

## 황산동 수용액으로부터 hydrazine 환원에 의한 Cu 미립자의 합성

유연태<sup>†</sup> · 최영윤

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

### Synthesis of Uniform Cu Particles by Hydrazine Reduction from Copper Sulfate Solution

Yeon-tae Yu<sup>†</sup> and Young-yoon Choi

Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350

(2003년 6월 27일 받음, 2003년 8월 9일 최종수정본 받음)

**Abstract** In order to prepare the uniform copper particles from copper sulfate solution by using hydrazine as a reduction agents, the reduction behavior of copper particles from copper sulfate was investigated in detail at room temperature by the observation of reaction products. The effects of  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  on the formation of uniform copper particles were discussed.  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  was completely formed at over pH 11 by adding  $\text{NH}_4\text{OH}$  in copper sulfate solution. The fine  $\text{Cu}_2\text{O}$  with the particle size of 50 nm was produced in the initial reduction process of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  solution with  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  and then the  $\text{Cu}_2\text{O}$  was converted into copper particles by inserting additional hydrazine. When  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  solution with  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  was reduced at  $80^\circ\text{C}$  by hydrazine, the highly dispersed copper particles with the particle size of about  $0.8 \mu\text{m}$  was obtained.

**Key words** Cu particles, copper sulfate, reduction, hydrazine

## 1. 서 론

Cu 미립자는 적층 콘덴서, 후막 IC 콘덴서, 저온소성 다층기판, AlN 기판, 페라이트, 등 전자 부품의 전극소재 및 전자파 차폐제로 사용되고 있으며, 최근 전자 부품의 제조 원가를 낮추기 위한 귀금속 페이스트의 대체 재료로 많은 관심이 집중되고 있다. 도전성 페이스트는 도전성 금속 분말과 유기 바인더로 구성되어 있으며, 이 중 금속분말이 70~80 wt%를 차지하고 있어 도전성 페이스트의 전기적 특성을 결정짓는 매우 중요한 구성요소이다. Cu 미립자는 우수한 도전성을 갖고 있으며, 이온 migration의 우려가 없고, 기판과의 젖음성 및 접착성이 우수하며, 열전도도 우수하여 방열효과가 크고, 경제성이 높다고 하는 장점을 갖고 있어 최근 귀금속 재료의 대체 재료로 기대되고 있다. 적층 콘덴서, 후막 IC 콘덴서 및 저온소성 다층기판과 같은 정밀 전자부품의 전극소재에 요구되는 Cu 미립자는 일반적으로 크기가  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$  범위이고, 구상이며 입도분포가 매우 좁고 균일해야 한다.

Cu 미립자의 공업적 제조 방법으로는 기계적 분쇄법, 가스분무법, 전해법 등이 알려져 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 이들 방법은 임의의 입경에서 입도분포가 좁은 Cu 미립자를 직

접 제조할 수 없으며, 목적하는 입경 분포를 갖는 미립자를 얻기 위해서는 반복하여 분급하지 않으면 안 된다. 이것은 공정이 복잡할 뿐만 아니라 수율이 낮고 결국 제조 원가를 증가시키는 원인이 된다. 한편, 액상 환원법은 미립자의 입경 제어가 용이하고 입도분포가 매우 좁은 미립자의 제조가 가능하다.

$\text{CuSO}_4$  수용액으로부터 Cu 미립자의 합성에 관한 연구는 다수 보고된 바 있다.<sup>4,6)</sup> 그렇지만, hydrazine에 의한 Cu 미립자의 초기 생성 메커니즘에 대한 연구 결과는 아직 보고된 바 없다.  $\text{CuSO}_4$  수용액 중에서 Cu 미립자의 초기 생성 과정은 최종 산물의 분체적 특성을 결정짓는 중요한 과정이다. 본 연구에서는 분산성이 우수한 단분산 Cu 미립자를 제조하기 위하여, 황산수용액으로부터 hydrazine에 의한 Cu 미립자의 초기 생성 거동을 면밀히 관찰하였고, 또한 Cu 미립자의 입경 및 분산 상태에 미치는 착화제( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 및 분산제( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )의 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

출발물질로서  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co., 98%)를 사용하였고, 환원제로는 hydrazine( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Aldrich Chemical Co., 80%)을 사용하였다. 또한 첨가제로는  $\text{NH}_4\text{OH}$ (Aldrich Chemical Co., 28%  $\text{NH}_3$ )와

<sup>†</sup>E-Mail : yytae@kigam.re.kr

Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O(Aldrich Chemical Co., 99%)가 사용되었다. 여기에서, NH<sub>4</sub>OH는 반응용액 중 Cu 이온의 착염 형성제로 사용하였고, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O는 분산제로 이용되었다.

CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O로부터 0.64 M의 CuSO<sub>4</sub> 수용액을 제조하여 이것을 stock solution으로 사용하였다. 이 CuSO<sub>4</sub> 수용액을 교반하면서 착염 형성제인 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하고, 필요에 따라 분산제인 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O를 첨가하였다. CuSO<sub>4</sub> 수용액으로부터 Cu 미립자의 생성 거동을 관찰하기 위한 실험에서는 환원제인 hydrazine과 착화제인 NH<sub>4</sub>OH는 peristaltic pump에 의해 정량 공급되었다. 단 분산 Cu 미립자의 합성은 80°C에서 수행되었고, 이때 hydrazine은 승온을 시작하기 전에 CuSO<sub>4</sub> 수용액에 첨가하였으며, 그 후 2.5°C/min의 승온율로 80°C로 가열하여 2시간 동안 유지하였다. CuSO<sub>4</sub> 수용액의 가열을 위해서는 맨틀을 사용하였고, 가열시 수증기의 증발을 방지하기 위하여 반응기 위에 응축기를 설치하였다. CuSO<sub>4</sub> 수용액의 균일 환원반응을 유도하기 위하여 교반기를 이용하여 반응용액을 200 rpm으로 교반하였다. 얻어진 Cu 분말은 여과하여 초순수로 3회 세척하였고 최종적으로 수분의 제거를 위하여 에탄올로 1회 세척한 후 진공 건조하였다. 건조된 시료는 질소가스를 충전하여 시료 병에 보관하였다.

얻어진 Cu 분말은 형상, 입경 측정 및 정성분석을 위하여 SEM(SEM Jeol Co., JSM 5410) 및 EDX 분석을 행하였고, SEM 사진으로부터 평균입경을 구하였다. 합성된 Cu 분말의 입도분포 측정에는 레이저 회절 방식의 입도분석기(Malvern Instrument Co., Mastersizer)가 사용되었고, 이 측정에서 얻어지는 평균입경 d(0.5)의 값은 SEM의 평균입경 값과 비교되었다. 합성분말의 결정구조 및 정성분석은 CuKα를 선원으로 사용한 분말 X선 회절 분석 장치(RIGAKU Co., RTP300RC)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Cu 미립자의 생성 메카니즘

##### 1) CuSO<sub>4</sub>의 환원반응

CuSO<sub>4</sub> 수용액의 hydrazine 환원반응에 의한 Cu 미립자의 생성 메카니즘을 규명하고자, 실온에서 CuSO<sub>4</sub> 수용액의 환원 반응이 실시되었다. Hydrazine에 의한 CuSO<sub>4</sub>의 환원반응은 식 (1)로 표현할 수 있다. 식 (1)은 일반적으로 반응용액을 가열하면 신속한 반응을 유도할 수 있지만, 본 실험에서는 Cu의 초기 환원 석출 과정을 관찰하고자, 상온(25°C)에서 수행하였다. Fig. 1은 0.64 M의 125 ml CuSO<sub>4</sub> 수용액에 환원제인 hydrazine을 2 ml/min의 속도로 첨가하면서 pH의 변화를 관찰한 결과이다. pH는 초기 반응에서 약간 pH의 강하를 보인 후 몇 개의 변곡점을 보이면서 급격히 상승하였고 pH 8.5 이후에는 느리게 상승하였다. pH의 변화에 따른 반응 생성물을 관찰하기 위하여, pH가 급격히 상승하기 시작하는 hydrazine

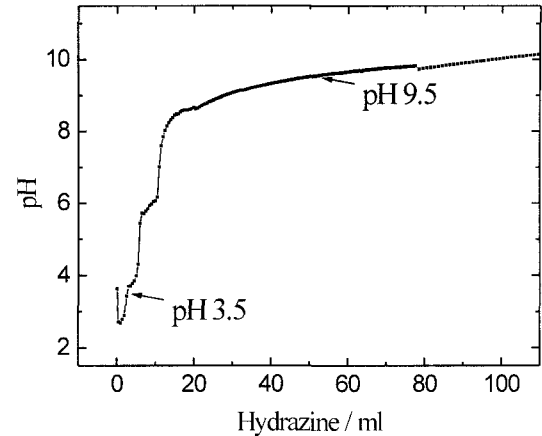


Fig. 1. Change of pH of 0.64 M CuSO<sub>4</sub> solution according to the addition amount of hydrazine.

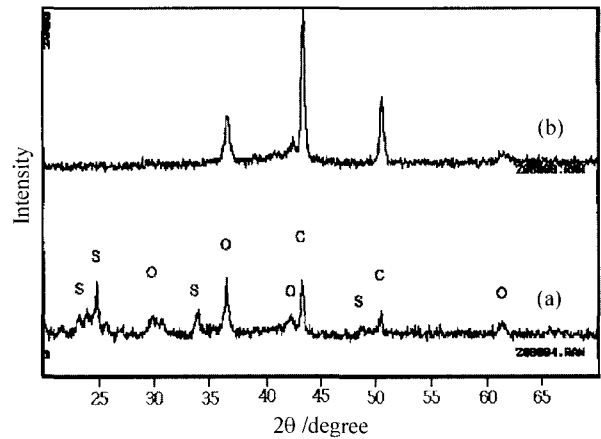


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the products generated by adding hydrazine (a) 3 ml and (b) 55 ml. C: Cu, O: Cu<sub>2</sub>O, S: Cu sulfide or sulfate

첨가량 3 ml(pH 3.5)일 때와 pH의 변화가 둔화된 hydrazine 첨가량 55 ml(pH 9.5)일 때의 시료를 채취하여 반응생성물을 X선 회절 분석에 의해 조사하였다.

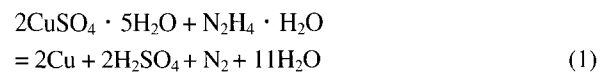
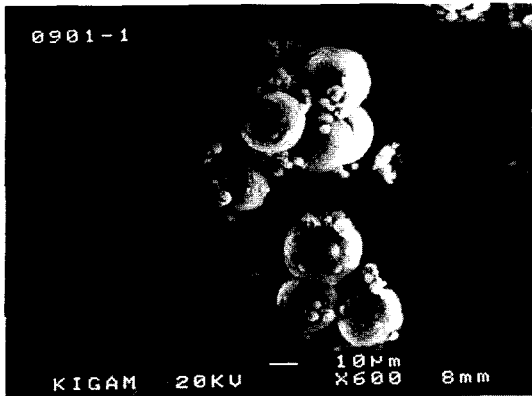
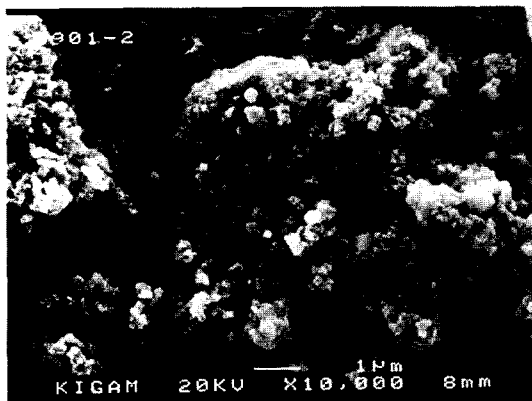


Fig. 2에 나타난 X선 회절 분석 결과에서, hydrazine의 첨가량이 3 ml일 때 생성된 반응물질은 식 (1)의 초기 중간 생성물들로 정확한 정성분석은 어려웠지만, 다양한 형태의 황산화물[Cu<sub>2</sub>O(SO<sub>4</sub>)]과 황화물(Cu<sub>2</sub>S)로 생각되는 혼합 화합물 상들이 존재하였고, 일부 환원 석출된 Cu와 Cu<sub>2</sub>O가 혼재되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 알 수 있는 것은, 식 (1)의 반응 초기에는 먼저 황화합물이 생성되고 이것은 다시 Cu<sub>2</sub>O의 형태를 거쳐 Cu로 환원된다는 것이다. 환원제인 hydrazine의 첨가량이 증가함에 따라 황산화물 및 황화물은 없어지고 Cu가 형성되었지만 일부 Cu<sub>2</sub>O가 존재하였다. Cu<sub>2</sub>O는 장시간 방치 또는 가온에 의해 모두 Cu로 전환되었다.

Fig. 3은 환원제인 hydrazine의 첨가량이 3 ml와 55 ml



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of the products generated by adding hydrazine (a) 3 ml and (b) 60 ml.

일 때 생성된 반응물질의 SEM 사진을 보여 준다. 사진 (a)는 hydrazine의 첨가량이 3 ml/일 때 얻어진 반응 생성물인데  $0.1 \mu\text{m}$  이하의 미세한 분말 부분과  $20 \mu\text{m}$  크기의 구형 입자 부분으로 구분되어 있다. 이들 부분에 대하여 EDX 분석을 행한 결과, 미세한 분말은 Cu만이 검출되었고, 구형 입자 부분은 Cu와 함께 다량의 S가 검출되었다. X선 회절 분석 결과와 비교 검토해 보면, 미세한 분말은 Cu 또는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 로 생각되고, 구형의 분말은  $\text{CuSO}_4$ 로부터 생성되는 중간생성물로 Cu의 황산화물  $[\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)]$  및 황화물( $\text{Cu}_2\text{S}$ )의 응집체로 생각된다. Fig. 3의 (b)는 hydrazine의 첨가량이 55 ml/일 때 생성된 반응 생성물의 SEM 사진을 나타낸다. 사진에서 보이는 미립자는 일부  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 혼합되어 있는 Cu 미립자로 1차입자의 크기가  $0.1 \mu\text{m}$  이하의 미세하지만 심한 응집현상을 보이고 있다. Fig. 1에서 hydrazine 수용액의 투입량이 20 ml 정도까지는 pH가 급격히 상승하게 되는데 이때 생성된  $\text{Cu}_2\text{O}$  또는 Cu 미립자는 급격한 반응에 의해 다량의 핵을 생성하고 이로 인해 서로 심하게 응집하게 하는 것으로 생각된다.

## 2) $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 첨가 영향

다음은  $\text{CuSO}_4$  수용액의 환원석출 반응에 있어서,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 첨가에 의한 영향을 조사한 결과이다. 먼저  $\text{CuSO}_4$  수용액에  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 첨가에 의한 착염 형성 거

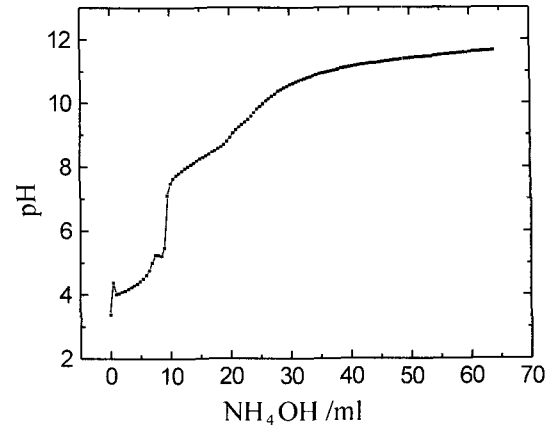


Fig. 4. Change of pH of  $\text{CuSO}_4$  solution according to the addition amount of  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

동을 관찰하기 위하여,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 첨가량에 따른  $\text{CuSO}_4$  수용액의 pH 변화를 관찰하였다.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 는 peristaltic pump에 의해 2 ml/min의 속도로  $\text{CuSO}_4$  수용액 중에 정량 공급되었다. 일반적으로  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 착염 형성 반응은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

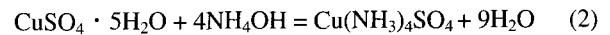


Fig. 4는  $\text{CuSO}_4$  수용액에  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가에 따른 pH의 변화를 관찰한 결과이다.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가에 따라 pH는 몇 개의 변곡점을 나타내며 증가하였고, 특히 pH 5에서 8까지 급격히 상승하였으며, pH 11 이상에서는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여도 pH는 크게 상승되지 않았다. Cu의 암모늄 착염의 종류는 암모니아의 개수에 따라,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{SO}_4$ ,  $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_4$  및  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 가 존재할 수 있다. Fig. 4에서  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 첨가에 따라 pH 변화 곡선에 몇 개의 변곡점을 나타내고 있는 것은  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 첨가량에 따라 형성되는 Cu 암모늄 착염의 종류가 다르기 때문이라고 생각된다. pH 변화가 pH 11 이상에서 둔화되는 것은 이미 안정한 착염인  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 가 완전히 형성되었기 때문이다. Goja 들<sup>7)</sup>은  $\text{HAuCl}_4$  수용액으로부터 금 미립자의 제조에 관한 연구결과를 보고한 바 있으며, 이 연구에서 환원 반응 전의 pH가 미립자의 평균입경에 영향을 준다고 지적하였고, 그 이유를 NaOH의 첨가량에 따른 금 수산화물의 구조변화로 설명하였다. 본 실험에서도  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 첨가량에 따라 Cu 암모늄 착염의 종류가 달라지므로, Cu 미립자의 입경에 영향을 줄 가능성이 높다. 따라서 Cu 미립자의 정확한 입경 제어를 위해서는 환원 반응전의 pH 조절이 중요할 것으로 생각되고, 균일한 Cu 미립자의 합성을 위해서는 가장 안정한 착염인  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 가 완전히 형성된 pH 11 이상에서 환원 반응을 개시하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

Fig. 5는 0.64 M의  $\text{CuSO}_4$  수용액에 3.2 M의  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가한 용액에 2 ml/min의 속도로 hydrazine을 투입하면서 pH 변화를 관찰한 결과이다. 이 경우의 전체적

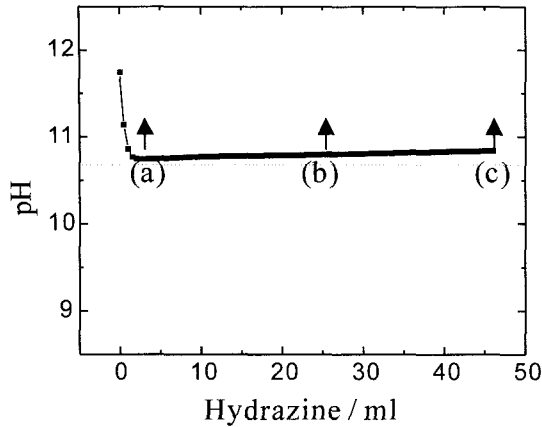


Fig. 5. Change of pH of CuSO<sub>4</sub> solution with 3.2 M NH<sub>4</sub>OH according to the addition amount of hydrazine. (a) 3 ml (b) 25 ml (c) 45 ml.

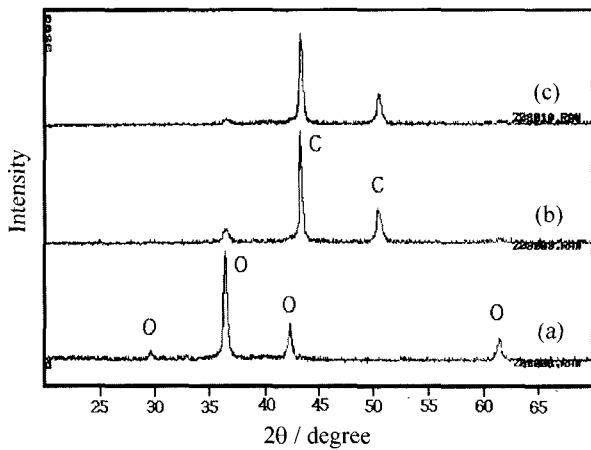


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the products generated from 0.64 M CuSO<sub>4</sub> solution with 3.2 M NH<sub>4</sub>OH according to the addition amount of hydrazine. (a) 3 ml (b) 25 ml (c) 45 ml. C: Cu, O: Cu<sub>2</sub>O

인 화학반응은 식 (3)로 나타낼 수 있다. Hydrazine 투입 전 CuSO<sub>4</sub> 수용액의 pH는 약 11.7 정도였는데 hydrazine 수용액의 첨가로 pH는 급격히 10.7로 감소하지만, 이후 pH 변화는 hydrazine의 첨가량을 증가하여도 완만히 상승하는 경향을 나타내었다. CuSO<sub>4</sub> 수용액에 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하지 않은 Fig. 1의 결과와 비교하여 환원제 첨가에 의한 pH의 변화량이 감소되어 있음을 확인할 수 있다.

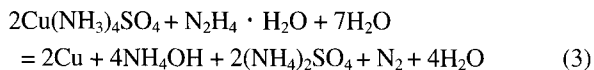


Fig. 6은 환원제의 첨가에 따른 반응 생성물의 종류를 조사하기 위하여 환원제인 hydrazine의 첨가량이 3 ml, 25 ml 및 45 ml/일 때의 시료를 채취하여 X선 회절 분석을 행한 결과이다. Hydrazine의 첨가량이 3 ml인 경우에는 환원반응의 초기 단계로 대부분 Cu<sub>2</sub>O가 형성되었고, 환원제인 hydrazine의 첨가량이 증가할수록 Cu<sub>2</sub>O는 대부분 Cu로 환원 석출되었다. CuSO<sub>4</sub> 수용액에 NH<sub>4</sub>OH

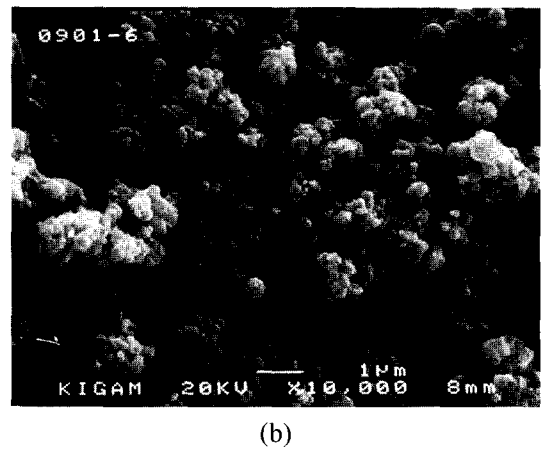
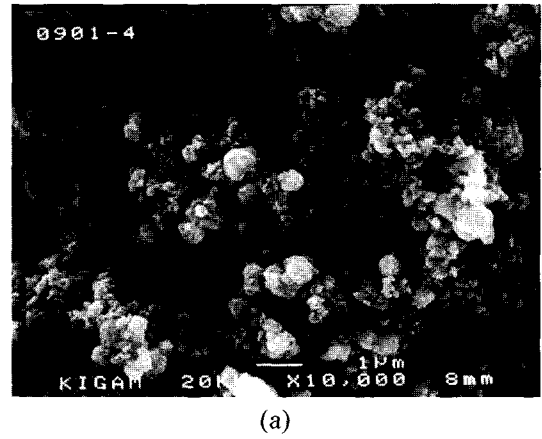
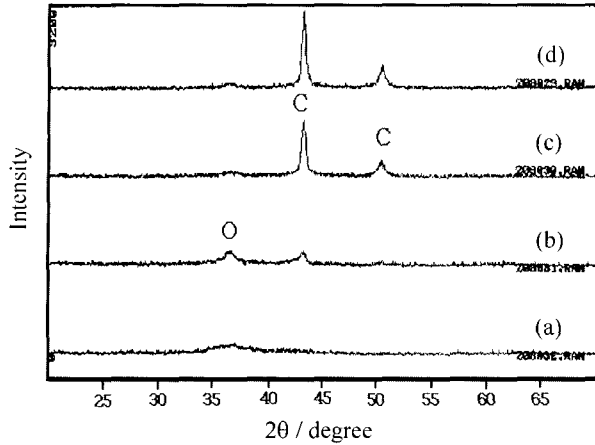


Fig. 7. SEM photographs of the products generated from 0.6 M CuSO<sub>4</sub> solution with 3.2 M NH<sub>4</sub>OH according to the addition amount of hydrazine. (a) 3 ml (b) 45 ml.

를 첨가하지 않은 Fig. 2의 X선 회절 분석 결과와 비교해 보면, 반응초기에 Cu의 황산화물 및 황화물의 X선 회절 피크가 관찰되지 않았다. 이것은 위 반응식에서도 알 수 있듯이 Cu<sub>2</sub>O 및 Cu의 환원 석출 과정에서 화학적으로 안정한 ammonium sulfate의 생성에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 환원제인 hydrazine의 첨가량이 3 ml 및 45 ml/일 때 얻어지는 반응 생성물의 SEM 사진이다. X선 회절 분석에 따르면, hydrazine의 첨가량이 3 ml인 사진 (a)의 반응 생성물은 대부분 Cu<sub>2</sub>O이고, hydrazine의 첨가량이 3 ml인 사진 (b)의 반응 생성물은 대부분 Cu이었는데, 두 시료 모두 미립자의 형태 및 응집 상태는 거의 동일하였다. 사진 (b)의 Cu 미립자를 보면 1차 입자의 크기는 0.2~0.5 μm이고 심한 응집 현상을 나타내고 있다. CuSO<sub>4</sub> 수용액에 NH<sub>4</sub>OH를 첨가하지 않은 Fig. 3(b)의 Cu 미립자와 비교해 보면, 1차 입자의 입경은 크지만 어느 정도 분산성이 개선되어 있으며 독립적인 Cu 미립자의 형태를 갖추고 있음을 알 수 있다. 이것은 Cu의 환원 석출 반응이 비교적 완만한 pH의 변화 속에서 일어나게 되므로, 핵생성의 구동력은 작아져 핵생성 수가 감소하고 핵생장이 이루어졌으며, 또한 Cu가 착염의 형태를 갖고 있기 때문에 황산화물일 때 보다는 hydrazine



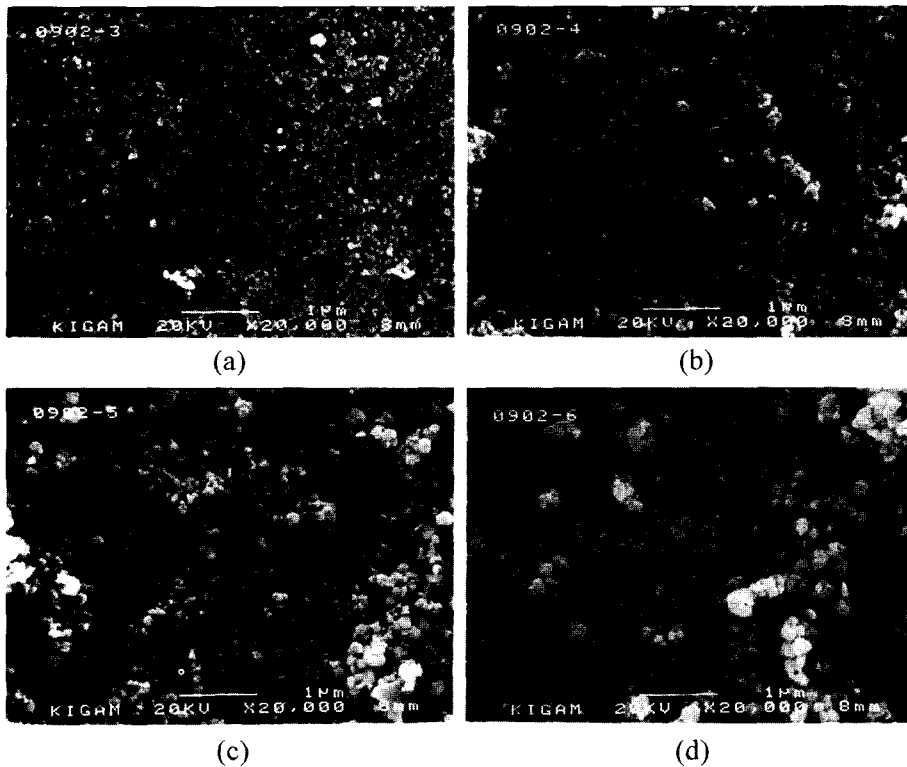
**Fig. 8.** X-ray diffraction patterns of products generated from 0.64 M  $\text{CuSO}_4$  solution with 0.036 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  according to the addition amount of hydrazine. (a) 3 ml (b) 25 ml (c) 45 ml (d) 65 ml. C: Cu, O:  $\text{Cu}_2\text{O}$

에 의한 환원 석출 반응이 느리기 때문이라고 생각된다. 따라서 생성된 Cu의 1차 입자의 응집도 억제되는 것이다.

### 3) 분산제의 영향

합성된 Cu 분말을 전자 부품의 전극재료에 적용하기 위해서는 좀더 분산성이 우수한 분말이 요구된다. 따라서 3.2 M의  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가한  $\text{CuSO}_4$  수용액에 다시 분산제로서 0.036 M의  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 을 첨가하여 환원 석출을 시도하였다. 환원제로 hydrazine을 2 ml/min의 속

도로 투입하면서 중간생성물의 변화를 관찰하였다. Fig. 8은 hydrazine의 첨가량이 3 ml, 25 ml, 45 ml 및 65 ml일 때 생성되는 반응물에 대한 X선 회절 분석 결과이다. Fig. 6의 결과와 마찬가지로, 초기 환원 과정인 hydrazine 3 ml 경우에는 대부분 반응 생성물은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 로 나타났으며, 소량 Cu가 혼재하였다. X선 회절 피크로부터 Scherrer식<sup>8,9)</sup>을 이용하여  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 결정입 크기를 계산하면 약 50 nm로 미세하였다. Hydrazine의 첨가량이 증가할수록  $\text{Cu}_2\text{O}$  및 Cu의 회절 피크 강도가 모두 상승하였다.  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 회절 피크 강도가 상승하는 것은 1차 입자의 성장에 의한 결정입 크기의 증가에 기인된 것이고, Cu의 회절 피크 강도가 상승하는 것은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 Cu로 환원되었기 때문이다. Fig. 8(c)의 hydrazine 45 ml 경우에는 대부분의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 는 Cu로 상전이 하였고, Fig. 8(d)의 hydrazine 65 ml 경우에는 Cu의 환원 석출량이 더욱 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 각각의 hydrazine 첨가량에서 얻어진 생성물의 SEM 관찰 결과를 보이고 있다. 사진(a)는 생성물의 대부분이  $\text{Cu}_2\text{O}$ 인 경우인데, 매우 미세한 입자가 형성되어 있으며, 이 결과는 X선 회절 분석 결과와 좋은 일치를 보이고 있다. Cu의 생성량이 많아지는 사진(b)의 경우에는 약간 미립자의 입경이 증가되었고, 생성물의 대부분이 Cu인 사진(d)의 경우에는 미립자의 평균입경이 0.3  $\mu\text{m}$ 까지 증가하였다. 그러나 분산제를 첨가하지 않았던 Fig. 7과 비교하여 분산성이 크게 향상되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 로부터 환원되는  $\text{Cu}_2\text{O}$  및 Cu의 핵에



**Fig. 9.** SEM photographs of products generated from 0.64 M  $\text{CuSO}_4$  solution with 0.036 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  according to the addition amount of hydrazine. (a) 3 ml (b) 25 ml (c) 45 ml (d) 65 ml.

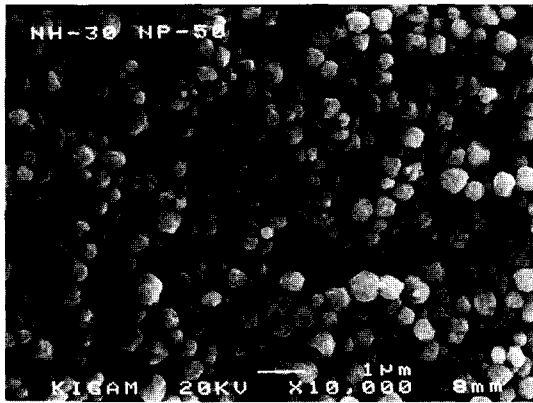
인산( $P_2O_7^{4-}$ )이 흡착하여 그 결과 입자의 성장과 응집이 억제되기 때문이라고 생각된다. 위의 실험 결과로부터, 황산동 수용액으로부터 분산성이 우수하고 균일한 Cu 미립자를 얻기 위해서는 분산제의 역할이 매우 중요함을 알 수 있다.

### 3.2. 단분산 Cu 미립자의 합성

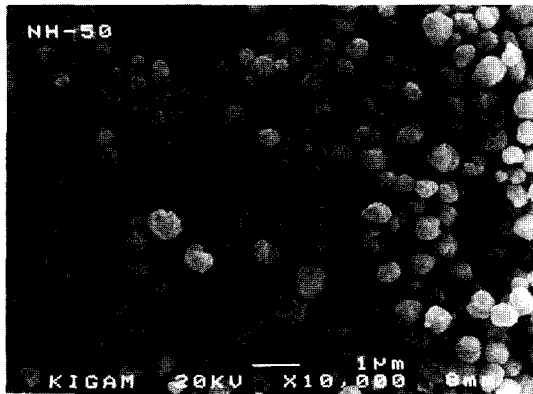
$CuSO_4$  수용액을 이용한 동분말의 합성에 있어서, 첨가제로  $NH_4OH$ 와  $Na_4P_2O_7$ 은 합성 동분말의 응집을 방지하고 입경 제어에 효과가 있음을 위 실험으로부터 확

인할 수 있었다. 본 실험에서는 Cu 미립자의 환원 반응 속도를 증가시켜 반응온도를  $80^\circ C$ 로 하고, 이들 두 첨가제를 동시에 첨가하여 단분산 Cu 분말의 합성을 시도 하였다.

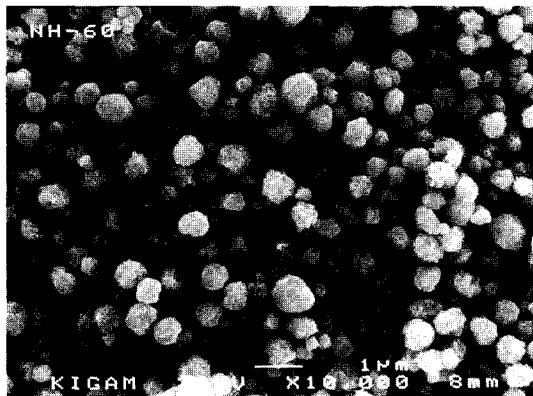
Fig. 10은 0.64 M의  $CuSO_4$  수용액 125 ml에  $NH_4OH$ 의 첨가량을 3.2 M(30 ml)에서 5.48 M(60 ml)까지 변화시켰고, 이때 분산제로  $Na_4P_2O_7$ 을 0.036 M, 환원제로 hydrazine을 2.56 M(20 ml) 첨가하여 얻은 Cu 분말의 SEM 사진이다. 사진으로부터 알 수 있는 것처럼, 분산성이 우수하고 입도분포가 매우 좁은 구형의 Cu 미립자를 얻을 수 있었다. 이들 동분말의 입경변화는 앞 절에서 언급했듯이  $NH_4OH$ 의 첨가량이 적을수록 작게 나타났으며, 약간 응집되는 현상을 보였다.  $NH_4OH$ 의 첨가량이 4.7 M일 때 가장 균일한 Cu 미립자를 얻을 수 있었고, 이때 Cu의 평균입경은  $0.8 \mu m$ 를 나타내었다. Fig. 11은  $NH_4OH$ 의 첨가량이 4.7 M일 때 얻어진 Cu 분말의 입도분석 결과인데, 평균입도가  $2.04 \mu m$ 를 나타내어 SEM 결과보다는 약간 큰 값을 보이고 있지만 매우 입도분포가 좁고 분산성이 우수한 분말이 합성된 것을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. SEM photographs of Cu powders obtained from  $CuSO_4$  solution with the various amount of  $NH_4OH$ . (a) 3.2 M (b) 4.7 M (c) 5.48 M.

### 4. 결 론

Hydrazine에 의한  $CuSO_4$ 의 환원반응에서는 초기 과정에서 황산화물[ $Cu_2O(SO_4)$ ]과 황화물( $Cu_2S$ )의 존재가 확인되었고, 이들이  $Cu_2O$ 의 형태를 거쳐 Cu로 환원 석출되었다.  $CuSO_4$  수용액에 첨가되는  $NH_4OH$ 의 양에 따라 착염의 형태가 변화되는 것을 pH의 관찰로 확인할 수 있었고, pH 11 이상에서 안정한 착염인  $Cu(NH_3)_4SO_4$ 가 형성되는 것으로 판단된다.  $Cu(NH_3)_4SO_4$ 로부터의 환원 과정에서는 초기에 황산화물 및 황화물의 존재가 관찰되지 않았고, 생성된 Cu 미립자는  $CuSO_4$ 의 환원에 의해서 얻어진 것보다 1차 입자의 입경이 크지만 분산성은 향상되었다.

Cu 미립자의 분산성 향상을 위하여  $Cu(NH_3)_4SO_4$  수용액 중에  $Na_4P_2O_7$ 을 첨가하였고, 초기 환원 과정에서 약

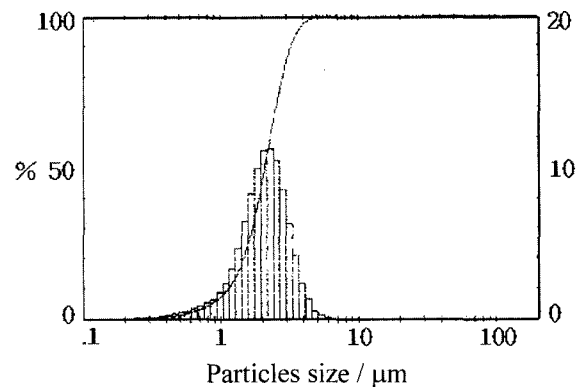


Fig. 11. Size distribution of Cu powder obtained from  $CuSO_4$  solution with 4.7 M of  $NH_4OH$ .

50 nm의  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 생성되었으며, 분산성이 크게 향상된 평균입경  $0.3 \mu\text{m}$ 의 Cu 미립자가 얻어졌다. 분산제인  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 는 Cu 미립자의 미세화 및 분산성 향상에 매우 효과적이었고, 이것은 핵생성 시 인산( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ )의 흡착으로 인하여 핵성장 및 응집이 억제되었기 때문이다. 분산성이 우수한 Cu 분말을 합성하기 위하여, 0.64 M의  $\text{CuSO}_4$  수용액에  $\text{NH}_4\text{OH}$  4.7 M,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.036 M, hydrazine 2.56 M를 첨가하여  $80^\circ\text{C}$ 에서 환원반응을 진행한 결과, 평균입경이  $0.8 \mu\text{m}$ 이고 입도분포가 매우 좁은 구형의 Cu 미립자를 얻을 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. I. Yamauchi, S. Kawamoto, I. Ohanka and T. Fukusako, J. Jpn. Institute of Metals, **47**(11), 1016 (1983).
2. S. D. Ridder and F. S. Biancanello, Mat. Sci. Eng., **98**, 47 (1988).
3. Y. Yamamichi, T. Kudo, M. Nakayama and M. Orii, J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **21**(8), 227 (1975).
4. S. Takaki and T. Daido, Jpn. Kokai Tokkyo Koko, Ser. **3**(4), 14, 1 (1989).
5. H. Sasaki, J. Tsujino, H. Odagiri and T. Nagai, Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, **105**(2), 169 (1989).
6. W. J. Yurko, Chem. Eng., **8**, 64 (1966).
7. D. V. Goia and E. Matijevic, Colloids and Surface, **146**, 139 (1999).
8. V. S. Zaitsev, D. S. Filimonov, I. A. Presnyakov, R. J. Gambino and B. Chu, J. Colloid & Interface Science, **212**, 49 (1999).
9. J. A. Langford and A. J. C. Wilson, J. Appl. Cryst., **11**, 102 (1978).