



噴霧熱分解法で製造された Ag-NiO 複合粉体の 内部構造と熱挙動の研究*

— 噴霧熱分解法による Ag-NiO 複合粉体の製造 (第2報) —

奥田 晃彦¹ 藁科 健一² 坂口 理³ 種市 健吾⁴
渡辺 嘉伸⁵ 塩田 重雄¹ 芝田 隼次⁶

Internal Structure and Thermal Behavior of Ag-NiO Composite Powders Prepared by Spray Pyrolysis

— Preparation of Ag-NiO composite powders by spray pyrolysis (2nd Report) —

by Akihiko OKUDA¹, Kenichi WARASHINA¹, Osamu SAKAGUCHI¹, Kengo TANEICHI¹,
Yoshinobu WATANABE¹, Shigeo SHIODA¹ and Junji SHIBATA²

1. Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K., Hiratsuka-shi 254-0076

2. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi 564-8680

The formation process and the internal structure of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis were investigated. Further, the changes in structure of the composite powders were studied after heating in air and H₂ gas stream. The distribution of Ni grains in the composite powders prepared by spray pyrolysis was compared with that of the usual products obtained by a mechanical mixing method.

The internal structure of Ag-NiO composite powders was observed by SEM photographs and EPMA analysis with the result; there exist Ag layer in the external region and Ag-NiO composite layer in the internal region in a single particle. The formation process of the composite powders was discussed from the observation of cross sections of the composite powders and the thermogravimetric analysis of some nitrates. The two layer structure was composed by the deposition of Ag layer in the external region with decomposition of AgNO₃ after the formation of Ag-NiO composite in the internal region.

The two layer structure of Ag-NiO composite powders did not change by heating in air. On the other hand, it was found that those structures could change and fine Ni grains were distributed uniformly after the reduction of the composite powders by heating in H₂ gas stream.

KEY WORDS: Spray, Thermal Characterization, Composite Powders, Nitrate, Silver, Nickel, EPMA Analysis

1. 緒 言

噴霧熱分解法は目的成分を含有する溶液を液滴にし、乾燥、熱分解することにより金属粉体や複合粉体を得る方法であり、電気・電子部品や触媒の工業的な粉体原料の製造方法として研究が進められている。噴霧熱分解法で製造された貴金属ペースト用の Ag 粉末、Pd 粉末¹⁾ および Ag-Pd 合金粉末²⁾³⁾ は、デラミネーション防止の材料として用いられつつあり、多成分系の酸化物複合粉末^{4)~6)} は触媒ならびにセンサー用の機能性材料として、その応用が期待されている。

電気接点の素材製造法の一つに粉末冶金法⁷⁾があり、Ag-CdO、Ag-SnO₂、Ag-Ni、Ag-NiO などの複合粉体が接点素材の原料として用いられている。これらの材料を用いて電気接点を製造した場合の接点の特性や性能は、加工方法や金属の結晶組織に影響

され、添加金属の種類や分散状態および分散粒子の大きさに依存するところが大きい⁸⁾。従来、製造されてきた粉体の機械的混合法では、より微細に分散させることに限界があり、化学的に共沈させた方法で作成した接点材料の方が、粒子の分散性において優れているとの報告がある⁹⁾。同様に、噴霧熱分解法で製造した複合粉体についても、複合される金属または金属酸化物がより微細に分散することが、材料特性を向上させる上で重要であると考えられる。

既報¹⁰⁾では、電気接点材料に用いられる Ag-NiO 材料について、噴霧熱分解法による AgNO₃ および Ni(NO₃)₂·6H₂O の混合硝酸塩溶液から Ag-NiO 複合粉体を製造する実験を行い、得られる粒子の形状ならびに粒子径に及ぼす噴霧条件の影響について報告した。X線回折の結果より 1,373 K の噴霧熱分解時において NiO のブロードなピークが現れるのみで、NiO の結晶化が進んでいないか、あるいは NiO 粒子が微細であることが示された。

本研究では、接点材料としての特性が添加金属の粒子の分散状態によって影響されることから、既報¹⁰⁾と同様に噴霧熱分解法で製造された Ag-NiO 複合粉体中の NiO の存在状態と複合粉体の生成過程を調べるとともに、得られた複合粉体を大気中ならびに水素気流中で熱処理したときの Ni および NiO の熱的挙動について検討した。

* 2000年1月21日受付 5月17日受理

1. 正会員 田中貴金属工業(株)技術本部

2. 田中貴金属工業(株)富岡工場

3. 田中貴金属工業(株)技術部

4. 田中貴金属工業(株)平塚工場

5. 田中貴金属工業(株)厚木工場

6. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・化学工学)

キーワード: 噴霧, 熱特性, 複合粉体, EPMA 分析, 硝酸塩, 銀, ニッケル

2. 試料および実験方法

2・1 複合粉体の製造の装置と方法

噴霧熱分解製造装置および操作方法は既報¹⁰⁾と同様である。また、熱分析の試料の作成方法および分析装置についても既報¹⁰⁾と同様である。

実験に供した混合溶液は、AgNO₃ 結晶 (東洋化学(株)製) および Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 結晶 (関東化学(株)製一級) を純水に溶解し、Ag 90 % および Ni 10 % の割合で、Ag 濃度で 533 kg / m³ になるように調整した。電気炉の操作温度を 1,023 K および 1,223 K とし、噴霧熱分解により Ag - NiO 複合粉体を得た。得られた複合粉体はそのままあるいは 14.7MPa の圧力でタブレット状にプレスしたものを、大気中および水素気流中にて 673 K から 1,173 K の範囲で 1 時間熱処理を行った。

2・2 粉体の評価

得られた粉体ならびに試料はそのまま、あるいはプレスした後樹脂埋込処理を行い、断面をバフ研磨した後に、Ag - NiO 複合粉体の内部構造の観察を金属顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JSM - T200 ; 以後 SEM と表記する) により行った。分散状態の比較のための試料として、高純度化学研究所製の NiO 粉および Inco 製の Ni 粉を用いて同様に試料を作成した。複合粉体の断面の Ag, Ni および O 原子の分布状態は EPMA (島津製作所製 EPMA - 2300) により観察を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 Ag - NiO 複合粉体の内部構造

Ag 重量 90 %, Ni 重量 10 % で、Ag 濃度で 533 kg / m³ を含む硝酸塩混合溶液を調整し、1,023 K および 1,223 K で噴霧熱分解して得た Ag - NiO 複合粉体の SEM 写真を Fig.1 に示す。それぞれ得られた複合粉体は、X 線回折結果から Ag および NiO の複合体であることを既報¹⁰⁾ で述べている。1,023 K で噴霧熱分解して得られた粉体は、数 μm から数十 μm の不定形の粒子が混在しており、粒度分布幅の広いことがわかる。1,223 K で噴霧熱分解したときには、数 μm の粒径の粒度分布幅の狭い球状粒子となり、不定形の粒子は少なくなっている。

Fig.2 に 1,023 K および 1,223 K で噴霧熱分解して得られた Ag - NiO 複合粉体の断面の金属顕微鏡写真を示す。得られた粉体の内部構造は、その断面写真からわかるように均一な組成となっており、外殻部に金属成分、中心核部に酸化物が存在すると思われる粒子内複合状態が認められる。1,223 K で噴霧熱分解して得られた複合粉体は、1,023 K のときより粒径は小さくなっているが、断面の内部構造は 1,023 K で噴霧して得られた複合粉体と同様な構造である。

1,223 K で噴霧熱分解して得られた複合粉体断面の EPMA 分析の結果を Fig.3-A および Fig.3-B に示す。Fig.3-A は粉体断面の Ag, Ni および O 原子の存在状態をマッピングしたものである。Ag の分布は検出強度より粉体断面の外殻部にその存在を示し、核部においてもその存在が認められる。Ni は中心核部のみにその存在が認められ、外殻部には Ni が存在していないことがわかる。O 原子は Ni と同様に中心核部のみに存在分布を示し、既報¹⁰⁾ の X 線回折結果から NiO の存在が認められることから、中心核部において NiO の状態で存在しているものと考えられる。Fig.3-B は複合粉体の断面を白線間の幅で横方向に線分析を行った結果を示している。Ag の存在は、粒子断面の外殻部に強く認められ、中心核部にもその存在が認められる。Ni の分布は中心核部のみに存在し、O の存在は Ni と一致していることがわかる。

Fig.4 および Fig.5 に、1,023 K および 1,223 K で噴霧熱分解して得られた Ag - NiO 複合粉体をそれぞれ 873 K, 1,173 K で大気中にて 1 時間熱処理した後の SEM 写真と粉体断面の写真を示す。いずれの温度においても焼結が進み、特に 1,223 K での熱処理では粉体同士の強い焼結が起き、Fig.1-B で示した加熱処理前の単分散状の粒子が、数十 μm の大きな焼結粉体に成長していることがわかる。また、Fig.5 に示す断面写真より、加熱処理後の内部構造は、処理前と同様に外殻部に金属成分、中心核部に Ag - NiO の複合成分が認められ、大気下での加熱処理による内部構造の大きな変化は見られない。このことは、すでに内部構造の変化が終了していることを示しており、噴霧熱分解終了時には安定な内部構造の複合粉体が生成していると思われる。

Fig.6 は 1,223 K で噴霧熱分解した複合粉体を 1,173 K で大気中で 1 時間熱処理した後の EPMA 分析の結果を表している。Ag の分布は主に粉体断面の外殻部に見られ、核部にもその存在が認められる。Ni ならびに O の分布は、Fig.3-A の結果と同様に核部のみに存在し、外殻部には Ni が認められず、熱処理による内部構造の大きな変化が見られないことがわかる。

噴霧熱分解法による複合粉体の製造の報告は数多くあるが、ここで示すような複合粉体の構造についての報告は見当たらない。このような複合粉体の内部構造の生成過程は明確でないが、Fig.5 で示すように粉体生成後の 873 K および 1,173 K での大気中の熱処理における内部構造に変化がなく、安定な内部構造体を形成していることから、Ag および Ni の硝酸塩混合溶液の乾燥、溶融および熱分解の過程において、このような内部構造を構成するものと思われる。このことは、以下に述べるように熱分析の結果から推定できる。

AgNO₃ 結晶および Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 結晶より調整した Ag - Ni 90 ~ 10 % の硝酸塩および Ag, Ni の単味硝酸塩の熱重量変化の結果を Fig.7 に示す。AgNO₃ 単味の熱分解による重量減少は 673 K 付近で始まり、740 K 付近で硝酸塩の分解反応が完結している。Ni 硝酸塩の熱分解挙動は、325 K の低い温度で水和水の放出が始まり、硝酸塩の分解を経た後、623 K 付近で重量減少が完結していることが確認できる。Ag - Ni 90 ~ 10 % 混合硝酸塩の重量減少変化をみると、699 K までのいくつかの重量減少の後、699 K から 730 K にかけて異なる化学種の分解に基づく重量減少が認められる。この段階での熱分解挙動が、AgNO₃ の重量減少の類似性と既報¹⁰⁾ で示した熱分解時における DTA ピークの近似より、AgNO₃ 単味の熱分解を示しているものと推察される。このことは、Ag - NiO 複合粉体の構造形成において、AgNO₃ 単味の熱分解を含む過程を経て外殻層に Ag のみを含む層が形成されることを示唆するものである。

以上のことより、複合粉体の内部構造の生成過程を検討すると、混合硝酸塩を 1,023 K および 1,223 K の温度で噴霧熱分解して得た複合粉体に、さらなる熱処理を行っても内部構造に大きな変化がないことから、混合硝酸塩の噴霧熱分解時にその内部構造が決定され、安定した構造体を形成するものと思われる。

Fig.8 は噴霧熱分解法による Ag - NiO 複合粉体の内部構造の生成過程を模式的に示したものである。ノズルより噴霧された液滴 (A) は、電気炉内での加熱により溶媒成分の蒸発が起こり、固体あるいは融体の Ag - Ni 混合物硝酸塩粒子 (B) を形成する。加熱が進むと、移行段階としての過程 (C) および (D) を経た後に複合粉体 (E) が生成される。(B) から (D) に至る移行段階 (C) として、2 つの過程が考えられる。(I) は Ag - Ni 混合物硝酸塩 (B) の一部が熱分解を生じ、NiO の核が生成した後に相分離が起き、中心核部に Ag - NiO 複合体、外殻部に AgNO₃ の融体をもつ構造体 (D) を

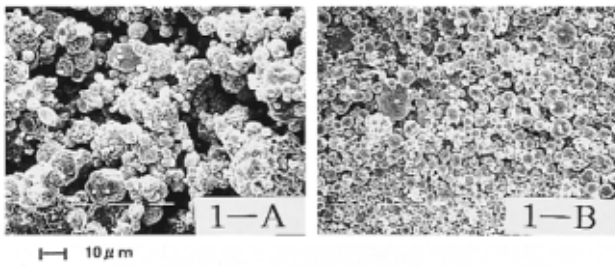


Fig.1 SEM photographs of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis at 1,023 K and 1,223K respectively.
1-A: 1,023 K, 1-B: 1,223 K

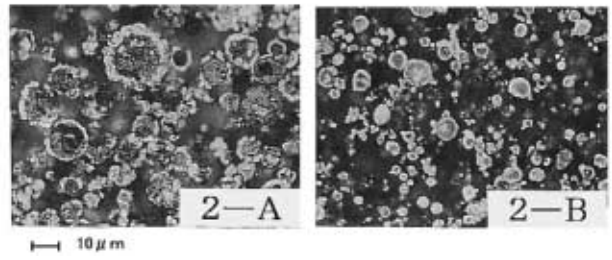


Fig.2 Cross sections of Ag-NiO composite powders prepared at 1,023 K and 1,223 K respectively.
2-A: 1,023 K, 2-B: 1,223 K

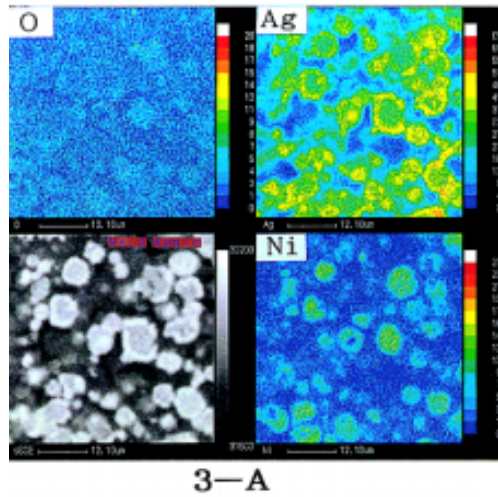


Fig.3 Mapping images of cross section view of Ag-NiO composite powder by EPMA analysis.
3-A: mapping images of Ag, Ni, O elements on a plain, 3-B: mapping images of Ag, Ni, O elements on a line red line: Ag, blue line: Ni, yellow line: O

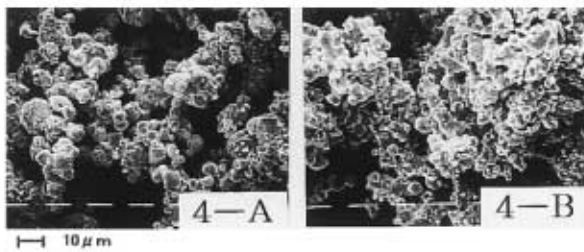


Fig.4 SEM photographs of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis and heating in air.
4-A: composite powder prepared by spray pyrolysis at 1,023 K and heating at 873 K, 4-B: composite powder prepared by spray pyrolysis at 1,223 K and heating at 1,173 K

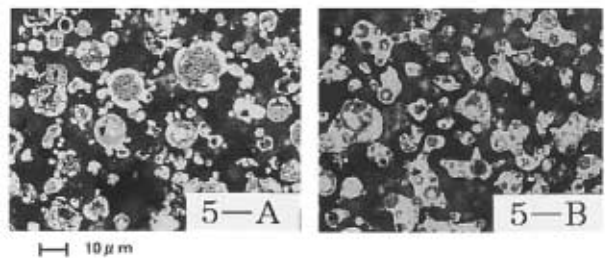


Fig.5 Cross sections of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis and heating in air.
5-A: composite powder prepared by spray pyrolysis at 1,023 K and heating at 873 K, 5-B: composite powder prepared by spray pyrolysis at 1,223 K and heating at 1,173 K

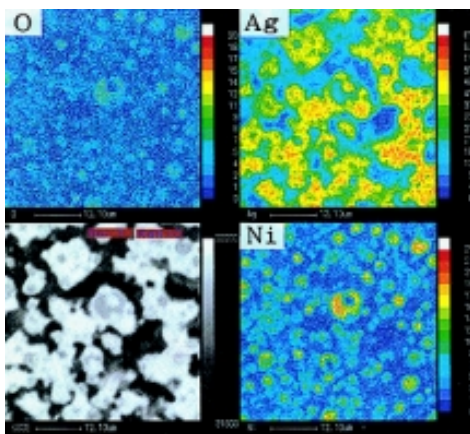


Fig.6 Mapping images of cross section view of Ag-NiO composite powder prepared by spray pyrolysis at 1,223 K and heating at 1,173 K in air.

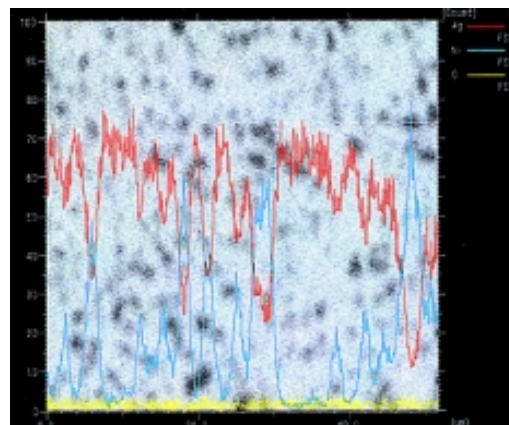


Fig.13 Mapping images of cross section view of AgNi prepared by heating at 1,173 K in H₂ gas stream.

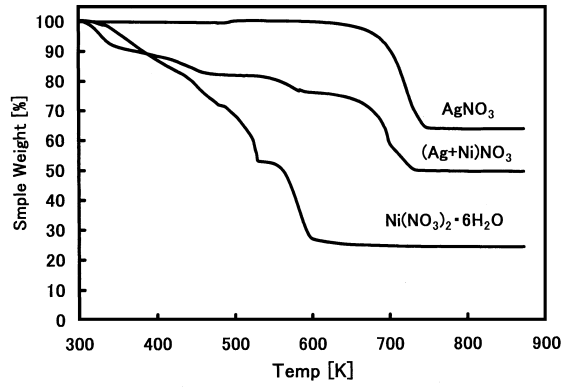


Fig.7 Thermogravimetric analysis of some nitrates in air.

形成する過程, (II)は Ag-Ni 混合物硝酸塩 (B) が相分離 (中心核部に Ag-Ni 混合硝酸塩, 外殻層に AgNO₃ 塩) を起した後, 中心核部が分解されて (D) に至る過程である。さらに加熱が進むと,

(D)は外殻部の AgNO₃ の融体に熱分解が起こり, Ag-NiO 複合粉体 (E) を生成すると考えられる。

3・2 Ag-NiO 複合粉体の内部構造の熱的变化と分散状態

Ag-NiO 複合粉体あるいは Ag-Ni 複合粉体が接点材料として用いられる場合, 圧縮形成, 塑性加工, 熱処理等の加工工程を経た後に, 素材として供給される。このとき, 最終的な素材中の Ni および NiO の分散状態が接点材料としての特性に大きい影響を及ぼす⁷⁾。このために, 素材加工に伴う熱処理後の複合粉体粒子の熱挙動および分散状態を知ることは, 接点材料としての特性を知る上で重要である。

Fig.9 は 1,223 K で噴霧熱分解して得られた Ag-NiO 複合粉体をプレス後に 673 K から 1,173 K の間で大気中にて 1 時間熱処理を行った試料の断面を金属顕微鏡で観察した結果である。熱処理温度の相違によって, NiO 粒子の分散および凝集状態に大きな変化は見られない。

Fig.10 に, 1,223 K で噴霧熱分解して得られた Ag-NiO 複合粉体をプレス後に 673 K から 1,173 K の温度で水素気流中にて 1 時

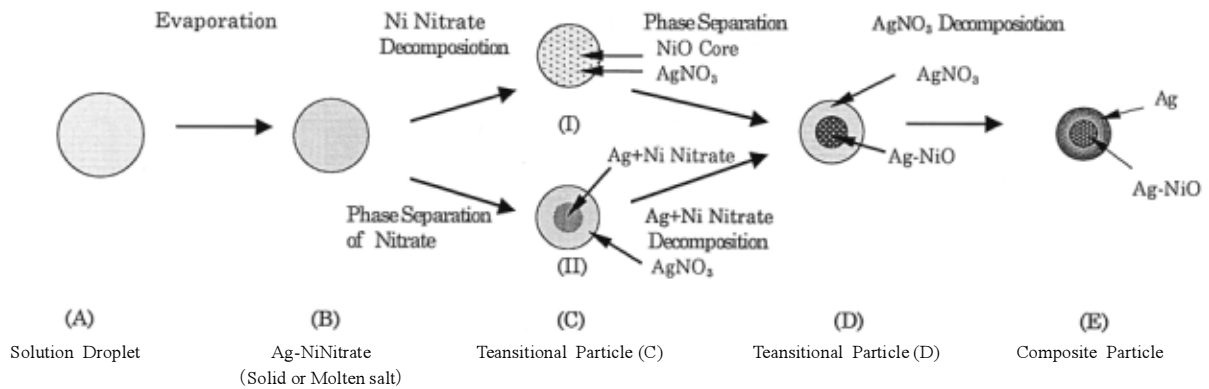


Fig.8 Formation process of Ag-NiO composite particle by spray pyrolysis.

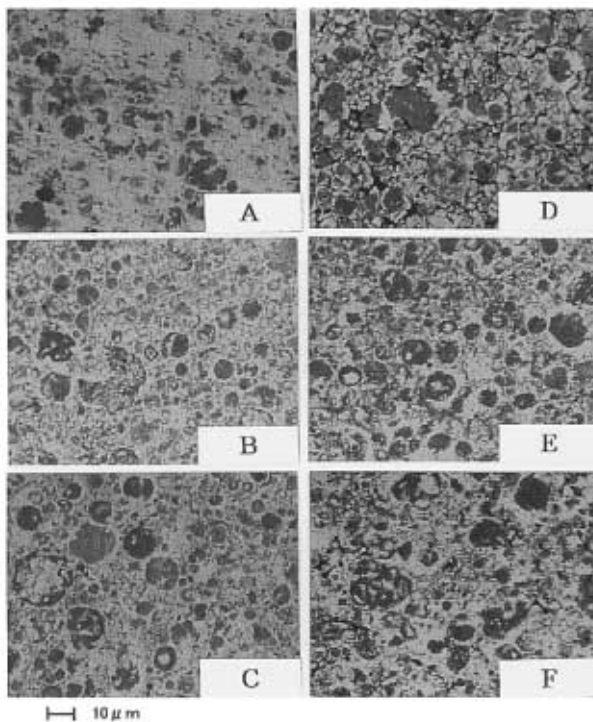


Fig.9 Cross sections of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis at 1,223 K and heating in air at various temperatures.
A: 673 K, B: 773 K, C: 873 K, D: 973 K, E: 1,073 K, F: 1,173 K

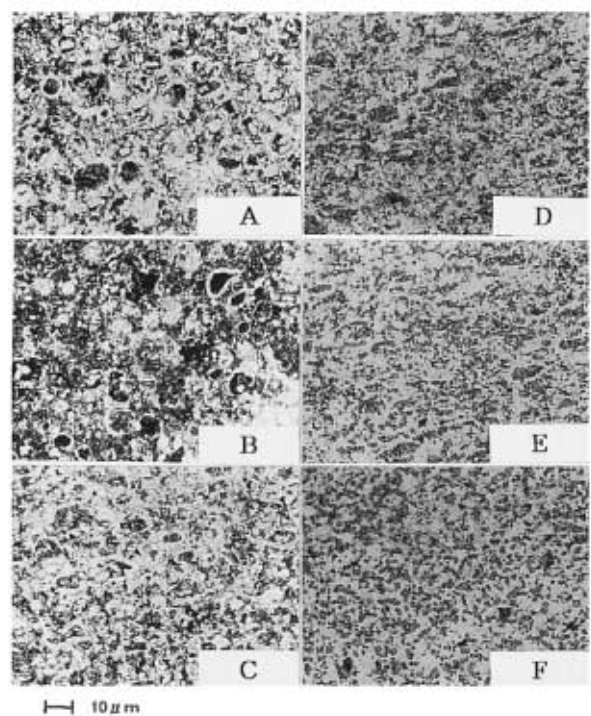


Fig.10 Cross sections of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis at 1,223 K and heating in H₂ at various temperatures.
A: 673 K, B: 773 K, C: 873 K, D: 973 K, E: 1,073 K, F: 1,173 K

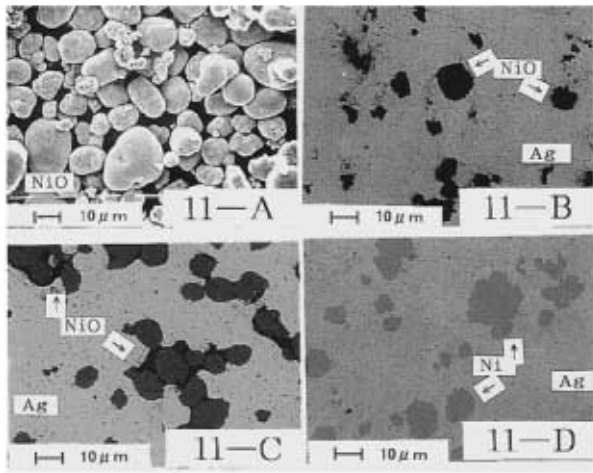


Fig.11 Change in NiO grain prepared by heating in air or H₂ at 1,173 K.
 A: SEM photograph of NiO powder
 B: Cross section of tablet with Ag and NiO powders
 C: Cross section of tablet with Ag and NiO powders after heating in air
 D: Cross section of tablet with Ag and NiO powders after heating in H₂

間還元処理を行ったときの試料の断面観察写真を示す。特徴的な現象として、水素還元温度が高くなるにつれて、粉体内部に分布していた NiO を含む中心核部が分散していることが認められ、大気中における熱処理とは異なった内部構造が観察される。すなわち、673 K(A)における水素還元では、還元前の供給材である Ag-NiO 複合粉体の中心核部を構成していた状態がそのまま残っており、数 μm から十 μm ほどの中心核部の形状がそのまま現れている。873 K(C)では中心核部の構造が数 μm まで崩れていることが観察される。水素還元温度が 973 K(D)になると、内部構造の分散化と同時に Ni 粒子が現れ始める。還元温度が 1,073 K(E)になると、Ni 粒子は明確に現れ、1,173 K(F)では Ni 粒子の成長がより明らかになることがわかる。このときの Ni 粒子は 1 μm 前後の粒径となっており、微細な粒子が均一に分散していることが観察される。

Fig.11 は、NiO 粉と Ag 粉とを機械的に混合して作成したものを 1,173 K にて大気中および水素気流中において 1 時間加熱処理したときの粒子の変化について調べたものである。Fig.11-A は NiO 粉の SEM 写真を示したものである。Fig.11-B は、Ag 粉と NiO 粉を Ni 量で 10 % となるように混合調製し、14.7 MPa の圧力でプレスした後のタブレットの断面を金属顕微鏡にて観察した写真である。Fig.11-C、Fig.11-D は同様にして作成したタブレットをそれぞれ大気中ならびに水素気流中にて加熱処理を行った後の断面の金属顕微鏡写真である。いずれも加熱処理後の NiO および Ni 粒子は 10 μm 前後となっており、Fig.11-B に示されている加熱処理前の粒子の大きさをそのまま反映していることがわかる。

Fig.10 および Fig.11 の結果より、噴霧熱分解法で得られた Ag-NiO 複合粉体の水素還元による Ni 粒子の分散挙動は、大気中での加熱処理ならびに NiO 粉体を単独で水素還元したときの挙動とは大きく異なり、特異な挙動を示し、微細な Ni 粒子が分散した構造を生じることがわかった。Fig.10 で観察される構造体の生成機構は明らかではないが、Fig.3 で示した内部構造の中心核部において、NiO が Ag と共存しており、Ag の存在が還元後の内部構造の変化と Ni 粒子の微細化ならびに分散化に関わっているものと考えられる。

Fig.12 は噴霧熱分解法で得た Ag-NiO 複合粉体を 1,173 K で水素還元した Ag-Ni 複合材料と従来法である Ag 粉と Ni 粉とを機

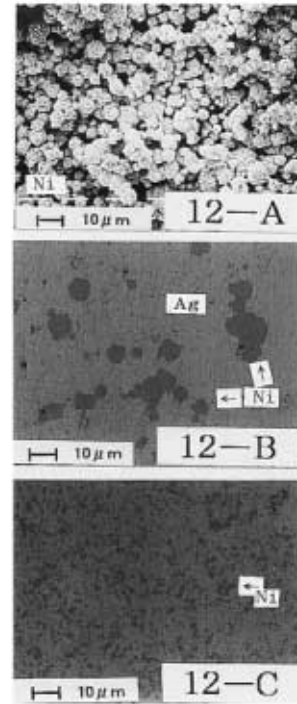


Fig.12 Photographs of comparison between Ni grain in mixed Ag-Ni powder and that in Ag-Ni composite powder obtained by spray pyrolysis at 1,223 K.

- A: Ni powder
- B: Cross section of tablet prepared with Ag and Ni powders
- C: Cross section of tablet of AgNi composite powder prepared by spray pyrolysis and heating in H₂ at 1,173 K

械的に混合して得た Ag-Ni 材料について、その Ni 粒子の分散状態を比較したものである。Fig.12-A は従来用いられている Ni 粉の SEM 写真で、カルボニル塩より得られた Ni 粉である。Fig.12-B は Ni を重量で 10 % 含有するよう Ag 粉と Ni 粉とを機械的に混合し、混合粉体をプレスした後のタブレット断面の金属顕微鏡写真である。Ni 粉の凝集が少なく、よい分散状態を示しているが、一部分散しきれず Ni 粒子が偏った箇所が見られる。Fig.12-C は 1,223 K で噴霧熱分解して得た Ag-NiO 複合粉体をプレス後に、タブレットを 1,173 K で水素気流中で 1 時間還元した Ag-Ni 複合材料の断面写真である。Ni 粒子は 1 μm 程度の粒径で、微細にかつ均一に分散しており、Fig.12-B に示される従来法に比べて Ni 粒子が均一に細かく分散していることがわかる。

1,223 K で噴霧熱分解して得た Ag-NiO 複合粉体をタブレット化した後に 1,173 K で水素還元した Ag-Ni 複合材料を EPMA 分析(線分析)した結果を Fig.13 に示す。この結果より、Ag 中に Ni 粒子が細かく分布しており、一方、Ag の分布は全体に広がり、Ni 粒子が存在している部分にはほとんど検出されない。このことから、還元処理前の複合粉体に存在していた中心核部の Ag-NiO 層から Ag が分離したことを示している。このことは、Fig.10 の結果からも示されるように、973 K の還元において Ni 粒子の微細化が進んでいることから、Ag の融点よりも 260 K ほど低い温度でも、Ag および Ni の固体内の移動あるいは拡散が進んでいることを示す結果であり、特異な挙動を示すものであるといえる。

4. 結 言

噴霧熱分解法により作成した Ag-NiO 複合粉体について、その粒子内の内部構造を調べ、複合粉体の生成過程について検討を行った。さらに、複合粉体を大気中ならびに水素気流中で熱処理

した後の内部構造の変化とNi粒子の分散性を従来法と比較して検討した。

噴霧熱分解法で得られたAg-NiO複合粉体の内部構造は、SEM写真観察およびEPMA分析結果から外殻部にAg層、中心核部にAg-NiOの複合層を持つ構造であることがわかった。複合粉体の生成過程は、その断面構造と熱重量分析の結果から、中心核部のAg-NiO複合層が形成された後に外殻部のAgNO₃が熱分解し、Ag層を形成するものと考えられる。

得られたAg-NiO複合粉体の内部構造の熱処理による変化は、大気中での熱処理ではほとんど見られなかったが、加圧下でタブレット状にしたものの水素気流中での還元処理ではNi粒子が微細に分散することがわかった。また、従来行われてきたAg粉とNi粉の機械的混合による場合と比べて、噴霧熱分解法によって製造

されたAg-Ni複合材料中のNi粒子は微細で均一な分散状態が得られることがわかった。

引用文献

- 1) 車 声雷・桜井 修・篠崎和夫・水谷惟恭：日本セラミック協会発表会要旨集，p. 666,(1995)
- 2) Nagashima, K., Himeda, T. and Kato, A. : J.Mat.Sci., Vol. 26, p. 2477-2482, (1991)
- 3) Phuyam, T.C. and Kodas, T.T. : J.Mater. Res., Vol.10, No. 7, p. 1661-1673, (1995)
- 4) 板谷清司・岸岡 昭・木下真喜雄：石膏と石灰, No. 241, p. 25-34, (1992)
- 5) 平田好洋・加藤昭夫：日本化学会誌, No. 10, p. 1309-1315, (1979)
- 6) Messing, G. L. Zhang, S. C. and Jayantii, G. V. : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 11, p. 2707-2726, (1993)
- 7) 田中清一郎：貴金属の科学, 応用編, 田中貴金属工業, p. 66-71, (1985)
- 8) 佐藤充典, 電気接点, 日刊工業新聞社, p. 83-85, (1984)
- 9) 佐藤充典, 電気接点, 日刊工業新聞社, p. 118-122, (1984)
- 10) 奥田晃彦・藁科健一・坂口 理・種市健吾・渡辺嘉伸・塩田重雄・芝田隼次：資源と素材 Vol. 116, p. 527-531, (2000)