



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년05월27일  
 (11) 등록번호 10-1397980  
 (24) 등록일자 2014년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B22F 9/26* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0111094  
 (22) 출원일자 2012년10월08일  
 심사청구일자 2012년10월08일  
 (65) 공개번호 10-2014-0045050  
 (43) 공개일자 2014년04월16일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2003183709 A\*  
 JP2003166006 A  
 KR100480863 B1  
 KR1020090081166 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**한국지질자원연구원**  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
**박경호**  
 대전광역시 서구 청사로 282, 수정타운아파트 8동 1508호  
**남철우**  
 대전광역시 서구 둔산북로 215, 가람아파트 1동 802호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**박창희, 김종관, 권오식**

전체 청구항 수 : 총 10 항

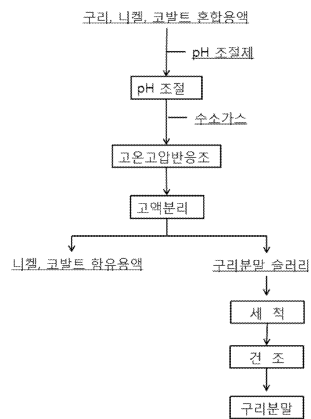
심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **구리이온을 포함하는 혼합 용액으로부터 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 구리이온을 포함하는 혼합 용액을 pH 0.5 ~ 3.5로 조절하고, 수소가스를 이용하여 구리이온을 선택적으로 환원시키는 것을 특징으로 하는 구리이온 제거 및 구리분말 제조 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명에 따라 제조되는 구리분말의 순도가 99.9%이상인 것인 구리분말에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**데바브라타 미시라**

플로트 엘-471, 바라문다 에이치비 콜로니, 옛트/  
피오 브바네스와르, 인도

**카말라 칸타 사후**

옛트-니드후바니 피오-테후다, 오디사, 인도

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GFB2001003
부처명	국토해양부
연구사업명	국토해양기술연구개발사업(해양분야)
연구과제명	심해저 망간단괴 체련기술 개발
기여율	1/1
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2010.03.01 ~ 2016.02.28

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

구리이온을 포함하는 혼합 용액을 pH 0.5 ~ 3.5로 조절하고, 수소가스존제하에 구리이온을 선택적으로 환원시켜 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

- a) 구리이온을 포함하는 혼합용액의 pH를 조절하는 단계;
- b) 상기 a)단계 후 용액을 수소가스를 이용하여 구리이온을 선택적으로 환원시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및
- c)상기 슬러리를 용액으로부터 분리하는 단계; 를 포함하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 a)단계에서 구리이온을 포함하는 혼합용액은 구리이온, 니켈이온 및 코발트이온이 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 4**

제 2항에 있어서,

상기 c)단계 후 c-1) 분리된 슬러리를 세척 및 건조하는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 5**

제 2항에 있어서,

상기 b)단계에서 환원반응시 170℃ ~ 210℃ 온도범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 6**

제 2항에 있어서,

상기 b)단계에서 환원반응시 수소가스 분압이 20 kg/cm<sup>2</sup> ~ 50 kg/cm<sup>2</sup>인 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 7**

제 2항에 있어서,

상기 b)단계에서 환원반응시 3가 철이온을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,

상기 3가 철이온의 농도가 50 ~ 100ppm인 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 9**

제 2항에 있어서,

상기 b)단계에서 환원반응시 소듐 헥사메타포스페이트, 소듐 폴리포스페이트, 소듐 포스페이트, 소듐 피로포스페이트 및 리그노설포네이트에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 첨가제는 구리이온을 포함하는 혼합 용액 100중량부에 대하여 1 ~ 2중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법.

**청구항 11**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 구리이온을 포함하는 혼합 용액으로부터 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 구리이온, 니켈이온 및 코발트이온이 혼합되어 있는 혼합용액으로부터 구리이온을 선택적으로 환원시켜 구리이온을 제거함과 동시에 구리분말을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 구리분말은 우수한 도전율과 열전달율을 갖는 특성 때문에 전기, 전자산업에 널리 이용되고 있다. 또한 우수한 기계적 성질로 인하여 분말야금에 있어서 철, 주석, 아연 그리고 니켈 등과 혼합하여 합금분말로 사용되며 윤활제, 코팅제, 촉매 등에도 광범위하게 이용되고 있으며, 이에 사용하기 위해서 요구되는 구리분말의 순도는 99.9% 이상이다.

[0003] 이에 따라 구리분말을 제조하기 위하여 구리를 포함하는 혼합 용액으로부터 구리이온을 선택적으로 분리하고, 환원제를 이용하여 구리금속으로 환원하는 기술또는 구리분말을 제조하는 기술이 요구되어 있고 있는 실정이다.

[0004] 한국공개특허 제 10-2005-0003164호 “ 구리분말 제조 방법”에는 황산구리 또는 염산구리 등의 구리염을 수용액 중에 용해시킨 후 히드라진 등의 유기환원제를 첨가하여 구리이온을 환원시키는 방법에 대하여 기재되어 있고, 한국공개특허 제 10-2010-0091532호 “구리분말의 제조방법”에는 황산구리 수용액에 수산화나트륨을 첨가하여 수산화구리 침전물을 만든 후 환원제로서 지방족 알데히드를 사용하여 구리 분말을 제조하는 방법에 대하여 기재되어 있다. 그러나, 사용되는 환원제가 고가이며 제조경비가 높은 문제점이 있으며, 구리이온이 용해되어 있는 용액으로부터 구리이온을 환원시켜 구리분말을 제조하는 기술에 대하여 기술하고 있다.

[0005] 또한 한국공개특허 제 10-2012-0055365호 “ 2차 금속자원의 침출액으로부터 용매추출에 의한 구리, 아연, 카드뮴 니켈 및 니켈을 추출 및 분리하는 방법” 은 침출액으로부터 구리, 아연, 카드뮴 및 니켈을 추출 및 분리하는 방법에 관한 것으로, 구리이온을 추출한 후 다시 역추출하는 단계를 걸쳐 그 단계가 매우 복잡한 단점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 10-2005-0003164호 (2005. 01. 10)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허 제 10-2010-0091532호 (2010. 08. 19)
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제 10-2012-0055365호 (2012. 05. 31)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명은 구리이온을 포함하고 있는 혼합물로부터 구리이온을 선택적으로 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태로는, 구리이온을 포함하는 혼합 용액을 pH 0.5 ~ 3.5로 조절하고, 수소가스존제하에 구리이온을 선택적으로 환원시켜 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0009] 또한 본 발명은

[0010] a) 구리이온을 포함하는 혼합용액의 pH를 조절하는 단계;

[0011] b) 상기 a)단계 후 용액을 수소가스를 이용하여 구리이온을 선택적으로 환원시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및

[0012] c)상기 슬러리를 용액으로부터 분리하는 단계;를 포함하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0013] 또한 본 발명은 상기 a)단계에서 구리이온을 포함하는 혼합용액은 구리이온, 니켈이온 및 코발트이온이 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0014] 또한 본 발명은 상기 c)단계 후 c-1) 분리된 슬러리를 세척 및 건조하는 단계; 를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0015] 또한 본 발명은 상기 b)단계에서 환원반응시 170℃ ~ 210℃ 온도범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 또한 본 발명은 상기 b)단계에서 환원반응시 수소분압이 20 kg/cm<sup>2</sup> ~ 50 kg/cm<sup>2</sup>인 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0017] 또한 본 발명은 상기 b)단계에서 환원반응시 3가 철이온을 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0018] 또한 본 발명은 상기 3가 철 이온의 농도가 50 ~ 100ppm인 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0019] 또한 본 발명은 상기 b)단계에서 환원반응시 소듐 헥사메타포스페이트(Sodium hexameta- phosphate), 소듐 폴리포스페이트(Sodium Polyphosphate), 소듐 포스페이트(Sodium phosphate), 소듐 피로포스페이트(Sodium pyrophosphate) 및 리그노설포네이트(lignosulfonates)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 첨가제를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0020] 또한 본 발명은 상기 첨가제는 구리이온을 포함하는 혼합 용액 100중량부에 대하여 1 ~ 2중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것이다.

[0021] 또한 본 발명의 다른 양태로는, 상기의 방법 중에서 선택되는 어느 하나의 제조방법으로 제조된 구리분말의 순도가 99% ~ 99.9%인 것인 구리분말에 관한 것이다.

[0022] 또한 본 발명은 구리이온을 포함하고 있는 혼합용액으로부터 구리이온을 선택적으로 제거함과 동시에 순도 높은 구리분말을 제조할 수 있어, 제조공정이 간단하고, 경제적 효과가 있다.

[0023] 이하 본 발명의 각 구성에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0024] 본 발명은 구리이온을 포함하는 혼합 용액을 pH 0.5 ~ 3.5로 조절하고, 수소가스존제하에 구리이온을 선택적으로 환원시켜 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는

[0025] a) 구리이온을 포함하는 혼합용액의 pH를 조절하는 단계;

[0026] b) 상기 a)단계 후 용액을 수소가스를 이용하여 구리이온을 선택적으로 환원시켜 슬러리를 제조하는 단계; 및

- [0027] c)상기 슬러리를 용액으로부터 분리하는 단계; 를 포함한다.
- [0028] 상기 a)단계는 구리이온을 포함하는 혼합용액의 pH를 조절하는 단계로, 상기 구리이온을 포함하는 혼합용액은 구체적으로, 구리이온, 니켈이온 및 코발트이온이 혼합되어 있는 것일 수 있다. 그러나 이에 제한되는 것은 아니며, 구리이온을 포함되어 있는 혼합용액이면 사용가능하다.
- [0029] 본 발명에서 상기 구리이온을 포함하는 혼합용액의 pH는 구리이온을 선택적으로 환원시킬 수 있는 범위로, pH 0.5 ~ 3.5인 것이 바람직하며, 상기 pH범위가 0.5미만이거나 3.5를 초과하게 되면 구리수화물이 침전되거나, 구리이온의 환원율이 현저하게 낮아진다. 상기 혼합용액의 pH조절시 산 또는 알칼리 용액을 사용하는 것이 바람직하며, 종게는 황산 또는 수산화나트륨 수용액등을 사용할 수 있다. 그러나 이에 제한되지는 않는다.
- [0030] 상기 b)단계는 구리이온을 포함하는 혼합용액을 pH 0.5 ~ 3.5로 조절한 후 수소가스를 이용하여 구리이온을 선택적으로 환원시켜 구리금속을 포함하는 슬러리를 제조하는 단계로, 수소가스분압  $20 \text{ kg/cm}^2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 인 것이 바람직하다.
- [0031] 일반적으로 수소가스에 의한 금속이온의 환원은 수소가스의 분압과 용액의 pH에 많은 영향을 받으며, 구리이온의 경우 열역학적으로 수소분압이 1기압 일 때, 모든 pH범위에서 구리 금속으로 환원이 가능하다.(도 2참조) 그러나, 구리이온을 선택적 순도가 높고 환원율이 높게 환원시키기 위해서는 수소가스 분압이  $20 \text{ kg/cm}^2 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ 인 것이 바람직하며, 이때 혼합용액의 pH는 0.5 ~ 3.5인 것이 바람직하다.
- [0032] 따라서 구리이온의 환원반응시 상기의 수소가스 분압범위와 pH의 범위일 때 구리이온의 환원율이 100%일 수 있으며, 이때 제조되는 구리분말의 순도가 99.9%이상일 수 있기 때문에 상기의 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0033] 또한 상기 구리이온을 구리금속으로 환원반응시  $170^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$  온도범위에서 반응을 수행하는 것이 바람직하며, 상기 온도가  $170^\circ\text{C}$ 미만이면, 구리이온의 환원율이 낮아지며,  $210^\circ\text{C}$ 초과시 구리분말의 순도가 낮아지게 된다. 따라서 상기의 범위에서 구리이온의 환원반응 수행하는 것이 구리를 포함하는 구리이온의 환원율 및 구리분말의 순도를 높일 수 있다.
- [0034] 또한 본 발명은 상기 환원반응시 3가 철 이온 또는 첨가제를 더 첨가할 수 있으며, 상기 3가 철 이온은 50ppm ~ 100ppm의 농도로 더 첨가하는 것이 환원반응시간을 단축시키는데 바람직하며, 환원율 또한 높일 수 있는 요인이 된다.
- [0035] 상기 첨가제는 소듐 헥사메타포스페이트(Sodium hexameta-phosphate), 소듐 폴리포스페이트(Sodium Polyphosphate), 소듐 포스페이트(Sodium phosphate), 소듐 피로포스페이트(Sodium pyrophosphate) 및 리그노설폰레이트(lignosulfonates)등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되지는 않으며, 바람직하게는 소듐 헥사메타포스페이트를 사용하는 것이 좋다. 상기의 첨가제를 더 첨가하여 환원반응하게 되면, 생성되는 구리분말의 입도를 더욱 균질하게 할 수 있고 입자들 사이에 뭉치는 현상을 방지할 수 있기 때문에 좋다.
- [0036] 또한 상기의 첨가제는 구리이온을 포함하는 혼합용액 100중량부에 대하여 1 ~ 2중량부 포함하는 것이 바람직한데, 상기의 범위로 첨가제를 포함하는 경우 생성되는 구리분말이 반응기 내부에 피복되는 것을 방지할 수 있으며, 구리분말의 입자들 사이에 뭉치현상을 방지 할 수 있다.
- [0037] 또한 본 발명은 상기 c)단계 후 c-1) 분리된 슬러리를 세척 및 건조하는 단계; 를 더 포함할 수 있으며, 상기 분리는 여과망을 이용하거나 원심분리, 체질, 스크류 프레스, 필터 프레스 및 벨트 프레스 등에서 선택되는 어느 하나의 방법으로 할 수 있으나, 액체와 슬러리를 분리할 수 있는 방법이면 제한되지 않고 사용가능하다.
- [0038] 상기 분리된 슬러리를 세척시 바람직하게는 역류식방법(counter current) 또는 초음파 세척기를 이용할 수 있으며, 이는 구리분말 표면에 니켈이나 코발트 이온이 흡착되어 있지 않게 충분히 세척 하여주어야 한다. 그러나 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 또한 상기 건조는 분리된 구리분말 표면에 있는 수분을 완전히 제거하기 위한 것이며, 건조 중에 발생할 수 있는 구리분말의 표면산화를 막기 위하여 진공건조기 (진공도 10 torr.)에서 온도  $30 \sim 90^\circ\text{C}$ 에서 하는 것이 바람직하다. 그러나, 구리분말의 표면산화를 방지하면서 수분을 제거할 수 있는 건조방법이면 제한되지 않고 이용할 수 있다.

[0040] 본 발명의 또 다른 양태로, 상기의 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 의해 제조되는 구리분말에 관한 것으로, 순도가 99.9% 이상인 구리분말에 관한 것이다.

**발명의 효과**

[0041] 본 발명에 따른, 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법에 의하여, 구리이온, 니켈이온 및 코발트이온이 혼합된 혼합용액으로부터 구리이온을 선택적으로 제거하는 동시에 구리분말을 제조할 수 있어, 기존의 방법에 비하여 공정이 간단하고 제조비용을 낮출 수 있는 효과가 있다. 또한 수소가스를 이용하여 구리이온을 환원시켜 환원율을 100%까지 높일 수 있으며, 이에 따라 구리분말의 수율을 높일 수 있는 효과가 있다. 또한 이때 제조되는 구리 분말의 순도가 99.9%이상으로 순도가 우수한 구리분말을 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0042] 도 1는 본 발명에서 사용한 니켈, 코발트, 구리 혼합용액으로부터 구리이온을 제거하여 분말을 형성하는 구리분말 제조 방법의 제조공정도이다.

도 2는 구리와 니켈의 Eh-pH 그래프 (농도; 1M, 온도: 25℃) 이다.

도 3은 본 발명의 실시예 5에 따라 제조된 구리분말의 XRD 패턴이다.

도 4의 (a)는 본 발명의 실시예 4에 따라 제조된 구리분말의 SEM이미지 이고, (b)는 본 발명이 비교예 14에 따라 제조된 구리분말의 SEM이미지 이다. 또한 (c)는 본 발명의 실시예 10에 따라 제조된 구리분말의 SEM이미지이고, (d)는 본 발명의 실시예 11에 따라 제조된 구리분말의 SEM이미지 이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0043] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 이하 실시예는 본 발명을 상세하게 설명하기 위한 하나의 예시에 지나지 않으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 이하 물성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

1. 원자흡광분석기 측정

[0046] 원자흡광분석기는 Atomic Absorption Spectrometer, Perkin Elmer사 제품, 모델 AA-400를 이용하여 측정하였다. 10% 염산에 측정하고자 하는 시료를 희석시켜 샘플을 제조하였다. 이때 wavelength는 구리 324.8nm, 철 248.3nm, 코발트 240.7nm 그리고 니켈 232.0nm에서 분석을 하였다.

2. 구리분말의 XRD측정

[0048] RIGAKU사의 R4-200 기종을 사용하였다. 측정은 분말시료 약 0.4g을 준비하여 스캐닝 각도 (scanning angle) 10 ~ 80°에서 측정하였다. 일치하는 XRD peak는 SRD Data process software를 사용하여 확인하였다.

3. 구리분말의 SEM 측정

[0050] 구리분말의 입자크기와 형상은 SEM (일본, JEAL회사, 모델명: JEL6380LA)을 사용하여 측정하였다.

**[제조예] 구리이온, 니켈이온 및 코발트 이온의 혼합용액의 제조**

[0052] 황산니켈 (NiSO<sub>4</sub>6H<sub>2</sub>O) 134.36g 황산코발트 (CoSO<sub>4</sub>7H<sub>2</sub>O) 14.31g<sub>3</sub>) 1.83g 및 황산구리 (CuSO<sub>4</sub>5H<sub>2</sub>O) 98.20g을 증류수 500ml에 용해시키고, 증류수의 총 부피가 1L가 되도록 증류수를 첨가하였다. 이때 혼합용액의 금속이온들의 농도는 표 1과 같으며 이는 심해저망간단괴 체련시 얻어지는 매트상의 침출용액의 조성과의 유사하다.

(표 1)

금속이온	니켈	코발트	구리
농도 (g/L)	30.0	3.0	25.0

[0054]



[0055] [실시예 1]

[0056] 상기 제조예에서 제조한 혼합용액 1L를 2L의 반응용기(제조회사 미국 PARR, 모델명 4843)에 첨가하고, 혼합용액의 pH를 황산을 이용하여 1.0으로 제조하였다. 그리고 180℃로 반응기의 온도를 맞추고, 300rpm으로 교반하는 동시에 수소가스를 25 Kg/cm<sup>2</sup>으로 흘려주며 120분간 환원반응을 진행하여 구리금속을 포함하는 슬러지를 제조하였다.

[0057] 상기 환원반응완료 후 반응기의 온도를 30℃로 냉각하고 여과지 (Toyo Roshi Kai농 Ltd. 제품, 5C type, 직경 110mm)를 사용하여 반응여액과 생성된 슬러지를 고액 분리하였다. 상기 얻어진 슬러지를 초음파 세척기에서 증류수를 사용하여 세척하였으며, 이때 세척액에 니켈이온 또는 코발트이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척을 수행 하였다.(1L × 3번) 이때 얻어진 슬러지는 수분을 함유하고 있으므로, 진공건조기 (진공도 10 torr)에서 90℃ 온도에서 6시간동안 건조하여 수분이 완전히 제거된 구리분말을 제조하였다.

[0058] 그리고 상기 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.

[0059] [실시예 2 내지 7]

[0060] 실시예 1과 동일한 방법으로 환원반응을 진행하여 구리분말을 제조하였으며, 이때 실험 조건은 하기 표 2에 기재하였다. 그리고 상기 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.

[0061] (표 2)

	pH	수소분압 (Kg/cm <sup>2</sup> )	온도(℃)	교반속도 (rpm)
실시예 1	1.0	25	180	300
실시예 2	3.0	25	180	300
실시예 3	3.0	25	200	300
실시예 4	3.0	20	180	300
실시예 5	3.0	30	180	300
실시예 6	3.0	40	180	300
실시예 7	3.0	50	180	300

[0062]

[0063] [실시예 8]

[0064] 상기 제조예에서 제조한 혼합용액 1L에 황산 제 2철(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)을 첨가하여 3가 철이온의 농도가 50 ppm이 되도록 했다. 그리고 2L의 반응용기(제조회사 미국 PARR, 모델명 4843)에 첨가하고, 혼합용액에 황산을 이용하여 pH 3.0으로 제조하였다. 그리고 180℃로 반응기의 온도를 맞추고, 300rpm으로 교반하는 동시에 수소가스를 30 Kg/cm<sup>2</sup>으로 흘려주며 120분간 환원반응을 진행하여 구리금속을 포함하는 슬러지를 제조하였다.

[0065] 상기 환원반응완료 후 반응기의 온도를 30℃로 냉각하고 여과지 (Toyo Roshi Kai농 Ltd. 제품, 5C type, 직경 110mm)를 사용하여 반응여액과 생성된 슬러지를 고액 분리하였다. 상기 얻어진 슬러지를 초음파 세척기에서 증류수를 사용하여 세척하였으며, 이때 세척액에 니켈이온 또는 코발트이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척을 수행 하였다.(1L × 3) 이때 얻어진 슬러지는 수분을 함유하고 있으므로, 진공건조기 (진공도 10 torr)에서 90℃ 온도에서 6시간동안 건조하여 수분이 완전히 제거된 구리분말을 제조하였다.

[0066] 그리고 상기 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.

[0067] [실시예 9 내지 11]

[0068] 상기 실시예 8과 동일한 실험 조건으로 구리분말을 제조하였으며, 다만 혼합용액내에 3가 철이온의 농도 또는 소디움헥사메타포스페이트의 양을 조절하여 환원반응을 진행하였다. 3가 철이온의 농도 또는 소디움헥사메타포스페이트의 양은 하기 표 3에 기재하였으며, 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.



[0069] (표 3)

	첨가제	
	3가 철이온(ppm)	소듐헥사메타포스페이트 (중량부)
실시예 8	50	-
실시예 9	100	-
실시예 10	-	1.0
실시예 11	-	2.0

[0070]

[0071] [비교예 1]

[0072] 상기 제조예에서 제조한 혼합용액 1L를 2L의 반응용기(제조회사 미국 PARR, 모델명 4843)에 첨가하고, 혼합용액의 pH를 황산을 이용하여 5.0으로 제조하였다. 그리고 180℃로 반응기의 온도를 맞추고, 300rpm으로 교반하는 동시에 수소가스를 25 Kg/cm<sup>2</sup>으로 흘려주며 120분간 환원반응을 진행하여 구리금속을 포함하는 슬러지를 제조하였다.

[0073] 상기 환원 반응완료 후 반응기의 온도를 30℃로 낮추고 여과지 (Toyo Roshi Kai 님 Ltd. 제품, 5C type, 직경 110mm)를 사용하여 반응여액과 생성된 슬러지를 고액 분리하였다. 상기 얻어진 슬러지를 초음파 세척기에서 증류수를 사용하여 세척하였으며, 이때 세척액에 니켈이온 또는 코발트이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척을 수행 하였다.(1L × 3) 이때 얻어진 슬러지는 수분을 함유하고 있으므로, 진공건조기 (진공도 10 torr)에서 90℃ 온도에서 6시간동안 건조하여 수분이 완전히 제거된 구리분말을 제조하였다.

[0074] 그리고 상기 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 7에 나타내었다.

[0075] [비교예 2 내지 9]

[0076] 비교예 1과 동일한 방법으로 구리분말을 제조하였으며, 이때 실험의 조건은 하기 표 4에 기재하였다. 그리고 상기 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 7에 나타내었다.

[0077] (표 4)

	pH	수소분압 (Kg/cm <sup>2</sup> )	온도(℃)	교반속도 (rpm)
비교예 1	5.0	25	180	300
비교예 2	0.3	25	180	300
비교예 3	3.7	25	180	300
비교예 4	3.0	25	165	300
비교예 5	3.0	25	150	300
비교예 6	3.0	25	220	300
비교예 7	3.0	10	180	300
비교예 8	3.0	15	180	300
비교예 9	3.0	60	180	300

[0078]

[0079] [비교예 10]

[0080] 상기 제조예에서 제조한 혼합용액 1L에 첨가제로 황산 제 2철(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)을 첨가하여 3가 철이온의 농도가 10 ppm이 되도록 했다. 그리고 2L의 반응용기(제조회사 미국 PARR, 모델명 4843)에 첨가하고, 혼합용액의 pH를 황산을 이용하여 3.0으로 제조하였다. 그리고 180℃로 반응기의 온도를 맞추고, 300rpm으로 교반하는 동시에 수소가스를 30 Kg/cm<sup>2</sup>으로 유지하며 120분간 환원반응을 진행하여 구리금속을 포함하는 슬러지를 제조하였다.

[0081] 상기 환원 반응완료 후 반응기의 온도를 30℃로 낮추고 여과지 (Toyo Roshi Kai 님 Ltd. 제품, 5C type, 직경 110mm)를 사용하여 반응여액과 생성된 슬러지를 고액 분리하였다. 상기 얻어진 슬러지를 초음파 세척기에서 증류수를 사용하여 세척하였으며, 이때 세척액에 니켈이온 또는 코발트이온이 검출되지 않을 때까지 충분히 세척을 수행 하였다.(1L × 3) 이때 얻어진 슬러지는 수분을 함유하고 있으므로, 진공건조기 (진공도 10 torr)에서 90℃ 온도에서 6시간동안 건조하여 수분이 완전히 제거된 구리분말을 제조하였다.

[0082] 그리고 상기 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 7에 나타내었다.

[0083] [비교예 11 내지 15]

[0084] 상기 비교예 5와 동일한 실험 조건으로 구리분말을 제조하였으며, 다만 혼합용액내에 3가 철이온의 농도 또는 소듐헥사메타포스페이트의 양을 조절하여 환원반응을 진행하였다. 3가 철이온의 농도 또는 소듐헥사메타포스페이트의 양은 하기 표 5에 기재하였으며, 환원반응시 구리이온의 환원율과 제조된 구리분말의 순도를 측정하여 하기 표 7에 나타내었다.

[0085] (표 5)

	첨가제	
	3가철이온(ppm)	소듐헥사메타포스페이트 (중량부)
비교예 10	10	-
비교예 11	30	-
비교예 12	40	-
비교예 13	120	-
비교예 14	-	0.5
비교예 15	-	3.0

[0086]

[0087] (표 6)

	구리 환원율(%)						구리분말 순도(%)
	15분	30분	45분	60분	90분	120분	
실시에 1	29	46	60	86	100	100	99.91
실시에 2	40	56	69	90	100	100	99.94
실시에 3	41	56	70	90	100	100	99.95
실시에 4	39	51	70	90	100	100	99.94
실시에 5	45	61	79	94	100	100	99.99
실시에 6	52	73	80	95	100	100	99.98
실시에 7	53	76	82	96	100	100	99.96
실시에 8	65	82	95	100	100	100	99.95
실시에 9	70	85	100	100	100	100	99.97
실시에 10	43	62	78	94	100	100	99.94
실시에 11	45	60	80	93	100	100	99.91

[0088]

[0089] (표 7)

	구리 환원율(%)						구리분말 순도(%)
	15분	30분	45분	60분	90분	120분	
비교예 1	구리수화물 침전						
비교예 2	15	18	25	38	45	53	99.92
비교예 3	구리수화물 침전						
비교예 4	29	40	60	72	78	89	99.90
비교예 5	21	30	56	69	74	82	99.92
비교예 6	41	55	70	91	100	100	96.44
비교예 7	24	39	50	69	80	87	99.90
비교예 8	26	42	54	71	83	89	99.92
비교예 9	52	76	83	96	100	100	97.34
비교예 10	45	61	80	93	100	100	99.96
비교예 11	45	61	80	94	100	100	99.98
비교예 12	46	60	81	94	100	100	99.90
비교예 13	69	85	79	95	100	100	99.90
비교예 14	42	60	71	92	100	100	99.90
비교예 15	38	56	65	83	94	100	99.92

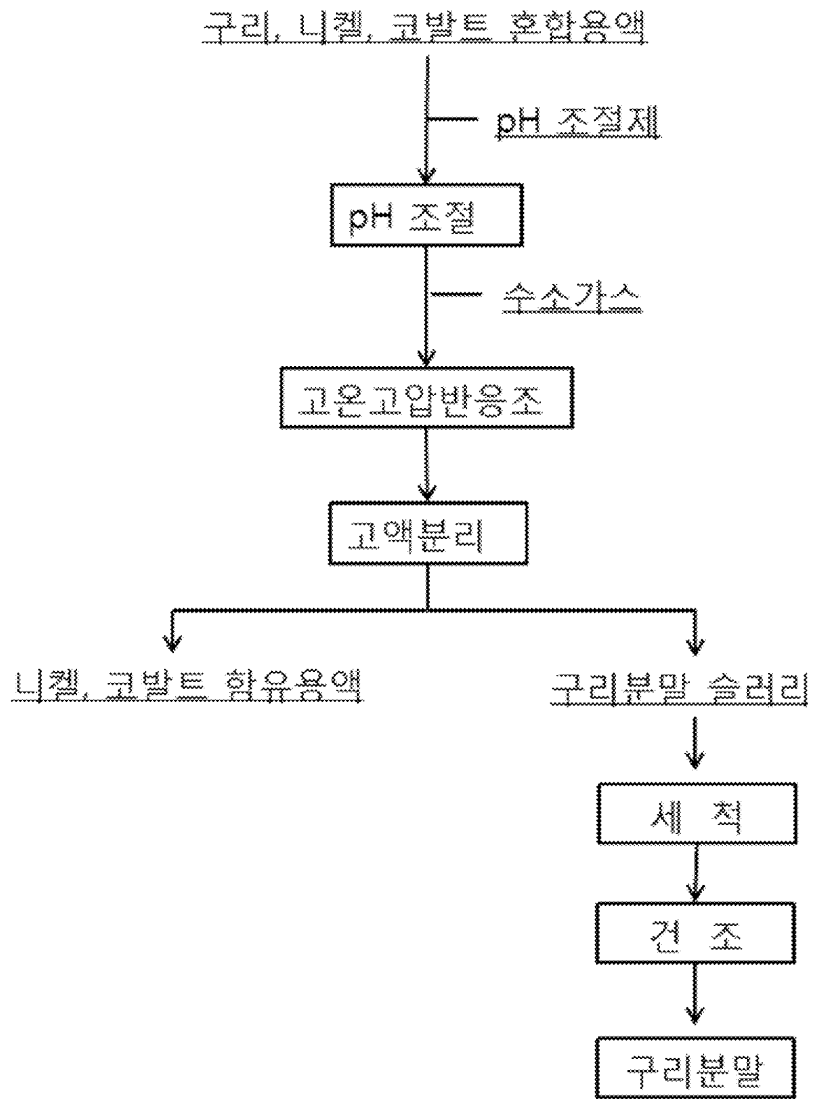
[0090]

[0091] 상기 표 6을 살펴보면, 상기 실시에 1 내지 2는 혼합용액의 pH범위에 따른 구리이온의 환원율을 알아보기 위한 것으로, pH가 1.0인 실시에 1과 pH가 3.0인 실시에 2를 살펴보면, 90분 경과시 혼합용액의 구리이온이 모두 환원된 것을 알 수 있으며, 이때 환원되어 제조되는 구리 분말의 순도가 99.9%이상으로 매우 높은 순도의 구리분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 표 7의 pH가 5.0인 비교예 1은 구리이온을 환원 반응시키기 전에 구리이온의 일부분이 구리수화물로 침전되어 구리이온의 환원반응이 적절하게 일어나지 않음을 알 수 있으며, 용액의 pH가 3.7인 비교예 3역시 구리이온의 일부분이 구리수화물로 침전됨을 알 수 있었다. 또한 pH가 0.3인 비교예 2는 구리의 환원율이 현저하게 떨어짐을 확인 할 수 있었다.

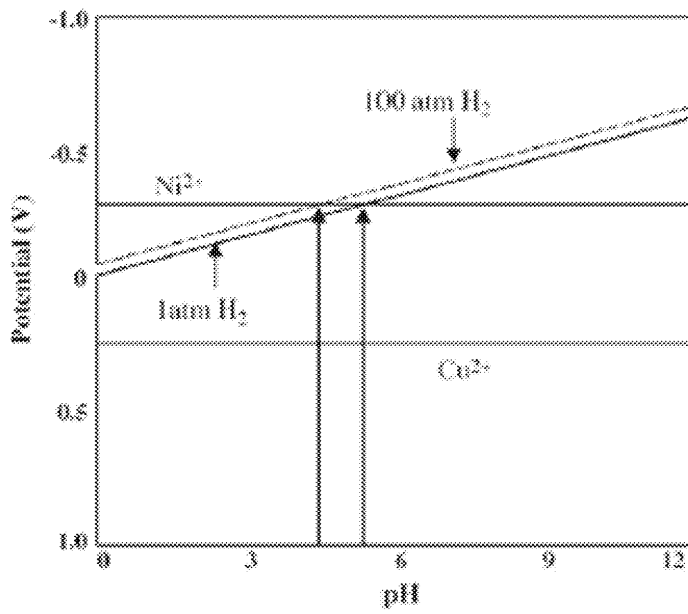
- [0092] 또한 상기 실시예 2 내지 3은 환원반응시 온도를 각각 180℃와 200℃에서 구리이온을 환원 반응시킨 것으로, 90분 경과시 구리이온이 모두 환원되었으며, 이때 제조되는 구리분말의 순도가 99.9%이상으로 매우 높은 순도를 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 표 7에서 환원반응시 온도가 165℃인 비교예 4와 150℃인 비교예 5을 살펴보면 반응시간이 120분이 지났음에도 불구하고, 구리이온의 일부가 환원되지 않아, 환원율이 90%미만이며, 이때 환원된 구리분말의 순도 역시 90%이하로 낮은 순도를 나타냄을 알 수 있다. 한편 반응온도가 220℃인 비교예 6를 살펴보면 200℃의 경우와 비교하여 시간의 변화에 따른 구리 환원율에 큰 변화가 없었으나 니켈과 코발트가 일부 같이 환원 침전되어 구리분말의 순도가 저하되었다. 또한 상기 실시예 2 및 실시예 4 내지 7은 환원반응시 수소가스의 분압을 20 kg/cm<sup>2</sup> 부터 50 kg/cm<sup>2</sup> 까지 변화하여 실험한 것으로, 시간변화에 따른 구리의 환원율은 수소가스의 분압이 높아짐에 따라 조금 증가하는 경향이 있으나 모든 경우 환원반응 90분 경과시 환원율이 100%에 달하고, 이때 제조되는 구리 분말의 순도 역시 99.9%이상이었다. 반면에 수소가스의 분압이 10 Kg/cm<sup>2</sup> 인 비교예 7, 수소가스의 분압이 15 Kg/cm<sup>2</sup>인 비교예 8을 살펴보면 환원반응시간이 120분이 지난에도 불구하고, 환원율이 90%미만으로 낮았다. 한편 수소가스의 분압이 60 Kg/cm<sup>2</sup>인 비교예 9 을 살펴보면 시간변화에 따른 구리의 환원율이 수소분압이 50 kg/cm<sup>2</sup> 경우와 비슷하였으나 비교 예 6과 동일하게 니켈과 코발트가 일부 환원되어 구리분말의 순도가 저하되는 현상이 발생하였다.
- [0093] 따라서 상기와 같은 결과로 구리를 포함하는 혼합용액에서 구리이온을 선택적으로 제거 및 구리분말을 제조할 때에 용액의 pH, 온도 및 환원제인 수소가스의 분압이 구리이온을 선택적으로 제거 하는 동시에 구리분말을 제조할 수 있는 중요한 반응조건임을 알 수 있다.
- [0094] 상기 표 6에서 실시예 8 내지 9는 3가 철이온이 환원반응시 미치는 영향을 알아보기 위한 것으로, 혼합용액에 3가 철이온을 첨가하기 위하여 황산 제 2철(Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)을 첨가하여 3가 철 이온의 영향에 대하여 알아보았다. 상기 3가 철이온을 50ppm으로 첨가한 실시예 8과 100ppm으로 더 첨가한 실시예 9를 살펴보면, 환원반응 60분 경과 후에 구리이온이 100%로 환원되어 환원반응이 종료되어 철 이온을 첨가하지 않은 경우보다 구리의 환원반응속도가 빨라짐을 알 수 있다. 또한 이때 제조되는 구리분말의 순도역시 99.9%이상으로 매우 높은 순도를 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 3가 철 이온을 10ppm, 30ppm, 또는 40ppm 으로 첨가한 비교예 10내지 12은 90분이 지나야 구리가 100% 환원되며, 이는 3가 철이온을 첨가하지 않은 경우에 비하여 구리의 환원반응속도가 별로 향상되지 않았음을 알 수 있다. 한편 3가 철이온을 120ppm 첨가 시 비교예 13에서 보는 바와 같이 구리의 환원반응속도가 3가 철이온 100ppm 첨가 시와 유사하나 구리의 순도는 99.90% 로 다소 낮아졌다.
- [0095] 따라서 3가 철이온의 첨가도 중요하지만 첨가시, 3가 철이온의 첨가량 역시 환원반응속도와 구리순도에 중요한 역할을 함을 알 수 있다.
- [0096] 마지막으로 생성되는 구리분말의 입도가 균질하고 구리분말이 고온고압 반응기의 표면에 피복되는 것을 방지하기 위한 방법하기 위하여 표면활성제의 일종인 Sodium Hexa-Meta Phosphate [(Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]를 첨가제로 투입하여 그 효과를 검토하였다. 소듐헥사메타포스페이트를 1.0 중량부 또는 2.0중량부를 첨가하여 환원반응한 실시예 10 내지 11을 살펴보면, 이를 첨가하지 않고 환원반응한 것과 환원율에서는 크게 차이가 없는 것을 알 수 있으며 이때 제조되는 구리분말의 순도역시 크게 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 하기 도 4의 (c) 및 (d)의 SEM 이미지 사진에서 보는 바와 같이, 입자간에 뭉침현상이 없는 것을 알 수 있다. 이 경우에는 또한 반응용기 표면에 구리피복현상도 일어나지 않았다. 한편 하기 도 4의 (a)와 (b)는 소듐헥사메타포스페이트를 첨가하지 않은 경우와 0.5중량부 첨가한 것 (비교예 14)으로 입자간에 뭉침현상을 육안으로 확인할 수 있으며 반응용기 표면에 구리피복현상도 발생하였다.
- [0097] 또한 소듐헥사메타포스페이트 3.5중량부를 포함하여 제조된 구리 분말도 같은 패턴의 이미지를 얻을 수 있었으며, 소듐헥사메타포스페이트를 첨가하지 않은 실시예 1과 유사한 SEM이미지(도 4(a))와 유사함을 알 수 있었다.
- [0098] 또한 소듐헥사메타포스페이트를 3.0 중량부 첨가한 경우 (비교예 15)에는 구리의 환원속도가 느려지는 현상이 나타났다.

도면

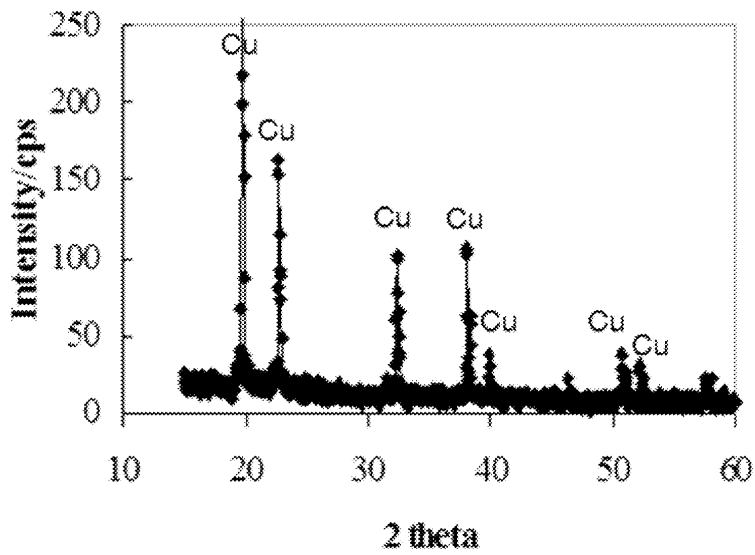
도면1



도면2



도면3



도면4

