

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0100210 (43) 공개일자 2010년09월15일
(51) Int. Cl. <i>B22F 9/24</i> (2006.01) <i>B22F 9/18</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0018964 (22) 출원일자 2009년03월05일 심사청구일자 2009년03월05일	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교 (72) 발명자 구기갑 서울특별시 강남구 청담동 134(30/7) 청담두산아파트 101-712 김재경 서울특별시 송파구 잠전동 73-8번지 덕산파크 B01호 (74) 대리인 백남훈	

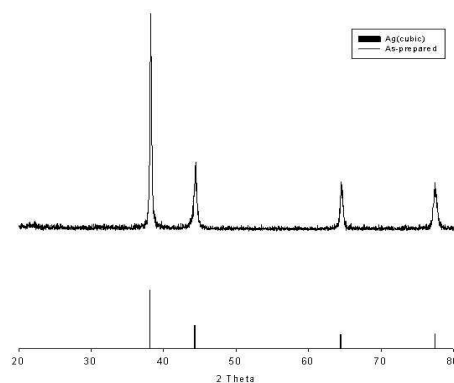
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 차아인산나트륨을 이용한 은 분말 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 은(silver) 분말의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 자세하게 설명을 하면, 질산은을 차아인산나트륨으로 자동환원반응시킴으로써, 실온에서 착화제와 계면 활성제 및 유기용매의 사용 없이 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 본 발명의 제조방법은 기존 제조방법과는 달리 높은 환원반응 및 긴 환원시간이 요구되지 않기 때문에 생산성이 높은 은 분말의 제조가 가능하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

질산은 용액에 수산화나트륨 및 차아인산나트륨을 첨가하여, 자동환원반응에 의한 은 분말 침전물을 제조하는 제 1 단계; 및

상기 은 분말 침전물을 여과, 수세 및 건조시켜 은 분말을 제조하는 제 2 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 차아인산나트륨에 의한 은 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 질산은 용액은 질산은과 증류수를 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비로 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 은 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 질산은 용액에 함유된 질산은과 상기 수산화나트륨은 1 : 0.05 ~ 1 : 0.2의 중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 은 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 질산은 용액에 함유된 질산은과 상기 차아인산나트륨은 1 : 0.3 ~ 1 : 3의 중량비를 갖는 것을 특징으로 하는 은 분말의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 각 단계는 10 ~ 35℃ 온도 하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 은 분말의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질산은을 차아인산나트륨으로 자동환원반응시킴으로써, 실온에서 착화제와 계면 활성제 및 유기용매의 사용없이 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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. 이러한 금속 원료 분말 중 은 분말은 전자산업의 후막집적회로, 프린트 배선회로, 열경화성 도전 페이스트 등 도전성 충전제(conductive filler), 다이아몬드 세라믹 분말, 텅스텐 카바이드, 텅스텐 분말, 니켈 분말, 게르마늄 분말 등과 혼합하여 소결 합금 제조에 이용된다.

[0003] 은 분말을 제조하는 방법으로는 화학적 환원법, 물리적(기계적)인 방법으로서 구별된다. 물리적인 방법으로는 에어로졸 분사에 의한 기상(화염) 분해법, 피상 은피의 분쇄법이 알려져 있지만 수율, 가혹한 제조 공정으로 인해서 많은 제약이 따르므로 비교적 빠른 환원 속도, 은 입자의 효율적인 회수로 인해서 화학적 환원법이 널리

이용되고 있다. 상기 화학적 환원법을 소개하면 아래와 같다.

[0004] 대한민국 공개특허 제 10-2005-40226호는 질산 수용액에 은 덩어리를 용해시켜 질산은 수용액을 제조하고, 여기에 수산화암모늄을 첨가시켜서 은-암모늄 착이온을 형성한 후, 계면활성제 첨가 및 pH 조절을 거쳐 포름알데히드로서 환원시켜 은 입자 제조방법이 기재되어 있다. 대한민국 등록특허 제368055호는 질산은 수용액에 암모니아수를 첨가하여 pH 11로 조절하고 별도의 환원제 용액으로서 하이드로퀴논을 용해시킨 수용액을 제조한 후, 두 용액을 상온에서 혼합하여 구형 은 분말을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 대한민국 공개특허번호 제10-2005-116544호는 질산은 수용액과 하이드로퀴논 및 아황산 칼륨(또는 아황산 암모늄)을 증류수에 용해시킨 용액을 혼합하여 반응시키고 암모니아수를 첨가하여 은 판상 입자를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 대한민국 등록특허 제10-449369호는 에틸렌글리콜에 수산화암모늄을 첨가시키는 1 단계; 에틸렌글리콜과 수산화암모늄이 혼합된 용액에 질산은과 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)을 용해시키는 2 단계; 에틸렌글리콜에 과산화수소와 염화백금산(H_2PtCl_6)을 첨가하는 3 단계를 거쳐서 판상의 은 분말을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 대한민국 공개특허 제10-12141호는 은괴를 진한질산에 침지시키고 온도를 $70^{\circ}C \sim 80^{\circ}C$ 로 유지하여 용해시킨 후, 염화나트륨 수용액을 첨가하여 염화은을 제조하고 염산 수용액을 첨가하여 pH 4로 조절하였다. 그 후 이 용액에 철편이 부착된 교반기를 회전시켰을 때, 은 분말을 회수하는 방법이 기재되어 있다.

[0005] 또한, 은 입자를 얻기 위하여, 착화제로서 트리소디움시트레이트(trisodium citrate)를, 환원제로서 $NaBH_4$ 를 이용하여 4 nm 크기 은 분말을 회수하는 방법이 공지되어 있다. 그리고 은 나노 와이어(wire), 은 나노 막대(rod) 입자는 계면활성제로서 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide), 환원제로서 아스코르빈산으로부터 제조되는 기술이 공지되어 있다(Chem.Comm., 617(2001)). 또한, Sinha 등은 글리세롤(glycerol)을 용매와 환원제로서 이용하였으며 은염 용액을 $175^{\circ}C$ 까지 가열하여 1.5 $\mu m \sim 11 \mu m$ 크기 은 입자를 제조하였다(Bull.Mater.Sci., 28(3), 213(2005)). Sondi 등은 질산은(5 중량%), 아스코르빈산(4.4 중량%), Daxad 19(naphthalene sulfonate formaldehyde condensate, M.W. 8000, 10 중량%)를 이용하여 평균 입경 14.7 nm $\sim$ 26.3 nm 정도 은 입자를 제조하였는데, 이러한 은 입자 제조방법에서 환원시간은 1분 $\sim$ 7분 범위이다(Journal of Colloid and Interface Science, 260, 75(2003)). Wang 등은 은염으로서 염화은, 환원제로서 글루코스(glucose)를 이용하여 환원 시간 18 시간, 반응 온도 $180^{\circ}C$ 조건에서 은 와이어(100 nm $\times$ 500 nm)를 제조하였다(Chem.Eur.J., 11, 160(2005)).

[0006] 앞서 설명한 상기 화학적 환원법은 주로 습식 환원에 의한 은 분말 제조방법으로서, 기존의 은 분말 제조 조건은 실온 이외의 조건인 $50^{\circ}C \sim 175^{\circ}C$, 낮은 은 농도(< 5 중량%) 및 긴 환원시간(18 시간 $\sim$ 24 시간)을 필요로 하는 문제가 있다. 따라서, 기존 은 분말의 제조방법은 생산성이 떨어지는 문제가 있는 바, 새로운 은 분말 제조방법에 대한 요구가 증대되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 이에, 본 발명자들은 기존 은 분말의 제조방법의 문제점을 해결하고자 노력, 연구한 결과, 질산은과 환원제로서 차아인산나트륨을 이용하여 실온에서 짧은 시간에 착화제, 계면활성제 및 유기용매의 사용 없이도 높은 수율로 은 분말을 제조하는 방법을 발명하게 되었다. 즉, 본 발명은 생산성이 향상된 새로운 은 분말의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

[0008] 상기 목적을 해결하기 위한 본 발명은 차아인산나트륨을 이용한 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 질산은 용액에 수산화나트륨 및 차아인산나트륨을 첨가한 후, 자동환원반응에 의해 은 분말 침전물을 제조하는 제 1 단계; 및 상기 은 분말 침전물을 여과, 수세 및 건조시켜 은 분말을 제조하는 제 2 단계;를 포함하는 것을 그 특징으로 한다.

효 과

- [0009] 이러한 본 발명의 은 분말 제조방법은 기존의 은 분말 제조방법과는 달리 착화제 및 계면활성제를 사용하지 않으며, 기존에는 18 시간 ~ 24 시간 걸리던 환원시간이 수 분 이내로 대폭 단축시킬 수 있다. 또한, 150℃ 이상의 높은 환원온도가 필요한 기존 제조방법과는 달리 본 발명은 낮은 환원온도(10℃ ~ 35℃)를 갖기 때문에 실온에서 제조가 가능할 뿐만 아니라, 은 분말의 높은 수율을 갖기 때문에 생산성이 매우 높다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0010] 앞서 설명한 본 발명을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0011] 본 발명은 차아인산나트륨을 이용한 은 분말을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 질산은 용액에 수산화나트륨 및 차아인산나트륨을 첨가하여, 자동환원반응에 의한 은(Ag) 분말 침전물을 제조하는 제 1 단계; 및 상기 은 분말 침전물을 여과, 수세 및 건조시켜 은 분말을 제조하는 제 2 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 각 단계는 실온인 10 ~ 35℃에서 수행하는 바, 종래 기술에서 요구되는 고온 환원(150℃ 이상)과 긴 환원 시간(18 시간 ~ 24 시간 이내)이 요구되지 않는데 특징이 있다.
- [0013] 본 발명에 있어서, 상기 질산은 용액은 질산은을 증류수에 용해시킨 수용액이다. 증류수와 질산은의 중량비는 실온 범위의 온도인 10 ~ 30℃에서 증류수에 대한 질산은의 용해도로부터 결정되는데, 증류수 1 g에 대한 질산은의 용해도는 1.5 g ~ 2.5 g 정도이다. 그러므로 상기 질산은 수용액에서 질산은과 증류수를 1 : 1 ~ 1 : 10 중량비로, 더욱 바람직하게는 1 : 2.5 ~ 6 중량비로 함유하고 있는 것이 좋다. 이때, 상기 질산은과 증류수의 중량비가 1 : 10 중량비를 초과하면, 은 분말 생성속도가 느려지게 되며, 상기 질산은과 증류수의 중량비가 1 : 1 미만이면, 불용된 질산은 때문에 금속 은 입자의 생성을 위한 과포화도 형성에 필요한 용질의 확산 과정이 불안정하게 되어 최종 생성된 입도 분포가 넓어질 수 있으므로 상기 범위 내의 중량비를 갖는 것이 좋다.
- [0014] 상기 수산화나트륨은 은 이온의 환원 퍼텐셜을 낮추는 역할을 수행하는데, 상기 질산은 수용액에서 질산은과 상기 수산화나트륨의 중량비는 1 : 0.05 ~ 1 : 0.2, 더욱 바람직하게는 1 : 0.1 ~ 1 : 0.2 중량비인 것이 적절한데, 상기 수산화나트륨이 0.2 중량비를 초과하는 경우, 용액의 pH가 높아지기 때문에 산화은이 침전되는 문제점이 나타날 수 있고, 0.05 중량비 미만으로 사용 시 환원반응시간이 길어질 수 있으므로 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.
- [0015] 상기 차아인산나트륨은 은(Ag) 이온의 자동환원반응을 위한 환원제로서, 상기 질산은 수용액에서 질산은과 상기 차아인산나트륨은 1 : 0.3 ~ 1 : 3, 더욱 바람직하게는 1 : 0.4 ~ 1 : 2.5 중량비인 것이 좋다. 이때, 상기 범위를 벗어나게 될 경우, 환원 반응이 진행되지 않거나 과잉 환원 반응으로 인해서 격렬하게 용액의 온도가 높아지는 문제점이 있기 때문에 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0016] 상기 차아인산 나트륨과 수산화나트륨을 가한 후, 자동환원반응을 통하여 약간 회색빛이 도는 흰색의 은 분말 침전물이 생성되며, 생성된 은 분말 침전물은 당업계에서 사용되는 일반적인 방법으로 여과 및 수세한 후, 건조시켜서 높은 수율로 회수된다.
- [0017] 이상에서 설명한 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠으나, 본 발명의 권리범위가 다음의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예

- [0018] 실시예 1
- [0019] 25℃에서 질산은 분말 16.7 g을 증류수 52 g에 용해시켜 투명한 질산은 수용액이 얻은 후, 상기 질산은 수용액에 수산화나트륨 3.13 g와 차아인산나트륨 36.13 g가 가하여 자동환원반응을 유도하여 약간 회색의 은 분말 침전물을 얻었다. 그 후, 상기 은 분말 침전물을 여과, 세수 및 건조시켜서, 9.831 g의 은 분말을 얻었다(수율 : 92.7%, 환원 시간 : 4분 43초). 도 1은 제조된 은 분말의 X선 회절도를 나타내었다.

[0020] 실시예 2

[0021] 25℃에서 질산은 분말 0.15 g를 증류수 0.786 g에 용해시켜 투명한 질산은 수용액이 얻은 후, 상기 질산은 수용액에 수산화나트륨 0.027 g와 차아인산나트륨 0.32 g를 가하여 약한 회색빛이 도는 흰색의 은 분말이 침전물을 얻었다. 그 후, 상기 은 분말 침전물을 여과, 세수 및 건조시켜서 0.0912 g의 은 분말을 얻었다(수율 : 96%, 환원 시간 : 3분 31초).

[0022] 실시예 3

[0023] 25℃에서 질산은 분말 0.15 g를 증류수 0.75 g에 용해시켜 투명한 질산은 수용액이 얻은 후, 상기 질산은 수용액에 수산화나트륨 0.023 g와 차아인산나트륨 0.15 g를 가하여 약한 회색빛이 도는 흰색의 은 분말이 침전물을 얻었다. 그 후, 상기 은 분말 침전물을 여과, 세수 및 건조시켜서 0.0881 g의 은 분말을 얻었다(수율 : 94%, 환원 시간 : 3분 10초).

[0024] 비교예 1

[0025] 상기 실시예 2와 동일하게 실시되, 수산화나트륨은 첨가되지 않았다. 차아인산 나트륨이 가해졌을 때, 은 분말이 침전물로 회수되었다. 그 후, 상기 은 분말 침전물을 여과, 세수 및 건조시켜서 0.08g의 은 분말을 얻었다(수율 : 84%, 환원 시간 : 72분 34초).

산업이용 가능성

[0026] 본 발명이 제시하는 방법으로 제조된 은 분말은 수분산 폴리우레탄, 수분산 아크릴 등의 수용성 고분자 기질에 분산되며 향균, 살균성, 대전 방지성, 전자파 차단성, 방충성, 감광성, 탈취성을 갖는 필름제조 등에 폭 넓게 이용될 것으로 기대된다.

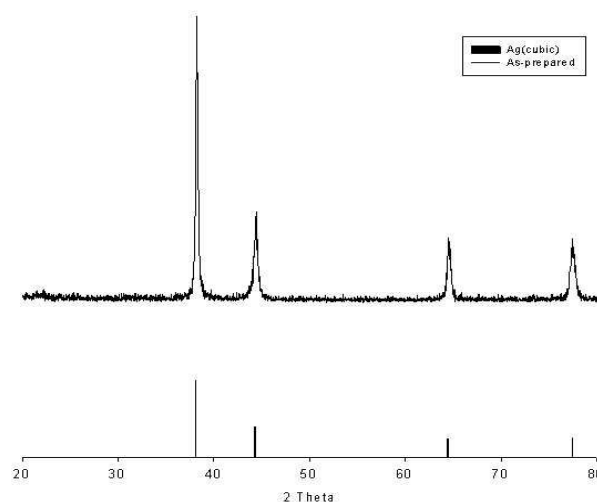
도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따라 실시예 1에서 제시된 은 분말의 X선 회절곡선을 나타낸 것이다.

[0028] 도 2는 질산은 수용액에 수산화나트륨을 가했을 때 얻어진 산화은의 X선 회절곡선을 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2

