



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	連続式オートクレーブを用いた不均化反応による銅微粉末製造法の研究
Author(s)	佐々木, 仁; Sasaki, Hitoshi; 永井, 忠雄 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 162, 241-254
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42330
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_241-254.pdf



連続式オートクレーブを用いた不均化反応による 銅微粉末製造法の研究

佐々木 仁 永井 忠雄

(平成4年9月18日受理)

Production of Fine Copper Powder by Disproportionation Reaction of Cuprous Sulfate Solution using a Continuous Type Autoclave

Hitoshi SASAKI and Tadao NAGAI

(Received September 18, 1992)

Abstract

Disproportionation reaction of cuprous sulfate solution was studied to obtain fine copper powder suitable for conductive paste using a continuous type autoclave.

Cuprous sulfate solution was made in the autoclave containing fine copper wire and cupric sulfate solution by mutual reaction of ($\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0 \rightarrow 2\text{Cu}^+$) at high temperature, e. g., 220°C . Cuprous solution, thus formed, was dropped continuously into first reservoir through an over flow pipe. The fine copper powder was obtained by disproportionation reaction of ($2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$) proceeded by cooling.

Cooling temperature of the reservoir had a large effect on the diameter of the powder. Fine copper particles of $1\sim 2\mu\text{m}$ in diameter were obtained in the reservoir kept at low temperature, e. g., 0°C , while large particles more than $10\mu\text{m}$ in diameter were obtained in the reservoir kept above 70°C .

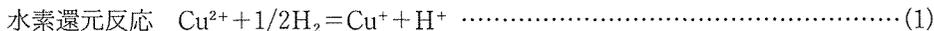
The shape of copper powder obtained was greatly altered by time to time. The copper powders withdrawn from the second reservoir at an earlier period had flat crystal surface planes and showed an excellent oxidation resistance, while that obtained from latter stage consists of aggregates of fine particles and were oxidized after drying.

1. 緒 言

当研究室では、水素加圧還元による導電ペースト用銅微粉末の製造法について検討し、バッチ式オートクレーブを用いた硫酸銅水溶液の水素還元反応では、 $10\mu\text{m}$ 以上の比較的粗い、結晶面の発達した粒子と冷却過程で起きる Cu^+ の不均化反応(2式)により生成する微粉からなる混合粉が得られ、微細な銅粉のみを製造するのは困難であることを報告した¹⁾。

また、水素還元(1式)によって、 Cu^+ のみが生成した高温水溶液を冷却すると、不均化反応(2式)によって微細な銅粉が生成し、高温水溶液を冷却するリザーバーの冷却温度を変えると、

生成する粉末の形状、粒径が変わることが明らかになった。



不均化反応の反応機構、および平衡値に関しては、Peters²⁾ および Klyian³⁾ らの詳細な報告があるが、導電ペースト用粉末などを目標とした微細化のための方策は、一切検討されていない。前報⁴⁾ では、バッチ式オートクレーブのリザーバー冷却温度を変化させることによって、0.5~10 μm の任意の平均粒径の銅粉が製造できることを報告したが、平均粒径 5 μm 以下の銅粉を製造するためにリザーバー冷却温度を低くすると、表面が凸凹の不定型粒子が多数生成し、それらは濾過、乾燥後、酸化変色し、耐酸化性に問題が残った。

小田桐らは、連続式オートクレーブを用いた硫酸銅水溶液の水素加圧還元で、平均粒径 5~6 μm の比較的粒度分布幅が狭い、平滑な結晶面に囲まれた耐酸化性銅微粉末を製造できると報告しているが⁵⁾、回収銅粉の大部分は水素還元で生成した高温の Cu^+ を含む水溶液がリザーバー内に落下し、冷却された時に起きる不均化反応によって生成すると考えられた¹⁾。

本研究では連続式オートクレーブの反応塔中で金属銅と硫酸銅水溶液を接触させ、相互反応((1)式の左向き反応)によって生成した Cu^+ 水溶液を低温のリザーバーに連続的に落下させる方法で、不均化反応による銅微粉末製造実験を行った。粉末の粒径、形状はリザーバーの冷却温度、その他のリザーバー内条件に依存すると考えられるので、導電ペースト用の平均粒径が0.2~5 μm の任意で、粒度分布幅の狭い耐酸化性銅微粉末の製造法を検討した。

2. 実験装置および方法

実験には、図1に示した塔管状オートクレーブを使用した。内容積 3 ℓ のステンレス製の反応塔内部には、オーバーフローパイプ付きのガラス反応管を装入してある。反応管内には、直径約 200 μm の金属銅線(古河電工、裸軟銅線)を約 500g と硫酸酸性硫酸銅水溶液を装入し、銅線装入後の反応塔内有効体積が 2 ℓ 以上になるようにした。1 段目リザーバーは内容積が 4 ℓ 、ステンレス製で、器壁の侵食および銅粉の付着防止のため、内部にガラス管を装入した。また、1 段目リザーバー外周部にはジャケットを付けて不凍液を循環し、リザーバー冷却温度を調節できるようにしてある。1 段目リザーバー上部フランジから、70cm の部分にガス吹込口を設けて、リザーバー内をガス攪拌した。

実験方法は、まず溶液と銅線の入った反応塔と 2.3 ℓ の溶液の入ったリザーバー内を窒素置換し、所定の圧力まで加圧して、リザーバー内の窒素攪拌流速を設定する。反応塔内の溶液温度が反応温度に到達後、反応塔に高圧ポンプで硫酸銅水溶液の送液を開始する。 Cu^+ を含む高温水溶液はオーバーフローパイプを経由して、硫酸銅水溶液の入ったリザーバーに流れ込み、不均化反応により銅粉を生成させる。高圧ポンプによる送液量が 500m ℓ になった時間毎に、銅粉懸濁液を内容積 500m ℓ の 2 段目リザーバーに移し、減圧後、排出する。1 段目リザーバーには、上部フランジから 10, 30, 50, および 100cm の部分に熱電対をそれぞれ挿入し、実験中の溶液温度を測定できるようにしてある。10cm 部分の熱電対は、リザーバー内溶液量が 2.8 ℓ になった時に溶液と接触するようにしてあるので、2 段目リザーバーへの溶液抜取り直前の液面温度を測定できるようになっている。2 段目リザーバーから排出された銅粉は、吸引濾過し、1N- H_2SO_4 、蒸留水、メタノールで順次洗浄した後、室内乾燥した。回収銅粉は、乾燥後、SEM(JEOL-T220)による形状観察、および粒度分布測定(島津、SA-CP3)を行った。実験条件および溶液組成は表1のとおりで

ある。ポリエチレンイミンは、強酸性水溶液中での銅粒子の凝集，反応器壁への付着を防止する目的で添加した⁶⁾。

表1 標準反応条件および溶液組成

反応条件		溶液組成	
反応温度	220°C	Cu ²⁺	48 g/l
反応管内圧力	30kg/cm ²	H ₂ SO ₄	50 g/l
窒素攪拌流速	12 l/min	Bi ³⁺	0.1g/l
送液速度	2 l/hour	ポリエチレンイミン	0.1g/l

ポリエチレンイミン, (株)日本触媒 P-1000

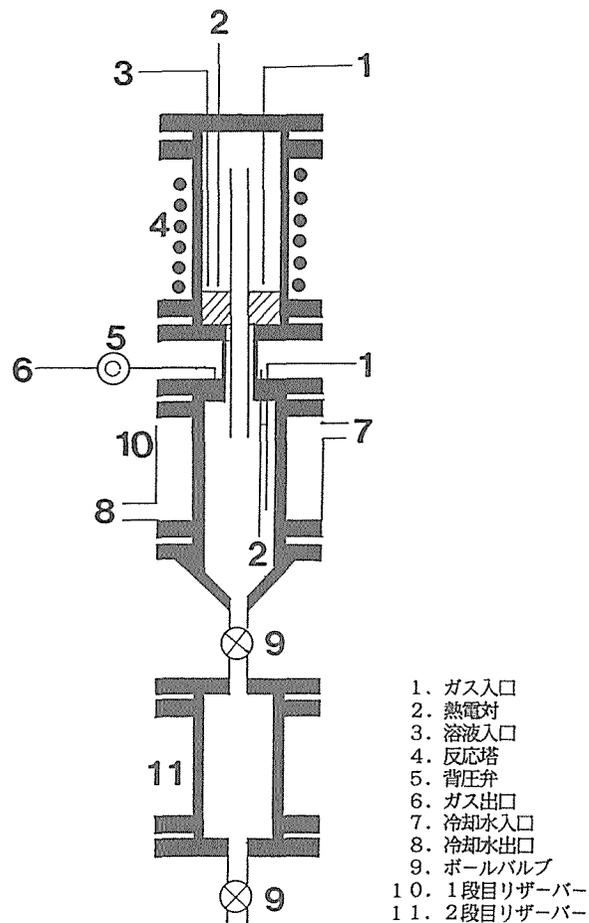


図1 実験に使用した連続式オートクレーブ

3. 実験結果および考察

3.1 生成銅粉性状の時間経過による変化

リザーバー内溶液の初期温度を0°Cおよび70°Cにした実験で、各サンプリング時に得られた銅

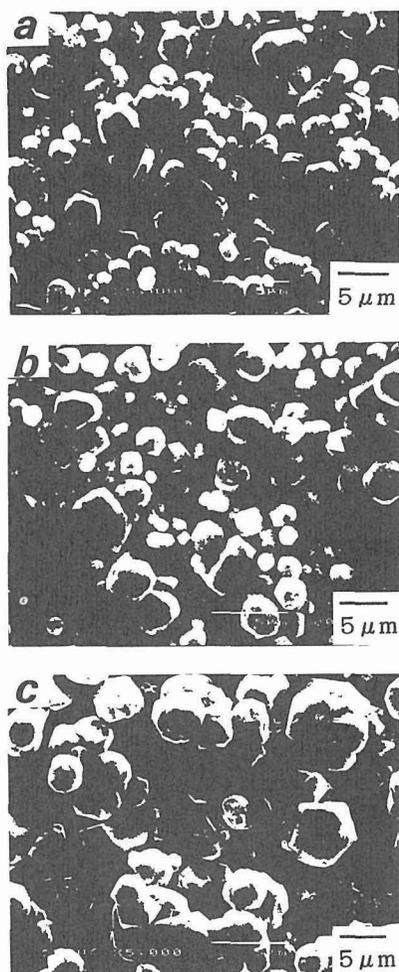


図2 リザーバー内溶液初期温度0°C
 (a) サンプルング2回目
 (b) サンプルング5回目
 (c) サンプルング7回目

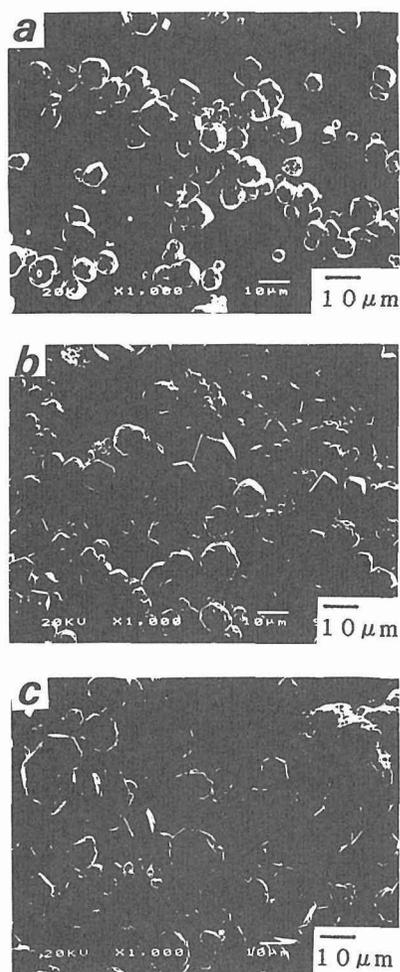


図3 リザーバー内溶液初期温度70°C
 (a) サンプルング2回目
 (b) サンプルング5回目
 (c) サンプルング7回目

粉のSEM写真を図2, 3に示した。毎回1回目のサンプルング時には、2段目リザーバーから取り出した溶液中に銅粉はほとんど含まれていない。送液を開始する前に、反応塔内の銅線と溶液を220°Cで1時間保持しているの、実験開始後、リザーバーに落下する溶液中のCu⁺濃度は平衡に到達しているはずである。リザーバー内溶液初期温度が0°Cの実験で500mℓ送液した後、リザーバー内溶液を全量排出したところ、6.75gの銅粉が回収できた。この時、反応器壁に付着していた銅粉を硝酸で溶かした後、ICP分析を行ったところ約0.5gの銅が付着していた。70°Cの実験でも同様の操作を行い、排出液を吸引濾過して放置すると、濾過瓶の壁に薄く銅が析出した。回収された銅粉の量は5.84gで、反応器壁と濾過瓶に付着した銅を硝酸で溶かしてICP分析を行ったところ、合計で1.32gの銅が含まれていた。そのうち濾過瓶には0.75gが付着していた。濾過瓶に付着した銅粉は、濾液中に含まれていたCu⁺の不均化反応によって析出したと考えられる。表1の溶液の220°CでのCu⁺平衡濃度は約28.8g/ℓで、500mℓの溶液からは約7.2gの銅が回収でき

るはずだが、合計の銅重量はそれぞれ7.25g, 7.16gなので、反応塔から落下する溶液中の Cu^+ 濃度は平衡に到達していることが確認された。以上のことから1回目のサンプリングの時には、ほとんどの銅粉はリザーバー底部まで沈降していない状態であり、また70°Cの濾液中には若干ではあるが Cu^+ が存在していたと考えられる。

2回目のサンプリングでは、いずれのリザーバー初期温度でも図2(a)、図3(a)のように、平滑な結晶面の2~3 μm および10 μm 程度の粒子が多く観察される。不均化反応では高温水溶液中の Cu^+ の半分が銅になるので、1 ℓ 当りの銅粉回収量は220°Cの Cu^+ 平衡濃度から計算すると14.4gとなる。その値から計算すると銅粉の回収率は0°Cで50%程度、70°Cで32%程度であった。これらの銅粉は、乾燥後、空气中に長期間放置しても酸化変色せず、耐酸化性にすぐれている。

実験初期に反応塔からリザーバーに溶液が落下すると、液面付近で多数の金属銅核が発生し、時間経過に伴い液面付近の温度は徐々に上昇する。この時リザーバー外周部には不凍液を循環して冷却しているけれども、時間経過に伴い液面付近の温度は徐々に上昇し、上下方向に温度勾配ができる。液面付近の温度が高くなると、 Cu^+ 平衡濃度は増加し、過飽和状態の Cu^+ 濃度も幾分高くなるものと考えられる。今、液面付近で生成した核が、この過飽和溶液中を沈降する時、核の表面で結晶成長に適した緩やかな速度で不均化反応が進行するので、その結果として耐酸化性に優れた、平滑な結晶面を持つ粒子が生成するものと解釈される。

Cu^+ の不均化反応による銅粉製造実験では、高温水溶液の冷却温度が低いほど核発生頻度が大きく微細な銅粉を製造できることがわかっている¹⁾。連続式オートクレーブでも高温水溶液が落下する液面の温度が低いほど核発生頻度が大きいので、リザーバー内溶液初期温度0°Cの時には微細な銅粉が、70°Cでは粗大化した銅粉が生成する。

リザーバー内溶液の初期温度が0°Cの場合は、実験開始後30分で液面付近の温度は約60°Cとなる。初期温度70°Cの場合は、110°C付近まで上昇する。実験時間が経過すると、リザーバー内温度はさらに上昇し、生成銅粉も図2(b)、図3(b)のように大きくなる。これはリザーバー内液面温度が上昇すると、液面付近での核発生頻度が小さくなり、結晶成長に使用される Cu^+ 量が増加すること、および実験時間が長くなると液面付近に存在する核の数も増加し、それらの成長が起きるためである。図には数個の銅粉が凝結しているものも見られ、さらにサンプリング回数を増やすと図2(c)、図3(c)のように、さらに凝結の度合は激しくなり、粒径も大きくなる。凝結粒子を多数含む銅粉は乾燥後、数日で酸化変色した。回収率は、220°Cの Cu^+ 平衡濃度から計算したものの60~70%程度であった。

表1の条件で、リザーバー温度を変えて実験を行い、各サンプリング時に生成した銅粉の平均粒径を図4に示した。実験時間の経過に伴い生成銅粉の粒径は徐々に大きくなるが、粒径増加の割合はリザーバー内溶液初期温度が低いほど大きい。連続式オートクレーブでは液面の温度が低い程、2~3回目のサンプリング時に回収した銅粉の平均粒径は小さくなるが、その後の粒度分布測定の結果では、平均粒径が増加し10回目のサンプリング時の平均粒径に大差はない。SEM観察の結果、0°Cの実験で5回目のサンプリング以降では、いくつかの粒子が凝結したものが多数含まれるようになり、10回目のサンプリングではほとんどが凝結粒子となっている。リザーバー内溶液初期温度が70°Cの時にも実験時間が経過すると凝結粒子が生成するが、0°Cの時と比べると凝結粒子の生成量は少ない。

以上の結果のように、連続式オートクレーブによる銅粉製造実験では、時間経過に伴って銅粉性状に大幅な変化が見られる。微細な銅粉を製造しようとして、リザーバー内溶液初期温度を低くすると、数 μm の小粒子が数個凝結した粗大粒子が生成し易い。

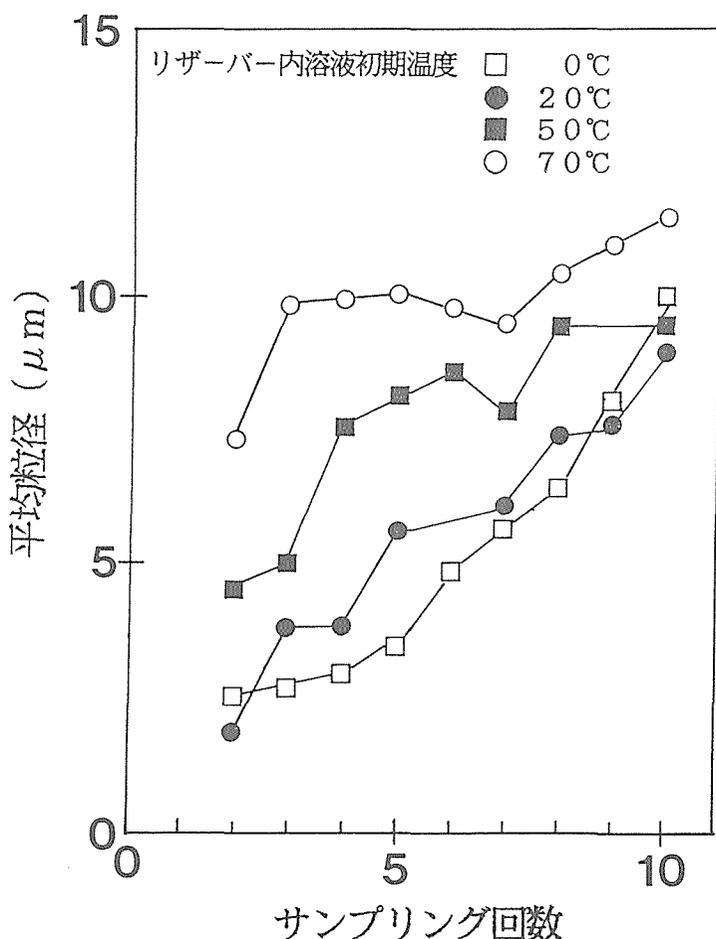


図4 各サンプリング時に回収した銅粉の平均粒径
リザーバー内溶液初期温度0°C, サンプリングは15分毎

3.2 リザーバー内の温度勾配が粉末の性状に及ぼす影響

連続式オートクレーブ実験では、高温水溶液がリザーバーに連続的に落下するのでリザーバー内部に温度勾配ができる。そこで、温度勾配が粉末性状に及ぼす影響について検討した。

図5に各実験条件で、実験開始後30分と2時間でのリザーバー内の温度勾配を示した。リザーバー内溶液の温度は、実験時間の経過と共に上昇するが、温度勾配の形が大きく変化することはない。図2(a), 図3(a)のように平滑な結晶面を持った粒子は、温度勾配が比較的緩やかな実験の初期に生成する。この時には発生した核がリザーバー中を沈降する時に、Cu⁺溶液も比較的ゆっくりと冷却されるので、核の表面で結晶面を発達させるのに適した、比較的遅い不均化反応が進行すると考えられる。

リザーバー内溶液の初期温度0°Cで、リザーバー内の窒素ガス攪拌を行わない実験では、図のように大きな温度勾配ができる。実験開始後60分には、図6(b)のようにいくつかの粒子が凝結した粒子、そしてそれらのまわりに非常に微細な粒子が生成している。これは、銅粉懸濁液採取時に約20cmの液面の降下と溶液の攪拌が起こり、溶液温度が低下し、粒子表面での新たな核発生、

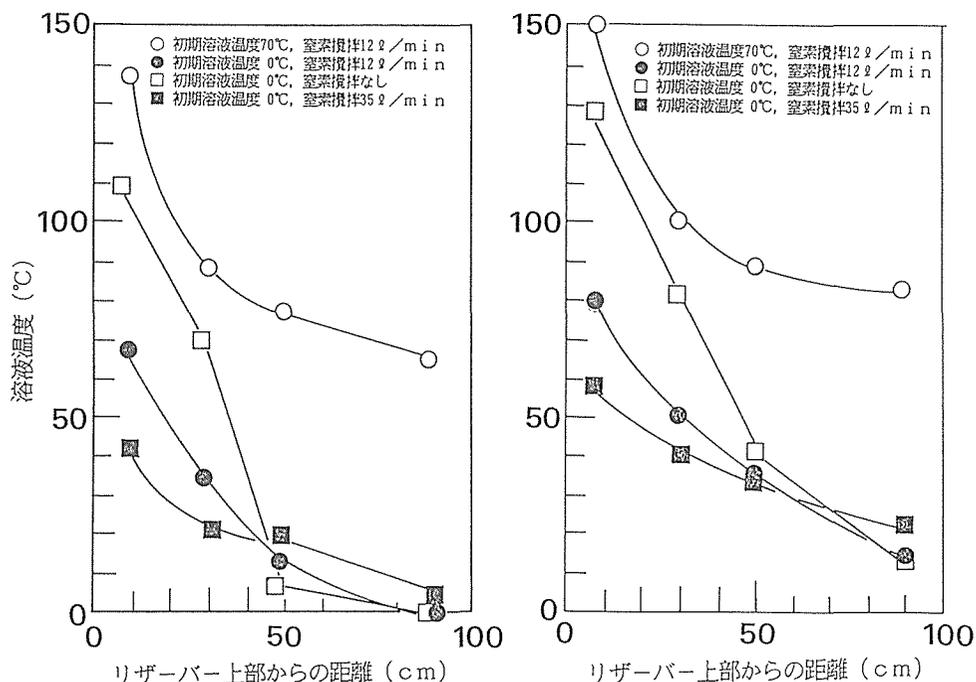


図5 リザーバー内溶液の温度分布
a) 実験開始後30分 b) 実験開始後120分

結晶成長が起きて微細な粒子が生成したものと考えている。この条件で、実験時間がさらに経過すると、最初の大きい粒子と微細な粒子が結合して成長したような凝結粒子が生成する。実験を続けると、図6(c)のように凝結粒子はさらに大きくなるが、この銅粉は乾燥後、すぐに酸化変色した。

リザーバー内溶液の初期温度0°C、35ℓ/minで窒素ガス攪拌すると、活発な混合により液面温度は約40°Cで維持され、温度勾配は小さくなる。実験開始後30分には、図7(a)のように殆どがいくつかの小結晶が凝結した粗大粒子になっている。この場合、落下した高温水溶液は大きな過飽和度を持つことになり、同時に強い攪拌によって懸濁銅粉の衝突機会は増大するが、大きな過飽和度の存在下では、結合・凝結が起き易く、凝結粒子が生成する。この銅粉も乾燥後すぐに酸化変色した。さらに実験時間が経過すると、凝結粒子の粒径はさらに大きくなるが、これは凝結粒子の結晶成長、および新たな粒子の衝突が考えられる。

図8に3つの実験で生成した銅粉の平均粒径の変化を示したが、窒素攪拌流速35ℓ/minの時には凝結粒子生成による粒径の増加割合が最も大きい。以上の結果から、平滑な結晶面を持った比較的粒度分布幅の狭い粒子を製造するには12ℓ/min程度のガス攪拌により、生成した核を速すぎない不均化反応によって結晶成長させることが有効である。すなわち、緩やかな温度勾配を持たせることによって、落下してきた高温水溶液中に含まれるCu⁺のかなりの部分を金属銅核のゆっくりとした結晶成長に使わせることが必要である。また実験が進行しても銅粉の回収率が100%にならず、リザーバー内には沈降せずに存在する銅粉重量は徐々に増加すると考えられるので、リザーバー内の高い懸濁銅粉密度は粒子の衝突機を増大させて凝結粒子生成の原因となりやすい。

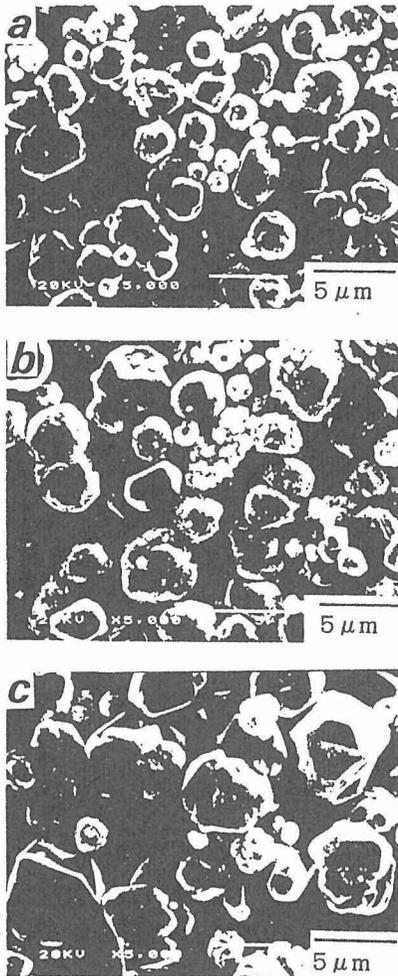


図6 リザーバー内溶液初期温度0°C
窒素攪拌なし
サンプリングは15分毎
(a)サンプリング2回目
(b)サンプリング5回目
(c)サンプリング7回目

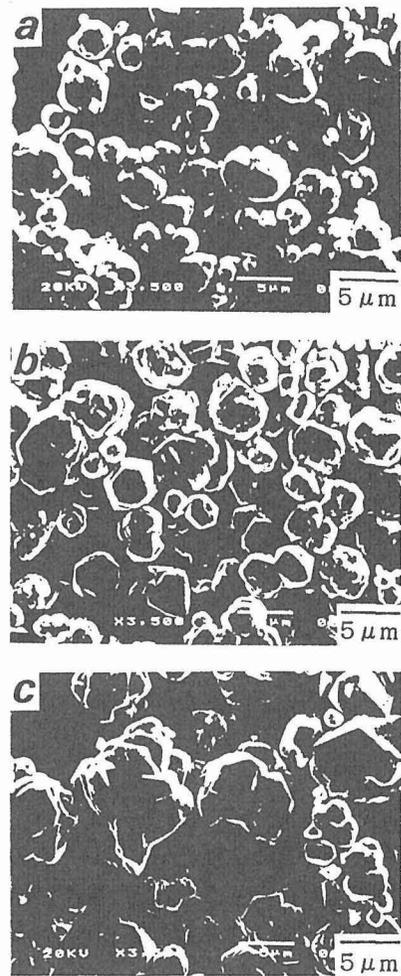


図7 リザーバー内溶液初期温度70°C
窒素攪拌流速35 l/min
サンプリングは15分毎
(a)サンプリング2回目
(b)サンプリング5回目
(c)サンプリング7回目

また低温で不均化反応が進行する時には過飽和度が大きくなるので核発生頻度が大きく、それに伴う急速な結晶成長も起きるので粒子同志の結合が起きやすい。強すぎる溶液攪拌は粒子の衝突機会の増大をもたらし、とくに低温の大きい過飽和度での不均化反応を起こさせると、凝結粒子が生成し、粒径の増大、耐酸化性の劣化を引き起こす原因となる。

3.3 凝結粒子の生成機構に関する考察

実験時間が長くなるにしたがって、どの反応条件でも凝結粒子が多数生成するが、特にリザーバー内溶液温度が低い時にその傾向が著しい。凝結粒子生成を防止できれば、比較的粒度分布幅が狭く、平滑な結晶面の銅粉の製造が可能と考えられるので、その生成機構を明らかにして凝結粒子生成の防止について検討した。

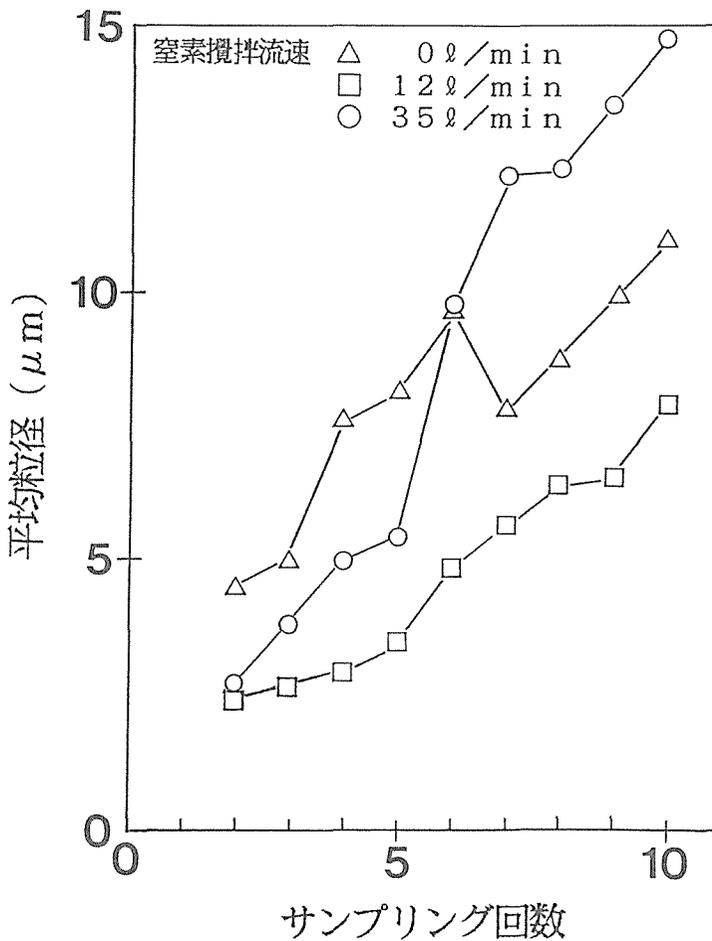


図8 各サンプリング時に回収した銅粉の平均粒径
リザーバー内溶液初期温度0°C, サンプリングは15分毎

表2 回収銅粉重量とリザーバー内に残留する銅粉重量の関係

サンプル回数	1	2	3	4	5	6	7
回収銅粉重量(g)	0	3.6	4.5	4.8	5.8	5.0	4.6
リザーバー内残留銅粉重量(g)	7.2	10.6	13.3	15.7	18.1	20.3	22.9

* 実験終了後のリザーバーから回収された銅粉重量, 18.6g

連続式オートクレーブによる実験では、初期にサンプリングした銅粉懸濁液中には凝結粒子が少ない。表1の実験条件でリザーバー内溶液の初期温度が0°Cの実験で、各サンプリング時に回収した銅粉の重量と、リザーバー内残留銅粉重量を表2に示した。リザーバー内残留銅粉重量は、各サンプリング時までリザーバーに落下した溶液中のCu⁺全量が不均化反応を起こした時の理論重量から、回収銅粉重量の合計を差し引いて計算した。表2から実験時間が長くなると、リザーバー内に懸濁している銅粉数密度も増加し、粒子の衝突機会も増大すると考えられる。特に220°Cの高温水溶液が低温の液面に落下すると、急激にCu⁺不均化反応が起こり、高頻度の核発生、

結晶成長によって凝結粒子が生成する可能性がある。

この推測を確かめる目的で、リザーバー初期溶液として、図3(a)の1~2 μm 級銅粉20gを硫酸銅水溶液中に超音波で分散・懸濁させたものを用い、初期温度を0 $^{\circ}\text{C}$ として表1の条件で、高密度に銅粉を懸濁させた溶液中で実験を行ったところ、最初のサンプリングで図9の様な凝結粒子が回収された。

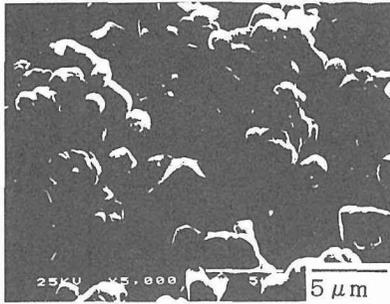


図9 リザーバー内に銅粉を懸濁させた実験で初期に回収された銅粉

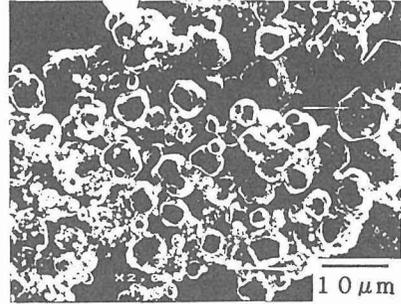


図10 銅粉懸濁密度をさらに高くした実験の初期に回収された銅粉

次に、リザーバー内溶液量を1 ℓ にしてさらに銅粉懸濁密度を高くして実験を行ったところ、図10のようにほとんどの粒子が凝結した粗大な粒子が生成し、乾燥後、数日で酸化変色した。

以上の結果から低温での急激な不均化反応が起きているときには、攪拌によって衝突した粒子は不均化反応によって結合しやすく、凝結粒子が生成しやすいことが判明した。リザーバー内溶液温度が低くても、懸濁銅粉密度が低い反応初期には凝結粒子が生成しづらいので、低温での凝結を防ぐには次の様なことが有効である。(1)リザーバー内溶液量を増やして溶液中の銅粉懸濁密度を減らすこと。(2)リザーバー内を強力に攪拌すると、前述したように粒子の衝突機会が増加し、低温での急激な不均化反応によって粒子同志が結合しやすくなると考えられるので、緩やかな攪拌により粒子の衝突をできるだけ少なくすること。

リザーバー内溶液温度が70 $^{\circ}\text{C}$ の実験でも、実験時間の経過と共に凝結粒子が生成するが、その割合はリザーバー内温度が低い時と比べて少ない。そこでリザーバー内溶液の初期温度を90 $^{\circ}\text{C}$ にした実験とリザーバー内温度を90 $^{\circ}\text{C}$ にして攪拌流速を35 ℓ/min にした実験を行った。

リザーバー内溶液の初期温度を90 $^{\circ}\text{C}$ にして表1の反応条件で実験を行うと、図11(a)は10回目に取り出したサンプルであるにもかかわらず、凝結の少ない10 μm 程度の銅粉が生成した。これらの銅粉は乾燥後も酸化変色しない。液面付近の温度は160 $^{\circ}\text{C}$ 程度で、 Cu^+ 過飽和度は比較的小さく不均化反応速度が遅く、銅粉懸濁密度が増加して粒子の衝突機会が増大しても、すぐに衝突した粒子が結合しないと考えられる。

図12は、攪拌流速を35 ℓ/min にして実験を行ったものであるが、リザーバー内溶液初期温度が0 $^{\circ}\text{C}$ の時には、凝結粒子の生成が著しいが、初期温度が90 $^{\circ}\text{C}$ の場合は10回目のサンプリング以降でも凝結粒子が少ない10 μm 程度の銅粉が生成した。この実験では強力な攪拌により粒子の衝突機会が増加しているが、凝結が比較的少ない銅粉が生成した。この結果から、高温で不均化反応が進行する時には粒子の衝突機会が増加しても、凝結粒子が生成しづらいと考えられる。しかし、いずれの実験でも、さらに実験を続けると20回目以降からは、図11(c)、図12(c)のような凝結粒子の生成が避けられない。

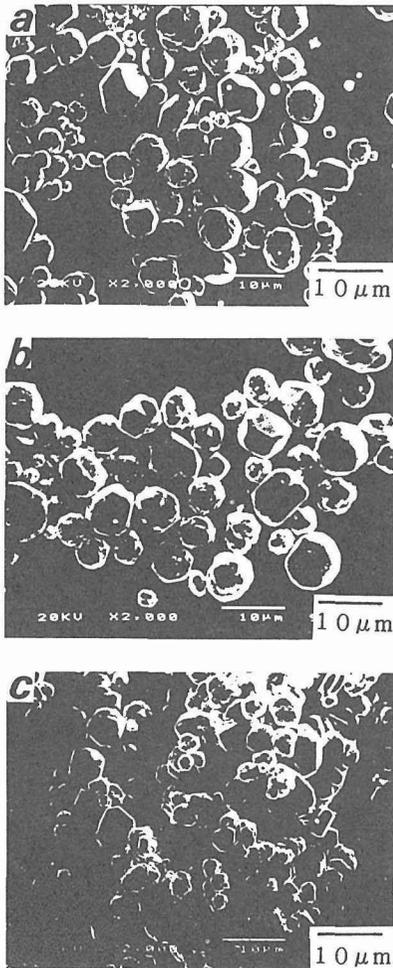


図11 リザーバー内溶液初期温度90°C
窒素攪拌12 l/min
サンプリングは15分毎
(a)サンプリング10回目
(b)サンプリング15回目
(c)サンプリング20回目

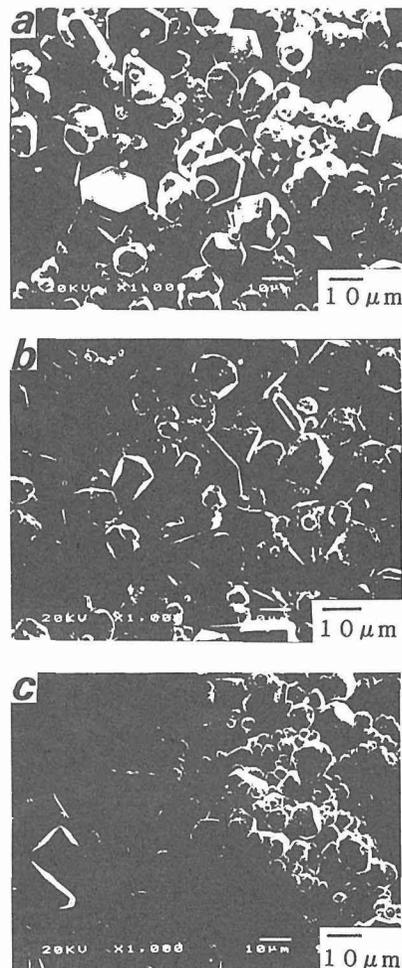


図12 リザーバー内溶液初期温度90°C
窒素攪拌流速35 l/min
サンプリングは15分毎
(a)サンプリング10回目
(b)サンプリング15回目
(c)サンプリング20回目

以上の結果から、リザーバー温度を低く保って懸濁銅粉密度が高くなった時には、衝突した粒子が結合・凝結して凝結粒子が生成しやすいが、リザーバー内溶液温度が100°C以上になるような高温で実験を行うと凝結粒子の生成は少ないことが判明した。

3.4 微細銅微粉末製造法の検討

前節までの結果から、2～3 μmの銅微粉末を製造するためには、リザーバー内溶液の温度を低くして、緩やかな温度勾配を持たせることが有効であることがわかった。また、実験時間の経過に伴ってリザーバー内溶液の懸濁銅粉密度が高くなると凝結粒子が多数生成し、粒径の増大、耐酸化性の劣化を引き起こす。リザーバーに落下してくる高温水溶液中のCu⁺濃度を小さくすれば、生成する銅粉重量が少なくなるので懸濁銅粉密度の大幅な増加を防止することが可能と思わ

れるので、反応塔の相互反応温度を160°Cにした実験と、実験に使用する溶液の初期銅濃度を12g/lにして実験をおこなった。

相互反応温度160°Cの実験では、実験時間の経過と共にリザーバー内温度は上昇するので、生成銅粉の粒径は写真(図13)に見られるように増加するが、5回目のサンプリング時に回収した銅粉の中には凝結粒子が非常に少なかった。しかし、10回目のサンプリング時には図13(c)のような凝結粒子が生成した。160°Cの実験では平衡時のCu⁺濃度は約6.7g/lで、回収される銅粉重量も2~4g/lと少なくなる。そのため、リザーバー内溶液の銅粉懸濁密度が低く凝結粒子が生成しづらかったものと考えられる。

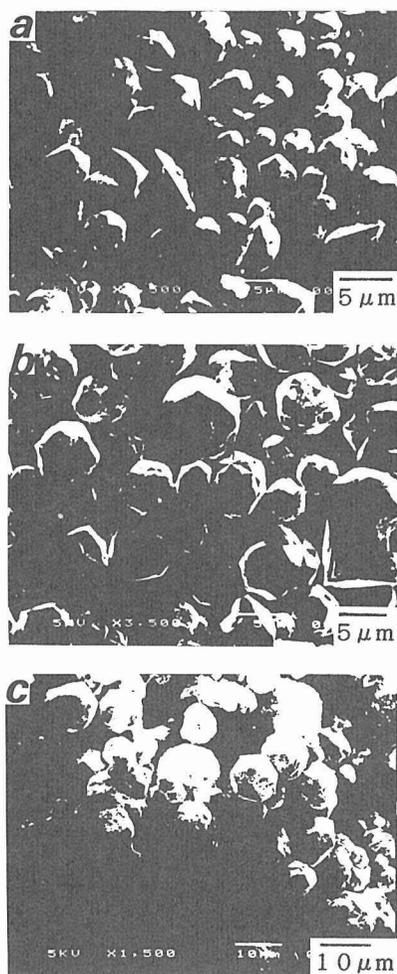


図13 反応塔温度160°C
サンプリングは15分毎
(a)サンプリング3回目
(b)サンプリング8回目
(c)サンプリング10回目

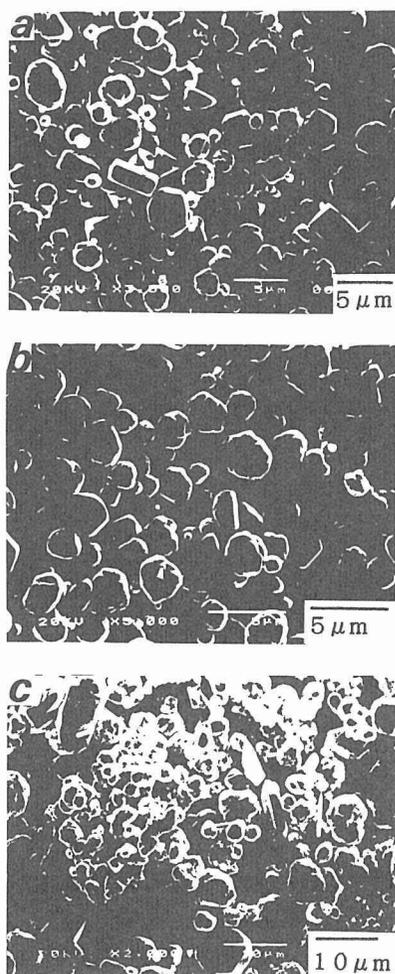


図14 反応塔内溶液濃度12g/l
サンプリングは15分毎
(a)サンプリング3回目
(b)サンプリング8回目
(c)サンプリング10回目

次に試験溶液の初期銅濃度を12g/lとすると、220°Cの水溶液中でのCu⁺平衡濃度は約7g/lになる。実験を行うと、図14(a),(b)のように当初できるものは標準条件と全く同じものができるが、

図14(c)のように凝結が著しくなるのは、10回目のサンプリング以降であった。

以上のように懸濁銅粉密度を減らすことは、凝結粒子の少ない微細な銅粉製造に有効であるが、実験を長時間続けるとやはり凝結粒子が生成する。連続式オートクレーブによる実験ではリザーバー内温度、特に液面付近の温度が徐々に上昇し、過飽和度が小さくなり、核発生頻度が小さくなる。このため、1 μm 級の微細な銅粉を初期の数回のサンプリング時に回収できるが、徐々に回収される銅粉の粒径は大きくなる。また実験を長く続けると、粒径の増大、凝結粒子の生成、耐酸化性の劣化など銅粉特性が徐々に劣化して、狭い粒度分布の銅粉を製造するには不適當であることが判明した。

4. 結 論

硫酸酸性硫酸銅水溶液と金属銅の相互反応で生成した Cu^+ の不均化反応による銅微粉末製造に連続式オートクレーブを用いる場合について基礎的研究を行い、次のことが明らかになった。

- (1) 連続式オートクレーブを用いて、高温の反応塔内で生成した Cu^+ 水溶液を低温のリザーバー内に滴下させる方法では、実験初期には平滑な結晶面を持つ耐酸化性銅微粉末を製造することができた。生成銅粉の粒径はリザーバー内初期溶液温度に依存し、リザーバー内溶液温度を低くすると1～2 μm 級の銅微粉末となるが、実験を長く続けると、平均粒径の増大、凝結粒子の生成、耐酸化性の劣化など、生成銅粉の性状が大きく変化するので、一定の品質の銅粉を製造するのは困難である。
- (2) 低温のリザーバー内で、不均化反応が進行する時は、衝突粒子の結合・凝結が起き易いので、強すぎる攪拌は、粒子の衝突機会の増加をもたらし、10 μm 程度の凝結粒子生成する原因となるので避けなければならない。凝結粒子は乾燥後数日で酸化変色する。
- (3) 実験時間の経過にともない、リザーバー内には排出されずに残留する懸濁銅粉密度が高くなり、粒子の衝突機会が増加するので、不均化反応によって粒子同志が結合しやすくなり、凝結粒子が生成する。
- (4) リザーバー内溶液温度を低くして微細な銅粉を製造する時に、凝結粒子の生成を防ぐには次のことが有効である。(1)リザーバー内の銅粉懸濁密度を低くすること。(2)リザーバー内を強力に攪拌すると、粒子の衝突機会が増加し、低温での急激な不均化反応によって粒子同志が結合・凝結が起りやすくなるので、緩やかな攪拌により粒子の衝突をできるだけ少なくすること。
- (5) リザーバー内初期溶液温度を70 $^{\circ}\text{C}$ 以上にすると液面付近の温度が100 $^{\circ}\text{C}$ 以上になり、平滑な結晶面に囲まれた10 μm 以上の粗大粒子が生成する。実験を長時間続けると、リザーバー内の銅粉懸濁密度が増加しても、リザーバー内溶液温度が高いと、低い実験と比較して凝結粒子の生成割合は少ない。リザーバー内溶液初期温度を90 $^{\circ}\text{C}$ にした実験では、リザーバー内を強攪拌しても凝結粒子はほとんど生成しなかった。高温のリザーバー内では液面付近の温度が高く、 Cu^+ 過飽和度が小さいので、不均化反応速度が遅く、衝突した粒子がすぐに結合しないためである。
- (6) 連続式オートクレーブは、工業的な銅粉製造に理想的な方法と考えていたが、長時間の実験で銅粉特性が徐々に変化するので、一定の品質を維持するのは困難であることが判明した。今後はバッチ式オートクレーブを用い、粒度分布幅の狭い、形状の揃った耐酸化性銅微粉末の製造を試みることにした。

参考文献

- 1) 佐々木 仁, 辻野二郎, 小田桐秀人, 永井忠雄; 資源と素材, 105, 169~173, (1989)
- 2) Peters, E. and von Harn, E. A.; "Unit Process in Hydrometallurgy" eds. Wadsworth, M. E. and Davis, F. T., Gordon and Breach, N. Y., 204~226, (1964)
- 3) Klyian, S. E., Naboichenko, S. S. and Khudyakov, T. A.: Izv. Vyssh. Ucheben.Zaved., Tsvetn. Metall., 17 [3], (1974)
- 4) 笹田祐二, 辻野二郎, 木内弘道, 永井忠雄; 北大工学部研究報告, [143], 89~104, (1988)
- 5) 永井忠雄, 富樫林太郎, 加納 学, 小田桐秀人; 資源・素材学会昭和59年度春期大会研究業績講演要旨集, 396~397, (1984)
- 6) Swinkle, G. M. and Berezowsky, R. M. G. S.: The Process, Bull, CIM, Feb., 105~121, (1978)