



## Versatic Acid 10 に抽出された Ag-Ni 有機溶媒からの 噴霧熱分解法による Ag-NiO 複合粉体の製造\*

奥田 晃彦<sup>1</sup> 塩田 重雄<sup>2</sup>  
山本 秀樹<sup>3</sup> 芝田 隼次<sup>4</sup>

### Preparation of Ag-NiO Composite Powders by Spray Pyrolysis from Ag and Ni Loading Versatic Acid 10

by Akihiko OKUDA<sup>a</sup>, Shigeo SHIODA<sup>a</sup>, Hideki YAMAMOTO<sup>b</sup> and Junji SHIBATA<sup>b</sup>

a. Engineering Dept., Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K., Hiratsuka, Kanagawa 254-0076, Japan

b. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan

The composite powders of Ag-NiO were prepared by spray pyrolysis from Ag and Ni loading Versatic Acid 10, which was used for the separation of metals as an extractant. The external shapes and the internal structures of the obtained composite powders were investigated by using SEM, XRD and EPMA.

The composite powders were secondary agglomerates with the particle size of several  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  and agglomerate powders were composed of some spherical particles with the size of one micron or less as observed by SEM photographs. The composite powders prepared by spray pyrolysis from the organic phase were the powders comprising Ag-NiO from the analysis of XRD. The Ag-NiO composite powders were made of the Ag layer in the internal region and the Ag-NiO composite layer in the external region from the result of the EPMA analysis. The structure of the obtained powders was different from the internal structure of the composite powders prepared by spray pyrolysis from the metal nitrate solution. The new powder production process where the separation with solvent extraction was carried out, followed by spray pyrolysis, was proposed. In this process the composite powders were prepared by spray pyrolysis from the organic phase loading and refining the targeted elements from the impure raw materials like wastes.

**KEY WORDS** : Solvent Extraction, Spray Thermal Decomposition, Composite Powders, Nitrate, Silver, Nickel

### 1. 緒 言

溶媒抽出法<sup>1)</sup>は、湿式製錬の浄液工程で用いられている金属の分離・濃縮・精製技術である。貴金属や希土類のように化学的および物理的に類似した性質を持つ金属の分離・精製は、従来の化学的沈殿分離法<sup>2)-4)</sup>では、非効率な沈殿分離操作の繰り返しが必要とされてきた。このため、金属間の相互の分離特性に優れ、連続的な分離操作が可能である溶媒抽出法<sup>5)6)</sup>が適用されつつある。近年では、単に金属の分離精製を行って高純度の材料を提供するだけでなく、分離精製プロセスを利用して種々の機能を有した付加価値のある材料を製造しようとする試みがなされている<sup>7)-14)</sup>。

著者らは、溶媒抽出法の一つの応用例として、金属の晶析剥離による粉体および複合粉体の製造プロセスについて検討を行ってきた。溶媒抽出法の基本操作の一つである剥離工程において、金属イオンと難溶性の塩を形成するような剥離剤を用いることにより、金属イオンの晶析剥離が可能になる。既報<sup>7)14)-16)</sup>では、抽出剤に Versatic Acid 10 を用い、Co と Ni、Ag と Ni を共抽出した有機相から剥離剤に純水あるい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を晶析させて複合粉体を製造

する方法について検討を行った。

一方で、著者らは Ag および Ni を含有する硝酸水溶液からの粉体製造方法として、水溶液を霧化して液滴とし、加熱された反応管内で乾燥・熱分解して粉体を製造する、いわゆる噴霧熱分解法<sup>17)18)</sup>についても検討を行っている。Ag-Ni 水溶液からの噴霧熱分解法で得られた複合粉体は外殻部に Ag 層、中心核部に Ag-NiO 複合層を持つ特異的な複合粉体であり、電気接点材料に有効であることを明らかにした。

本研究では、新しい粉体および複合粉体の製造プロセスの研究として、エレクトロニクス分野で使用される Ag-Ni 系複合粉体について、溶媒抽出法および噴霧熱分解法の両者の特徴を兼ね併せた方法を検討した。すなわち、Versatic Acid 10 により共抽出された Ag-Ni 有機相を加熱した反応炉内に直接噴霧して熱分解し、Ag-NiO 複合粉体を製造することを試みた。

### 2. 試料および実験方法

#### 2.1 原料溶液の調製

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、以後 VA10 と略記する) を精製することなく使用した。有機相は VA10 をケロシンで希釈して所定濃度とし、改質剤として 2-エチルヘキシルアルコールを  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の濃度になるよう有機相に添加した。AgNO<sub>3</sub> 結晶 (東洋化学製) および Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 結晶 (関東化学製一級) を実験に使用し、その他の試薬は関東化学より入手した試薬特級品を用いた。

\* 2001 年 8 月 6 日受付 11 月 30 日受理

1. 普通会员 工博 田中貴金属工業(株)技術本部  
2. 田中貴金属工業(株)技術本部  
3. 普通会员 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科  
4. 普通会员 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, 噴霧熱分解, 複合粉体, 硝酸塩, 銀, ニッケル

供試水相は、 $\text{AgNO}_3$  結晶および  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶を純水に溶解し、pH 調整剤として  $5 \text{ mol/dm}^3$   $\text{NaOH}$  を用いて pH を 3 ~ 7 に調整した。抽出操作は、有機相と水相を同体積 ( $15 \text{ cm}^3$ ) ずつ採取し、所定量の pH 調整剤を添加した後、15 分間振とう接触させて行った。分相後、抽残水相の pH 値を pH メータで、金属イオン濃度を原子吸光法で求めた。

剥離操作に用いる Ag-Ni 含有有機相は以下のように作製した。 $2 \text{ dm}^3$  ビーカーに所定濃度の VA10 の  $1 \text{ dm}^3$  と  $28.4 \text{ g}$  の  $\text{NaOH}$  を  $200 \text{ cm}^3$  の純水に溶解したものを加え、30 分間攪拌した。遮光した暗所で、 $\text{Ag}54 \text{ g/dm}^3$  と  $\text{Ni}6 \text{ g/dm}^3$  を含む混合硝酸塩水溶液  $300 \text{ cm}^3$  を少量ずつ加え、30 分間攪拌して金属イオンを有機相に抽出した。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。得られた金属含有有機相は  $1 \text{ mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  で逆抽出し、逆抽出液中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP) (セイコー電子製 SPS-1200) により定量し、有機相の初期金属濃度とした。

有機溶媒の熱重量変化の測定は、理学電気 (株) 製 TG8120 を用いて行った。

### 2・2 複合粉体の製造方法

噴霧熱分解装置は既報<sup>11)</sup>と同様である。電気炉の操作温度は  $1,223 \text{ K}$  である。ノズルは内部混合型二流体ノズルを用い、 $\text{N}_2$  をキャリアガスとした。有機溶媒による噴霧操作は、ポンプにより定量的に送り込まれた有機溶媒を二流体ノズルよりそのまま霧化し、電気炉内反応管に導入した。電気炉の操作温度が  $1,223 \text{ K}$  の場合、送液速度が  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  以上のときには反応管上部で霧化した有機溶媒が連続的に燃焼し、この部分で複合粉体が生成する。送液速度が  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  以下になると、有機溶媒の連続的な燃焼が行われず、逆火の現象が生じる。このため、連続に安定して燃焼した状態で噴霧熱分解が行えるように有機溶媒の供給速度を  $22 \text{ cm}^3/\text{min}$  とした。

### 2・3 生成粉体の評価

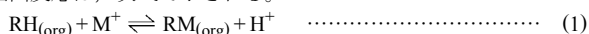
得られた複合粉体は、 $\text{CuK}\alpha$  線を用いた X 線回折法 (日本電子 (株) 製, JDX-8030) により同定を行った。粉体形状は走査型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製, JSM-T200; 以後 SEM と表記する) により観察した。粉体内部の構造は、得られた粉体を樹脂に埋め込み、断面をバフ研磨した後、SEM により観察を行った。粉体中の Ag, Ni および O の存在分布は EPMA (島津製作所 (株) 製, EPMA-2300) により調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 VA10 による Ag および Ni の抽出特性

酸性抽出剤として代表的な VA10 は、安価で取り扱いが容易であるため、多くの金属の分離精製の分野において工業的に用いられてきた。VA10 はカルボキシル基を有した C, H, O から構成される分子量 176, 酸価  $322 \text{ mgKOH/g}$  の有機酸である。

酸性抽出剤である VA10( $\text{RH}(\text{org})$ ) からの 1 価の金属イオン  $\text{M}^+$  の抽出反応は、次式で示される。



抽出反応は水素イオン濃度に依存し、水素イオンの減少に伴い抽出が進行する。このとき、金属イオンの抽出はカチオンのイオン交換反応によって生じる抽出であり、硝酸溶液からの  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  の抽出において硝酸イオンは抽出反応に関与せず、有機相には抽出されない。

Fig.1 は VA10 による  $\text{Ag}^+$  および  $\text{Ni}^{2+}$  の抽出率と pH の関係を示したものである。 $\text{Ag}^+$  は pH4 以上で抽出され、 $\text{Ni}^{2+}$  はおよそ pH5 以上で抽出されることがわかる。

### 3・2 噴霧熱分解法による有機溶媒からの Ag-Ni 複合粉体の製造

Fig.2 は、有機相構成成分である VA10, 2 エチルヘキサノール, ケロシン, 抽出用有機相, Ag-Ni 含有有機相および Ag90%-Ni10% の混合硝酸塩の熱重量変化と示差熱分析の結果を示したものである。VA10 は沸点が  $543 \sim 553 \text{ K}$  のカプリン酸相当のカルボン酸である。 $350 \text{ K}$  から重量減少が認められ、 $400 \text{ K}$  からの急激な重量減少の後  $440 \text{ K}$  で完全に揮発する。2 エチルヘキサノールは、沸点が  $457 \sim 458 \text{ K}$  の高級アルコールであり、蒸発に伴う重量減少が沸点より低い  $380 \text{ K}$  で完結している。沸点  $423 \sim 523 \text{ K}$  の原油留分であるケロシンは混合物であるために  $300 \sim 400 \text{ K}$  の広い温度領域で蒸発による重量減少が生じている。 $530 \text{ K}$  から  $600 \text{ K}$  に発熱ピークが観察されることから、微量な残留炭素がこの温度領域で燃焼していると思われる。これらの有機相を構成している成分の重量減少の生じやすさは、通常沸点の順に対応し、VA10 の揮発が最も高い温度で起こる。各成分を所定濃度に調整した有機相の重量減少は、各々の特徴を有しており、ケロシンと 2 エチルヘキサノールである  $300 \text{ K}$  からの重量減少に始まり、 $440 \text{ K}$  の VA10 の重量減少で完結する。Ag-Ni を抽出した有機相の熱重量変化は、有機相のみの熱重量変化と比べると、 $400 \sim 500 \text{ K}$  に異なった重量変化が見られることから、この温度領域で Ag および Ni の抽出種の分解が生じていると考えられる。この場合も同様に残留炭素の燃焼に起因する発熱ピークが  $570 \text{ K}$  に観察される。一方、Ag90% と Ni10% の混合硝酸塩の熱重量変化は Ni の水和水の脱水に伴う重量減少に始まり、 $740 \text{ K}$  での  $\text{AgNO}_3$  の分解に終わる。これらのことは、VA10 に抽出された Ag-Ni 含有有機相がその硝酸塩に比べて低い温度で熱分解でき、複合粉体が生成することを示す。また有機相構成成分が、C, H, O の元素であるために、熱分解反応後に生じる生成物が  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  であり、後処理を全く要しないか、簡便な方法による処理ですむものと考えられる。

Fig.3 は、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の VA10 により  $\text{Ag}53.6 \text{ g/dm}^3$  および  $\text{Ni}5.2 \text{ g/dm}^3$  を抽出したケロシン希釈の有機相を電気炉の操作温度  $1,223 \text{ K}$  で噴霧熱分解したときに得られた複合粉体の SEM 像である。SEM 像より、微細な粉体とともに数  $\mu\text{m}$  から  $10 \mu\text{m}$  の大きさの 2 次凝集粉体が多く見られる。Fig.3 右図の拡大像からは、 $1 \mu\text{m}$  から、それ以下の粒径を持つ球状の粒子が観察され、これらの 1 次粒子から  $2 \sim 10 \mu\text{m}$  の 2 次粒子が構成されているものと思われる。

得られた複合粉体の XRD 分析の結果を Fig.4 に示す。XRD の結果より Ag に帰属する強いピークの回折パターンと、NiO の弱い回折ピークが認められ、得られた粉体が Ag-NiO の複合粉体であることがわかる。有機溶媒からの直接噴霧熱分解では、有機溶媒の燃焼により複合粉体中の Ni が還元されて Ag-Ni 粒子が生成されることが期待されたが、Ni は酸化物として存在している。反応

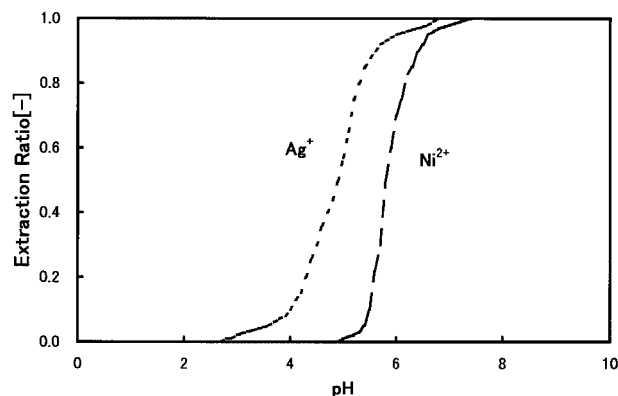


Fig.1 Extraction of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Ni}^{2+}$  with  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  VA10.

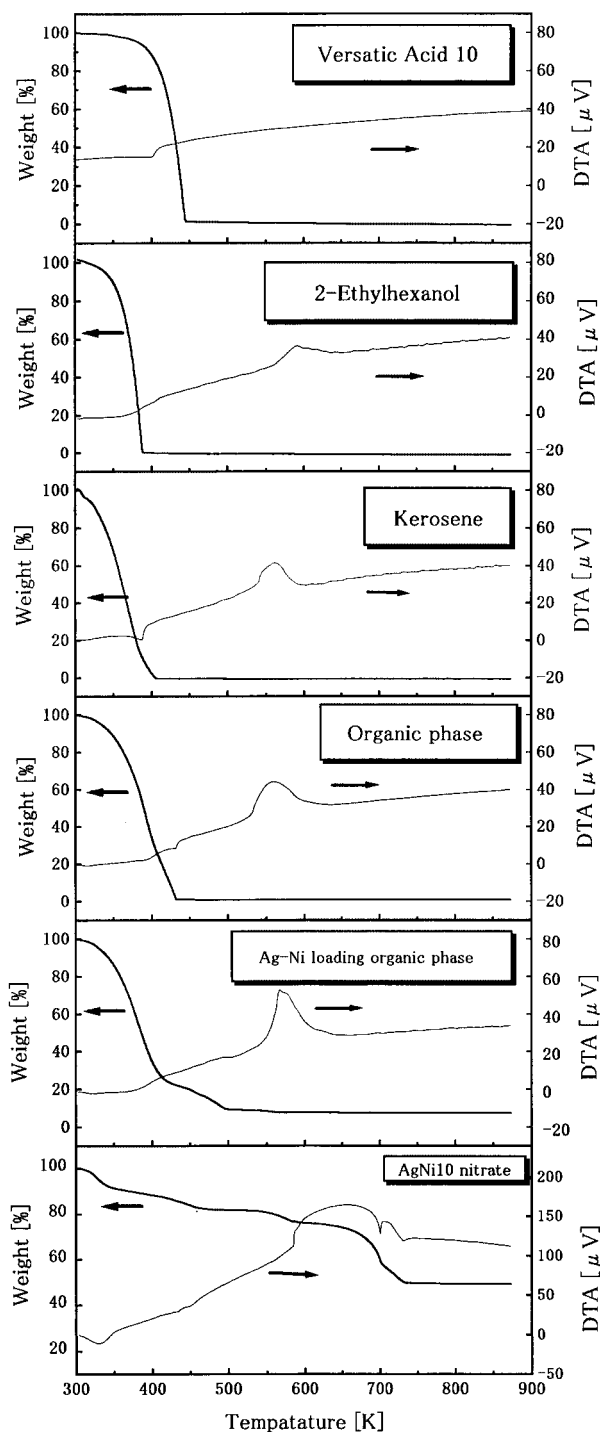
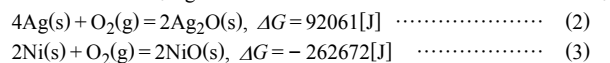


Fig.2 Thermogravimetric and differential thermal analyses in air.

管中に空気が十分に供給されていることが、このような結果と関係していると考えられる。

酸化物への反応が起こるかどうかは、その自由エネルギーの変化から推察できる。AgおよびNiと酸素との反応は次式で示される。



1,223 Kにおける各々の反応の $\Delta G^{(19)}$ は、92061J、-262672Jとなり、 $\Delta G < 0$ のときに上式の反応が進むことから、酸素供給下ではNiはNiOに酸化するが、Agは酸化物とならないことがわかる。

Fig.5にVA10で抽出された有機相から噴霧熱分解して得られたAg-NiO複合粉体の断面写真を示す。得られた複合粉体の断面構造

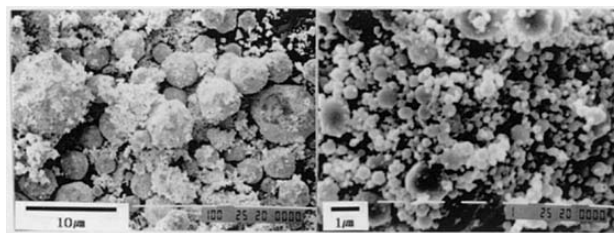


Fig.3 SEM photographs of composite powders prepared by spray pyrolysis from Ag and Ni loading VA10 at 1,223 K.

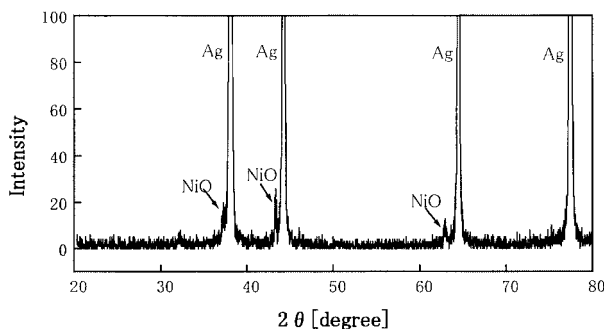


Fig.4 X-ray diffraction pattern of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis from Ag and Ni loading VA10 at 1,223 K.

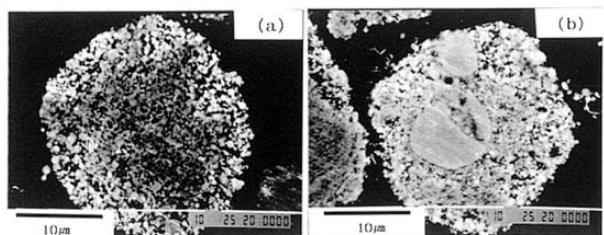


Fig.5 Cross section of Ag-NiO composite powders prepared by spray pyrolysis from Ag and Ni loading VA10 at 1,223 K.

はいくつかの種類が認められた。Fig.5(a)は1次粒子が凝集した形態が残存したままの断面構造であるが、(b)では断面内部に金属相が認められる。断面写真からの(a)と(b)の粒子の存在割合は、多くが(a)粒子であり、(b)粒子は断面の大きな粒子の1/10~1/20の割合で確認できる。既報<sup>18)</sup>で報告した硝酸塩溶液から得られたAg-NiO複合粉体の内部構造は、外殻部のAg層と中心核部のAg-NiOの複合層から形成されており、有機溶媒からの噴霧熱分解で得られた複合粉体は硝酸塩溶液から得られた複合粉体とは異なった構造の複合粉体であることがわかる。

Fig.6は、Fig.5断面写真中の2つの粒子と同様な断面のEPMA分析結果を示したものである。図中の2本のライン間におけるAg, Niの存在強度を示している。Fig.6(A)断面では、Fig.5の(a)に示したものと同様な1次粒子の凝集体の断面構造であり、Ag, Niが同様に均一に分布していることが認められる。一方、Fig.6(B)はFig.5(b)に示したものと同様の2重構造を持つ断面のEPMA分析の結果を示しており、中心核部の金属相にはAgのみが検出され、外殻部にはAgとともにNiが認められ、Ag-NiO複合層を形成していることがわかる。

これらの結果は、既に報告してきた水溶液の噴霧熱分解法で得たAg-NiO複合粉体の内部構造と異なる。この内部構造の差異は、粉体の形成プロセスの違いによるものと考えられる。硝酸塩溶液から噴霧熱分解を行う場合、噴霧後の液滴粒子が反応管内でAgとNiの硝酸塩の乾燥、熔融、熱分解を経た後、複合粉体が形成される。これに対して、VA10からの噴霧熱分解法では、初期の段階、すなわち反応管上部で有機溶媒の燃焼と同時にAgおよびNiの熱

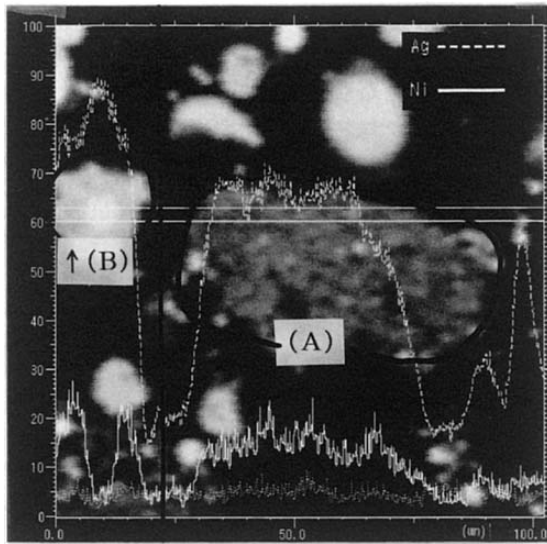


Fig.6 Mapping images of cross section of Ag-NiO composite powder.

分解が起こり、Ag-NiO 複合粉体が生成するものと考えられる。この段階は反応管上部で生じるので、1次粒子である Ag-NiO 複合粉体が反応管下部で2次凝集体を生成する。2次凝集体の粉体内部に Ag の金属層が生じている理由については詳細は不明であるが、電気炉上部の温度が有機溶媒の燃焼熱により 5 K 以上上昇することから、2次凝集体内部の温度が Ag の融点 (1,223 K) 以上の温度まで上昇し、一部融体となり Fig.5 で示した内部構造になったものと推察される。これらの現象は、装置内部温度の不均一差による粒子の熱履歴の差により粒子生成条件が異なったためと考えられる。反応管内部には、一部上昇気流が見られることから、反応管内部で凝集体が滞留し、加熱雰囲気長くさらされたため、凝集体内部に金属相が形成されたものと考えられる。凝集体内の金属相の有無は、凝集体の大きさに関係なく、小さな凝集体にも金属相が観察される。

### 3・3 抽出溶媒からの噴霧熱分解法による粉体製造プロセス

Fig.7 は溶媒抽出法を用いて不純な原料から Ag を抽出し、得られた有機相に噴霧熱分解法を適用した粉体製造プロセスの一例を示したものである。このプロセスでは、Ag 地金あるいは Ag スクラップを硝酸溶解し、VA10 による抽出工程を経て噴霧熱分解により粉体製造を行うことができる。

所定量の VA10 および改質剤を含んだケロシン希釈の有機相は NaOH により VA10 を Na 型に変換したのち、抽出操作に適用される。抽出に供される Ag は硝酸により溶解され、過剰の硝酸を除去あるいは中和した後抽出される。Ag を抽出した有機相は Na と

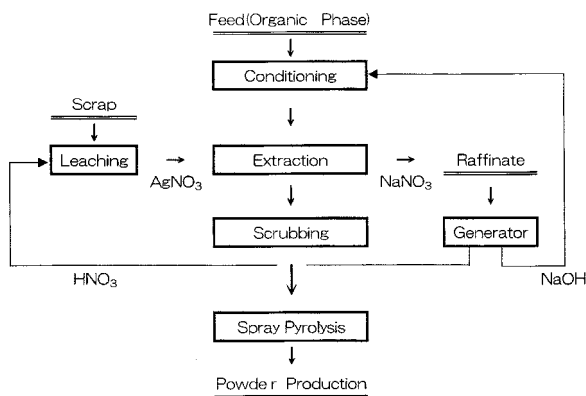


Fig.7 Flowsheet for composite powder production process using solvent extraction and spray pyrolysis methods.

ともに他の金属が共抽出されるため、純水あるいは希薄硝酸溶液で洗浄する。この後、有機相は噴霧熱分解装置に供給され、熱分解反応によって粉体が得られる。抽残液中には NaNO<sub>3</sub> が生成され、隔膜電解等により NaOH に再生されるが、再生コストが見合わないときには廃棄され、新しい NaOH が使用される。

従来、溶媒抽出に用いられる抽出剤は高価であるため、繰り返し使用されるのが一般的であり、通常の操業においては抽出剤の溶解損失分あるいは劣化分だけが補充される。また、溶媒の損失が少なくなるよう操作条件の適正化や抽出装置の工夫が図られる。

本方法では、VA10 を含む有機溶媒がそのまま噴霧熱分解に供され消費される。しかしながら、次のような点が利点として挙げられる。(1)VA10 が他の抽出剤に比べて安価で毒性が少ないこと、(2)粉体製造に回収・精製のプロセスである溶媒抽出法を組み入れることができること、(3)有機溶媒の燃焼による熱源が利用できるため、電気炉の加熱に要する電力量が低減できること、(4)有機溶媒の分解生成物が目的の粉体および CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O であり、NO<sub>x</sub> および Cl 成分を含まないので、除害設備が不要であること。以上のように、本法では VA10 を含有する有機溶媒が燃焼・消費されるが、不純な原料からの目的成分の回収精製を組み込んだ新しい粉体製造プロセスとして有効であると考えられる。

## 4. 結 言

本研究では、抽出剤である Versatic Acid10 により Ag および Ni を抽出した有機相に噴霧熱分解法を適用して Ag-NiO 複合粉体の製造を試み、得られた複合粉体の形状や内部構造について調べた。さらに、溶媒抽出法と噴霧熱分解法の両者の特徴を兼ね併せた粉体および複合粉体の製造プロセスについて検討を行った。

得られた粉体は、SEM 写真から微細な粒子と数 μm から 10 μm 近い粒子径を持つ 2次凝集体の混合物であり、Ag-NiO 複合粉体であることが XRD 分析より確認された。2次凝集体は、1 μm より小さい球状粒子の凝集体であることがわかった。Ag-NiO 複合粉体の内部構造は、EPMA 分析の結果から中心核部の Ag 層、外殻部の Ag-NiO 複合層の 2重構造から構成されており、硝酸塩水溶液から噴霧熱分解して得られた粉体とは、異なった内部構造を有していた。

本法は、VA10 を含有する有機溶媒から噴霧熱分解を行うことにより、不純な原料からの目的成分の回収精製を組み込んだ新しい粉体製造方法であるとともに、排ガスの除害処理がほとんど不要な新しい粉体製造プロセスとして有効であると考えられる。

## 引 用 文 献

- 1) 西村山治: 水曜会誌, Vol. 19, No. 5, p. 109-117, (1979)
- 2) 竹内 健: 工業レアメタル, No. 65, p. 24-41, (1978)
- 3) 塩田重雄: 昭和 59 年度日本鉱業会秋季大会分科研究会資料, 特殊金属精錬 J-10, p. 37-40, (1984)
- 4) 鈴木 平・目黒謙次郎監修: 貴金属の科学基礎編, p. 353-365, 田中貴金属工業, (1985)
- 5) 西村山治: 技苑, No. 50, p. 25-39, (1986)
- 6) 奥田晃彦・澤井 裕・市石知史・芝田隼次: 資源と素材, Vol. 116, p. 929-933, (2000)
- 7) 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)
- 8) 西村山治: 金属, Vol. 52, p. 44-49, (1982)
- 9) 西村山治: 鉄と鋼, Vol. 14, p. 26-36, (1983)
- 10) 西村山治・宮谷義六: 技苑, No. 35, p. 16-21, (1983)
- 11) G.P. Demopoulos and P.A. Distin: Proc. Int. Solv. Extr. Conf., ISEC'80, Vol. 2, p. 80-76, (1980)
- 12) G.P. Demopoulos and G. Pouskouleli: J. Metals, Vol. 40, No. 6, p. 46-50, (1988)
- 13) Y. Yang, P. Taskinen and K. Lilius: PB Rep. PB92-136464, (1980)
- 14) 奥田晃彦・芝田隼次・佐野 誠・西村山治: 日本鉱業会昭和 61 年度春季大会講演要旨集, p. 229-230, (1986)
- 15) 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)
- 16) 奥田晃彦・山本秀樹・芝田隼次: 資源と素材, Vol. 117, p. 683-688, (2001)
- 17) 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)
- 18) 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. 687-692, (2000)
- 19) 日本金属学会編: 講座・現代の金属学, 製錬編第 2 巻, 非鉄金属製錬, 日本金属学会, p. 315, (1980)