(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0030017
(43) 공개일자 2011년03월23일

(51) Int. Cl.
B22F 9/30 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0087941
(22) 출원일자 2009년09월17일
심사청구일자 2009년09월17일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
원창환
대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트 109-301
원형일
대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트 109-301
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 10 항

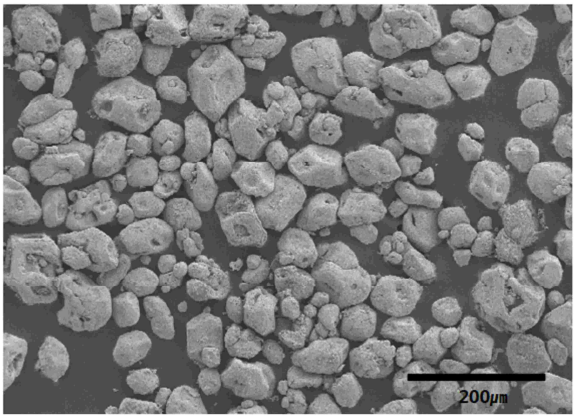
(54) 암모늄 포름산을 이용한 다공성 은 분말의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하여 제조된 은 포름산을 진공 또는 불활성 기체 분위기에서 분해하여 제조하는 다공성 은 분말 제조방법 및 질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하여 제조된 은 포름산을 용액에서 분해 반응 및 입자간 응집 반응을 시켜 제조하는 다공성 은 분말 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 다른 제조방법은 유기물 템플리트(template)를 사용하지 않고도 다공성 은 분말을 제조할 수 있으며, 고온 열처리가 아닌 비교적 온화한 조건에서 제조할 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하여 제조된 은 포름산을 진공 또는 불활성 기체 분위기에서 분해하여 제조하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 분해는 10 ~ 150℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제조된 다공성 은 분말은 구형이며, 평균 기공 크기가 100 ~ 200㎚이고 평균 클러스터 크기가 50 ~ 100㎛인 것을 특징으로 하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 4

질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하여 제조된 은 포름산을 용액에서 분해 반응 및 입자간 응집 반응을 시켜 제조하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 분해 반응 및 입자간 응집 반응은 10 ~ 60℃에서 48 ~ 240시간 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 제조된 다공성 은 분말은 산호형이며, 평균 기공 크기가 1 ~ 2㎛이고, 평균 입자 크기가 100 ~ 200㎛인 것을 특징으로 하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 질산은과 암모늄포름산의 몰 비는 1: 0.1 ~ 10 인 것을 특징으로 하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 4항에 있어서,

상기 혼합 교반은 10 ~ 80℃에서 5 ~ 20분 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

a)질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하되, 질산은과 암모늄포름산의 몰 비가 1 : 0.1 ~ 10이 되도록 혼합하고, 10 ~ 80℃에서 5 ~ 20분 교반하여 은 포름산을 제조하는 단계; 및

b)상기 은 포름산을 세척 후, 진공 또는 비활성기체 분위기에서 10 ~ 150℃에서 분해하여 구형의 다공성 은 분말을 제조하는 단계;

를 포함하는 다공성 은 분말 제조방법.

청구항 10

제 4항에 있어서,

a)질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하되, 질산은과 암모늄포름산의 몰 비가 1 : 0.1 ~ 10이 되도록 혼합하고, 10 ~ 80℃에서 5 ~ 20분 교반하여 은 포름산을 제조하는 단계; 및

b)상기 은 포름산을 10 ~ 60℃에서 48 ~ 240시간 용액에서 유지하여 분해 반응 및 입자간 응집 반응을 시킨 후 세척 건조하여 산호형의 다공성 은 분말을 제조하는 단계;

를 포함하는 다공성 은 분말 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 암모늄 포름산을 이용한 다공성 은 분말의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 은 분말은 전자산업에서 전극재료로 사용되거나 반도체 또는 LCD (액정표시장치) 장치 등의 기판에 은 페이스트용으로 널리 사용되고 있으며, 최근엔 다공성 은 분말의 개발과 함께 연료전지, 촉매, 이차전지, 화학센서 등으로 적용분야를 확대하고 있다. 일반적인 은 분말은 주로 질산은($AgNO_3$)을 출발물질로 하여 제조된다. 상기 질산은을 이용하여 은 분말을 제조하는 방법으로는 통상적으로 습식방법과 건식방법으로 나뉘는데, 습식방법은 상기 질산은 용액에서 은을 화학적으로 환원시켜 석출하고 이를 정제하여 은 분말을 제조하는 방법이고, 건식방법은 상기 질산은 용액을 분무장치를 이용하여 미세 액적 상태로 만든 후 운반가스(carrier gas)에 날려 고온의 반응기를 통과시키는 열분해과정을 거쳐 은 분말을 제조하는 방법이다. 다공성 은 분말의 경우 출발물질은 일반적인 은 분말과 동일하게 주로 질산은($AgNO_3$)으로 사용하지만 분말자체에 다공성구조를 가지게 하기 위해서 일반적으로는 유기물 템플리트(template)를 사용하여 은 착물(complex)를 만든 후 500~900℃에서 열처리하여 다공성의 은 분말을 얻는다. 이 방법은 다공성 구조를 형성하기 유기물 템플리트(template)가 필수적이며 템플릿(template)에 은 착물(complex)를 형성하는데 약 1~3 일 정도로 시간이 많이 소요된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0003] 상술한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 공정시간이 짧을 뿐 아니라 단순하고 친환경적이며, 대량생산이 가능한 경제적인 다공성 은 분말 제조방법을 제공하는데 목적이 있으며, 은 분말의 형태와 기공의 크기를 제어할 수 있는 다공성 은 분말의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

[0004] 본 발명은 다공성이며, 고결정성, 고순도를 가지는 구형 및 산호형의 은 분말의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결수단

[0005] 본 발명은 질산은($AgNO_3$)용액 및 암모늄포름산(NH_4COOH)용액을 혼합하여 은 포름산($AgCOOH$)을 석출시켜 진공 또는 불활성 기체에서 건조시키거나 혼합용액 속에서 입자간 응집 반응을 유도하여 다공성 은 분말을 제조하는 다공성 은 분말 제조방법에 관한 것이다.

[0006] 본 발명에 따른 다공성 은 분말 제조방법은 유기물 템플리트(template)을 사용하지 않고도 다공성 은 분말을 제조할 수 있으며, 고결정성을 가지는 장점이 있다. 그리고 고온 열처리가 아닌 비교적 온화한 조건에서 제조할 수 있으며, 평균기공의 크기를 100~200nm와 1~2㎛로 만들 수 있는 장점이 있다 또한 제조공정에서 추가적인 열처리가 필요하지 않으며, 열효율 및 생산성이 우수하여 제조원가를 절감하여 대량생산이 가능한 장점이 있다. 이하 보다 상세하게 본 발명에 대하여 설명하고자 한다.

[0007] 본 발명은 첫 번째로, 질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하여 제조된 은 포름산을 진공 또는 불활성 기체 분위기에서 분해하여 제조하는 다공성 은 분말 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은,

[0008] a)질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하되, 질산은과 암모늄포름산의 몰 비가 1 : 0.1 ~ 10이 되도록 혼합하고, 10 ~ 80℃에서 5 ~ 20분 교반하여 은 포름산을 제조하는 단계; 및

[0009] b)상기 은 포름산을 세척 후, 진공 또는 비활성기체 분위기에서 10 ~ 150℃에서 분해하여 구형의 다공성 은 분말을 제조하는 단계;

[0010] 를 포함하는 다공성 은 분말 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 상기 a)단계는 질산은 용액과 암모늄포름산 용액을 혼합하여 은 포름산(AgCOOH)를 석출시키는 단계이다. 상기 질산은 용액 및 암모늄포름산 용액의 혼합용액은 질산은과 암모늄 포름산의 몰 비가 1 : 0.1 ~ 10 인 것이 반응성이 좋으며, 부산물이 생성되지 않는다. 이때 상기 질산은 용액과 암모늄 포름산 용액은 각각 증류수에 녹여 사용할 수 있으나 이에 크게 제한 받는 것은 아니다.

[0012] 상기 a)단계에서 질산은과 암모늄 포름산은 교반 시 10 ~ 80℃에서 5 ~ 20분 수행하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 b)단계에서 석출된 은 포름산은 증류수에서 세척 후 진공 또는 비활성 기체 분위기에서 분해하되 바람직한 온도범위는 10 ~ 150℃이며, 상기 범위에서 구형의 다공성 은 분말을 효과적으로 얻을 수 있다. 상기 온도범위는 종래방법에 비해 비교적 저온이어서 손쉬운 공정으로 다공성 은 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 상기 b)단계에서 석출된 은 포름산은 10℃이상에서는 하기 식 1과 같이 분해 반응이 일어나며, 상기 분해 반응 중에는 수소가스가 나오는데, 은 포름산을 공기 중에서 건조시키면 분해 반응 중 생성된 수소와 공기 중의 산소와 반응 할 수 있기 때문에 진공 또는 비활성기체 분위기에서 건조하여 은 분말을 생성시키는 것이 바람직하다.

[0014] 식1

[0015] $2AgCOOH \rightarrow 2Ag + 2CO_2 + H_2$

[0016] 본 발명에서 상기 제조된 다공성 은 분말은 구형이며, 평균 기공 크기가 100 ~ 200nm이고 평균 클러스터 크기가 50 ~ 100㎛인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명은 두 번째로 질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하여 제조된 은 포름산을 용액에서 분해 반응 및 입자간 응집 반응을 시켜 제조하는 다공성 은 분말 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은,

[0018] a)질산은 용액, 암모늄포름산 용액을 혼합 교반하되, 질산은과 암모늄포름산의 몰 비가 1 : 0.1 ~ 10이 되도록 혼합하고, 10 ~ 80℃에서 5 ~ 20분 교반하여 은 포름산을 제조하는 단계; 및

[0019] b)상기 은 포름산을 10 ~ 60℃에서 48 ~ 240시간 상기 a)단계의 용액에서 유지하여 분해 반응 및 입자간 응집 반응을 시킨 후 세척 건조하여 산호형의 다공성 은 분말을 제조하는 단계;

[0020] 를 포함하는 다공성 은 분말 제조방법에 관한 것이다. 상기 a)단계는 질산은 용액과 암모늄포름산 용액을 혼합하여 은 포름산(AgCOOH)를 석출시키는 단계이다. 상기 질산은 용액 및 암모늄포름산 용액의 혼합용액은 질산은과 암모늄 포름산의 몰 비가 1 : 0.1 ~ 10 인 것이 반응성이 좋으며, 부산물이 생성되지 않는다. 이때 상기 질산은 용액과 암모늄 포름산 용액은 각각 증류수에 녹여 사용할 수 있으나 이에 크게 제한 받는 것은 아니다.

[0021] 상기 a)단계에서 질산은과 암모늄 포름산은 교반 시 10 ~ 80℃에서 5 ~ 20분 수행하는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 b)단계는 상기 석출된 은 포름산을 그대로 용액 속에서 유지하여 분해반응 및 입자간 응집 반응을 시키는 단계이다. 바람직하게는 10 ~ 60℃에서 48 ~ 240시간 유지하여 응집 반응을 시키는 것이 좋다. 은 포름산은 상기에서 언급한 바와 같이 10℃이상에서는 불안정하다. 따라서 용액 속에서도 분해 반응이 일어나며, 상기 a)단계에서 석출된 은 포름산을 그대로 용액 속에서 두면 하기 식2에 의해서 분해 반응이 일어난다.

[0023] 식2

[0024] $AgOOCH \rightarrow Ag + 0.5CO_2 + 0.5HOOCH$

[0025] 상기 분해 반응을 통해 생성된 은 분말을 그대로 용액 속에서 48 ~ 240시간 보다 바람직하게는 100 ~ 150시간 동안 유지하면 용액 속에 녹아있는 카르복시 이온과 은 분말이 상호작용을 하여 입자간의 응집반응이 유도되어 산호형의 다공성 은 분말이 제조될 수 있다.

[0026] 본 발명은 상기 제조된 다공성 은 분말은 산호형이며, 평균 기공 크기가 1 ~ 2㎛이고, 평균 입자 크기가 100 ~ 200㎛인 것을 특징으로 한다. 본 발명은 은 포름산의 분해 방법 및 응집 방법에 따라 평균기공의 크기와 입자크기를 제어할 수 있다.

효 과

[0027] 본 발명에 따른 다공성 은 분말의 제조방법은 공정시간이 짧을 뿐 아니라 단순하고 친환경적이며 대량생산이 가능한 경제적인 제조방법이다. 또한 은 분말의 형태와 기공의 크기를 은 포름산의 분해 반응 및 응집 반응의 조건에 의해 제어할 수 있는 장점이 있다. 본 발명은 다공성이며, 고결정성, 고순도를 가지는 구형 및 산호형의 은 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0028] 그리고 본 발명에 다른 제조방법은 유기물 템플리트(template)를 사용하지 않고도 다공성 은 분말을 제조할 수 있으며, 고온 열처리가 아닌 비교적 온화한 조건에서 제조할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0029] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0030] [실시예1]

[0031] 질산은($AgNO_3$, 대정화금, 7520-4125)16.9g, 암모늄 포름산(NH_4COOH, KANTO Chemical, 01294-00) 분말 6.3g을 각각 증류수에 녹여 몰농도가 1M인 용액을 만들었다. 상기 용액을 25℃에서 5분 동안 교반하면서 혼합하였다. 2분 뒤 검은 갈색 침전물인 은 포름산이 생겼고 상기 침전물을 여과하여 증류수로 4회 수세한 다음 진공상태에서 60℃에서 12시간 동안 건조하여 구형의 다공성 은 분말을 제조하였다.

[0032] 상기 제조된 구형의 다공성 은 분말을 주사현미경 사진을 하기 도 1 내지 4에 나타내었다. 도1 내지 4에서 알 수 있듯이 구형의 다공성 은 분말의 클러스터는 평균 50 ~ 200㎛의 크기를 가지는 것을 알 수 있으며, 평균 기공은 100nm ~ 200nm의 크기를 갖는 것을 알 수 있다. 또한 기공의 크기가 균일함을 알 수 있다. 상기 실시예1에서 제조된 구형의 다공성 은 분말의 X-선 회절 결과를 하기 도5에 나타내었다. 하기 도5는 상기 제조된 구형의 다공성 은 분말은 결정질임을 알 수 있으며, 은을 제외한 다른 불순물은 함유하지 않음을 알 수 있다.

[0033] [실시예2]

[0034] 질산은($AgNO_3$, 대정화금, 7520-4125)16.9g, 암모늄 포름산(NH_4COOH, KANTO Chemical, 01294-00)6.3g분말을 각각 증류수에 녹여 몰농도가 1M인 용액을 만들었다. 준비된 용액을 25℃에서 5분 동안 교반하면서 혼합하였다. 2분 후 검은 갈색의 침전물인 은 포름산이 생겼고, 상기 침전물이 생성된 용액을 그대로 용액과 함께 150시간 동안 유지시켜 분해 반응 및 응집 반응을 유도하였다. 반응이 완료된 후 증류수로 4회 수세한 다음 공기 중에서 60℃에서 12시간동안 건조하여 산호형의 다공성 은 분말을 제조하였다. 하기 도 6 내지 7은 상기 제조된 산호형 다공성 은 분말의 주사전자현미경 사진이다. 하기 도 6 내지 7은 제조된 은 분말이 평균입자크기가 약 120㎛를 갖는 산호모양을 하고 있으며, 평균기공의 크기가 1 ~ 2㎛임을 알 수 있다. 하기 도 8은 상기 제조된 은 분말의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. 하기 도8을 통해서 이상을 포함하지 않는 결정질의 은 분말이 제조됨을 알 수 있었다.

[0035] 상기 실시예1 내지 2를 통해서 검은 갈색 침전물인 은 포름산을 처리하는 방법에 따라 클러스터의 형태와 기공의 크기가 달라지는 것을 알 수 있었다.

[0036] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 제조방법 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0037] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1 내지 4는 실시예1에 의해 제조된 다공성 은 분말을 주사전자현미경으로 나타낸 그림이다.

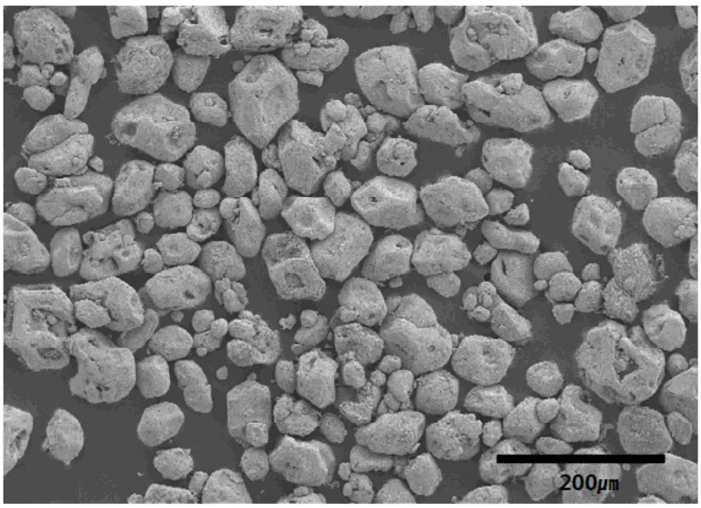
[0039] 도 5는 실시예1에 의해 제조된 다공성 은 분말의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다.

[0040] 도 6 내지 7은 실시예2에 의해 제조된 다공성 은 분말을 주사전자현미경으로 나타낸 그림이다.

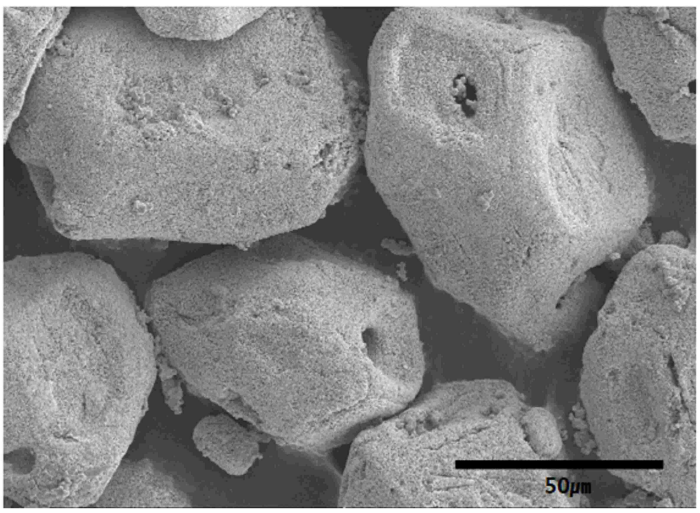
[0041] 도 8은 실시예2에 의해 제조된 다공성 은 분말의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다.

도면

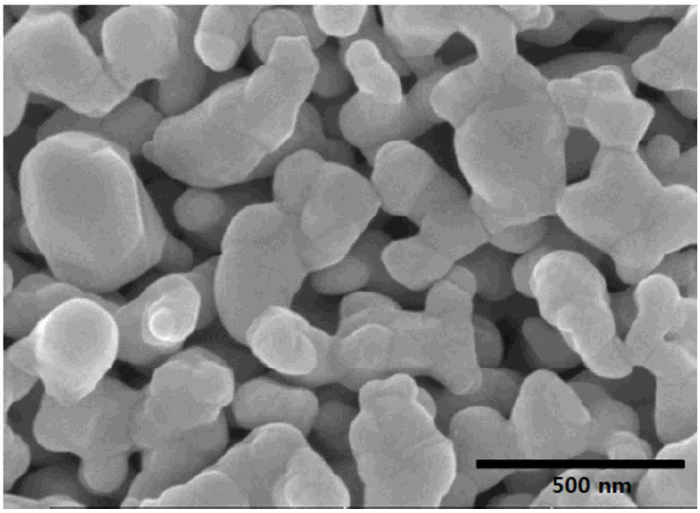
도면1



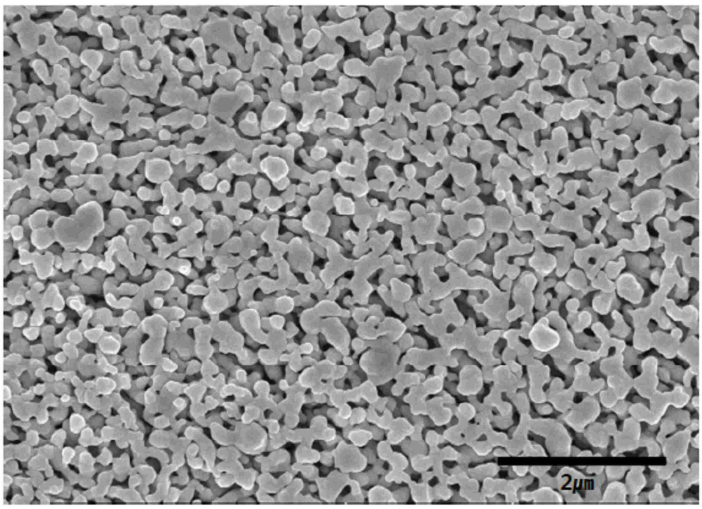
도면2



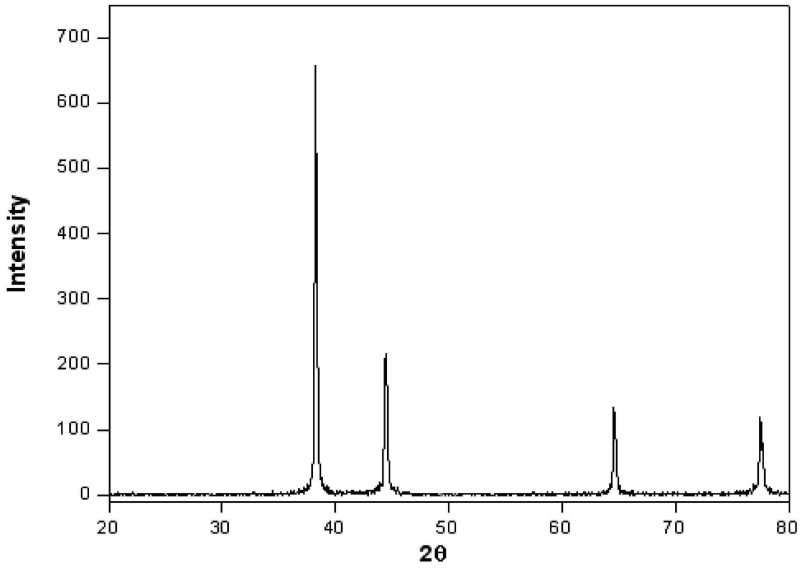
도면3



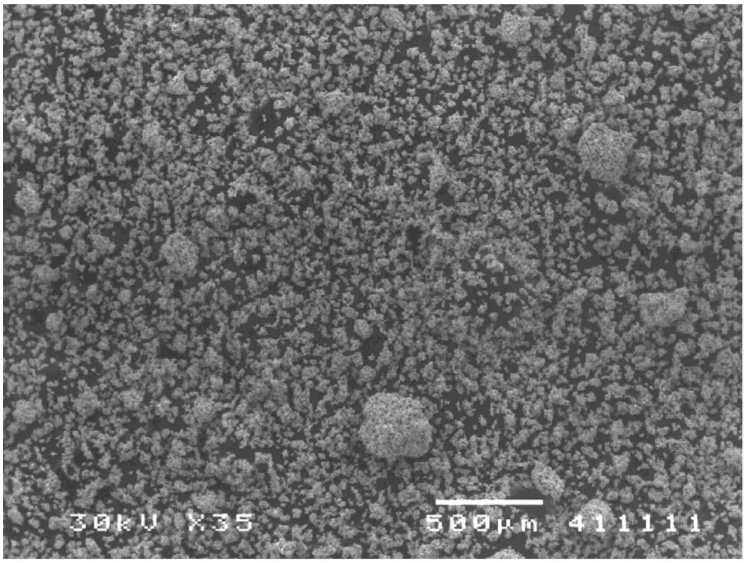
도면4



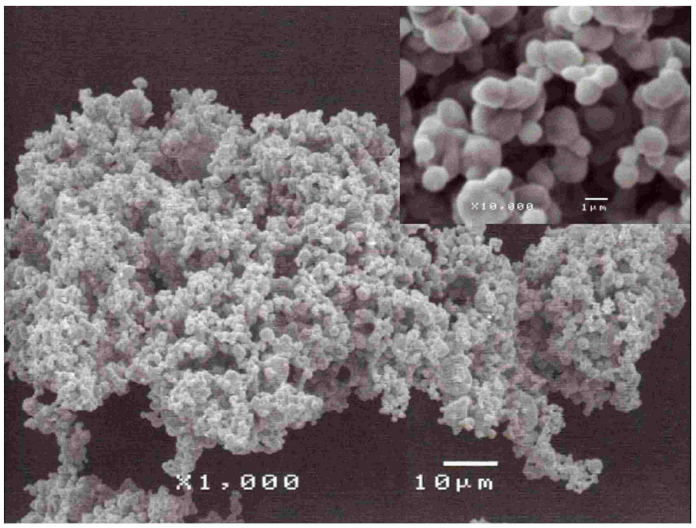
도면5


Intensity
700
600
500
400
300
200
100
0
20
30
40
50
60
70
80
2θ

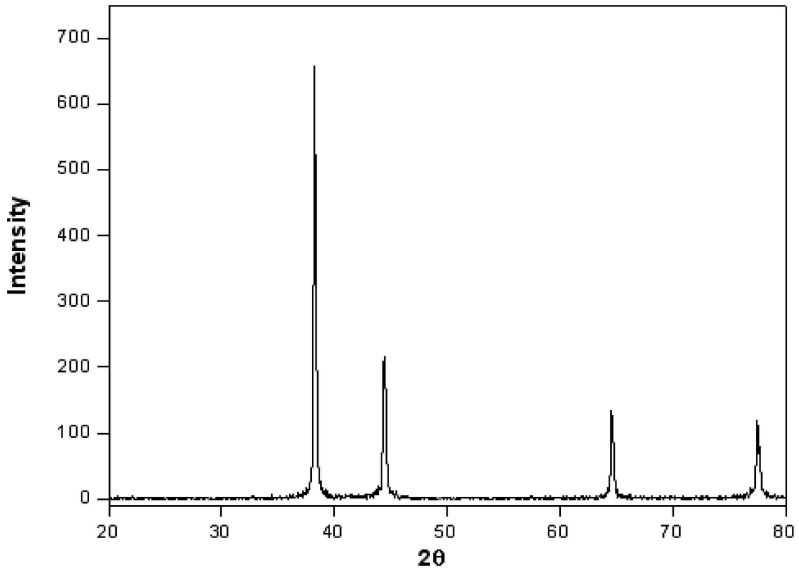
도면6


30kV X35
500μm 411111

도면7


X1,000
10μm

도면8


Intensity
700
600
500
400
300
200
100
0
20
30
40
50
60
70
80
2θ