

## 還元沈澱法을 이용한 水溶液으로부터 銀 나노粉末의 製造 研究†

†李華永 · 吳鍾基

韓國科學技術研究院 나노環境研究센터

### Preparation of Ag Nano-Powder from Aqueous Silver Solution through Reductive Precipitation Method†

†Hwa-Young Lee and Jong-Kee Oh

*Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science & Technology,*

*P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea*

#### 요 약

국내 은 함유 폐자원의 고부가가치 제품화를 위한 연구의 일환으로써 sodium formaldehydesulfoxylate와 ascorbic acid를 각각 환원제로 사용한 Ag 나노분말의 제조실험을 수행하였다. Ag 수용액은 질산은을 소정 농도로 증류수에 용해시켜 사용하였으며, Ag 미립자의 응집방지를 위한 분산제는 Tamol NN8906, PVP, SDS 및 caprylic acid를 각각 사용하였다. 환원반응을 통하여 제조한 Ag 미립자는 입도분석기 및 TEM 측정을 통하여 morphology와 평균입도를 측정하였다. sodium formaldehydesulfoxylate에 의한 은의 환원을 위해서는 이론치의 1.4배를 첨가해 주어야 하는 것으로 나타났으며, ascorbic acid와는 달리 생성된 Ag 입자가 너무 크게 성장하는 문제점이 있었다. 분산제에 따른 Ag 입자의 특성을 살펴본 결과, Tamol 및 PVP를 사용한 경우에는 bimodal distribution을 보였으나, SDS와 caprylic acid의 경우에는 수십 nm에서 100 µm에 이르는 매우 broad한 입도분포를 보였다.

주제어 : 은, 나노분말, 환원침전, 분산제

#### Abstract

As one of the hydrometallurgical processes available in the recycling of silver-bearing wastes, the preparation of Ag nano-powder was investigated by a reductive precipitation reaction in silver solution using sodium formaldehydesulfoxylate and ascorbic acid as a reducing agent. Silver solution was prepared by dissolving silver nitrate with distilled water, and Tamol NN8906, PVP, SDS and caprylic acid were also used respectively as the dispersant to avoid the agglomeration of particles during the reductive reaction. Ag particles obtained from the reduction reaction from silver solution were characterized using the particle size analyzer and TEM to determine the particle size distribution and morphology. It was found that about 40% excess of sodium formaldehydesulfoxylate was required to reduce completely silver ions in the solution. It also appeared that the particle size generated with sodium formaldehydesulfoxylate was much greater than that with ascorbic acid. As far as the effect of dispersant on the Ag particles was concerned, the particle size distribution showed typically bimodal distribution in case of Tamol/PVP while very broad distribution ranged from 0.01 to 100 µm appeared in case of SDS/caprylic acid.

**Key words :** Ag, nano powder, reductive precipitation, dispersant

#### 1. 서 론

최근 들어 각종 전자제품의 보급이 급속도로 증가하

고 그 종류가 다양해짐에 따라서 이들 전자제품에서 발생하는 전자파의 위해성에 대한 관심이 고조되고 있다.<sup>1)</sup> 특히, 우리가 가장 빈번하게 쓰는 전자제품중의 하나인 휴대폰의 경우 전자파로 인한 인체 영향에 대하여 환경 단체들에서는 심각한 우려를 표명하고 있는 실정이다.

† 2005년 8월 9일 접수, 2005년 11월 23일 수리

† E-mail: hylee@kist.re.kr

아직까지 국내에서는 이들 제품의 전자파 차폐(EMI shielding)에 대한 법규가 마련되어 있지는 않으나, 현재 각 제조업체에서는 Ag 미립자<sup>2)</sup>를 주원료로 한 Ag paint를 휴대폰 및 노트북 케이스 내면에 코팅하는 방법으로 전자파 차폐문제를 해결하고 있다.

현재 상용되고 있는 Ag paint의 주원료로는 평균입도 100~200 nm의 나노급 Ag 분말이 사용되고 있는 것으로 알려져 있으며, 이와 같은 은(Ag) 나노분말의 제조 방법으로는 종래부터 기상법<sup>3,4)</sup>과 액상법이 동시에 사용되고 있다. 기상법으로는 진공중에서 Ag를 가열증발시켜 이를 응집시키는 증발응집법과 화합물을 고온에서 화학반응을 시켜 Ag 미립자를 얻는 기상반응법 등을 주로 사용하고 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 액상법은 수용액중에서의 환원반응을 이용한 침전법<sup>5-8)</sup> 및 수열합성법<sup>9-11)</sup>, 전해채취법<sup>12)</sup> 등이 사용되고 있는 것으로 알려져 있으나, 이들 방법 가운데 기상법은 비교적 균일한 입도의 미립자를 제조하는데 유리하나 제조비용이 많이 들기 때문에 일부 목적으로만 사용되고 있으며, 공업적으로는 대량 생산에 유리한 환원침전법이 많이 사용되고 있는 것으로 알려져 있다.

최근 들어 국내에서도 이와 같은 은 나노분말의 상업적 생산을 시도하고 있으며, 특히 국내에서 현재까지 생산되는 Ag의 대부분은 사진폐액, X-ray 필름, 페스크랩 등의 각종 secondary source로부터 리사이클되어 생산되는 재생은으로써 생산되는 은의 대부분이 부가가치가 낮은 잉곳트(Ingot) 형태임을 감안할 때 폐은 원료로부터 Ag 나노분말을 직접 생산할 수 있는 기술개발이 시급히 요구되고 있다. 이를 위해서는 폐은 원료의 고순도화 정제기술과 함께 Ag 수용액으로부터 나노 크기의 Ag 미립자를 제조하기 위한 공정기술이 확립되어야 할 것으로 사료된다.

본 실험에서는 국내 폐은 원료로부터 Ag 나노분말을 제조하기 위한 선행연구로 전보<sup>13)</sup>에 이어 Sodium Formaldehydesulfoxylate(SFS)를 환원제로 사용한 수용액중 은의 환원침전 특성을 조사하고 분산제로써 Tamol, Polyvinylpyrrolidone(PVP), Sodium dodecylsulfate(SDS) 및 Caprylic acid를 각각 사용하였을 때 생성된 은 분말의 형상과 입도분포를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시약 및 재료

Ag 수용액으로부터 환원반응을 통한 미립자 제조실

험을 위해 본 실험에서는 전보<sup>13)</sup>에서와 마찬가지로 silver nitrate(99.8%, Daejung Chemicals & Metals Co.)를 대상원료로 사용하였으며, 일차적으로 환원제에 의한 수용액중의 Ag의 환원특성을 조사하기 위하여 Sodium Formaldehydesulfoxylate(SFS, HOCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na, Aldrich Co., EP Grade)를 환원제로 사용하여 전보의 ascorbic acid의 경우와 비교하였다. 또한, Ag 나노입자의 응집방지를 위한 분산제로써 Tamol<sup>®</sup> NN 8906 (Naphthalinesulfonic acid polycondensate, sodium salt), Polyvinylpyrrolidone(PVP, Average M.W. 10,000, Aldrich Co., EP Grade), Sodium dodecylsulfate(SDS, Junsei Chemical Co., EP Grade) 및 Caprylic acid (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Aldrich Co., EP Grade)를 각각 사용하여 분산제의 종류에 따른 Ag 나노 분말의 입도분포변화와 형상을 조사하였다.

### 2.2. 실험 방법

환원침전법을 이용한 Ag 나노분말 제조실험은 우선 100 ml 비이커에 미리 일정 농도로 조제한 질산은 수용액을 채우고 자석교반기로 교반을 하면서 분산제를 정량하여 첨가하였다. 이때, 자석교반기의 교반속도는 환원반응시에 영향을 미칠 수도 있는 교반세기의 영향을 최소화하기 위하여 일정 눈금으로 유지하여 실험을 실시하였다. 투입된 분산제가 질산은 용액과 완전히 혼합이 되도록 약 10여 분간 교반을 한 다음 미리 증류수에 용해시킨 환원제를 한꺼번에 투입하였다. 환원제가 투입되는 순간 반응이 진행되어 Ag 미립자 현탁액이 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며, 정해진 시간이 경과하면 교반을 멈추고 현탁액을 원심분리기(Model: Centrifuge 5416)에 넣어 3,000 rpm의 회전속도로 5분간 원심분리하여 고-액 분리를 실시하였다. Ag 수용액의 환원율은 고-액 분리후 상등액중의 Ag 농도를 AA spectrometer(Model: Varian SpetrAA)로 측정하여 초기 수용액중의 Ag 농도 대비 환원율을 계산하였다.

본 실험에서는 전보<sup>13)</sup>에서와 마찬가지로 환원반응을 모두 상온에서 실시하였으며, 반응시 pH의 영향을 조사하기 위하여 질산 첨가량을 변화시키면서 반응 전후의 pH를 측정하였다(pH Meter: Accumet model20). 고-액 분리된 Ag 미립자는 증류수로 수회 반복 세척하고 저온에서 진공건조한 다음 데시케이터에 보관하였다. 이러한 방법으로 제조한 Ag 미립자는 Particle Size Analyzer(Model: Beckman Coulter LS PSA) 및 TEM (Model: JEOL 200CX) 분석을 통하여 생성된 Ag 나

노 입자의 형상 및 입도를 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. Sodium Formaldehydesulfoxylate 에 의한 Ag 의 환원특성

Sodium Formaldehydesulfoxylate(SFS)를 환원제로 사용한 실험결과 반응시간의 영향을 살펴보면 Fig. 1과 같다. 그림에서 보면 수용액중 초기 Ag 농도가 73 mmole/l일 때 환원제인 SFS를 수용액중 Ag 농도보다 충분하게 81 mmole/l를 첨가하였을 경우에는 반응시간 10분 이내에 거의 100%에 가까운 Ag 환원율을 보여주었다. 그러나, SFS 첨가량이 27 mmole/l로써 충분히 공급되지 않았을 때의 반응시간에 따른 환원율을 살펴보면 약 40분까지는 환원율이 계속해서 증가하여 이후 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이것은 SFS에 의한 Ag 환원반응이 전보<sup>13)</sup>에서 사용한 ascorbic acid보다는

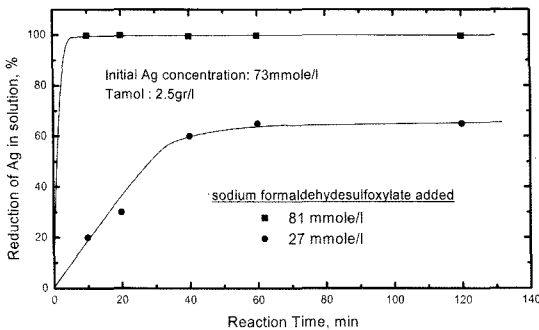


Fig. 1. Effect of reaction time on the percent reduction of Ag. (initial Ag concentration: 73 mmole/l, Tamol: 2.5 g/l).

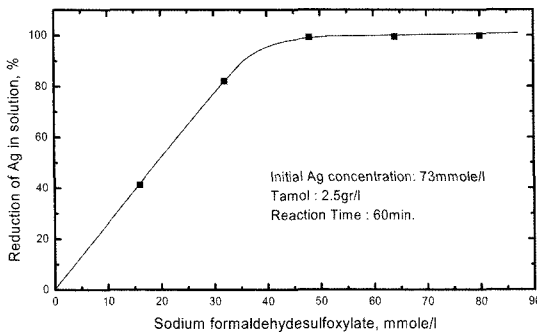
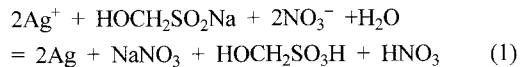


Fig. 2. Effect of sodium formaldehydesulfoxylate on the percent reduction of Ag. (initial Ag concentration: 73 mmole/l, Tamol: 2.5 g/l, time: 60min)

속도가 느리다는 것을 말해주고 있는데, 이와 같이 2 종류 환원제의 반응 속도 차이는 Ag 이온에 대한 환원력 차이에서 비롯된 것으로 해석된다. 실제로 ascorbic acid의 경우 첨가하는 순간 Ag 현탁액이 순식간에 형성되는데 반하여 SFS 첨가량이 낮은 경우에는 현탁액의 탁도가 처음에는 낮다가 시간이 갈수록 점차 짙어지는 모습을 관찰할 수 있었다.

한편, Fig. 2는 초기 Ag 농도 73 mmole/l의 수용액에 분산제인 Tamol을 2.5 gr/l가 되도록 첨가한 상태에서 SFS 첨가량을 변화시켰을 때 환원율을 조사한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 Ag 73 mmole를 완전히 환원시키기 위해 소요되는 SFS는 대략 50 mmole 정도로 나타나고 있으며, 이로 미루어 Ag<sup>+</sup> 이온과 SFS의 반응식을 구해보면 다음과 같이 추정할 수 있다.



반응식에서 알 수 있는 것처럼 수용액중에서 Ag<sup>+</sup> 이온과 SFS는 몰비로 2 : 1의 비율로 반응하는 것으로 나타나고 있으며, 반응이 진행됨에 따라 수소이온이 발생하여 수용액 pH는 점차 낮아질 것으로 예상된다. 본 실험에서 수용액 초기 Ag 농도가 73 mmole이므로 이론적으로 이를 모두 환원하기 위한 SFS 양은 36.5 mmole이면 되나 앞에서 살펴본 바와 같이 약 40% excess의 첨가량이 필요한 것으로 나타났다.

Table 1은 SFS 첨가량 64 mmole/l 및 16 mmole/l 일 때 수용액중의 Ag 이온이 환원되면서 나타나는 pH 변화를 조사한 결과이다. 반응식에서도 나타난 것처럼 SFS에 의한 환원이 진행되면 수소이온이 생성되게 되며 이로 인하여 pH는 낮아진다.

표에서 나타난 바와 같이 초기 pH를 질산을 첨가하면서 인위적으로 변화시켰을 때 반응후 pH를 살펴보면 초기 pH에 비해 상당히 낮아진 것을 알 수 있었으며 초기 pH가 낮을수록 반응후 pH도 낮았다. 또한, SFS 양이 적은 경우 pH 감소폭이 상대적으로 작은 것을 알 수 있는데, 이것은 SFS에 의한 Ag 환원율이 낮기 때문에 수소이온 생성량도 상대적으로 적었기 때문으로

Table 1. Variation of aqueous pH before and after reduction reaction.

	SFS 64 mmole/l				SFS 16 mmole/l			
before	6.63	4.94	3.14	1.83	6.89	5.35	4.19	2.87
after	1.44	1.44	1.51	1.27	3.94	3.79	2.86	1.46

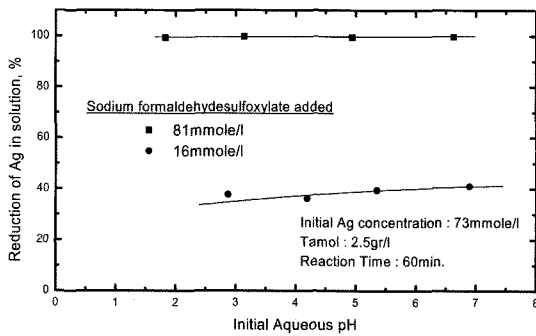


Fig. 3. Effect of initial pH on the percent reduction of Ag. (initial Ag concentration: 73 mmole/l, Tamol: 2.5 g/l, time: 60 min)

풀어된다.

Fig. 3은 초기 수용액 pH를 변화시켰을 때 환원율에 미치는 영향을 조사한 결과로, SFS가 64 mmole/l로 비교적 충분한 경우에는 초기 pH에 관계없이 거의 100%에 가까운 환원율을 보였다. 그러나, SFS 첨가량이 16 mmole/l로 다소 낮은 경우에는 초기 pH가 산성으로 갈수록 Ag 이온의 환원율이 약간 낮아지는 경향을 감지할 수 있었다. 따라서, SFS를 환원제로 사용하여 수용액중 Ag 이온을 환원침전 시키고자 하는 경우에 있어서 초기 pH는 너무 강산성인 것을 피하는 것이 바람직한 것으로 생각되고 있다.

SFS에 의한 Ag 환원특성은 ascorbic acid와 마찬가지로 환원반응은 비교적 약산성 영역에서도 잘 일어나는 특징을 보이나 이 과정에서 생성된 Ag particle이 쉽게 응집되어 전반적으로는 입자크기가 너무 크게 성장하는 문제점이 관찰되었다. 즉, 반응이 종료되어 교반을 중단하게 되면 크기는 수 mm 가량의 매우 굵은 입

자들이 가라앉아 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 분산제인 Tamol 첨가량을 증가시켜도 큰 효과가 없었으며, 따라서 균일한 입도의 Ag 나노분말 제조에 있어서 SFS를 환원제로 사용하기 위해서는 이에 적합한 분산제를 찾아내는 향후 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

### 3.2. 분산제 종류에 따른 Ag 나노 입자의 특성평가

수용액으로부터 Ag의 환원침전시 입자간의 응집을 방지하기 위하여 첨가하는 표면처리제 혹은 분산제의 종류로는 양이온계, 음이온계, 비이온계의 무기 혹은 유기성 화합물들이 주로 사용되는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 진보<sup>13)</sup>에서 환원제로 사용한 ascorbic acid를 환원제로 사용하고, Tamol과 함께 PVP (Polyvinylpyrrolidone), SDS(Sodium dodecylsulfate), Caprylic acid 등의 4가지 분산제를 대상으로 Ag 환원침전에 미치는 영향과 생성된 입자의 특성을 파악하고자 하였다.

Fig. 4-Fig. 7은 각각 Tamol, PVP, SDS 및 Caprylic acid를 분산제로 사용한 경우에 있어서 Ag powder의 입도분포를 분석한 결과이다.

이들 그림에서 보면 수용액중에서 환원침전법으로 제조한 Ag의 입도분포를 대략적으로 파악할 수 있는데, 우선 Tamol과 PVP를 분산제로 사용한 경우에 있어서 작은 입자와 큰 입자가 서로 혼재된 bimodal 혹은 trimodal distribution을 보여주고 있다. 또한, 큰 입자의 평균입도는 약 1.8  $\mu\text{m}$ 의 값을 나타내고 있어 이들 분산제가 Ag의 응집방지 및 분산성 향상에 비교적 우수한 성능을 나타내고 있다는 것을 알 수 있었다. 그러나, SDS와 Caprylic acid를 분산제로 사용한 경우에 있어서는 입도분석결과에서 알 수 있듯이 상당히 다른 모습

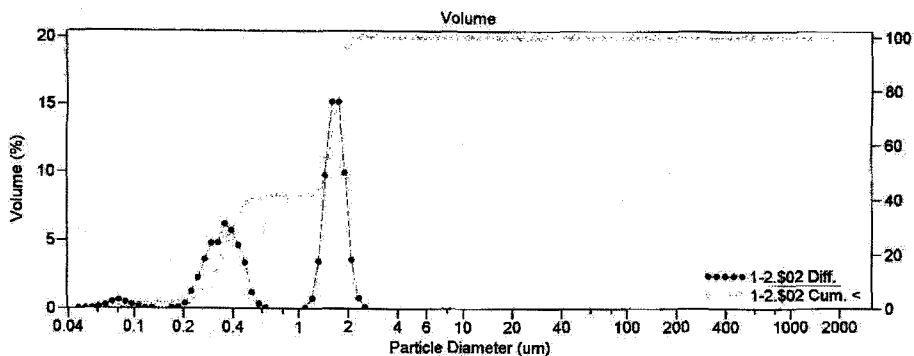


Fig. 4. Particle size analysis of Ag powder(Tamol, 10 g/l).

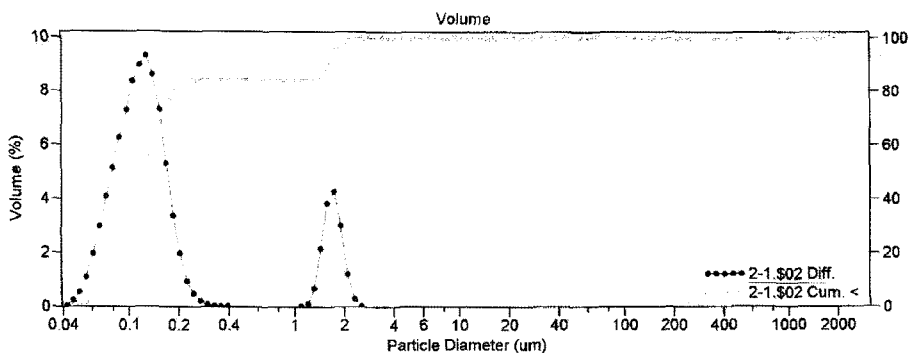


Fig. 5. Particle size analysis of Ag powder(PVP, 5 g/l).

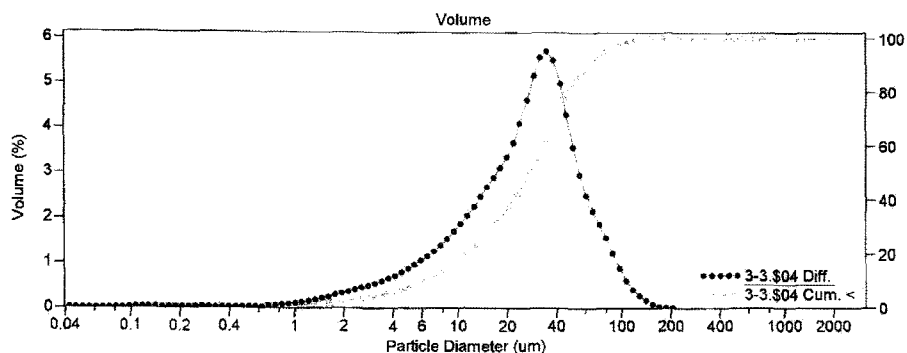


Fig. 6. Particle size analysis of Ag powder(SDS, 50 g/l).

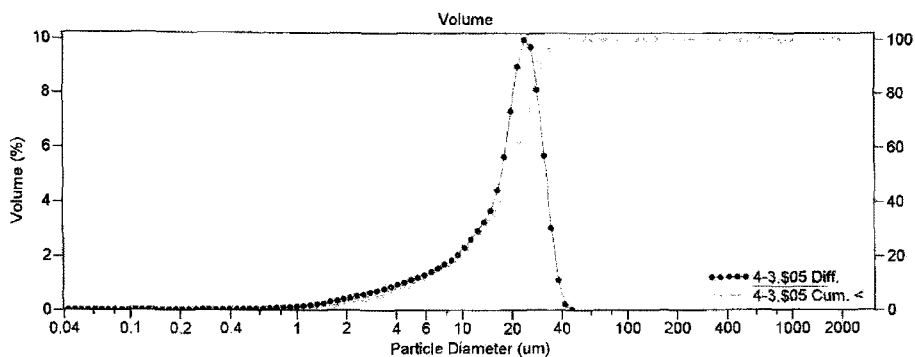


Fig. 7. Particle size analysis of Ag powder(Caprylic acid, 50 g/l).

을 보여주었다. 즉, 생성된 Ag 입자들의 입도범위가 수십 nm에서부터 100 μm에 이를 만큼 매우 넓은 입도분포를 나타내고 있으며, bimodal 이 아닌 정규분포에 가까운 형태를 보였다. 또한, 평균입도에 있어서도 20~40 μm의 값을 나타내고 있어 Tamol 이나 PVP에 비해서는 분산제 성능이 다소 떨어지는 양상을 보여주었다.

한편, Fig. 8 및 Fig. 9는 Tamol과 PVP를 분산제로 사용하여 제조한 Ag 입자의 TEM 사진을 보여주고 있다. Tamol과 PVP 분산제에 있어서 서로간의 morphology 차이는 특별히 관찰되지 않고 있으며, 입도분석결과에서 알 수 있듯이 작은 입자는 100 nm 내외의 입도를 보여주었다. 전반적으로 이들 사진 및 입도분석결과를

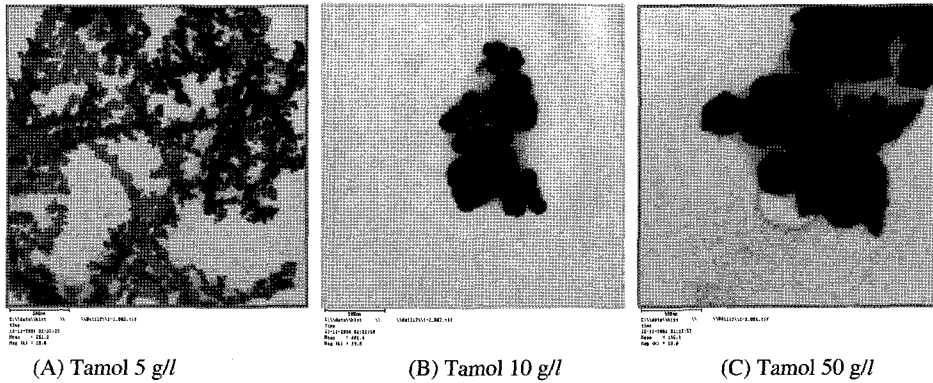


Fig. 8. TEM photos of Ag powder prepared in the work.

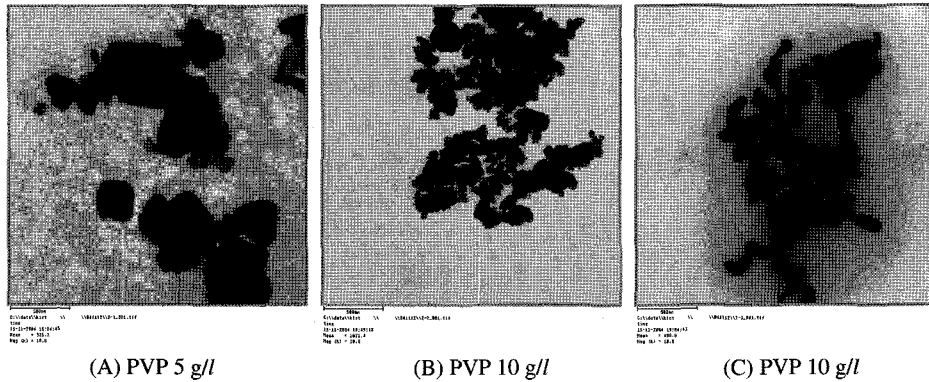


Fig. 9. TEM photos of Ag powder prepared in the work.

종합해보면 Tamol 혹은 PVP를 분산제로 사용하고 ascorbic acid를 환원제로 사용하여 얻은 은 나노분말이 비교적 입도범위가 좁고 균일한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

국내 은 함유 폐자원의 고부가가치 제품화를 위한 선 행연구로써 환원침전법을 이용한 수용액으로부터 은 나노분말의 제조실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Sodium Formaldehydesulfoxylate(SFS)를 환원제로 사용하여 은을 환원침전시키는 경우 수용액중에서  $Ag^+$  이온과 SFS는 몰비로 2:1의 비율로 반응하나 실제로 은을 모두 환원시키기 위해서는 SFS를 이론치보다 약 40% 과량으로 첨가해 주어야 하는 것으로 나타

났다.

(2) SFS에 의한 환원반응이 진행될수록 수용액 pH는 초기치보다 낮아지며, ascorbic acid의 경우와는 달리 생성된 은 입자들이 쉽게 응집되어 전반적으로는 입자 크기가 너무 크게 성장하는 문제점이 관찰되었다. 따라서, 균일한 입도의 은 나노분말 제조에 있어서 SFS를 환원제로 사용하기 위해서는 이에 적합한 분산제를 찾아내는 것이 필요한 것으로 판단되었다.

(3) ascorbic acid에 의한 은의 환원침전시 분산제로써 Tamol 및 PVP를 사용한 경우에는 작은 입자와 큰 입자가 서로 혼재된 bimodal 혹은 trimodal distribution을 보였으나, SDS 와 Caprylic acid를 사용한 경우에는 입도범위가 수십 nm에서 100  $\mu m$ 에 이를 만큼 매우 넓은 입도분포를 보여 분산능력에 있어서 Tamol 이나 PVP에 비해서 다소 떨어지는 것으로 나타났다.

(4) Tamol과 PVP를 분산제로 사용하여 얻은 은 나

노입자의 TEM 사진을 보면 두 경우에 있어서 morphology 상의 특별한 차이점은 관찰되지 않았으며, 작은 입자의 평균입도는 100 nm 정도로써 비교적 입도 범위가 좁고 균일한 입자들로 구성되어 있는 것으로 나타났다.

### 참고문헌

- Horn, Y., 1995: The potential carcinogenic hazards of electromagnetic radiation, *Cancer Detection and Prevention*, **19**(3), pp. 244-248.
- Raghu, T. *et al.*, 2001: Synthesis of nanocrystalline copper-tungsten alloys by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*, A304-306, pp.438-441.
- Sutugin, A. G and Fuchs, N. A., 1968: Formation of condensation aerosols at high vapor supersaturation, *J. Colloid and Interface Science*, **27**(2), pp.216-228.
- Kruis, F. E., Goossens, A. and Fissan, H., 1996: Synthesis of semiconducting nanoparticles, *J. Aerosol Science*, **27**(1), pp.S165-S166.
- Chou, K. S. and Ren, C. Y., 2000: Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method, *Materials Chemistry and Physics*, **64**, pp.241-246.
- Sondi, I., Goia, D. V. and Matijevic, E., 2003: Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles, *J. Colloid and Interface Science*, **260**, pp.75-81.
- Khanna, P. K. and Subbarao, V. V. S., 2003: Nanosized silver powder via reduction of silver nitrate by sodium formaldehydesulfoxylate in acidic pH medium, *Materials Letters*, **57**, pp.2242-2245.
- Liz-Marzan, L. M. and Lado-Tourino, I., 1996: Reduction and stabilization of silver nanoparticles in ethanol by nonionic surfactants, *Langmuir*, **12**, pp.3585-3589.
- Li, R. *et al.*, 2003: Study of fine silver powder from AgOH slurry by hydrothermal techniques, *J. Materials Processing Technology*, **137**, pp.55-59.
- Zhu, Y., Qian, Y., Zhang, M. and Chen, Z., 1993: Preparation of nanocrystalline silver powders by gamma-ray radiation combined with hydrothermal treatment, *Materials Letters*, **17**(5), pp.314-318.
- Junqing, H. *et al.*, 2001: Hydrothermal preparation and characterization of nanocrystalline silver gallium sulfides, *Solid State Sciences*, **3**(3), pp.275-278.
- Day, D. A., Zook, A. L., Barshick, C. M., and Hess, K. R., 1997: Electrochemical Deposition of metals in the preparation of standard materials for GDMS, *Microchemical J.*, **55**(2), pp.208-221.
- 이화영, 진선아, 한영주, 2005: Ag 수용액으로부터 환원 반응에 의한 Ag 미립자의 제조연구, *자원리싸이클링학회지*, **14**(1), pp.26-32.

---

### 李 華 永

- 현재 한국과학기술연구원 나노환경연구센터 책임연구원
  - 본 학회지 제10권 4호 참조
- 

---

### 吳 鍾 基

- 현재 한국과학기술연구원 환경·공정연구부 부장
  - 본 학회지 제10권 4호 참조
-