単分散微粒子製造理論を適用した 銅微粉末製造法の研究*

——硫酸酸性硫酸第1銅水溶液の不均化反応
による銅微粉末の製造法(第2報)——

佐々木 仁¹ 辻野 二郎²
大野 雅人³ 永井 忠雄⁴

Production of Fine Copper Powder Based on the Theory on Preparation of Monodispersed Particles

—— Production of fine copper powder by disproportionation reaction of cuprous
sulfate solution (2nd Report) ——

by Hitoshi SASAKI¹, Jiroh TSUJINO², Masato OHNO² and Tadao NAGAI¹

1. Metals Research Institute, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060
2. Faculty of Engineering, Hokkaido University

Disproportionation reaction ($2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$) of acidic cuprous sulfate solution was studied to obtain fine copper powder suitable for conductive paste. In order to obtain 1 μm -class copper powder, 1 l of the cuprous solution, equilibrated with metallic copper at 220°C was injected into a large stainless reservoir containing 4 l of acidic cupric sulfate solution, followed by slow cooling to room temperature.

Mean particle diameter and shape of the powder obtained could be controlled by changing the amount and temperature of cupric sulfate solution in the reservoir. Mean particle diameter of powders could be controlled from 0.7 μm to 10 μm with narrow size distribution. The fine copper powders thus obtained had flat crystal surface planes and had an excellent oxidation resistance.

KEY WORDS: Copper, Fine Particles, Disproportionation Reaction, Autoclave, Conductive Paste

1. 緒 言

本報告は(1)式に示す不均化反応を利用して、導電ペースト用銅微粉末の製造法を検討したものである。

前報¹⁾で述べたように、バッチ式オートクレーブ実験では、220°Cの高温水溶液を-20~70°Cに調節したリザーバーに移して冷却することによって、平均粒径0.5~10 μm の銅粉を製造することができる。しかし、この方法で微細な銅粉を得ようとする1 μm 級の銅粉では、耐酸化性の悪い不定型粒子となり、濾過・乾燥後すぐに酸化変色した。

一方、連続式オートクレーブ実験では、平滑な結晶面に囲まれた単結晶状の耐酸化性銅微粉末を製造することができるが、時間経過に伴う粉末特性の劣化(平均粒子径と粒度分布幅の増大)が避けられない。また、SEM観察による外観が単結晶状の銅粉は、特にコーティング処理をしなくても、空气中で長期間酸化変色す

ることはない。本報告では、バッチ式オートクレーブと大気圧開放型の大容量リザーバーを用いて、粒度分布幅が狭く、耐酸化性に優れた銅微粉末を製造するため、La Mer²⁾、Matijevicら³⁾の単分散微粒子製造理論に沿った実験の検討を進めた。

2. バッチ式オートクレーブによる銅微粉末の製造

2・1 実験装置および実験方法

実験装置は図1に示したバッチ式オートクレーブを使用した。ステンレス製、内容積約1.5 l の反応塔内には器壁の保護のためガラス管を挿入してある。リザーバーは、内容積33 l の大気開放型

1. 熱電対, 2. ガス入口, 3. ヒーター付きオートクレーブ,
4. 背圧弁, 5. ガス出口, 6. ボールバルブ, 7. ステンレス製リザーバー, 8. 攪拌翼, 9. ガス排出口

図1 実験に使用したオートクレーブとリザーバー

* 1992年4月15日受付 9月11日受理 資源・素材学会平成3年度秋季大会(盛岡)にて一部発表

1. 正会員 北海道大学助手 工学部附属金属化学研究施設
2. 北海道大学工学部金属工学科 (現 北海道電力(株))
3. 北海道大学工学部金属工学科 (現 古河電工(株))
4. 正会員 工博 北海道大学教授 工学部附属金属化学研究施設
キーワード: 銅, 微粉末, 不均化反応, オートクレーブ, 導電ペースト

表1 実験条件および溶液組成

反応条件		溶液組成	
反応温度	220℃	Cu ²⁺	48 g/l
反応塔内圧力	30 kg/cm ²	H ₂ SO ₄	50 g/l
窒素攪拌流速	1 l/min	Bi ³⁺	0.1 g/l
リザーバー内溶液量	0~16 l	ポリエチレニミン*	0.1 g/l
リザーバー内溶液温度	15~95℃		
リザーバー内溶液攪拌速度	200~600 rpm		

*ポリエチレニミン, (株)日本触媒 P-1000

のステンレス製容器で、内部を窒素で置換し、攪拌翼(幅10mm×長さ70mm)で攪拌した。

実験方法は、1 lの硫酸銅水溶液と100 gの銅線(0.2 mm裸軟銅線, 古河電工(株))を反応管内に装入して窒素置換し、所定の圧力まで加圧後、溶液の窒素攪拌(1 l/min)を開始する。220℃に昇温し、1時間保持した後、溶液をリザーバーに噴射する。前報¹⁾で述べたように、高温での相互反応は30分では平衡に到達しているので十分な時間として、その2倍の1時間保持した。

リザーバーには大口径の排気口をつけたので、220℃の高温水溶液を噴射しても加圧されることはない。高温水溶液がリザーバー中に噴射されると、水の蒸発により溶液の沸点104℃までは瞬時に冷却される。リザーバー内の空気は窒素ガスであらかじめ置換し、噴射後も窒素ガスを流しながら放冷した。また、熱電対によりリザーバー内の水溶液の温度変化を記録した。生成銅粉は、吸引濾過し、1N-H₂SO₄、蒸留水、メタノールで順次洗浄した後、室内に放置乾燥した。その後回収銅粉の粒度分布測定(島津, SA-CP3), SEM観察(JEOL-T220)を行った。実験条件および溶液組成は表1に示した。表中のポリエチレニミン(P. E. I.)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⁴⁾。

2.2 予備実験と単分散微粒子製造理論による検討

リザーバー内を窒素ガスにより置換し、220℃の高温水溶液1 lを30秒で噴射した。噴射直後の液温は、器壁からの放熱、水の蒸発による冷却で70℃になり、その後急速に室温まで下がった。表1の実験条件におけるCu⁺平衡濃度28.8 g/l¹⁾から計算すると、14.4 gの銅粉が回収されるはずである。この実験での銅粉回収率は95%であった。図2のように生成銅粉は不定型粒子や凝結粒子が多く、乾燥後すぐに酸化変色した。このような粒子の生成する理由は、次のように考えられる。1) 高温水溶液の噴射により、リザーバーに移された溶液は著しい過飽和状態となり、爆発的核発生と同時に急速な結晶成長が起きる。このような極端に高い過飽和度での結晶成長では、粒子表面は結晶面のような平滑面を形成しないで、凹凸の激しい曲面となり、その結果不定型粒子となる。2) 高密度で懸濁している銅微粒子の衝突頻度は大きいので、この時点で大きな過飽和度からの速い結晶成長が起きていると、

図2 空のリザーバー内で生成した銅粉

凝結が起こりやすい。

La Mer³⁾, Matijevic⁴⁾の単分散微粒子製造理論は、核発生のために必要な最小溶質濃度を C_{min} とすれば、初期に C_{min} を著しく越える高過飽和度で爆発的核発生を起こさせ、その後新たな核が発生するには不十分な低過飽和度、すなわち C_{min} 以下の溶質濃度に長時間維持して結晶成長を行わせれば、単分散微粒子が得られるというものである。

目標とする銅粉は平均粒子径が小さく、錆びない結晶性銅粉である。平均粒子径を小さくするには多数の核を発生させることが必要である。すなわち、220℃で金属銅と平衡させた1 lの硫酸第1銅水溶液から生成する金属銅は最大14.4 gなので¹⁾、平均粒径1 μmの銅粉を製造するには、計算上約 3.08×10^{12} 個の核が必要である。このような多数の核を発生させるためには、溶液噴射直後の核発生前に最大限の過飽和度を創り出さなければならない。さらに前報¹⁾の結果から考えると、平滑な結晶面を創り出すためには、 C_{min} 以下の過飽和度で、緩やかな速度の結晶成長を行わせることが必要である。

2.3 単分散微粒子製造理論に沿った銅粉製造実験

前節で述べた理論から要求される2つの条件を満たすように、あらかじめ20℃の硫酸銅水溶液4 lをリザーバーに入れておき、これに高温水溶液を噴射する実験を行った。噴射終了時の液温は70℃まで上昇し、その後ゆっくりと室温まで放冷した。図3(b)に回収銅粉のSEM写真を示したが、平均粒径1 μm程度で、比較的粒度分布幅の狭い、平滑な結晶面に囲まれた粒子が生成した。この粉末は1年間放置しても酸化変色しない。銅粉回収率は94%であった。

この実験では、噴射された220℃の高温水溶液は、沸点までの瞬間的蒸発冷却を受け、高過飽和状態でリザーバー内溶液と混合される。混合溶液は、Cu⁺の著しい過飽和状態になって、爆発的な核発生と急速な結晶成長が起きる。この時リザーバー内溶液で希釈されているので、衝突頻度はそれ程高くなく、凝結も少ない。これらによりCu⁺過飽和度は急速に緩和されて C_{min} 以下になり、新たな銅核は発生できなくなる。従って、この時点で溶液中に残留しているCu⁺は、すべて結晶成長に使用されることになり、結晶成長のためのCu⁺総量は、この時の溶液量(リザーバー内溶液量+噴射溶液量)に比例することになる。その後の室温までの放冷は、緩やかな結晶成長により平滑な結晶面を持つ粒子が生成されるためのものである。錆びない銅粉の条件ともいえる平滑な結晶面は、この時のCu⁺の緩やかな不均化反応によって創り出された。

以上のことから明らかなように、リザーバー中の4 lの低温水溶液と混合・希釈するという手法は、単分散微粒子製造理論に沿った次の3つの効果を意図したものである。1) 凝結防止のため、懸濁している銅粉密度を小さくして、粒子の衝突機会を減らす。2) 低温水溶液との混合希釈によって、噴射終了後に最高過飽和度を創り出す。3) 平滑な結晶面形成のためのCu⁺総量を増やす。希釈倍率を大きくすることは、1)に対しては良い効果を持つが、2)に対してはむしろ悪い効果を持つ。このように相反する効果なので、粒度分布幅が狭く、耐酸化性に優れた銅微粉末製造のために適切な希釈倍率について次節で検討した。

2.4 リザーバー内溶液量が生成銅粉性状に及ぼす影響

リザーバー内溶液量を2, 4, 8, および16 lにして実験を行った。リザーバー内溶液の温度は、すべて20℃としたが、噴射終了後の液温は、それぞれ70, 70, 55, および45℃になった。それぞれの実験で生成した銅粉のSEM写真と平均粒径を図3, 4に示す。溶液量が2 lの時、および前述の予備実験(2.2)では、大小の凝結粒子が生成し、これらの銅粉は乾燥後、酸化変色した。溶液量が

図3(a) 20℃, 2 lの溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

図3(b) 20℃, 4 lの溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

図3(c) 20℃, 8 lの溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

図3(d) 20℃, 16 lの溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

4 l以上の時には粒度分布幅が狭く、耐酸化性に優れた銅粉が得られ、溶液量の増加と共に、生成銅粉の粒径が大きくなった。本実験の結果をみると、2 l以下では凝結防止が不十分であり、8 l, 16 lでは混合・希釈により、過飽和度が低下し核発生数が減少したと考えられる。

リザーバー内溶液量を25℃, 4 lと50℃, 8 lにすると、噴射終了時の溶液温度は共に75℃になる。図5のSEM写真に示したように、50℃, 8 lの方が粒径が大きい。この結果から、噴射後の溶

図4 リザーバー内溶液量を調節した時の平均粒径の変化

図5(a) 4 l, 25℃の溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

図5(b) 8 l, 50℃の溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

液温度が同じ時にも、溶液の希釈倍率が大きいと核発生頻度は小さくなり、生成銅粉の粒径が大きくなることが判明した。

2・5 リザーバー内溶液温度が粉末性状に及ぼす影響

リザーバー内溶液量を4 lに固定し、その温度を20, 50, 75, および95℃に変えた時に生成した銅粉のSEM写真、および平均粒径を図6と図7に示した。噴射直後の溶液温度は、おおよそ70, 80, 90, および103℃まで上昇した。各実験での銅粉回収率は90%以上だった。温度が75℃以下の時には図6(a), (b), (c)のように、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が生成した。また、95℃の実験では、図6(d)のような凝結粗大粒子が生成した。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が高いと噴射終了時の過飽和度が小さく、核発生数は少なくなる。また、溶液温度が高いとCu⁺平衡濃度は高いので、冷却中の緩やかな結晶成長に使用されるCu⁺総量も多くなる。そのため、溶液温度が高い程、少ない核の成長に多量のCu⁺が使われることになり、生成する銅粉は大きくなると考えられる。

75℃以下の実験では単純な外観の結晶が生成し、それらは耐酸化性にも優れている。しかし、95℃の実験では図6(d)のように粒子

図 6(a) 20°C, 4 l の溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

図 6(b) 50°C, 4 l の溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

図 6(c) 75°C, 4 l の溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

図 6(d) 95°C, 4 l の溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

の凝結が著しい。この実験では噴射終了後の放冷による初期冷却速度が大きいため、衝突した粒子が速い不均化反応によって、そのまま結合したと考えられる。そこで、希釈により懸濁銅粉密度を減少させること、および大容量化により溶液冷却速度を遅くすることを目的として、リザーバー内に95°C, 16 l の溶液を入れて実験を行った。この時には図8に示したように、平均粒径12.27 μmで、単純な形状の銅粉が得られ、乾燥後も酸化変色しない。

前節のリザーバー内溶液量の調節、および本節の溶液温度の調

図 7 リザーバー内溶液温度を調節した時の平均粒径の変化

図 8 95°C, 16 l の溶液を入れたリザーバー内で生成した銅粉

節は、共に平均粒径の制御技術として利用できることが判明した。

2・6 溶液冷却速度、攪拌速度が生成銅粉の性状に及ぼす影響

リザーバーに4 l の溶液を入れて攪拌速度200 rpmで、外周部を水冷した実験を行った。この実験では噴射前の溶液温度は15°Cで、噴射後の溶液温度は45°Cで、図9のような凝結粒子が多数生成した。このような粒子はリザーバーを放冷した時には、ごく少量しか生成しない。前節で、噴射後の冷却速度が速いと凝結粒子が生成するということを述べたが、この実験では水冷しているので、冷却速度が速く、不均化反応速度も速い。そのため、凝結粒子が生成しやすい。

リザーバーに20°C, 4 l の溶液を入れて、攪拌速度を変えて実験を行った。攪拌速度を600 rpmにした実験では、図10のように凝結粒子が生成したが、これは溶液噴射終了後の粒子の衝突機会が増大した結果と考えられ、強すぎる攪拌は不適当なことを示唆

図 9 4 l の溶液を入れ、外周部を水冷したリザーバー内で生成した銅粉、攪拌速度200 rpm

図10 攪拌速度 600 rpm の実験で生成した銅粉

している。

以上の結果から粒度分布幅が狭く、凝結していない銅粉を製造するためには、攪拌による粒子の過度の衝突は避けなければならないが、しかし粒子を懸濁させるのに必要な最低限の攪拌を行うことが必要である。また、粒子の結晶成長期には、緩やかな速度で不均化反応を進行させることが必要である。

3. 結 論

単分散微粒子製造理論に沿って、任意の粒径と狭い粒度分布幅を持つ耐酸化性銅微粉末の製造法を検討した。

- (1) 1 μm 級の銅微粉末の最適製造法は次のとおりである。
220℃で金属銅と平衡関係にある酸性硫酸銅水溶液 1 l を、4 l、20℃の同じ水溶液の入った大気圧リザーバーに噴射し、そのまま放冷する。
- (2) リザーバー内溶液量が多いと核発生頻度は小さくなり、核

発生期終了時点で、溶液内に残留する Cu^+ 総量が多くなるので生成銅粉の粒径は大きくなる。

(3) リザーバー内溶液を加温しておけば、生成銅粉の粒径は大きくなる。この温度による粒径制御効果は、溶液量を変えた時の効果よりはるかに大きい。

(4) リザーバー内の攪拌速度を大きくすると、生成した粒子の衝突機会が増大し、凝結粒子が生成する。

核発生直後の溶液の冷却速度が大きいと、不均化反応速度も速いので、衝突粒子がそのまま結合して凝結粒子になる傾向が見られた。凝結粒子の生成を防止するには、希釈により粒子懸濁密度を小さくし、過度の攪拌を避け、核発生期終了直後の冷却速度を遅くすることが必要である。

謝辞 本研究の経費の一部は、日本鉱業(株)の奨学寄付金によるものである。また、本研究で使用した試料、試薬の一部は古河電工(株)、および(株)日本触媒の提供によるものである。記して深甚な謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 佐々木・辻野・永井：硫酸酸性硫酸第 1 銅水溶液の不均化反応による銅微粉末の製造法，資源と素材，108，167～171，(1992)
- 2) La Mer, V. K. and Dinegar, R.: Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydro-sol, J. Am. Chem. Soc., 72, Nov., 4847～4854, (1950)
- 3) Matijevic, E.: Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides - A Fascinating Field of Colloid Science, Acc. Chem. Res., 14, 22～29, (1981)
- 4) Swinkle, G. M. and Berezowsky, R. M. G. S., The Sherritt-Cominco Copper Process - Part. 1: The Process, Bull, CIM, Feb., 105～121, (1978)