

論文 Ag 粉体および Ag-Ni 複合粉体の晶析剥離操作とその物性*

— 晶析剥離法による複合粉体の製造に関する研究 (第2報) —

奥田 晃彦¹ 山本 秀樹² 芝田 隼次³

Behavior of Crystallization Stripping of Ag Carbonate and Ag-Ni Composite Carbonate and Their Physicochemical Properties — Studies on production of composite powders with crystallization stripping (2nd Report) —

by Akihiko OKUDA^a, Hideki YAMAMOTO^b and Junji SHIBATA^b
a. Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Hiratsuka, Kanagawa 254-0076, Japan
b. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan

The behavior of the crystallization stripping of Ag carbonate and Ag-Ni composite carbonate was investigated using Versatic Acid 10 as an extractant and pressurized carbon dioxide as a crystallizing agent. The physicochemical properties such as crystal structure, thermal decomposition and distribution of Ag and Ni were also investigated on the obtained crystallized products.

The possibility of crystallization stripping of Ag and Ni from the organic phase has been confirmed by calculating the aqueous pH equilibrated with pressured carbon dioxide. The reaction of crystallization stripping of Ag and Ni depends on an extractant concentration, a pressure of carbon dioxide and a metal concentration in an organic phase. The obtained crystallized product of Ag is confirmed to be Ag_2CO_3 crystal, which is characterized by the needle like crystal or polyhedron crystal. Heating of the crystallized product of Ag in air and hydrogen causes a thermal decomposition to metal Ag powder. When the crystallization stripping is carried out from the organic phase containing Ag and Ni, the simultaneous crystallization takes place to form the composite carbonate of Ag and Ni. The composite carbonate consists of mixture of Ag_2CO_3 and $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

KEY WORDS : Solvent Extraction, Crystallization Stripping, Composite Powder, Silver, Nickel

1. 緒 言

電子・通信産業を中心とした先端産業が高度化するにつれて、付加価値の高い材料や機能性を有した材料が注目されている。なかでも機能性を持ち合わせた粉体が、ろう材、ペースト材、触媒ならびに接点材料¹⁾の原料として多くの工業分野で使用されている。たとえば、Ag 中に Ni を 5% から 20% 分散させた Ag-Ni ならびに Ag-NiO 粉体は、リレーやスイッチの開閉接点材料およびモーターの摺動接点材料の原料として多く用いられている。これらの材料は、Ag と Ni が合金として固溶しないために、原料粉体を粉末冶金法により圧縮・形成・焼成加工することにより供給される。原料粉体は、Ag 粉と Ni 粉あるいは NiO 粉体を V 型混合機などを用いて機械的に混合される。しかしながら、機械的な混合であるために、その混合の程度には限界が生じ、Ag 粉末中の Ni 粉の分散は十分とはいえない。

著者らは、粉体の製造方法や複合粉体の製造プロセスについていくつかの研究を行ってきた。その一つに噴霧熱分解法²⁾による複合粉体の製造方法の研究^{3,4)}がある。この方法によって得た Ag-Ni 複合粉体は、Ag マトリックス中に Ni あるいは NiO が微細に分散している粉体であり、接点材料に有用であることを明らかにした。

一方で、溶媒抽出法を応用したいくつかの金属の晶析剥離⁵⁾⁻⁷⁾による微粉体の製造プロセスについて検討を行っている。晶析剥離による粉体製造方法は、溶媒抽出法⁸⁾の特徴である目的金属の分離、精製を兼ね備えた方法であり、2 次的資源からの有価金属の回収とともに複合粉体の製造が可能なりサイクルプロセスとなり得るものである。

既報⁵⁾⁻⁷⁾では、溶媒抽出法を応用した粉体製造の研究として、抽出剤に Versatic Acid 10 を用い、Co ならびに Ni を抽出した有機相から剥離剤に純水または炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて、炭酸ガス加圧下で金属炭酸塩として晶析剥離させ、晶析剥離に及ぼす諸因子の影響について検討を行った。有機相に共抽出された Ni と Co からは、Ni と Co の複合炭酸塩の同時晶析を行い、晶析物の諸物性を明らかにするとともに、複合炭酸塩を水素還元して Ni-Co の合金粉末が得られることを示した。このような溶媒抽出を用いた晶析剥離による粉体製造法は、新しい合金粉末の製造方法としても有用である。

本研究では、溶媒抽出法に晶析剥離工程を応用した粉体製造法として、接点材料に多く使用されている Ag-Ni 複合粉体の調製に着目し、Versatic Acid 10 を用いた Ag 単味の有機相および Ag-Ni の共抽出有機相からの炭酸ガス加圧による晶析剥離について検討を行った。さらに、得られた晶析物の物性と晶析物中の Ag と Ni の存在状態について調べた。炭酸ガスの水への溶解量と pH の関係について推算し、計算結果から晶析剥離が起こるための条件について検討を加えた。

* 2001年3月13日受付 6月1日受理
1. 正会員 田中貴金属工業(株)技術本部
2. 正会員 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科
3. 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: 溶媒抽出, 晶析剥離, 複合粉体, 銀, ニッケル

2. 試料および実験方法

抽出剤には、シエル化学から入手した酸性抽出剤 Versatic Acid 10(商品名), アルキルモノカルボン酸 (R₁R₂CH₂COOH : R₁+R₂=C₇H₁₆) 酸価 322.8 mgKOH/g, 純度 99.1%, 以下 VA10 と略記する) を精製することなく使用した。VA10 をケロシンで希釈して、その濃度を 0.5 ~ 1.5 mol/dm³ とした。改質剤として 2-エチルヘキシルアルコールを 1 mol/dm³ の濃度で有機相に添加した。実験に使用したその他の試薬は和光純薬工業より入手した試薬特級品である。

剥離操作に用いる Ag および Ag-Ni 含有有機相は以下のように作成した。500 cm³ ビーカーに所定濃度の VA10 の 250 cm³ と 10 mol/dm³ の NaOH 溶液の 10 cm³ を加え、10 分間攪拌した。遮光した暗所で、硝酸銀水溶液または硝酸銀と硝酸ニッケルの混合溶液を少量ずつ加え、30 分攪拌して金属イオンを有機相に抽出した。Ag-Ni の同時抽出実験では、有機相中の Ag と Ni のモル濃度の比率が 1/9 ~ 9/1 になるよう調整した。抽出操作後、分液ロートで有機相と水相を分相し、有機相はこれと同体積の蒸留水で 2 回洗浄操作を繰り返した。分相後、油水分離用濾紙 1PS(Whatman 製) で濾過し、有機相から水分を除去した。得られた金属含有有機相は 1 mol/dm³ H₂SO₄ で逆抽出し、逆抽出液中の金属イオン濃度を原子吸光分析により定量し、有機相の初期金属濃度とした。

晶析剥離操作はオートクレーブ(耐圧硝子工業)を使用して行った。金属含有有機相と剥離剤である純水または炭酸水素ナトリウム水溶液を各々 200 cm³ ずつオートクレーブ中に入れ、炭酸ガスを 0.5 ~ 1.5 MPa の間で一定加圧し、回転数 500 rpm で攪拌しながら晶析剥離操作を行った。晶析剥離操作は特に記されていないかぎり室温で行った。剥離操作中は一定時間ごとにサンプリングを行い、晶析剥離の進行過程を観察した。試料は、15 分間 2,500 rpm で遠心分離した後、水相、有機相、固相を回収し、各相中の金属量を測定した。

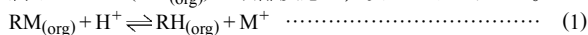
剥離率は、有機相から剥離されて水相および固相中に存在する金属量を初めの有機相中の金属量に対する百分率で示した。晶析率は、有機相から剥離されて固相として晶析した金属量を初めの有機相中の金属量に対する百分率で表した。

得られた晶析物は、濾過後エタノールで洗浄し、真空乾燥した。晶析物の同定は、X 線回折および熱重量分析により行った。晶析物の大気中での焼成は、環状電気炉を用いて所定温度で 1 時間で行った。水素中での晶析物の還元は耐圧オートクレーブ中において水素圧 0.2 MPa で、373 K から 573 K の温度にて 1 時間で操作した。得られた焼成粉体および還元粉体は、X 線回折法により同定を行った。

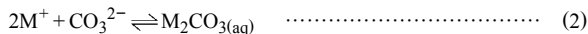
3. 実験結果および考察

3・1 炭酸ガス加圧による晶析剥離反応

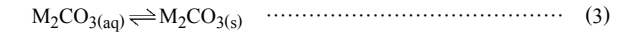
酸性抽出剤である VA10(RH_(org)) で抽出された有機相中の 1 価の金属イオン M⁺(RM_(org)) の剥離反応は、次式で示される^{a)}。



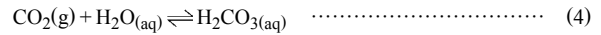
剥離反応は水素イオン濃度に依存し、水素イオンの増加に伴い剥離が進行する。剥離後の水溶液中に炭酸塩のような難溶性の塩を形成する陰イオンが存在すると金属塩の析出が起り、晶析剥離の現象が生じる。



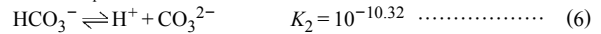
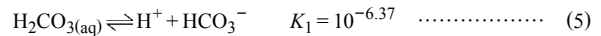
a) RM は便宜的に表現したが、金属イオン M の種類や金属イオンと配位子 R の比率により、有機相中では抽出剤分子が金属イオンに溶媒和した抽出種や 2 量体化した抽出種が存在することがある。



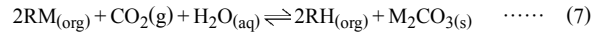
炭酸ガスの水への溶解反応は、次式で表される。



H₂CO₃(aq) は、水溶液中において 2 段階で解離してプロトンを放出する⁹⁾。



ここで、添え字 (org), (aq), (s), (g) はそれぞれ有機相, 水相, 固相および気相中の化学種であることを表している。式 (1) から式 (6) を総括すると、式 (7) になる。



以上のことから、炭酸ガスによる金属イオンの晶析剥離反応は、炭酸ガス加圧下での水素イオンと CO₃²⁻ 濃度に大きく関係していることがわかる。しかしながら、炭酸ガス加圧下での水素イオン濃度や CO₃²⁻ 濃度を直接測定することは不可能であることから、既存の物性値を用いて推算することを試みた。

3・2 炭酸ガスの水への溶解

多くの気体に対して、液中に溶解したガス濃度 N と液面上のガスの平衡分圧 p との関係は、式 (8) の Henry の法則によって表される。

$$N = 1/H \times p \quad (8)$$

ここで、H は Henry 定数であり、気体と溶液の特性で定まるものである。このとき、圧力が低い場合には理想気体と見なすことができ、気体の溶解度は Henry 定数と温度との関係で表すことができる。

炭酸ガスの純水への溶解度の測定と Henry 定数の算出は、多くの研究者によって行われている。Carroll ら¹⁰⁾ は 1MPa までの炭酸ガスの純水への溶解度について、Henry 定数と炭酸ガスの溶解度の算出を行っている。

Carroll らが報告している 293 K および 303 K での炭酸ガス圧と炭酸ガスの溶解度 [mol/dm³] についてプロットしたものを Fig.1 に示す。293 K および 303 K において、炭酸ガス圧と炭酸ガスの純水への溶解度の関係は比例関係にあり、1 MPa 以下では Henry の法則が成立していることがわかる。しかしながら、文献値¹¹⁾ で示される 2.53 MPa における炭酸ガスの溶解度は、291 K で 0.63 mol/dm³, 304 K で 0.87 mol/dm³ であり、比例関係で示される数値より小さくなる。

炭酸ガスの溶解反応は式 (4) で示され、溶解反応の平衡定数 K_{CO2} は次式で示される。

$$K_{CO_2} = [H_2CO_3] / [CO_2][H_2O] \quad (9)$$

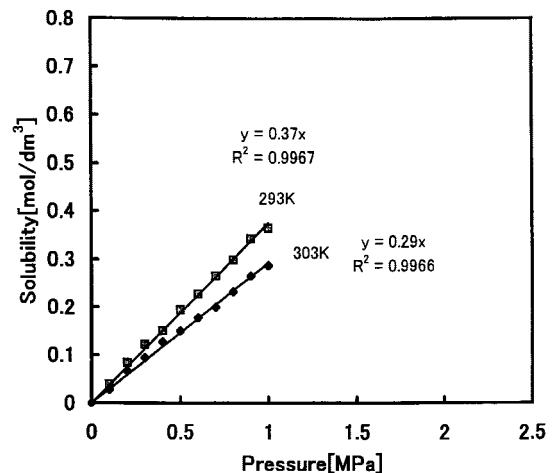


Fig.1 Solubilities of carbon dioxide in water.

ここで、水の活量を1として平衡表現から除去すると、次式となる。

$$K_{CO_2} = [H_2CO_3] / [CO_2] \quad \dots\dots\dots (10)$$

Fig.1 に示した直線の傾きの値から K_{CO_2} が求められる。Fig.1 より 293 K および 303 K における K_{CO_2} はそれぞれ 0.37, 0.29 mol/dm³・MPa であり、これらは、和瀬ら¹²⁾ が求めた 297 K での炭酸ガスの溶解反応の平衡定数 0.385 mol/dm³・MPa とよく一致する。

303 K における炭酸ガス圧力 P_{CO_2} [MPa] と純水への溶解度 S_{CO_2} [mol/dm³] との関係は、Fig.1 から次式で表される。

$$S_{CO_2} = 0.29 P_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

全炭酸濃度 C_t は質量均衡から次式となる。

$$C_t = [H_2CO_{3(aq)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \dots\dots\dots (12)$$

このときの水素イオン濃度 $[H^+]$ は、電荷均衡から次式で表される。

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad \dots\dots\dots (13)$$

C_t を K_{a1} , K_{a2} および水のイオン積 K_w を用いて表すと、次式が得られる。

$$[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + (K_{a1}K_{a2} - K_w - K_{a1}C_t)[H^+]^2 - (K_{a1}K_w + 2K_{a1}K_{a2}C_t)[H^+] - K_{a1}K_{a2}K_w = 0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 $K_{a1}K_{a2}K_w$ の項および $(K_{a1}K_w + 2K_{a1}K_{a2}C_t)[H^+]$ の項は極めて小さいので無視すると、次のように簡略化できる。

$$[H^+]^2 + K_1[H^+] + (K_{a1}K_{a2} - K_w - K_{a1}C_t) = 0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$K_{a1}K_{a2}$ および K_w の項は $K_{a1}C_t$ の項に比べて極めて小さいので、次式となる。

$$[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] - K_{a1}C_t = 0 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$[H^+]$ が C_t の 5% 以下であることから、上式はさらに簡略化できる。

$$[H^+] = (K_{a1}C_t)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (17)$$

両辺の対数を取り、pH の関係で表すと、次式のようになる。

$$pH = -\log[H^+] = -1/2 \log K_{a1}C_t = 3.17 - 1/2 \log C_t \quad \dots\dots\dots (18)$$

炭酸ガス圧と溶解度の関係式(11)を代入すると、次式が得られる。

$$pH = 3.17 - 1/2 \log(0.29P_{CO_2}) = 3.44 - 1/2 \log P_{CO_2} \quad \dots\dots\dots (19)$$

これらの関係式より求めた $P_{CO_2} = 0.103$ MPa (= 1 atm) での pH の計算結果は 3.93 となり、和瀬ら¹²⁾ が報告している計算値 3.91 および実測値 3.95 とよく一致する。

Fig.2 は式(19)から計算した炭酸ガス溶解時における pH と $\log P_{CO_2}$ の関係と炭酸ガスの溶存状態の分布図を示している。さらに、抽出剤に VA10 を用いたときの Ag^+ および Ni^{2+} の抽出率と pH の関係を加えて図示した。図より明らかなように、Ni と Ag の抽出特性から Ni は pH5 以下で、Ag は pH4 以下で剥離が可能である。一方、炭酸ガス圧と溶解度の関係から、炭酸ガスの増加に伴い pH は減少し、1 MPa において pH 値は 3.5 となり、Ag および Ni の剥離が十分可能であることがわかる。また、有機相中に Ag および Ni が共存した場合、炭酸ガス加圧により同時剥離が行えることを意味し、剥離時に十分な CO_3^{2-} イオンが共存すると同時晶析が可能となる。

3・3 VA10 からの炭酸ガス加圧による Ag の晶析剥離

Fig.3 は、VA10 からの Ag の晶析剥離特性に及ぼす抽出剤濃度、炭酸ガス圧力および剥離剤濃度の影響を示している。抽出剤濃度が低いほど、炭酸ガス圧力が高いほど、有機相 Ag 濃度が高いほど、剥離剤に $NaHCO_3$ 水溶液を用いた場合に、Ag の晶析剥離が進行した。抽出剤濃度が 0.5 mol/dm³ のときは、20 分以内で剥離率、晶析率ともに約 90% であり、抽出剤濃度が 1.5 mol/dm³ になると平衡に到達するのに時間を要し、剥離率、晶析率とも約 75% となる。このような現象は、式(3)で示されるように、Ag の抽出に係わっていない未反応の抽出剤が少ないほど剥離反応ならばに晶析反応が進行するためである。

炭酸ガス圧が高くなるにつれて、剥離率、晶析率ともに増加す

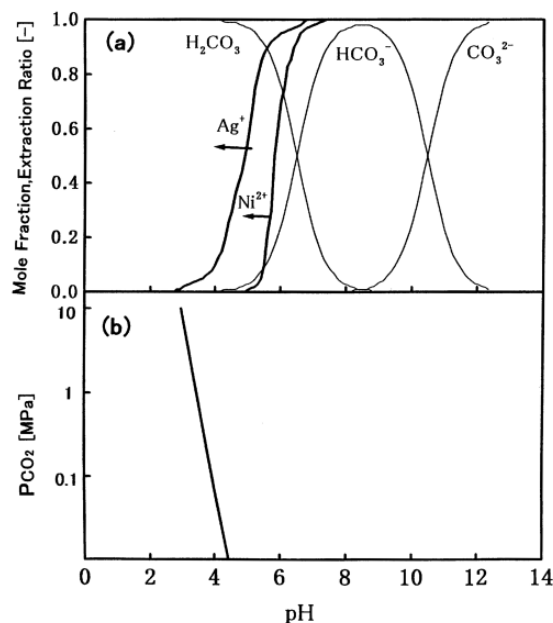


Fig.2 (a) Mole fraction of H_2CO_3 , HCO_3^- , and CO_3^{2-} in aqueous solution calculated from dissociation constants and extraction of Ag^+ and Ni^{2+} with 0.5 mol/dm³ VA10, (b) Relationship between CO_2 pressure and pH.

る。これは、炭酸ガス圧の増加により、平衡時における水溶液中への炭酸ガス溶解量の増加に起因するためと考えられる。

剥離剤に $NaHCO_3$ 水溶液を用いると、水を用いる場合よりも剥離率、晶析率ともに高くなる。このことは、剥離剤に $NaHCO_3$ 水溶液を用いたときに炭酸ガスの溶解量による炭酸イオンの供給と $NaHCO_3$ による炭酸イオンの供給の効果により、晶析剥離の反応が促進されたものと考えられる。

以上の結果は、前報の Co, Ni の晶析剥離の結果⁵⁾ と同様の傾向を示している。しかし、Ag の晶析剥離に及ぼす炭酸ガス圧の効果は、Co および Ni の場合に比べて小さく、Ag の剥離率、晶析率は Co および Ni の場合に比べて低く現れている。このことは、AV10 からの Ag の剥離反応が、Ni と Co に比べより低い pH で起こるためであり、0.1 ~ 1.5 MPa の圧力下での炭酸ガスの溶解時における pH が 3.5 ~ 4 となり、Ag の抽出-剥離反応の pH 領域内にあることに起因する。

剥離剤に純水、炭酸ガス圧 1.5 MPa、常温の操作において VA10 から Ag を晶析剥離したときの晶析物は、その X 線回折パターンより Ag_2CO_3 であることを確認した。

晶析物の大気中、窒素中および水素中における熱分解反応について調べた結果を Fig.4 に示す。水素中では、327 K の低い温度で重量減少が始まり、373 K で重量減少が終了する。大気中および窒素中では、400 K 付近から生じる初期の重量減少に続き、600 K 付近の Ag_2CO_3 の分解反応で重量減少が完結している。最終生成物はいずれの場合も Ag であった。

3・4 VA10 による Ag-Ni 炭酸塩の同時晶析剥離

緒言でも述べたように、化学的製法である噴霧熱分解法や共沈法では、Ag と Ni の均一な混合が可能であり、Ag 中に Ni 粒子の微細な分散状態を形成することができる。溶媒抽出法を用いた晶析剥離法では、同様に化学的方法で製造するので Ni 粒子の分散性がよい複合粉体が得られるものと考えられる。

Fig.5 は、Ag を 5.70 g/dm³ の濃度、Ni を 5.40 g/dm³ の濃度で含有する 0.5 mol/dm³ の VA10 を用いて、1.5 MPa の炭酸ガス加圧下で剥離剤に純水を用いて Ag および Ni を同時晶析剥離したとき

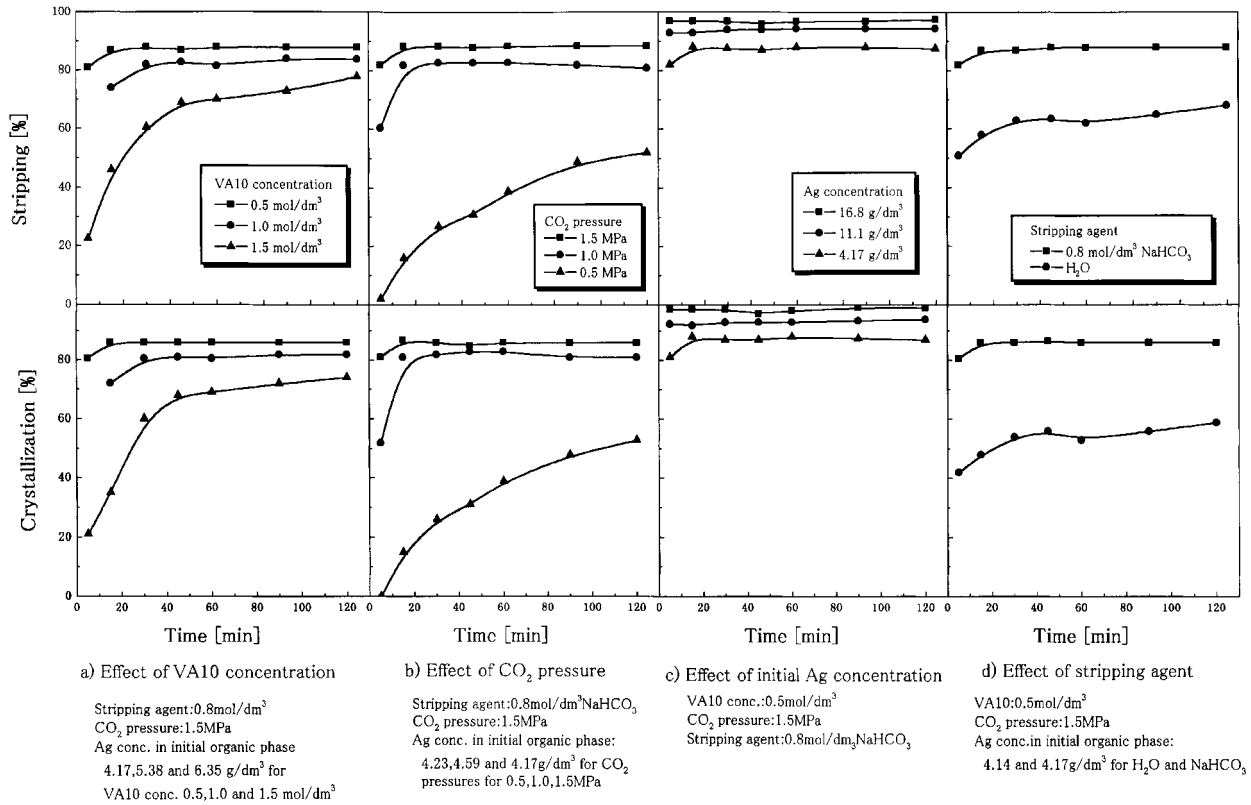


Fig.3 Effect of various factors on stripping and crystallization of Ag with VA10.

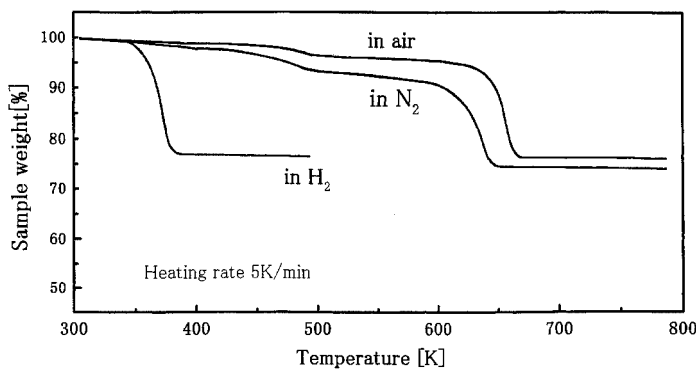


Fig.4 Thermal decomposition of crystallized product of Ag in air, N₂ and H₂.

結果を示している。剥離剤に純水を用いたのは、電気接点として用いられる材料中に微量でも Na⁺ の混入を防ぐためである。Ag の晶析剥離の反応は、60分で95%の剥離率、90%の晶析率を示している。一方、Niの晶析剥離はAgよりも早期に反応が進み、約5分の早い段階で剥離率95%、晶析率80%のほぼ一定の値を示しており、AgとNiの同時晶析が起こることがわかる。Niの晶析率とその剥離率に比べて約15%低いのは、Niの炭酸塩が溶解度¹³⁾の高い塩基性炭酸ニッケル(K_{sp}=6×10⁻⁷)を形成し、溶液中にNi²⁺として残存するためである。AgとNiの同時晶析物は、そのX線回折パターンからAg₂CO₃とNiCO₃・2Ni(OH)₂・4H₂Oの混合物であることを確認した。

有機相中のAgとNiの割合を変化させて晶析剥離操作を行ったときの晶析物中のAgとNiの割合をFig.6に示す。この図より有機相中のAgおよびNiの比率を調整することにより、所定のAgとNiの組成を持つ晶析物が得られることがわかる。有機相中のAgの比率がおよそ0.5より低いときに、晶析物中のAgの比率が

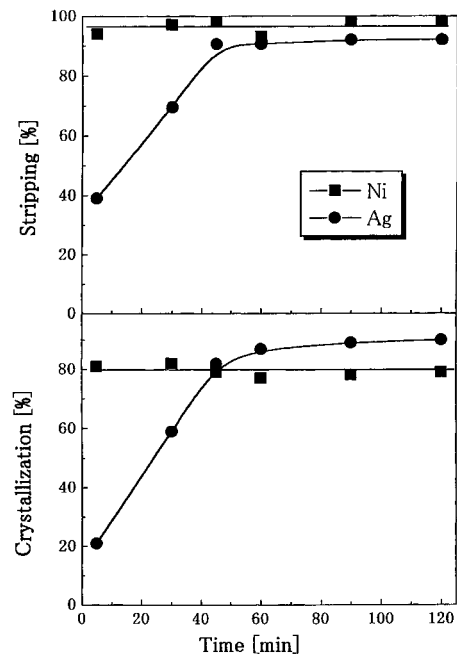


Fig.5 Simultaneous crystallization from Ag-Ni loaded VA10. Metal concentration in organic phase. Ag/Ni=5.70/5.4(g/dm³) CO₂ pressure: 1.5MPa Stripping agent: H₂O VA10 concentration: 0.5 mol/dm³

それよりも低いのは、Agが同じ操作条件下でNiより剥離しにくいからである。一方、有機相中のAgの比率が0.5よりも多いときには、剥離されたNiが晶析物とならずに液中に溶存するために晶析物中のAgの比率が高くなると考えられる。

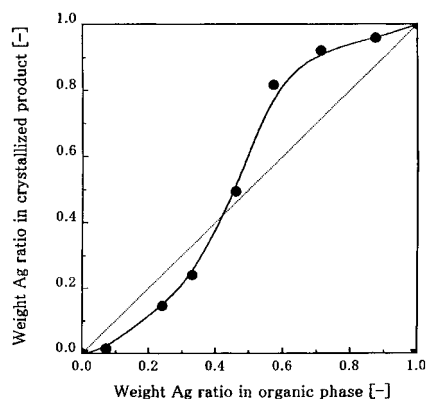


Fig. 6 Weight fraction of Ag in simultaneously crystallized product of Ag and Ni.

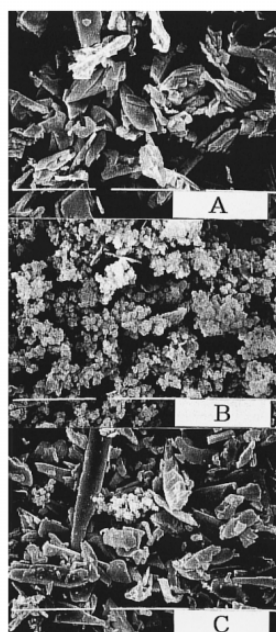


Fig. 7 SEM photograph of crystallized products .
 A : crystallized product from Ag loaded in VA10
 B : crystallized product from Ni loaded in VA10
 C : simultaneously crystallized product from Ag and Ni loaded in VA10

VA10 濃度が 0.5 mol/dm^3 , 剥離剤に純水, 炭酸ガス圧 1.5 MPa , 常温の操作で, Ag および Ni を個別に晶析剥離したときの晶析物および Ag-Ni の同時晶析剥離を行ったときの晶析物の SEM 写真を Fig. 7 に示す。Ag の晶析物 (A) は, 針状あるいは結晶面が表れた多角形である。一方, Ni 単味の晶析物 (B) は $1 \mu\text{m}$ 以下の球状粒子の凝集体である。Ag-Ni の同時晶析物 (C) は, 1 つの粒子中に Ag と Ni が共存している晶析物を形成するのではなく, Ag 晶析物と球状微粒子の Ni 晶析物がそれぞれ単独で観察される。Fig. 5 で Ni の晶析剥離は極めて早く進行するのに対して, Ag の晶析剥離の進行は遅いことが示されている。Ag-Ni の同時晶析剥離では, はじめに Ni の晶析剥離が起こり, その後 Ag の晶析剥離の反応が段階的に生じる。段階的に晶析剥離が起こる理由として, pH に対する Ag と Ni の抽出率の差が挙げられる。例えば pH=5 のときにおいて Ag の抽出率が 60% であるのに対して, Ni の抽出率は数% 以下であり, 有機相から水相への Ag と Ni の分配の差が大きい。この差が, Ag の晶析剥離の反応に時間的遅延を起こすと考えられる。

VA10 濃度が 0.5 mol/dm^3 , Ag および Ni を各々 $12.4, 3.4 \text{ g/dm}^3$ の濃度で含む有機相から, 剥離剤に純水, 炭酸ガス圧 1.5 MPa , 常

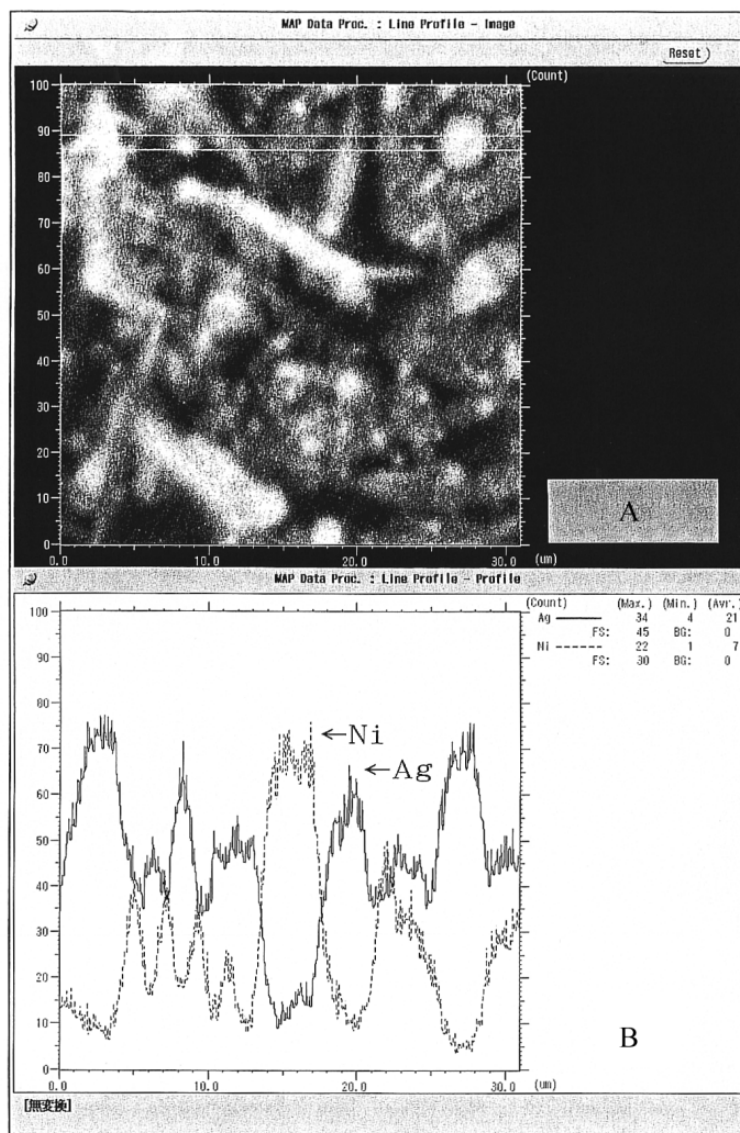


Fig. 8 EPMA analysis of simultaneous crystallization product.
 A : mapping images of Ag and Ni elements on plane
 B : mapping images of Ag and Ni elements on line

温の操作で Ag-Ni の同時晶析剥離を行ったときの晶析物の EPMA 分析の結果を Fig. 8 の (A) と (B) に示す。(A) は Ag および Ni をマッピングした結果である。Ag は針状あるいは多面状の粒子で分布しており, Ni は粒子径の小さい球状粒子で分布している。(B) は, (A) の 2 本の線で示された区間の Ag と Ni の存在強度を示したものである。Ag と Ni のピークはそれぞれ単独に表れ, 同時晶析で得た生成物であっても Ag と Ni を含有する粒子が独立した状態で存在していることがわかる。

4. 結 言

VA10 で抽出された Ag および Ag-Ni を炭酸ガス加圧下で晶析剥離して, 晶析剥離に及ぼす抽出剤濃度, 炭酸ガス圧力, 有機相中 Ag 濃度などの影響について検討した。炭酸ガス圧とこれと平衡する水中での水素イオン濃度を推算して, 炭酸ガス加圧下で VA10 からの Ag および Ni の剥離が可能であることを明らかにした。

Ag の晶析剥離反応は抽出剤濃度, 炭酸ガス圧, 有機相中の Ag 濃度に依存する。抽出剤濃度が低いほど, 炭酸ガス圧力が高いほど, 有機相中の Ag 濃度が高いほど Ag の剥離率および晶析率は増加す

る。得られた晶析物は、針状あるいは多面状の Ag_2CO_3 結晶であり、水素中あるいは大気中での加熱により熱分解して Ag となる。

Ag および Ni を含む VA10 から炭酸ガス加圧下で晶析剥離の操作を行うことにより、 Ag および Ni を同時晶析することが可能であり、 Ag-Ni 複合炭酸塩が得られる。得られる複合炭酸塩は、 Ag の晶析物である炭酸銀と Ni の晶析物である塩基性炭酸ニッケルの混合物から構成されている。

引用文献

- 1) 田中清一郎：貴金属の科学，応用編，田中貴金属工業，p. 56-84, (1985)
- 2) 木枝暢夫：無機マテリアル，No. 5, p. 103-112, (1988)
- 3) 奥田晃彦・薬科健一・坂口 理・種市健吾・渡辺嘉伸・塩田重雄・芝田隼次：資源・素材，Vol. 116, p. 527-531, (2000)
- 4) 奥田晃彦・薬科健一・坂口 理・種市健吾・渡辺嘉伸・塩田重雄・芝田隼次：資源・素材，Vol. 116, p. 687-692, (2000)
- 5) 奥田晃彦・芝田隼次・佐野 誠・西村山治：日本鉱業会誌，Vol. 102, p. 869-874, (1986)
- 6) 奥田晃彦・芝田隼次・佐野 誠・西村山治：昭和 61 年日本鉱業会春期大会講演要旨集，p. 229-230, (1986)
- 7) 芝田隼次・奥田晃彦・佐野 誠・西村山治：日本鉱業会誌，Vol. 104, p. 97-102, (1988)
- 8) 西村山治：水曜会誌，Vol. 19, p. 109-117, (1979)
- 9) A. リングボム (田中知行・杉 晴子訳)：錯形成反応，産業図書，p. 268, (1968)
- 10) Carroll, J. J., Slupsky, J. D. and Mather, A. E.: J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 20, p. 1201-1209, (1991)
- 11) 日本化学会編：化学便覧基礎編 (改訂 3 版)，II-158, 丸善，(1984)
- 12) 和瀬国臣・丸 洋一：愛媛大学工学部紀要，Vol. 12, p. 465-477, (1992)