(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0021004
(43) 공개일자 2009년02월27일

(51) Int. Cl.
B22F 9/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0085706
(22) 출원일자 2007년08월24일
심사청구일자 2007년08월24일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교
(72) 발명자
구기갑
서울 마포구 신수동 서강대학교 화공생명공학과
김재경
서울 마포구 신수동 서강대학교 화공생명공학과
(74) 대리인
백남훈, 이학수, 김영우

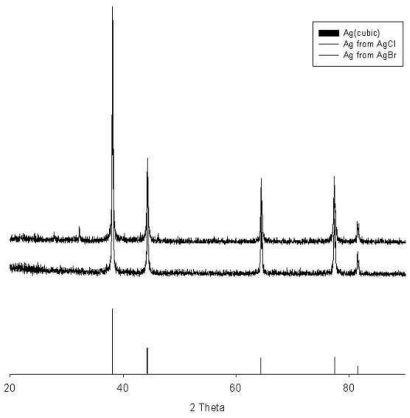
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 불용성 은 화합물을 이용한 은 분말의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 염화은과 브롬화은으로부터 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 염화은과 브롬화은가 현탁된 증류수 액을 제조하고, 수산화나트륨을 이용하여 산화반응에 의해 산화은(Ag_2O)을 제조하고, 상기 산화은(Ag_2O)을 차아인산 수용액으로 환원시켜 매우 간단한 공정으로 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

불용성 은 화합물을 증류수에 분산시켜 슬러리 용액을 제조하는 1 단계;

상기 은 슬러리 용액 1 중량부에, 수산화나트륨 10 ~ 40 중량%를 반응시켜 산화은(Ag_2O)을 제조하는 2 단계; 및

상기 산화은(Ag_2O)과 환원제인 차아인산 수용액을 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비 범위에서 환원 반응을 수행하여 침전된 은 분말을 회수하는 3 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 은 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에서, 상기 불용성 은 화합물은 AgCl 또는 AgBr인 것을 특징으로 하는 은 분말의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 불용성 은 화합물로서 이용된 염화은과 브롬화은으로부터 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 염화은과 브롬화은가 현탁된 증류수 액을 제조하고, 수산화나트륨을 이용하여 산화반응에 의해 산화은(Ag_2O)을 제조하고, 상기 산화은(Ag_2O)을 차아인산 수용액으로 환원시켜 매우 간단한 공정으로 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 최근 첨단 산업기술의 발달에 따라 고기능성의 정밀소재에 대한 요구가 급증하게 되고, 이에 따라 강도, 경도, 내마모성, 중량 등을 개선하며 고도로 제어된 물리·화학적 특성을 제공할 수 있는 미립의 금속 원료분말이 요구되고 있다.

<3> 은 분말은 전자산업의 후막집적회로, 프린트 배선회로, 열경화성 도전 페이스트 등 도전성 충전재(conductive filler), 다이아몬드 세라믹 분말, 텅스텐 카바이드, 텅스텐 분말, 니켈 분말, 게르마늄 분말 등과 혼합하여 소결 합금 제조에 이용된다.

<4> 은 분말을 제조하는 방법으로는 화학적 환원법, 물리적(기계적)인 방법으로서 구별된다. 물리적인 방법으로서 에어로졸 분사에 의한 기상(화염) 분해, 괴상 은괴의 분쇄가 알려져 있지만 수율, 가혹한 제조 공정으로 인해서 많은 제약이 따르므로 비교적 빠른 환원 속도, 은 입자의 효율적인 회수로 인해서 화학적 환원법이 널리 이용되고 있다.

<5> 대한민국 등록특허 10-181572호는 질산은 수용액으로부터 수산화나트륨 또는 수산화칼륨으로 침전물을 형성시키고 환원제로서 포름알데히드를 투입하여 은 분말을 제조한 후, 포름산으로 24 시간 처리하는 하는 방법을 공지하였다.

<6> 대한민국 공개특허 10-2005-40226호는 질산 수용액에 은 덩어리를 용해시켜 질산은 수용액을 제조하고 수산화암모늄을 첨가시켜 은-암모늄 착이온을 형성한 후 계면활성제 첨가, pH 조절을 거쳐 포름알데히드로서 환원시켜 은 입자 제조방법을 공지하였다.

<7> 대한민국 등록특허 10-368055호는 질산은 수용액에 암모니아수를 첨가하여 pH 11로 조절하고 별도의 환원제 용액으로서 하이드로퀴논을 용해시킨 수용액을 제조하였다. 두 용액을 상온에서 혼합하여 구형 은 분말을 제조하였다.

<8> 대한민국 공개특허 10-2005-116544호는 질산은 수용액과 하이드로퀴논 및 아황산 칼륨(또는 아황산 암모늄)을 증류수에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응시키고 암모니아수를 첨가하여 은 판상 입자를 제조하는 방법을 공지하였다.

<9> 대한민국 등록특허 10-449369호는 에틸렌글리콜에 수산화암모늄을 첨가시키는 단계 1; 에틸렌글리콜과 수산화암모늄이 혼합된 용액에 질산은과 PVP를 용해시키는 단계 2; 에틸렌글리콜에 과산화수소와 염화백금산(H_2PtCl_6)을 첨가하는 단계 3을 거쳐 판상 은 분말을 제조하는 방법을 공지하였다.

<10> 대한민국 공개특허 10-12141호는 은괴를 진한질산에 침지하고 온도를 70 ℃ ~ 80 ℃로 유지하여 용해시킨 후 염화나트륨 수용액을 첨가하여 염화은을 제조하고 염산 수용액을 첨가하여 pH 4로 조절하였다. 이 용액에 철편이 부착된 교반기를 회전시켰을 때 은 분말이 회수되었다.

<11> 은 분말을 제조하기 위한 국내 특허는 대부분 수용성 질산은 수용액과 환원제에 의한 은 분말 제조 방법으로 구성되어 있다. 그러나 은 분말 제조를 위한 종래 기술의 단점은 질산은 가격이 은괴에 비하여 4배 이상 고가인 점, 별도의 환원제와 계면활성제, 긴 환원시간, pH 조절, 유기 용매, 온도 상승 등 여러 가지 복잡한 조작과 긴 공정이었다. 그러므로 비교적 짧은 환원시간, 저렴한 은 화합물, 과도한 온도 상승이 필요하지 않는 은 분말 제조 기술이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 본 발명은 특별한 가열 조작이 필요 없으며 실온에서 저렴한 불용성 은염을 이용한 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

과제 해결수단

<13> 본 발명은 불용성 은 화합물로서 이용된 브롬화은 또는 염화은을 증류수에 분산시켜 슬러리 용액을 제조하는 1 단계; 상기 은 슬러리 용액 1 중량부에, 수산화나트륨 10 ~ 40 중량%를 반응시켜 산화은(Ag_2O)을 제조하는 2 단계; 및 상기 산화은(Ag_2O)과 환원제인 차아인산 수용액을 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비 범위에서 환원 반응을 수행하여 침전된 은 분말을 회수하는 3 단계를 포함하여 이루어진 은 분말의 제조방법에 그 특징이 있다.

효 과

<14> 본 발명은 불용성 은 화합물의 산화 및 환원공정을 이용하여 종래 높은 환원 온도 및 고가의 은염를 이용할 필요 없이 은 분말이 제조될 수 있다. 본 발명에서 얻어진 은 분말은 수분산 폴리우레탄, 수분산 아크릴 등의 수용성 고분자 기질에 분산시킨 항균, 살균성, 대전 방지성, 전자파 차단성, 방충성, 감광성, 탈취성을 갖는 필름 제조에 이용된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 본 발명에서 사용된 불용성 은 화합물은 염화은, 브롬화은이며 용해도 곱 상수(K_{sp}, solubility product)가 10^{-10} 이하인 것으로서 실질적으로 물에서 용해도가 거의 없기 때문에 종래 기술에 의한 은 분말 제조 원료로서 이용될 수 없었다. 이에 본 발명은 상기와 같은 문제를 개선하기 위해서 중간체로서 산화은을 제조하고 이를 이용한 은 분말의 제조가 가능하도록 하였다.

<16> 이하, 본 발명에 따른 은 분말의 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

<17> 본 발명의 반응은 모두 실온 즉, 약 25 ℃ 근처에서 수행하는 바, 종래 기술에서 은 분말 제조과정에서 요구되는 고온 조건(80 ℃ ~ 120 ℃)이 요구되지 않는다.

<18> 먼저, 염화은 또는 브롬화은을 증류수에 분산시켜 슬러리 용액을 제조한다. 상기 증류수에서 염화은 또는 브롬화은의 농도는 1 ~ 50 중량% 범위, 바람직하기로는 15 ~ 30 중량% 범위이며, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 회수되는 은 분말의 양이 적으며 여과 시간이 많이 걸리므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

<19> 다음으로 상기 슬러리 용액에, 수산화나트륨을 반응시켜 산화은(Ag_2O)을 제조한다. 이때, 수산화나트륨이 슬러리에 대하여 10 중량% ~ 40 중량% 정도로 투입되면 은 화합물의 산화반응은 급속하게 진행된다. 상기 수산화나트륨의 사용량이 10 중량% 미만이면 용액의 pH가 산화은을 충분히 회수할 수 있는 도달되지 못하고, 40 중량%를 초과하는 경우에는 회수된 산화은에서 수산화나트륨 함량이 높기 때문에 회수과정에서 산화은이 오염되

어 변질되는 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<20> 상기 단계에서 얻어진 산화은(Ag_2O) 분말은 여과 및 수세되었으며 80 ℃ ~ 100 ℃에서 건조된다. 건조 온도는 이 범위에서 산화은(Ag_2O)의 변질과 순도에 큰 영향을 미치지 않지만, 잔류될 수 있는 수산화나트륨을 고려했을 때 환원 반응을 원활하게 진행시키기 위해서 가급적 100 ℃ 부근에서 1시간 동안 건조되는 것이 바람직하다.

<21> 다음으로 상기 산화(I)은과 환원제를 혼합시켜 환원 반응으로 침전된 은 분말을 제조한다. 상기 환원제는 차아인산(phosphinic acid)을 수용액상으로 사용하는 바, 상기 환원제는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 시약급(extra-pure grade)을 사용할 수 있다.

<22> 이러한 산화은과 환원제의 반응은 다음 반응식 1로서 나타내었다.

반응식 1

<23> $$Ag_2O + H_3PO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Ag + 2H^+ + OH^- + H_3PO_3$$

<24> 이때, 반응식 1의 환원 전위와 평형 상수는 0.841 V, 10^{28}이며, 환원 반응은 자발적으로 진행된다. 상기 반응식 1로부터 산화은(Ag_2O)과 직접 은 환원반응에 이용되는 차아인산수용액(phosphinic acid)은 환원 반응에 매우 적합하다.

<25> 상기 산화은(Ag_2O)과 환원제는 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비로서 혼합되어 사용되는 바, 사용량이 상기 범위를 벗어나는 경우 환원 반응이 급속하게 진행되어 수증기가 과잉 발생되거나 환원 반응이 서서히 일어나는 문제점이 나타나기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 좋다. 이때, 상기 차아인산은 수용액 상으로 사용하는 바, 시판되고 있는 공업용 차아인산의 농도는 37 중량% 또는 50 중량%이며 두 종류 모두 본 발명에서 이용될 수 있다.

<26> 상기 환원 반응이 종료된 후 은 침전물은 여과되며 수세되었으며 80 ℃ ~ 100 ℃에서 건조되었다.

<27> 상기한 방법으로 제조된 은(Ag) 분말은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 아크릴로나이트릴-부타디엔-스틸렌(ABS), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트, 폴리에스테르 등과 상용성이 우수하며 항균 및 살균성, 연마성, 자외선 차단성, 감광성, 대전 방지성, 전자파 차폐 및 탈취성을 갖는 플라스틱 성형품, 섬유, 도료, 잉크 제조에 이용된다.

<28> 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<29> **제조예 1: 브롬화은으로부터 산화(I)은 제조**

<30> 브롬화은 3.91 g는 20 ℃에서 12.78 g의 증류수에 분산되었다. 이후에 수산화나트륨 4.654 g는 상기 용액에 투입되었으며 수산화나트륨이 용해되었을 때 침전물이 용액 바닥면에 생성되었다. 상기 침전물은 공극 크기 1.3 ㎛ 정도의 GF/C 여과지로서 반응 모액에서 회수되었으며, 증류수로서 3회 세척되었다. 세척된 후 산화은 분말은 100 ℃에서 1시간동안 건조되었다.

<31> **제조예 2 : 염화은으로부터 산화(I)은 제조**

<32> 염화은 1.4 g는 20 ℃에서 4 g의 증류수에 분산되었다. 이후에 수산화나트륨 2.56 g는 상기 용액에 투입되었으며, 수산화나트륨이 용해되었을 때 침전물이 용액 바닥면에 생성되었다. 상기 침전물은 공극 크기 1.3 ㎛ 정도의 GF/C 여과지로서 반응 모액에서 회수되었으며, 증류수로서 3회 세척되었다. 세척된 후 산화은 분말은 100 ℃에서 1시간동안 건조되었다.

<33> **실시예 1**

<34> 상기 제조예 1에서 제조된 1 g의 산화(I)은과 3.78 g의 차아인산 수용액(37 중량% 농도)이 20 ℃에서 혼합되었다. 산화은과 차아인산 수용액은 격렬한 환원 반응을 일으켰다. 상기 흰색 은 입자는 공극 크기 1.3 ㎛ 정도의 GF/C 여과지로서 반응 모액에서 회수되었으며, 증류수로서 3회 세척되었다. 세척된 은 분말을 100 ℃에서 건조되었다.

<35> 상기에서 제조된 은 분말의 구조를 확인하여 위하여 XRD 회절도를 측정하여 그 결과를 다음 도 4에 나타내었다.

<36> **실시예 2**

<37> 상기 제조예 2에서 제조된 1 g의 산화(I)은과 4.17 g의 차아인산 수용액(37 중량% 농도)이 20 ℃에서 혼합되었다. 산화은과 차아인산 수용액은 격렬한 환원 반응을 일으켰다. 상기 흰색 은 입자는 공극 크기 1.3 ㎛ 정도의 GF/C 여과지로서 반응 모액에서 회수되었으며, 증류수로서 3회 세척되었다. 세척된 은 분말을 100 ℃에서 건조되었다.

<38> 상기에서 제조된 은 분말의 구조를 확인하기 위하여 XRD 회절도를 측정하여 그 결과를 다음 도 4에 나타내었다.

도면의 간단한 설명

<39> 도 1은 본 발명에 따른 은 분말의 제조 공정도를 나타낸 것이다.

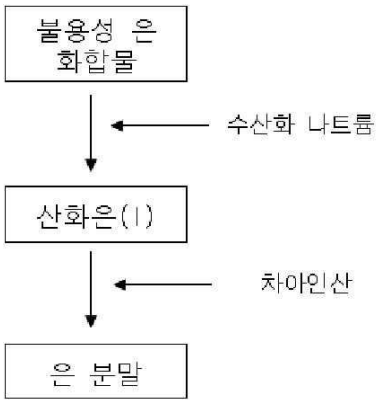
<40> 도 2는 본 발명의 제조예 2에서 제조된 산화은(Ag_2O)의 XRD 회절도를 나타낸 것이다.

<41> 도 3은 본 발명에 이용된 브롬화은과 염화은 분말의 XRD 회절도를 나타낸 것이다.

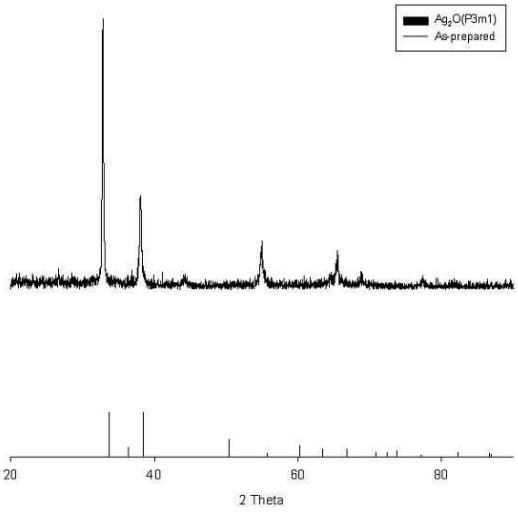
<42> 도 4는 본 발명에 따라 브롬화은과 염화은으로부터 얻어진 은(Ag) 분말의 XRD 회절도를 나타낸 것이다.

도면

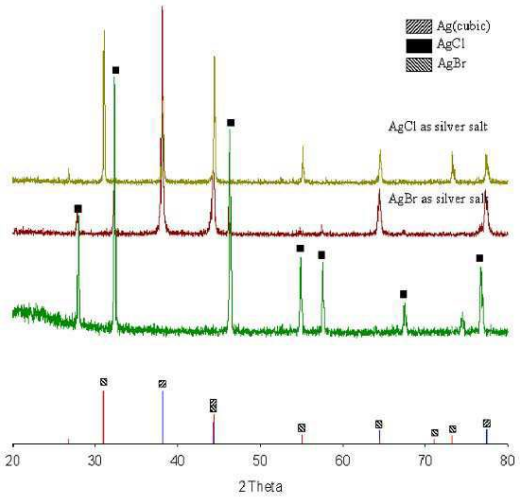
도면1



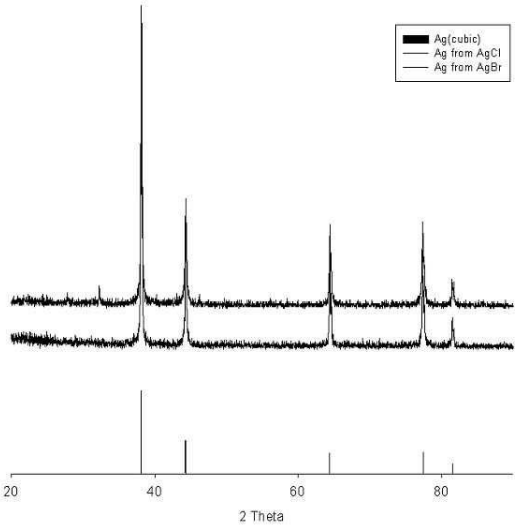
도면2



도면3


Ag(cubic)
AgCl
AgBr
AgCl as silver salt
AgBr as silver salt
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta

도면4


Ag(cubic)
Ag from AgCl
Ag from AgBr
20
40
60
80
2 Theta