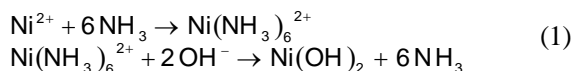


M104

反応晶析による水酸化ニッケル凝集晶の生成

(東農工大院工) (正)船越邦夫*・(正)松岡正邦

【緒言】 ニッケル - 水素二次電池の正極の活物質である水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)結晶の製造法として、硫酸ニッケル(NiSO_4)溶液にアンモニウム塩を加えニッケルアンミン錯体を形成させ、その後ニッケルアンミン錯体と水酸化ナトリウム(NaOH)を反応させ沈澱させる反応晶析法がある¹⁾。



既往の研究では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の反応晶析の際にアンモニウムイオン(NH_4^+)の添加や平均滞留時間が長いと結晶子サイズは大きくなった^{2,3)}が、その原因は明らかでない。本研究ではニッケルアンミン錯体による $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の反応晶析での操作条件による結晶子サイズの変化について、溶液中のニッケルイオン(Ni^{2+})濃度に着目して検討を行った。さらに $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶の凝集晶の生成機構について考察した。

【実験方法】 装置は容量が150mlのジャケット付き攪拌槽型晶析装置と原料供給ポンプ、pHコントローラ、温度計からなる。手順は、 1.00×10^{-4} mol/l NaOH 溶液100mlを晶析装置に入れ、 50°C に保ちながら500rpmで攪拌した。そこへ1.70mol/l NiSO_4 溶液と0.588mol/l 硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)溶液または蒸留水を同一流量で添加し、さらに溶液のpHが10になるように5.00mol/l NaOH 溶液を供給した。所定時間ごとに懸濁液を12ml抜き出し、固液分離後溶液中の Ni^{2+} 濃度をジメチルグリオキシム吸光度法にて測定し、粒子はSEMを用いて形状を観察し、粉末XRDパターンより結晶子サイズを決定した。

【結果および考察】

懸濁液中のニッケルイオン濃度 NH_4^+ 添加の有無や平均滞留時間を変化させた場合の懸濁液中の Ni^{2+} 濃度の経時変化をFig. 1に示す。蒸留水を供給した場合、 Ni^{2+} 濃度は実験時間によらず0であった。 NiSO_4 溶液の濃度と供給速度を用いて反応晶析により析出する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶量の経時変化を計算したところ、Fig. 2のように 2τ 付近までは急激に増加しその後一定となった。これらより NH_4^+ を添加しない場合、 NiSO_4 は添加直後より NaOH と反応し $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶の核化および成長が起きていた、と考えられる。一方 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液を供給した場合、実験中に NiSO_4 溶液と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液の供給を止めpHを10に保ちながら15時間攪拌したところ、懸濁液中の残存 Ni^{2+} 濃度は0であった。これより懸濁液中に NH_4^+ が存在すると Ni^{2+} と錯体 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ を形成するが、逐次 OH^- と反応し $\text{Ni}(\text{OH})_2$ へ変化していたことが分かる。Fig.

2より、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液を添加した場合の方が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の析出量は少ない。そのため $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶の新たな核化が抑制され、懸濁している結晶の成長が起きていた、と考えられる。また平均滞留時間が長いと懸濁液中の過飽和度は小さくなっていった。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝集晶の生成過程 定常状態(8τ)で得られた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子のSEM画像をFig. 3に示す。製品粒子は多数の板状晶により構成された凝集晶であった。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 凝集晶の形成過程を考察するため、実験開始から約1 τ 後までの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子を経時的に観察したところFig. 4のようになった。実験開始1分(0.03 τ)後 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子は粒状晶であったが、10分(0.33 τ)後では粒状晶の中に板状晶が現れ、35分(1.17 τ)後はほとんどが板状晶によって構成された凝集晶であった。金属イオンと添加物が錯体を形成する場合、溶液中のフリーな金属イオンが減少し過飽和度が減少する、と考えられている⁴⁾。本研究では NH_4^+ が Ni^{2+} と錯体を形成したため $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の析出の推進力が小さくなり、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶の新たな核化が抑制され懸濁していた結晶の成長や凝集が起きた、と考えられる。

【参考文献】

- 1) 海谷ら、電気化学および工業物理化学、63, 752, 1995
- 2) 吉澤、松岡、化学工学会第40回秋季大会、M214, 2008
- 3) 吉澤ら、化学工学会第74年会、G114, 2009
- 4) 柘植、小山、化学工学論文集、33, 581, 2007

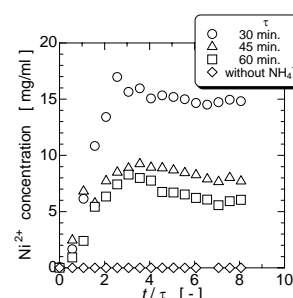


Fig. 1 Ni^{2+} concentration in suspension with or without NH_4^+

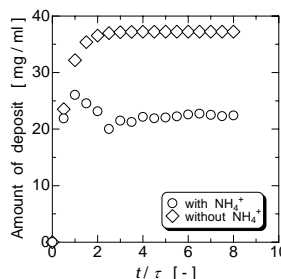


Fig. 2 Calculated amount of deposit for case with or without NH_4^+

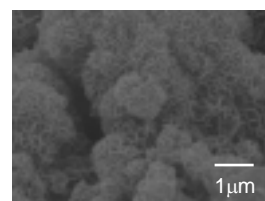


Fig. 3 Appearances of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles with NH_4^+ at 8τ

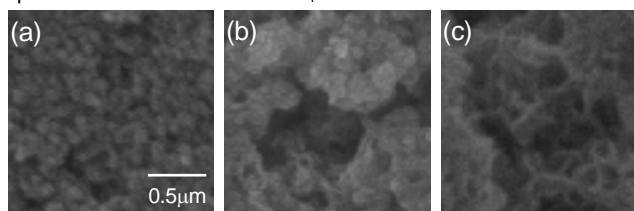


Fig. 3 Appearances of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles at (a) 1min.(0.03 τ), (b) 10min.(0.33 τ) and (c) 35min.(1.17 τ)

Tel. (042)388-7059 E-mail: kuniof@cc.tuat.ac.jp