

습식환원법에서 NaBH_4 환원제를 이용한 Ag 분말의 제조

원창환* · 이혁희^a

충남대학교 급속응고신소재연구소, ^a한국화학연구원

Preparation of Ag Powder by Wet Reduction Method using NaBH_4 Reducing Agent

Chang Whan Won* and Huk Hee Lee^a

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^aKorea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received July 15, 2006; Accepted August 16, 2006)

Abstract Spherical Ag powder was prepared in the system of AgNO_3 and NaBH_4 by wet chemical reduction method. The size of Ag powder was increased as the reaction temperature and the concentration of reducing agent was decreased in the constant concentration of dispersion agent. Optimum conditions of producing Ag powder having 1.39 μm of D50 was 1M of AgNO_3 , 0.5M of NaBH_4 , 1.5 g of Gelatine in the room temperature.

Keywords : Wet chemical reduction method, AgNO_3 , NaBH_4 , Reducing agent, Dispersion agent

1. 서 론

균일한 입도분포를 갖는 초미립 Ag 분말은 높은 전기적열적 전도성, 우수한 내산화성 등의 특성 때문에 도전성 잉크, paste, PDP 모듈전극용, EMI 차폐, LCD spacer 소재 및 MLCC(적층 세라믹 콘덴서) 외부전극용 등으로 이용되는 전자산업계에서 가장 중요한 재료 중 하나이다. 또한 Ag colloid의 경우 살균효과가 입증된 후 의약분야 및 실생활 전반에 걸쳐 적용분야가 확대되고 있는 상황이다. 따라서 균일한 입도분포를 갖는 초미립 Ag 분말은 최근 그 응용분야가 확산되어 전 세계적으로 수요가 급속하게 증가하고 있는 추세이다^{1,2)}. 전통적으로 Ag 분말의 제조를 위해 화학적 환원법^{3,4)}, 광화학 또는 방사선-화학적 환원법⁵⁾, 열분해법⁶⁾, 초음파화학법⁷⁾, 그리고 polyol법⁸⁾ 등이 이용되었다. 그러나 현재 전자산업계에서 사용되고 있는 Ag 분말은 단분산성, 균일한 입형, 약 0.5~2 μm 정도의 입

도와 같은 특성이 요구되고 있다. 따라서 균일한 입도분포를 갖는 초미립 Ag 분말의 제조를 위해 가장 적합하다고 생각되는, 그리고 현재 전 세계적으로 주로 이용되고 있는 방법인 수용액 또는 이온수용액으로부터의 화학적 환원법이 가장 적합하다고 생각된다.

일반적으로 화학적 환원법은 AgNO_3 로부터 Ag 분말의 분산성을 위해 적당한 분산제의 존재 하에서 Ag 금속염으로부터 환원제에 의한 환원반응을 포함한다. 현재 화학적 환원법에 의한 Ag 분말 제조의 경우 일반적으로 출발물질로서 AgNO_3 이 사용되고 있다. 또한 AgNO_3 은 필요에 따라 수용액, 이온수용액(Ag^+), 산화물(Ag_2O)²⁾, 염화물(AgCl)⁹⁾ 등의 중간상을 거쳐 Ag 분말로 환원반응을 거치게 된다. 또한 이 때 사용되는 환원제로서는 무기계 환원제인 hydrazine monohydrate($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)¹⁰⁾, sodiumborohydride(NaBH_4)¹¹⁾, 유기계 환원제인 formaldehyde(HCHO)²⁾, L(+)-ascorbic acid

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-7081; E-mail : cwwon@cnu.ac.kr]

$(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)^{12}$ 등이 사용되고 있다. 그러나 지금까지 대부분의 경우 Ag 분말 제조는 AgNO_3 수용액에 먼저 암모니아를 첨가하여 은착화합물을 만든 다음 적당한 환원제를 사용, 착체를 환원하여 은분말을 제조하여 왔고, 입형을 조절하며, 또한 분산제를 사용하여 분산시켰다. 그러나 이때 발생하는 암모니아 가스는 공해문제를 야기하게 된다. 따라서 본 연구에서는 암모니아에 의한 공해문제를 피하기 위해 Ag 원으로서 AgNO_3 와 환원제로 NaBH_4 를 이용하여 직접적인 환원반응에 의한 Ag 분말을 직접 제조하였으며, 이때 반응변수에 따른 생성물의 특성을 관찰하여 균일한 입형과 입도분포를 갖는 Ag 분말의 제조를 위한 최적조건을 확립하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서의 전체적인 실험 공정은 상온에서 magnetic bar를 이용하여 교반을 하면서 행하여졌다. 출발물질인 AgNO_3 를 증류수에 용해시켜 소정농도

Table 1. The properties of reagents used in this study

AgNO_3	99.9%, KOJIMA Chem. Co. LTD, Japan
NaBH_4	98%, ACROS Organics, USA
Gelatine	99.5%, SAMCHUN Pure Chem. Co. LTD, Korea

의 수용액과 환원제인 NaBH_4 용액을 제조하였고, 여기에 각각의 환원제의 첨가량과 농도에 따라 환원반응을 유도하였으며 반응이 완료된 후 분산제인 Gelatine을 첨가하고, 생성된 Ag 분말을 침전시켰다. 침전된 Ag 분말은 증류수를 이용하여 수차례의 수세를 행하였고 약 60°C 의 대기 중에서 건조하였다. 제조된 생성물의 상을 확인하기 위하여 XRD (SIEMENS사, Model: D5000)를 이용하였고, 생성물의 입형은 SEM (JEOL, Model: JSM-5410)을 이용하여 분석하였다. 분말의 입도분포는 HELOS Size Analyzer를 사용하였고, Ag 분말의 회수율은 환원량을 구하여 측정하였다. 본 연구에서 사용한 원료의 종류 및 특성을 표 1에 나타내었고 개략적인 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다.

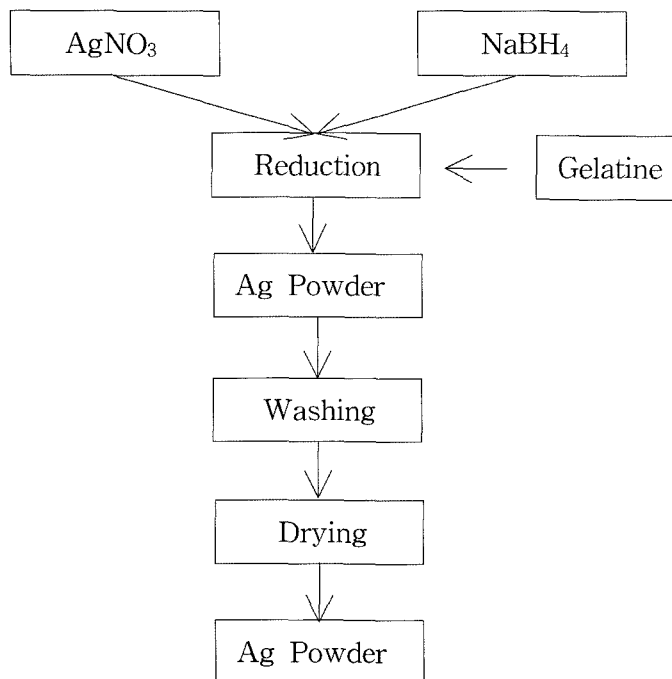


Fig. 1. Schematic procedure of wet chemical method for the preparation of Ag powder.

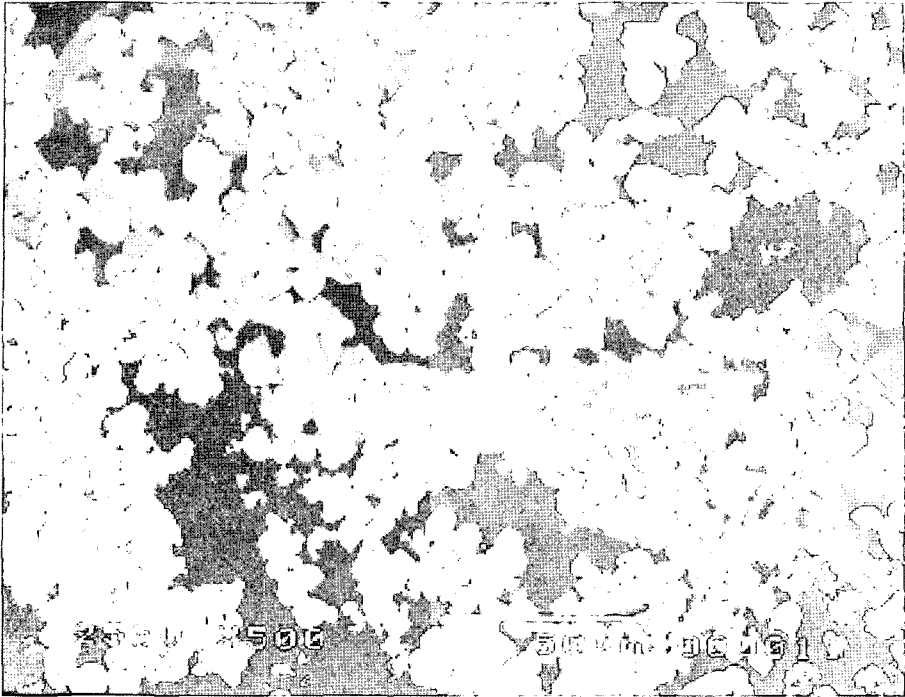


Fig. 2. SEM photographs of Ag powder synthesized from $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ reaction without gelatine.

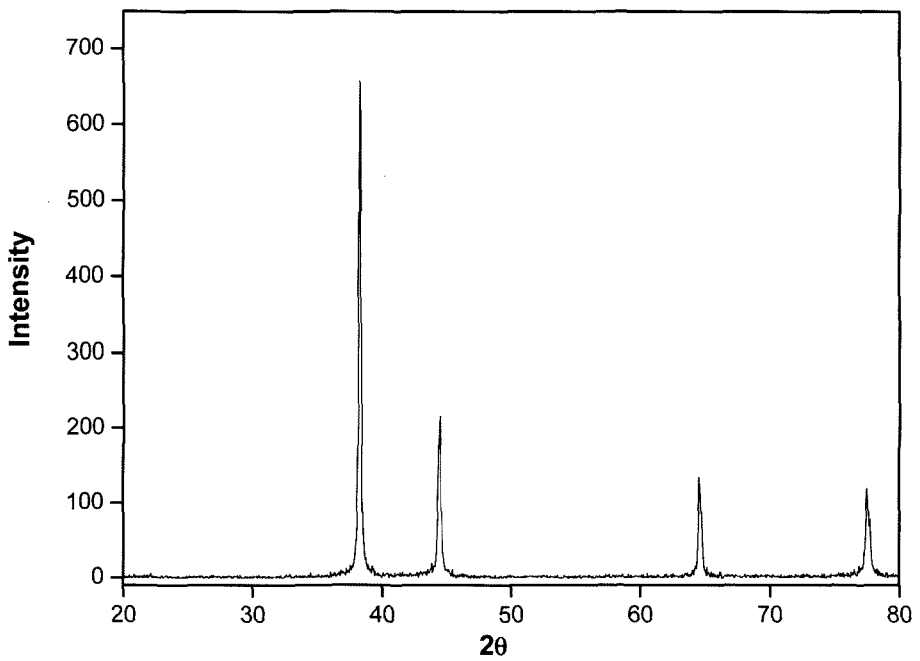


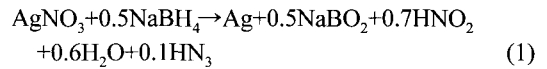
Fig. 3. XRD peak of Ag powder synthesized by the reaction of $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$.

3. 결과 및 고찰

지금까지 대부분의 Ag분말제조는 AgNO₃ 수용액에 먼저 암모니아를 첨가하여 은착화합물을 만든 다음 적당한 환원제를 사용, 착체를 환원하여 은분말을 제조하여 왔고, 입형을 조절하며, 또한 분산제를 사용하여 분산시켰다. 그러나 이때 발생하는 암모니아 가스는 공해문제를 야기하게 된다.

이와 같은 관점에서 본 연구에서는 AgNO₃ 수용액에 암모니아를 첨가하지 않고 직접 환원제 NaBH₄를 사용하여 Ag분말을 제조하였으며, 반응식은 다음과 같고, 이 때 반응은 매우 빠르게 진행되어 수분 내에

반응이 완결되는 것을 관찰할 수 있었다.



위 식에서 볼 수 있는 바와 같이 환원반응 후 NaBO₂가 생성되는데 NaBO₂는 다시 H₂O와 반응하여 NaOH와 HBO₂를 생성하게 된다. 이때 생성되는 NaOH는 반응용액을 알칼리성으로 변화시키므로 알칼리성에서 용해도가 높아지는 HBO₂는 용액 내에서 용해되어 수세과정에서 쉽게 제거되어질 수 있다. Ag분말의 회수율은 전체적으로 Ag/AgNO₃의 이론값인

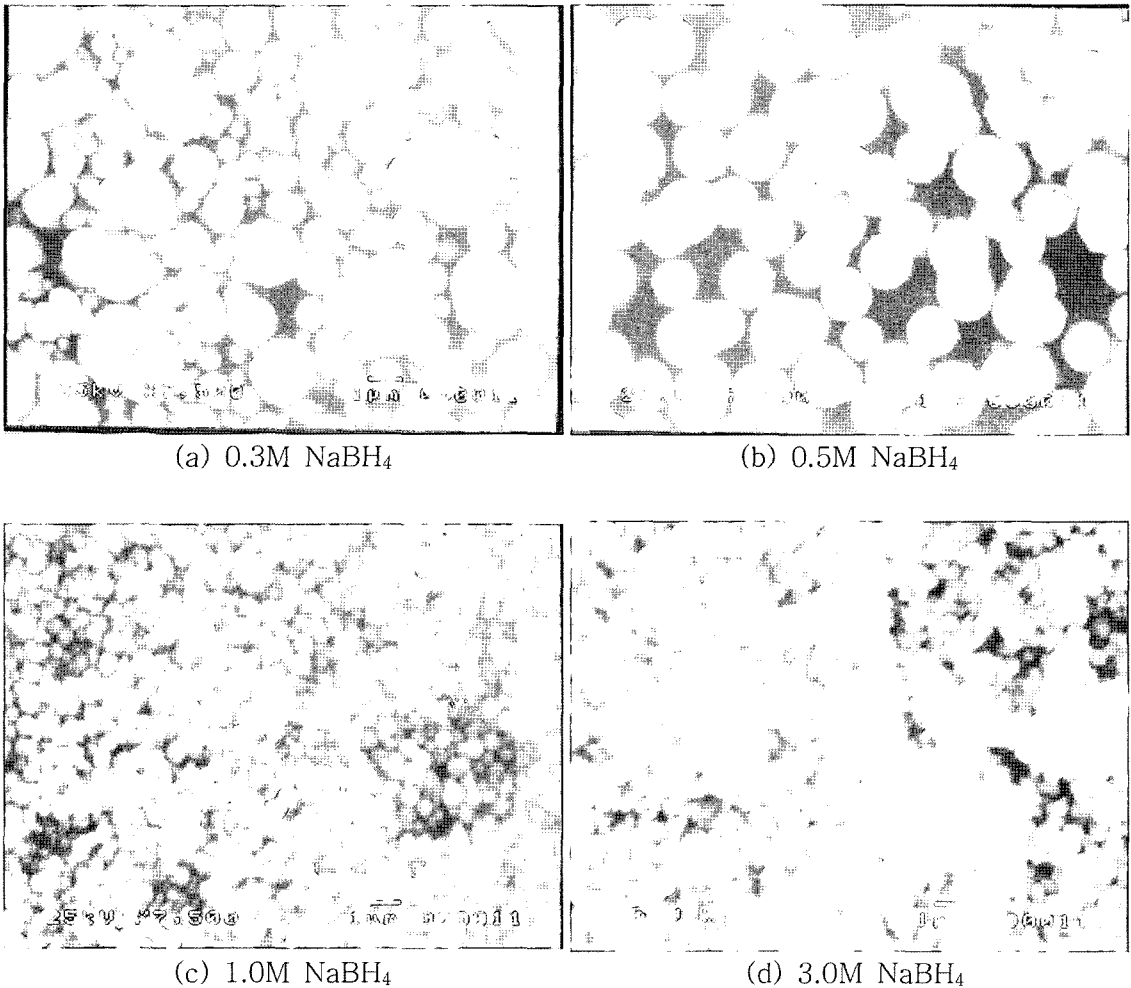
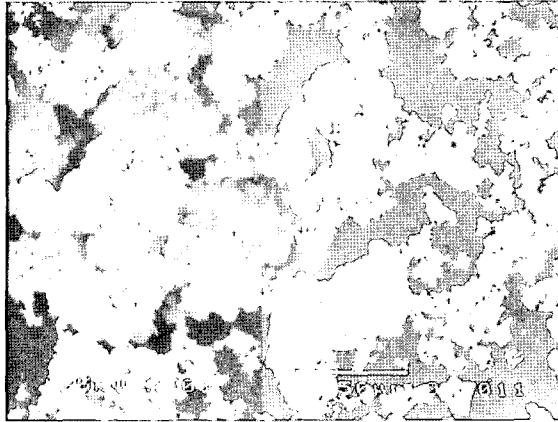
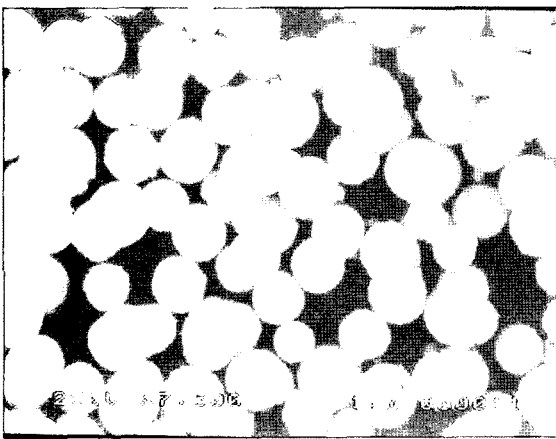


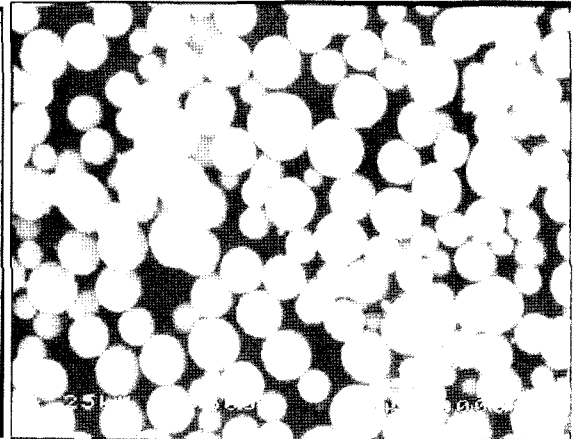
Fig. 4. SEM photographs of Ag powder synthesized with varying concentration of NaBH₄.



(a) without Gelatine



(b) 1.0gr. Gelatine



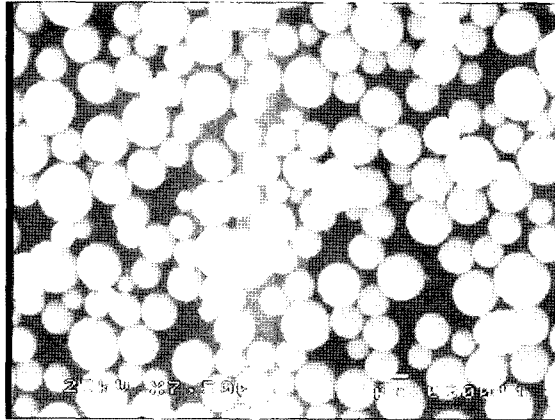
(c) 1.5gr. Gelatine

Fig. 5. SEM photographs of Ag powder synthesized with varying concentration of Gelatine.

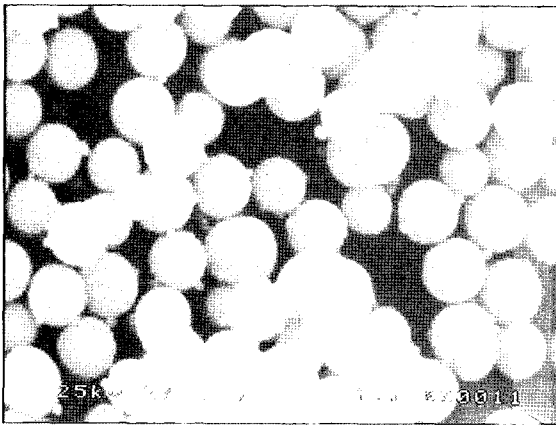
63.5%에 가까운 약 60%를 나타내어 침전 및 수세과정에서의 실험적 손실량을 감안하면 이론값의 거의 100%에 가까운 회수율을 나타내었다.

Fig. 2는 상기 반응식(1)에 따라 60°C에서 분산제(Gelatine)를 첨가하지 않고 반응시켰을 때 생성된 Ag의 입형을 SEM으로 관찰한 사진이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 환원제를 첨가하지 않으면 조대한 입형이 매우 불규칙하며 부정형의 형태를 나타내었으며, 분산도가 좋지 못함을 알 수 있다. 그러나 이때 제조된 분말은 Fig. 3과같이 순수한 은 분말임을 확인할 수 있었다. 따라서 입도조절과 분산도를 향상시키기 위해서는 분산제의 첨가가 필수적임을 알 수 있다.

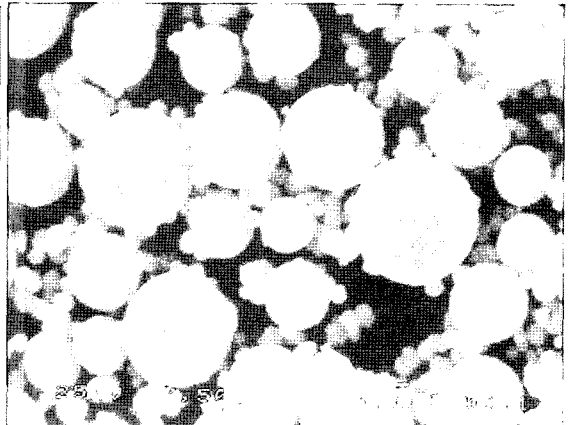
Fig. 4는 AgNO_3 1M, 분산제(Gelatine) 1g, 반응 온도 40°C에서 환원제 NaBH_4 의 첨가량에 따른 전자현미경사진을 나타낸 것이다. 이 사진에 의하면 환원제가 이론양보다 적은 0.3M일 때는 1 μm 로부터 약 3 μm 정도까지 입도분포가 균일하지 않은 분말이 생성되었으나 환원제의 양이 증가됨에 따라 입도의 크기가 감소하다가 1M의 환원제의 양일 경우 급격히 감소하여 1 μm 이하의 크기로 되고 그이상의 첨가에서는 크기의 변화는 없었고, 모두 구형분말이었다. 특히 3M 첨가에서는 심히 응집되어 있으므로 더 이상의 첨가는 오히려 분산도에 악영향을 미침을 알 수 있다. 따라서 본 반응에서 환원제의 첨가는 입도 조절이 가능함을 알 수 있었고, 차후 체계적인 연구가



(a) 25°C



(b) 40°C



(c) 60°C

Fig. 6. SEM photographs of Ag powder synthesized with varying reaction temperature.

요구되는 바이다.

Fig. 5는 상기의 조건에서 환원제를 0.5M로 고정시키고 분산제인 Gelatine의 양을 변화시켰을 때 생성된 분말의 전자현미경사진이다. 이 사진에 의하면 분산제를 첨가하지 않았을 때는 Fig. 1과 같이 부정형의 입형을 가진 입자들로서 생성된 입자들 간의 강한 응집에 의한 결합이 이루어져 입자가 성장되었음을 관찰 할 수 있다. 또한 분산제의 양이 증가함에 따라 분산도는 현저히 좋아짐을 알 수 있고, 1.5 g에서 가장 양호함을 보이고 있다. 한편 반응온도의 영향을 조사하기위해 상기 조건들 중에서 가장 좋은 조건 즉, 0.5M NaBH_4 분산제 1.5 g으로 고정하였을 때 반응온도의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림

에 의하면 반응온도가 증가함에 따라 입자성장이 일어나 입자크기가 증가하였고 특히 반응온도가 60°C에서는 핵생성속도가 빨라져 작은 입자들의 성장이 동시에 이루어져 입도분포가 불균일함을 알 수 있다. 따라서 최적의 반응온도는 상온임을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 양산시 중요한 이점으로 평가될 수 있다. 이상의 실험결과들을 토대로 상기 반응계에서 은분말의 제조최적조건 즉, AgNO_3 1M, 0.5M NaBH_4 용액 1.5 g, 그리고 반응온도가 상온에서 제조된 은분말의 전자현미경사진은 Fig. 6의 (a)와 같고 입도분포도는 Fig. 7과 같으며, D50(평균입경)이 1.39 μm 로서 입도분포가 매우 좁은 균일한 구형 은분말을 제조 할 수 있었다.

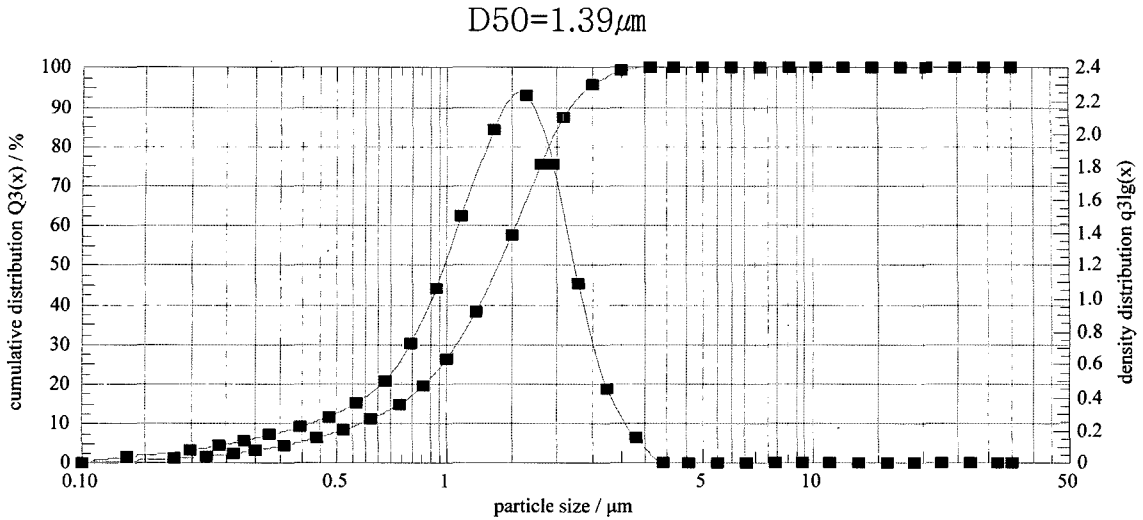


Fig. 7. Size distribution of Ag powder prepared on the optimum condition.

4. 결 론

AgNO₃와 환원제 NaBH₄ 반응계에서 제조된 은 분말은 환원제의 농도가 증가함에 따라 은분말의 크기는 감소하였고, 반응온도가 증가함에 따라 입자크기는 증가하였다. 이때 분산도의 향상을 위해서는 분산제의 첨가가 요구되며, 본 연구에서 최적조건은 AgNO₃ 1M, 0.5M NaBH₄ 용응집제 1.5g, 그리고 반응온도가 상온이며 이 때 제조된 은 분말은 D50 (평균입경)이 1.39 μ m로서 입도분포가 매우 좁은 균일한 구형 은분말임을 알았다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 2005년도 중소기업기술혁신사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 주관기관인 (주)씨에라 인터스트리에도 감사드립니다.

참고문헌

1. K. S. Chou and C. Y. Ren: *Mat. Chem. Phys.*, **64** (2000) 241.
2. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won and D. Y. Maeng: *Mat. Res. Bull.*, **38** (2003) 949.
3. R. Ueyama, M. Harada, T. Ueyama, A. Harada, T. Yamamoto, T. Shiosaki and K. Kuribayashi: *J. Cer. Soc. Japan.*, **107**[1] (1999) 60.
4. Z. Zang, B. Zhao and L. Hu: *J. Solid state Chem.*, **121** (1996) 105.
5. Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang, Z. Chen: *Mater. Lett.*, **17** (1993) 314.
6. V. V. Boldyrev: *Thermochimica Acta*, **388**[1-2] (2002) 63-90.
7. R. A. Salkar, P. Jeevanandam, S. Aruna, Y. Kolytyn and A. Gedanken: *J. Mat. Chem.*, **9** (1999) 1333-1335.
8. P. Y. Silvert, R. H. Urbina and K. T. Elhsissen: *J. Mat. Chem.*, **7**[2] (1997) 293-299.
9. V. I. Birss and C. K. Smith: *Electrochimica Acta*, **32**, 2 (1987) 259-268.
10. D. O. Yener, J. Sindel, C. A. Randall and J. H. Adair: *Langmuir*, **18** (2002) 8692-8699.
11. K. Torigoe, Y. Nakajima and K. Esumi: *J. Phys. Chem.*, **97**[31] (1993) 8304-8309.
12. W. Songping and M. Shuyuan: *Mat. Chem, Phys.*, **89** (2005) 423-427.