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*

佐々木 仁¹ 辻野 二郎² 永井 忠雄³

[UDC 621.762.2]

Studies on the Production of Fine Copper Powder by Disproportionation Reaction of Cuprous Sulfate Solution

by Hitoshi SASAKI¹, Jiroh TSUJINO² and Tadao NAGAI¹

1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060

2. Department Metallurgical 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. Cuprous sulfate solution was made by mutual reaction ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$) in a high temperature autoclave, e.g. 220°C , with copper wire and acidic cupric sulfate solution. In order to obtain fine copper powder, the solution was transferred into another vessel and cooled.

Cooling rate of cuprous solution had a large effect on the diameter and shape of the powder obtained. In batch operation, submicron particles with rough surface were obtained when cuprous solution was rapidly quenched, while some larger particles were obtained with relatively slow cooling rate. In continuous operation, copper particles of $2 \sim 3 \mu\text{m}$ in diameter were obtained which were surrounded with well-developed crystal planes and showed an excellent oxidation resistance.

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

1. 緒 言

前報¹⁾では、水素加圧還元による銅微粉末の製造について、検討し、硫酸銅水溶液の水素還元反応では、金属銅の核発生頻度が小さく、一旦発生した核が優先的に成長するため、微細な銅粉のみを製造するのは困難であることを述べた。

水素還元によって、 Cu^+ が生成した高温水溶液を冷却すると、不均化反応(1式)によって Cu^+ は、金属銅と Cu^{2+} に分解し、この時、微細な銅粉が生成する。また、高温水溶液の冷却温度を変えると、生成する粉末の形状、粒径が変わることを報告した。導電ペースト用銅微粉製造には、この不均化反応を利用する方法が有望と考えられた。

この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する微細化のための方策は、一切検討されていない。

本研究では、 Cu^+ の不均化反応を利用して、導電ペースト用の $1 \mu\text{m}$ 級の耐酸化性銅微粉末の製造を目的とし、そのための反応条件を検討した。

2. 実験装置および方法

本研究では、図1に示した2種類の塔管状オートクレーブを使用し、器壁の侵蝕および銅粉の付着を防止するため、その内部へガラス管を装した。装置(a)では、リザーバー外周部に、装置(b)では1段目リザーバー外周部に不凍液を循環させて溶液を冷却した。実験で生成した銅粉は、濾過、水洗、メタノール洗浄、室内乾燥後、粒度分布測定(島津, SA-CP3)とSEM(JEOL-T220)による形状観察を行った。

3. 実験 結果

3.1 バッチ式オートクレーブによる銅微粉末の製造

3.1.1 反応条件が Cu^+ 平衡濃度に及ぼす影響 図1(a)のオートクレーブに金属銅線と、硫酸銅水溶液500mlを装入、加熱し、高温で所定時間保持し、(1)式の左向き反応(相互反応)が平衡に到達した後、溶液をリザーバーに移して冷却する。標準反応条件および標準溶液組成は、表1に示したとおりである。ゼラチンは銅粒子の凝集を防止する目的で保護コロイドとして添加した。

130℃の予備実験で、高温での保持時間が30分と6時間の時に、リザーバーから回収された銅粉重量がほぼ同じだったので、相互反応は、130℃以上の時には、30分で平衡に到達すると考えて、高温での保持時間は30分とした。この場合、遊離硫酸濃度が低いと、加水分解により塩基性硫酸銅または酸化第1銅が析出し、銅粉の回収量が著しく低下する。これを避けるためには、50g/l以上の遊離硫酸濃度が必要であった。

不均化反応では、高温で存在した Cu^+ の1/2が金属銅になるので、回収した銅粉の重量から各温度での Cu^+ 平衡濃度を計算した。その結果を図2に示す。相互反応温度の上昇と共に、 Cu^+ 平衡濃度も上昇する。実験結果から計算した各反応温度での(1)式の平衡

* 1991年9月10日受付 1992年1月31日受理 資源・素材学会昭和63年度秋季大会分科研究会(熊本)、資源・素材学会平成2年度秋季大会分科研究会(つくば)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. 北海道大学大学院 金属工学専攻 修士課程(現 北海道電力(株))
3. 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

図1 実験で使った2種類のオートクレーブ

表1 標準反応条件および標準溶液組成

反応条件	溶液組成
反応温度	220℃
反応管内圧力	30 kg/cm ²
室素攪拌流速	1 l/min
	Cu 48 g/l
	H ₂ SO ₄ 50 g/l
	Bi ³⁺ 0.1 g/l
	ゼラチン 1 g/l

表2 実験結果から計算した平衡定数とKlyianらの測定値との比較

反応温度(℃)	測定値	K (mol/l) ⁻¹	Klyian らの測定値
100	-	2,140	-
120	-	478	-
130	111.0	-	-
140	-	130	-
160	38.5	40.1	-
180	15.0	15.4	-
200	4.7	5.0	-

定数と、Klyianらの報告した平衡定数³⁾を比較した結果を表2に示した。(1)式から、Cu⁺が1モル生成する時には、0.5モルずつCu²⁺とCu⁰が使われるので、相互反応が平衡に到達した時のCu²⁺濃度は、 $[Cu^{2+}]_{Ini} - 1/2[Cu^+]$ で表される。その値を使って平衡定数を次式により計算した。

$$K = \frac{[Cu^{2+}]_{Ini} - 1/2[Cu^+]}{[Cu^+]^2}$$

$[Cu^{2+}]_{Ini}$: 初期銅濃度

$[Cu^+]$: 銅粉重量から計算したCu⁺平衡濃度

図2 Cu⁺平衡濃度に対する相互反応温度の影響

$[Cu^{2+}]_{Ini} - 1/2[Cu^+]$: 相互反応が平衡に到達した時のCu²⁺濃度

つぎに、50 g/l以上で硫酸濃度を変えて実験を行ったが、図3のように、Cu⁺平衡濃度にほとんど影響しない。また、初期銅濃度を変えると、図4のように、その増加に伴いCu⁺平衡濃度も増加した。これらの傾向と測定値は、Klyianらの報告³⁾とおよそ一致している。

以上の結果から、銅粉の回収量を増すには、相互反応温度と初期銅濃度を高めることが有効であることが確認された。

3.1.2 冷却温度が銅粉の性状に及ぼす影響 種々の反応温度で相互反応が平衡に到達した溶液を5℃と-15℃に冷却した空のリザーバーに移し、急冷した時に生成した銅微粉末の平均粒径を図5に示したが、リザーバーの冷却温度を低くすれば、生成粉末を微細化することが可能である。凝集の影響が小さいとすれば、リザーバーの冷却温度が低いほど溶液の冷却速度が大きくなり、その結果核発生頻度は大きく、平均粒径は小さくなると考えられる。

不均化反応が起きる時に、冷却速度が粉末の性状にあたえる影響を検討するために、相互反応温度を220℃に固定し、つぎの4つの冷却法を変えた実験を行った。

1) 70℃に保持した図1(a)の耐圧リザーバーを使った実験。70

図3 Cu⁺平衡濃度に対する遊離硫酸濃度の影響 図4 Cu⁺平衡濃度に対する初期銅濃度の影響

図5 リザーバー冷却温度と生成銅粉平均粒径の関係

℃に保持したリザーバーに高温溶液を移すと、リザーバー内溶液の温度は一旦160℃まで上昇してから、徐々に70℃まで下がった。この時には図6に示したような10μm程度の平滑な結晶面を持った粒子が生成した。この銅粉は、空気中で長期間放置しても酸化変色せず、耐酸化性に優れている。

2) -20℃に冷却した図1(a)の耐圧リザーバーを使った実験。この実験では、リザーバー内に200g/lの硫酸200mlを入れて-20℃に冷却し、シャーベット状に凍結させてある。これは、氷の融解熱を利用して、高温の溶液を急冷することを目的としている。この実験では、リザーバー内溶液の温度は一旦68℃まで上昇してから、比較的速く冷却される。この時には、図7のような0.5μm

図6 パッチ式オートクレープ、外周部を70℃に保持した耐圧リザーバー内で生成した銅粉

図7 パッチ式オートクレープ、外周部を-15℃に冷却した耐圧リザーバー内で生成した銅粉

程度の不定型粒子が生成するが、濾過、洗浄後すぐに酸化変色した。

3) 図1(b)の大気圧リザーバーを使用した実験。この実験は、図1(a)の耐圧リザーバーを、図1(b)の大気圧リザーバーに変えて行った。このリザーバーは、約150lのステンレス容器を薄いポリエチレンフィルムで覆い、上部にガス排出口を設けたものである。このリザーバーは、容器内を窒素で置換しておく。容器を大気圧に保ったまま220℃の高温水溶液を噴射す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。この実験では、図8に示したような平均粒径1.3μmの不定型粒子が生成したが、濾過、洗浄後すぐに酸化変色した。

4) 3)の実験で使った大気圧リザーバー中に、室温の蒸留水10lを入れたリザーバーを使った実験。この実験では、噴射により沸点まで冷却された水溶液を、さらに10lの蒸留水と混合して冷却を速めることを目的とした。この実験では、リザーバー内の液温は、噴射後も25℃以下であった。この時には、図9に示したような平均粒径0.56μmの不定型粒子が生成したが、この粉末も濾過、洗浄後すぐに酸化変色した。

大気圧リザーバーを使用した上記2つの実験では、いずれの場合も噴射溶液は瞬間的に104℃になるので、溶液の噴射と同時に核発生の不均化反応が起きるならば、噴射条件は同じなので、生成粒子も同じになるはずである。しかし、両者の平均粒径には2倍以上の差が見られ、10lの蒸留水を入れたリザーバーの実験で、核発生頻度が大きかったことを示している。この結果から、Cu⁺の不均化反応によって金属銅核が生成するまでに、若干の誘導期間の存在が考えられた。確認のため、アンモニア水を入れた大気

<DATA SUMMARY>

MEDIAN DIAM. 1.30 (μm)
MODAL DIAM. 1.34 (μm)
SURFACE AREA 0.750 (m²/g)

図8 パッチ式オートクレープ、室温の大気圧リザーバー内で生成した銅粉とその粒度分布

<DATA SUMMARY>

MEDIAN DIAM. 0.56 (μm)
MODAL DIAM. 0 (μm)
SURFACE AREA 1.608 (m²/g)

図9 バッチ式オートクレーブ、室温、10 l の蒸留水を入れた大気圧リザーバー内で生成した銅粉とその粒度分布

圧リザーバーに、高温水溶液を噴射する実験を行ったところ、金属銅粉の生成は認められなかった。これは高温水溶液中の Cu^+ が、直ちに安定なアンモニア錯体を形成したためである。このことから、高温水溶液が冷却され、 Cu^+ の不均化反応によって金属銅核が生成するまでに、ある短い誘導期間が存在し、また生成する銅粉の粒径は、噴射から少なくとも数秒後の溶液温度、すなわち金属銅核発生の不均化反応が、活発に進行するときの温度によって決まるということがわかった。

低温不均化反応で生成する微細な銅粉の酸化を防止し、長時間を要する濾過作業を省略するために、前報¹⁾で述べたようにケロシンを入れたリザーバー中に溶液を噴射し、ケロシン中に捕集する方法がある。この場合ケロシン中にある限り、銅粉の酸化は防止できる。このような溶媒懸濁金属粉を、そのままペースト製造に利用しようという試みは、芝田ら⁴⁾によっても報告されたが、有機溶媒としては、ペースト製造に使用する溶媒を選択する必要がある。なお、ケロシン中に捕集した銅粉は、濾過、乾燥の後には酸化変色した。

また、低温不均化反応での微細銅粉の耐酸化性改善のため、チタネート系カップリング剤を、洗浄水に 0.1 g/l 程度添加するなどの検討をしたが、効果はほとんど認められなかった。

このように、バッチ式オートクレーブを使用して生成する銅粉を、ペースト用として使用する場合、比較的高温の不均化反応で生成したものは粒径が大きい点に、低温の不均化反応で生成したものは十分細かいが、耐酸化性の点に問題が残った。

表3 標準反応条件および標準溶液組成

反応条件	溶液組成
反応温度	220℃ Cu 48 g/l
反応管内圧力	30 kg/cm ² H ₂ SO ₄ 50 g/l
窒素攪拌流速	12 l/min Bi ³⁺ 0.1 g/l
送液速度	2 l/hour P.E.I.* 0.1 g/l

* P.E.I., (株) 日本触媒 P-1000

3.2 連続式オートクレーブを使用した銅微粉末の製造

3.2.1 実験方法および手順 銅粉の耐酸化性に寄与する原因は明らかではないが、平滑な結晶面を持つ粒子を多く含む銅粉は、耐酸化性に優れているという傾向がある。

連続式オートクレーブ(図1(c))は、反応塔に高压ポンプで硫酸銅溶液を送り込み、極細銅線と反応させ、 Cu^+ を含む高温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水冷ジャケット付き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。銅線装入後、反応塔内有効体積は 2 l で、平均溶液滞留時間は 1 時間である。従って、高温溶液がオーバーフローする時、相互反応は平衡に到達している。所定時間毎に一部の銅粉懸濁液を第 2 のリザーバーに移し、減圧後、排出した。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、室内乾燥した。反応条件、溶液組成は、表3に示したとおりである。ポリエチレンイミン(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⁵⁾。

図10 連続式オートクレーブを使用し、リザーバー外周部を70℃に保持したリザーバー内で生成した銅粉

図11 連続式オートクレーブを使用し、リザーバー外周部を-20℃に保持したリザーバー内で生成した銅粉

図12 連続式オートクレープで、銅粉懸濁液採取回数10回目に回収された銅粉

3・2・2 リザーバー冷却温度と生成銅粉性状の関係 リザーバー外周部を循環する不凍液の温度を、70℃および-20℃にした時に得られた銅粉のSEM写真を、図10および図11に示した。いずれの場合も、平滑な結晶面を持ち、それぞれには10μmおよび2~3μm程度の粒子が多く観察される。これらの銅粉は、乾燥後、空气中に放置しても酸化変色せず、耐酸化性にすぐれている。

この場合、まず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、同時に液面付近の温度は徐々に上昇する。リザーバー外周部に不凍液を循環しているため、リザーバー内には上下方向に温度勾配ができる。液面付近の温度が60~100℃と高くなると、 Cu^+ 平衡濃度は僅かに増加し、過飽和状態の Cu^+ 濃度も、幾分高くなるものと考えられる。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、その表面では、結晶成長に適した、緩やかな速度で不均化反応が進行し、その結果として、平滑な結晶面を持つ粒子が生成するものと解釈される。

リザーバーの冷却温度を-20℃にしても、実験開始後30分で液面付近の温度は約60℃となる。これに対して70℃の冷却液温度では110℃付近まで上昇する。連続式オートクレープの場合も、リザーバー内の液面温度が低いほど、核発生頻度は大きいので、冷却温度-20℃の時には図11のような微細な銅粉が、70℃では図10のような粗大化した銅粉が生成する。しかし、冷却温度が-20℃の場合でも、第2リザーバーからの溶液採取回数が増えると、冷却能力の不足から、リザーバー内温度が徐々に上昇し、生成銅粉も図12のように大きくなった。

連続式オートクレープを使用して製造した銅粉のほとんどは、乾燥後、空气中に放置しても長期間金属光沢を保ち、耐酸化性に優れている。また、硝酸エッチングした銅板の耐候性試験を行ったところ、洗浄後の急速な乾燥が、表面の酸化変色防止に効果的

であるという結果が得られた。このことから、この方法で製造した銅粉の単純な表面形状が、洗浄・乾燥を容易にし、それが銅粉の優れた耐酸化性に寄与していると考えられる。

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^+ の不均化反応を利用した導電ペースト用銅微粉末製造法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) バッチ式オートクレープにより、(1)式の相互反応の反応条件と Cu^+ 平衡濃度との関係を実験的に求めた。この結果は、Klyianらの報告とおよその一致を見た。

(2) 高温で生成した Cu^+ を冷却する時、不均化反応で金属銅核が発生するまでには、短時間ではあるが誘導期が存在し、その後の核発生期の液温により、粒子の形状・粒径などが決定される。

(3) 連続式オートクレープ中での相互反応により、 Cu^+ 含有水溶液を生成させ、この溶液を冷却するときの不均化反応により、粒径2~3μmで、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。連続式オートクレープによる方法では、冷却された硫酸銅水溶液の入ったリザーバー内の液面温度と、上下方向の温度勾配が、生成する粒子の形状・粒径に影響する。

(4) 平滑な結晶面を持つ粒子は、耐酸化性にすぐれている傾向が確認された。耐酸化性を向上させる一因としては、その単純な形状が濾過・洗浄後の乾燥を容易にしていることが考えられる。

5. 謝 辞

本研究の研究経費の一部は、畠山文化財団の研究助成、および文部省科学研究費(奨励研究A 02750523)によった。記して謝意を表す。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、深甚なる謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 佐々木・辻野・小田桐・永井：硫酸銅水溶液の水素加圧還元による銅微粉末製造法の研究，資源と素材，105，169~173，(1989)
- 2) Peters, E. and von Harn, E. A.: The precipitation of Copper from Aqueous Solutions by Hydrogen Reduction, in "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) 芝田・水津・佐野・西村：化学還元法で作成した銀微粒子の表面性質に関する研究，資源・素材学会平成3年度春季大会研究・業績発表講演要旨集，263~264，(1991)
- 5) Swinkels, G. M. and Berezowsky, R. M. G. S.: The Sherritt-Cominco Copper Process-Part. 1: The Process, Bull, CIM, Feb., 105~121, (1978)