニッケル化合物の場合と同様に、いずれも、1.0 ppm以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、ニッケル化合物の場合と比較すると、約6分の1に低減しており、40.87 ppmである。

10

【0064】

すなわち、得られたニッケル酸化物では、ニッケル純度が4 Nであり、また、ナトリウム含有量が100 ppm以下である。

【実施例2】

【0065】

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造した。実施例2は、クロマトグラフィー工程を実施しなかった点が、実施例1とは異なっている。

20

【0066】

(1) 溶解工程

実施例1と同様に実施した。

【0067】

(2) クロマトグラフィー工程

実施しなかった。

【0068】

(3) 中和工程

実施例1と同様に実施した。これにより、ニッケル化合物250 gが得られた。

30

【0069】

得られたニッケル化合物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、63.5重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群P-3m1に属している。
- ・ニッケル純度は、99.9675重量%である。
- ・マンガン及び鉛の含有量は、いずれも、1.0 ppm以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、272.6 ppmである。

【0070】

すなわち、得られたニッケル化合物では、ニッケル純度が3 Nである。

40

【0071】

(4) 加熱水洗工程

実施例1と同様に実施した。これにより、ニッケル酸化物200 gが得られた。

【0072】

得られたニッケル酸化物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、78.0重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群R-3mに属している。
- ・ニッケル純度は、99.9903重量%である。
- ・マグネシウム、マンガン、及び鉛の含有量は、いずれも、1.0 ppm以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、42.87 ppmである。

50

【 0 0 7 3 】

すなわち、得られたニッケル酸化物では、ニッケル純度が4 Nであり、また、ナトリウム含有量が1 0 0 p p m以下である。

【実施例3】

【 0 0 7 4 】

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造した。実施例3は、中和工程を連続法で行った点が、実施例1とは異なっている。

【 0 0 7 5 】

(1) 溶解工程

ニッケル原料1 6 1 0 gを、粉碎して、3 5 %の塩酸1 5 Lに投入して溶解し、更に蒸留水を5 L加えて、ニッケル濃度が2 0 g / Lの、塩化ニッケル水溶液すなわちニッケルイオンの酸水溶液2 0 Lを得た。

10

【 0 0 7 6 】

(2) クロマトグラフィー工程

実施例1と同様に実施した。

【 0 0 7 7 】

(3) 中和工程

実施例1と同様に実施した。但し、連続法により実施した。すなわち、生成したニッケル化合物を、オーバーフロー管からオーバーフローさせて取り出し、水洗し、脱水処理した。これにより、ニッケル化合物2 5 0 gが得られた。

20

【 0 0 7 8 】

得られたニッケル化合物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、6 3 . 7 重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群P - 3 m 1 に属している。
- ・ニッケル純度は、9 9 . 9 6 8 4 重量%である。
- ・マンガン、コバルト、鉄、銅、亜鉛、及び鉛の含有量は、いずれも、1 . 0 p p m以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、2 7 2 . 0 p p mである。

【 0 0 7 9 】

すなわち、得られたニッケル化合物では、ニッケル純度が3 Nである。

30

【 0 0 8 0 】

(4) 加熱水洗工程

実施例1と同様に実施した。これにより、ニッケル酸化物2 0 0 gが得られた。

【 0 0 8 1 】

得られたニッケル酸化物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、7 8 . 0 重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群R - 3 m に属している。
- ・ニッケル純度は、9 9 . 9 9 1 8 重量%である。
- ・マンガン、コバルト、鉄、銅、亜鉛、及び鉛の含有量は、ニッケル化合物の場合と同様に、いずれも、1 . 0 p p m以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、4 1 . 2 2 p p mである。

40

【 0 0 8 2 】

すなわち、得られたニッケル酸化物では、ニッケル純度が4 Nであり、また、ナトリウム含有量が1 0 0 p p m以下である。

【実施例4】

【 0 0 8 3 】

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造した。実施例4は、中和工程で用いたアルカリ水溶液が水酸化カリウム水溶液である点が、実施例1とは異なっている。

【 0 0 8 4 】

(1) 溶解工程

50

実施例 1 と同様に実施した。

【 0 0 8 5 】

(2) クロマトグラフィー工程

実施例 1 と同様に実施した。

【 0 0 8 6 】

(3) 中和工程

実施例 1 と同様に実施した。但し、48%水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、48%水酸化カリウム水溶液（鶴見曹達株式会社製、Ultra Pureグレード）を用いた。これにより、ニッケル化合物 250 g が得られた。

【 0 0 8 7 】

得られたニッケル化合物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、63.0 重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群 P - 3 m 1 に属している。
- ・ニッケル純度は、99.9785 重量%である。
- ・マンガン、コバルト、鉄、銅、亜鉛、及び鉛の含有量は、いずれも、1.0 ppm 以下である。
- ・カリウムの含有量は、170.6 ppm である。

【 0 0 8 8 】

すなわち、得られたニッケル化合物では、ニッケル純度が 3 N である。

【 0 0 8 9 】

(4) 加熱水洗工程

実施例 1 と同様に実施した。これにより、ニッケル酸化物 200 g が得られた。

【 0 0 9 0 】

得られたニッケル酸化物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、78.0 重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群 R - 3 m に属している。
- ・ニッケル純度は、99.9915 重量%である。
- ・マンガン、コバルト、鉄、銅、亜鉛、及び鉛の含有量は、ニッケル化合物の場合と同様に、いずれも、1.0 ppm 以下である。
- ・カリウムの含有量は、40.6 ppm である。

【 0 0 9 1 】

すなわち、得られたニッケル酸化物では、ニッケル純度が 4 N であり、また、カリウム含有量が 100 ppm 以下である。

【 比較例 1 】

【 0 0 9 2 】

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造した。比較例 1 は、加熱水洗工程において水洗処理を行わなかった点が、実施例 1 とは異なっている。

【 0 0 9 3 】

(1) 溶解工程

実施例 1 と同様に実施した。

【 0 0 9 4 】

(2) クロマトグラフィー工程

実施例 1 と同様に実施した。

【 0 0 9 5 】

(3) 中和工程

実施例 1 と同様に実施した。これにより、ニッケル化合物 250 g が得られた。

【 0 0 9 6 】

得られたニッケル化合物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、63.0 重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群 P - 3 m 1 に属している。

10

20

30

40

50

- ・ニッケル純度は、99.9098重量%である。
- ・マグネシウム、マンガン、コバルト、鉄、銅、及び亜鉛の含有量は、いずれも、1.0 ppm以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、850.25 ppmである。

【0097】

(4) 加熱水洗工程

実施例1とは異なり、水洗処理は行わず、加熱処理のみ行った。これにより、ニッケル酸化物200gが得られた。

【0098】

得られたニッケル酸化物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、78.5重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群R-3mに属している。
- ・ニッケル純度は、99.9100重量%である。
- ・マンガン、コバルト、鉄、銅、鉛、及び亜鉛の含有量は、ニッケル化合物の場合と同様に、いずれも、1.0 ppm以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、850.0 ppmである。

【0099】

すなわち、得られたニッケル酸化物では、ニッケル純度が3Nしかなく、また、ナトリウム含有量が100 ppmを超えている。

【比較例2】

【0100】

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造した。比較例2は、加熱水洗工程において水洗処理を行わない点が、実施例2とは異なっている。すなわち、比較例2は、クロマトグラフィー工程を実施しなかった点、及び、加熱水洗工程において水洗処理を行わなかった点が、実施例1とは異なっている。

【0101】

(1) 溶解工程

実施例1と同様に実施した。

【0102】

(2) クロマトグラフィー工程

実施しなかった。

【0103】

(3) 中和工程

実施例1と同様に実施した。これにより、ニッケル化合物250gが得られた。

【0104】

得られたニッケル化合物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、63.4重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群P-3m1に属している。
- ・ニッケル純度は、99.9045重量%である。
- ・マグネシウム、マンガン、及び鉛の含有量は、いずれも1.0 ppm以下である。
- ・ナトリウムの含有量は、900.25 ppmである。

【0105】

(4) 加熱水洗工程

実施例1とは異なり、水洗処理は行わず、加熱処理のみ行った。これにより、ニッケル酸化物200gが得られた。

【0106】

得られたニッケル酸化物の物性は、次のとおりであった。

- ・ニッケル含有量は、78.3重量%である。
- ・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群R-3mに属している。
- ・ニッケル純度は、99.9055重量%である。

10

20

30

40

50

・マグネシウム、マンガン、及び鉛の含有量は、ニッケル化合物の場合と同様に、いずれも、1.0 ppm以下である。

・ナトリウムの含有量は、900.0 ppmである。

【0107】

すなわち、得られたニッケル酸化物では、ニッケル純度が3Nしかなく、また、ナトリウム含有量が100 ppmを超えている。

【比較例3】

【0108】

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造した。比較例3は、クロマトグラフィー工程を実施しなかった点、及び、加熱水洗工程において水洗処理を行わなかった点が、実施例3とは異なっている。すなわち、比較例3は、クロマトグラフィー工程を実施しなかった点、中和工程を連続法で行った点、及び、加熱水洗工程において水洗処理を行わなかった点が、実施例1とは異なっている。

10

【0109】

(1) 溶解工程

ニッケル原料1600 gを、粉碎して、35%の塩酸15 Lに投入して溶解し、更に蒸留水を5 L加えて、ニッケル濃度が20 g/Lの、塩化ニッケル水溶液すなわちニッケルイオンの酸水溶液20 Lを得た。

【0110】

(2) クロマトグラフィー工程

実施しなかった。

20

【0111】

(3) 中和工程

実施例1と同様に実施した。但し、連続法により実施した。すなわち、生成したニッケル化合物を、オーバーフロー管からオーバーフローさせて取り出し、水洗し、脱水処理した。これにより、ニッケル化合物240 gが得られた。

【0112】

得られたニッケル化合物の物性は、次のとおりであった。

・ニッケル含有量は、63.0重量%である。

・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群P-3m1に属している。

30

・ニッケル純度は、99.9685重量%である。

・マンガン、コバルト、鉄、銅、鉛、及び亜鉛の含有量は、いずれも、1.0 ppm以下である。

・ナトリウムの含有量は、270.6 ppmである。

【0113】

(4) 加熱水洗工程

実施例1とは異なり、水洗処理は行わず、加熱処理のみ行った。これにより、ニッケル酸化物200 gが得られた。

【0114】

得られたニッケル酸化物の物性は、次のとおりであった。

40

・ニッケル含有量は、78.0重量%である。

・結晶構造は、X線回折パターンから、空間群R-3mに属している。

・ニッケル純度は、99.9673重量%である。

・マンガンの含有量は、1.0 ppm以下である。

・ナトリウムの含有量は、269.0 ppmである。

【0115】

すなわち、得られたニッケル酸化物では、ニッケル純度が3Nしかなく、また、ナトリウム含有量が100 ppmを超えている。

【比較例4】

【0116】

50

以下に示すようにして、ニッケル酸化物を製造しようとした。比較例 4 は、中和工程で用いたアルカリ水溶液が水酸化アンモニウム水溶液である点が、実施例 1 とは異なっている。

【 0 1 1 7 】

(1) 溶解工程

ニッケル原料 1 6 1 0 g を、粉碎して、3 5 % の塩酸 1 5 L に投入して溶解し、更に蒸留水を 5 L 加えて、ニッケル濃度が 2 0 g / L の、塩化ニッケル水溶液すなわちニッケルイオンの酸水溶液 2 0 L を得た。

【 0 1 1 8 】

(2) クロマトグラフィー工程

実施例 1 と同様に実施した。

【 0 1 1 9 】

(3) 中和工程

実施例 1 と同様に実施した。但し、反応槽に、塩化ニッケル水溶液 8 L と、2 8 % 水酸化アンモニウム水溶液（関東化学社製、特級グレード、製品番号 0 1 2 6 6 - 8 0 ）とを、同時に、定量滴下装置を用いて 6 時間かけて滴下した。また、滴下作業中における反応槽内の溶液の pH は、1 0 . 0 に維持した。

【 0 1 2 0 】

反応槽においては、上記滴下に伴って、黄緑色の沈殿が生成したが、上澄み液も黄緑色を有していた。すなわち、ニッケル化合物は、完全には沈殿していなかった。したがって、ニッケル化合物の収率は低かった。

【 比較例 5 】

【 0 1 2 1 】

加熱蒸発乾固法によって、ニッケル化合物を製造した。すなわち、テフロン製 1 0 0 0 m l の円筒型ビーカーに、塩化ニッケル水溶液 5 0 0 m l を投入し、そのビーカーをホットプレート上で加熱した。これにより、緑色結晶の塩化ニッケルを得た。

【 0 1 2 2 】

そして、得られた塩化ニッケルの元素分析を行った。その結果は、次のとおりであった。

・ニッケル純度は、9 9 . 9 6 7 1 重量%である。

・マグネシウム、マンガン、コバルト、鉄、銅、及び亜鉛の含有量は、いずれも、1 . 0 p p m 以下である。

・ナトリウムの含有量は、2 7 0 . 0 p p m である。

【 0 1 2 3 】

また、下記式を用いて、ニッケル化合物 1 k g を作るために必要なエネルギーコストを試算したところ、表 4 に示されるように、加熱蒸発乾固処理法は、実施例 1 ~ 4 に示される中和処理法の 4 倍であった。なお、中和処理法において使用する酸溶液中のニッケルイオン濃度は、2 5 g / L とした。また、表 4 においては、加熱蒸発乾固処理法の場合のエネルギーコストを 1 0 0 とした。

【 0 1 2 4 】

$$Q = \{ W \times H \times E \} / N i \dots \text{式}$$

【 0 1 2 5 】

Q ; ニッケル化合物 1 k g を作るために必要なエネルギーコスト (円)

W ; 電力消費量 (k W)

H ; 処理時間 (h r)

E ; 単価 (円 / k W)

N i ; ニッケル処理量 (k g)

【 0 1 2 6 】

10

20

30

40

【表 4】

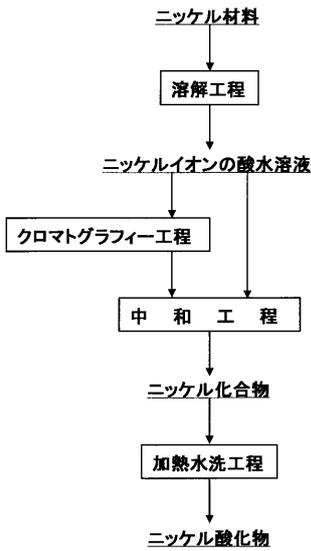
	加熱蒸発乾固処理法	中和処理法
エネルギーコスト比較 (%)	100.0	22.2

【産業上の利用可能性】

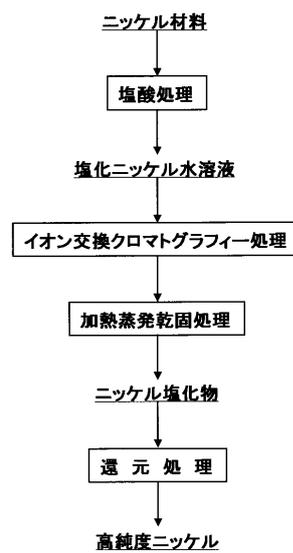
【0127】

本発明の製造方法は、5 N以上のニッケル純度を有するニッケルを得ることのできる、高純度のニッケル酸化物を、低コストで且つ環境にやさしい条件で、得ることができるので、産業上の利用価値が大である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 芳明

福井県福井市白方町45字砂浜割5番10 株式会社田中化学研究所内

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開平07-010544(JP,A)

特開平11-054159(JP,A)

特開平11-079752(JP,A)

特開平11-152592(JP,A)

特開2001-081507(JP,A)

特開2002-105633(JP,A)

H. SATO et al., "Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering", Thin Solid Films, 1993年, Vol.236, p.27-31

I. ROM et al., "Conductivity relaxation experiments on Ni¹⁻⁰", Solid State Ionics, 2000年, Vol.135, p.731-736

S.K. SHARMA et al., "Reduction of nickel oxide by carbon: II. Interaction between nickel oxide and natural graphite", Carbon, 1997年, Vol.35, No.4, p.529-533

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 1/00-99/00

C22B 1/00-61/00

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

CPlus(STN)

Science Direct