



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

B01J 13/00 (2006.01)

C01G 5/00 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0082729

(43) 공개일자 2007년08월22일

(21) 출원번호 10-2006-0015719

(22) 출원일자 2006년02월17일

심사청구일자 2006년02월17일

(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단
대전 유성구 덕명동 산16-1

(72) 발명자 김광주
대전 유성구 어은동 한빛아파트 119동 306호
김재경
경남 진주시 일반성면 창촌리 90번지

(74) 대리인 백남훈
이학수

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 은 콜로이드의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 은 콜로이드의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 은 덩어리를 묶은 질산 수용액과 가열 반응시켜 제조한 질산은 수용액을 알칼리성 물질과 혼합하여 산화은(II)의 침전물을 얻고, 이를 물에 분산시킨 후 계면활성제와 수산화암모늄을 가하여 은 입자의 성장을 조절함과 동시에 은-암모늄 착화합물을 형성시키며, 여기에 환원제를 가하여 은 콜로이드를 제조하는 공정으로 이루어짐으로써, 산화은(II) 제조시 수반되는 은 이외의 기타 이온들을 제거하여 균일한 크기를 가지는 고순도 은 콜로이드를 제조할 수 있으며, 또한 기존의 은 콜로이드 제조시 장시간이 소요되던 환원공정이 획기적으로 단축되어 공정상 및 경제상의 이점이 있고, 전도성 접착제, 전자파 차단제, 도료, 표면 증강 라만 산란용 증강제, 잉크 첨가제, 향균제, 향생제 등 다양한 산업분야에 유용하게 사용될 수 있도록 개선된 은 콜로이드의 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

질산 수용액과 은 덩어리를 혼합한 후 가열하여 얻은 질산은 수용액과 알칼리성 물질을 반응시켜 산화은(II) 침전물을 형성하는 제 1 단계 공정;

상기 산화은(II) 침전물을 여과 및 건조한 다음 물에 분산하고, 여기에 계면활성제와 수산화암모늄을 가하여 은-암모늄 착화합물을 형성하는 제 2 단계 공정; 및

상기 착화합물이 형성된 용액에 환원제를 가하여 은 콜로이드를 형성하는 제 3 단계 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 알칼리성 물질은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 염화나트륨, 염화칼륨, 탄산나트륨 및 탄산칼륨 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 수용성 단백질, 수용성 셀룰로오스 유도체 및 수용성 합성 고분자 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 수용성 단백질은 젤라틴(gelatin), 레시틴(lecithin) 및 카제인(casein) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 상기 수용성 셀룰로오스 유도체는 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose, CMC), 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose, MC) 및 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오스(Hydroxy Propyl Methyl Cellulose, HPMC), 히드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxypropyl Cellulose, HPC), 히드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl Cellulose), 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스(Sodium Carboxymethyl Cellulose) 및 히드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl Cellulose, HEC) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조방법.

청구항 6.

제 3 항에 있어서, 상기 수용성 합성고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리옥시에틸렌글리콜 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 은 콜로이드의 제조방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 상기 환원제는 포름알데히드 수용액과 수산화나트륨 수용액의 중량비가 1 : 10 ~ 1 : 100인 혼합물인 것을 특징으로 하는 은 콜로이드 제조법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 은 콜로이드의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 은 덩어리를 뚫은 질산 수용액과 가열반응시켜 제조한 질산은 수용액을 알칼리성 물질과 혼합하여 산화은(II)의 침전물을 얻고, 이를 물에 분산시킨 후 계면활성제와 수산화암모늄을 가하여 은 입자의 성장을 조절함과 동시에 은-암모늄 착화합물을 형성시키며, 여기에 환원제를 가하여 은 콜로이드를 제조하는 공정으로 이루어짐으로써, 산화은(II) 제조시 수반되는 은 이외의 기타 이온들을 제거하여 균일한 크기를 가지는 고순도 은 콜로이드를 제조할 수 있으며, 또한 기존의 은 콜로이드 제조시 장시간이 소요되던 환원공정이 획기적으로 단축되어 공정상 및 경제상의 이점이 있고, 전도성 접착제, 전자파 차단제, 도료, 표면 증강 라만 산란용 증강제, 잉크 첨가제, 향균제, 항생제 등 다양한 산업분야에 유용하게 사용될 수 있도록 개선된 은 콜로이드의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 항균능력을 가지고 있다고 알려진 구리(Cu), 아연(Zn), 백금(Pt), 은(Ag) 등의 금속은 예로부터 항균제로 많이 이용되어 왔다.

그 중에서도 은은 세균, 바이러스 등에 대한 높은 항균 및 항바이러스 능력으로 인해 저가이고, 또한 인체에 대한 부작용이 없기 때문에 널리 이용되어 왔다.

특히, 1 nm ~ 100 nm 크기의 은 입자는 쉽게 세포 내로 침투하여 바이러스, 곰팡이, 균류 등의 호흡 관련 효소의 기능을 정지시켜 대사 과정을 저해하기 때문에 병원 또는 바이러스의 사멸에 매우 유용한 것으로 알려져 있으며, 또한, 1970년대 중반 표면 증강 라만 분광법(surface-enhanced Raman spectroscopy)의 발견과 라만 분광법에서 기질 재료로 이용된 은 콜로이드 용액에서 은 입자의 응집, 형상, 크기가 분석 결과에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 드러난 후 균일한 크기, 형상, 입도 분포를 가지는 저가의 은 콜로이드 용액을 대량으로 제조하는 방법에 관해서 많은 연구가 많이 진행되어 왔다.

한편, 일반적으로 마이크론 단위 이상의 고체 결정성 물질의 경우 결정성 물질의 물리적 성질이 입자 크기에 무관하지만 나노 크기 이하로 입자가 미세화 되면 마이크론 또는 서브마이크론 분말이 가지지 못한 특성이 발현된다(김경호 외 3인, 공업화학 전망, 2003). 이는 입자의 질량 대 비표면적 증가 효과(surface-area effect)와 모세관 효과(capillarity effect) 때문이다. 비표면적 증가효과로 인해 표면 원자의 증가로 물질의 열역학적 성질(녹는점 내림, 상전이) 등에 큰 변화를 일으킨다.

특히 나노 크기 금속 콜로이드 용액은 전자 반발력으로 인해 높은 분산능 등을 나타내므로 기계적 물성 향상, 항균 및 전자파 차폐 등 높은 기능성을 발휘할 수 있다. 금속 입자가 분산된 콜로이드 용액에서 매우 중요한 점은 입자 크기 제어인데, 입자 형태의 소재는 촉매, 센서, 정보기록매체(자성체), 연마제, 향균 및 살균 입자, 의약품, 전자파 차단, 디스플레이 분야 등 넓은 분야에 응용되는데, 입자의 크기가 불균일하면 각각의 입자마다 성능 및 물성이 다르게 되므로 상기와 같은 첨단 분야에의 응용에 제한을 받게 된다.

다음 표 1은 나노 분말의 활용 분야, 소재, 활용 형태를 나타낸 것이다.

[표 1]

활용 형태	활용 분야	소재
분말	응집제	Fe_2O_3 , Al_2O_3
	침전 방지제	SiO_2
분산	화장품 (보습제, 립스틱)	TiO_2 , ZnO
	자성 유체	Fe_2O_3
	충진제	C, SiO_2 , TiO_2 , SiC

코팅	도료	Ag, Pd, Mica
	촉매	Pd, Pt, Cu, Ni
	형광체	ZnO, TiO ₂ , NiAl
벌크	다공질 벌크 (센서, 필터)	SnO ₂ , ZnO, Al ₂ O ₃

본 발명에 의해서 제조되는 은 콜로이드 용액의 물리적인 상태는 가능하면 은 농도가 높으면 균일한 크기를 가지는 은 입자이며, 은 농도가 높아질수록 항균 및 항바이러스 능력은 향상된다.

일반적으로 콜로이드 용액 내에서 은 입자가 커질수록 노란색, 붉은색, 보라색, 푸른색, 녹색, 검은색 순으로 은 용액의 색깔은 변화되며 불안정한 상태를 나타낸다.

살균 및 항균성 금속으로서 널리 사용되어 온 은을 콜로이드 용액에서 나노 크기로 분산시키는 방법으로 전기 분해, 화학적 방법, 물리적인 방법(분쇄법) 등이 알려져 있다. 전기 분해에 의해 제조된 은 콜로이드는 고순도이지만 고농도(공업적 응용을 위해서는 1,000 ppm 이상)로 제조되지 못하는 단점이 있다. 물리적 방법인 분쇄법은 은 입자를 나노 크기로 제조하기 어렵고 분쇄 효율, 분산 등 여러 면에서 효과적이지 못하다. 은 입자를 제조하는 화학적 방법은 대부분 은염으로부터 환원제를 이용하여 은 이온을 환원시킨 후 용액내에 분산시키거나 은을 질산 수용액 상태에 용해시킨 후 은-암모늄 착화합물 형성하는 은 미립자 제조로 나눌 수 있다.

상기한 방법 중 은염을 수용액 상태로 만든 후 환원시켜 은 콜로이드를 제조하는 방법은 매우 오래전부터 이용되어 왔다. 예를 들면, 질산은 수용액에 수산화암모늄 수용액을 가해서 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 형태의 착화합물을 제조한 후, 글루코스(glucose)로 환원시켜 은거울이 생성되는 반응은 익히 알려져 있다. 대한민국 공개특허 제1998-18406호는 1 nm ~ 100 nm의 은 입자가 1 중량% ~ 80 중량% 농도로 매질에 분산된 은 졸(sol)의 제조방법 및 응용으로서 은 화합물 용액을 환원제와 반응시켜 은 미립자를 만들고 원심분리기로 생성된 은 미립자를 회수한 후 다시 은 미립자를 매질 중에 분산시켜 제조하는 방법이 공지되어 있다. 대한민국 공개특허 제2003-75231호는 질산 수용액과 은 덩어리의 반응을 통해서 포화된 질산은 수용액을 제조한 후 계면활성제로서 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP), 환원제로서 물유리를 사용한 은 콜로이드의 제조방법이 공지되어 있으며, 상기한 방법으로 제조된 은 콜로이드 용액에서 은 입자의 평균 크기는 50 nm이었다.

가장 많이 이용되고 있는 은 콜로이드의 화학적 제조법은 은염을 NaBH_4 또는 시트르산 나트륨으로 환원시키는 방법이다. 이 방법은 매우 간단하지만 은 콜로이드 제조에 이용되는 물(H_2O)의 순도, 온도, 금속염 농도, 환원제, 제조 기구의 세척 등에 민감하여 재현성 있는 안정한 상태의 은 콜로이드 제조에 있어서 문제점을 드러내었다.

대한민국 등록특허 제10-0399481호는 소독제 및 항균제로 이용 가능한 은과 브롬화합물을 이용한 은염 제조방법이 공지되어 있으며, 상기한 방법에 의하면 분쇄한 은 분말을 질산 수용액에 용해한 후 염산에 용해시킨 SnCl_2 용액과 혼합하고, 이를 pH 7.5로 조절하여 증발시킨 후 얻어진 분말과 NaBr을 혼합하여 물에 용해한 다음 H_2O_2 용액으로 탈색하여 얻어진 용액을 소독제 및 항균제로 이용한다.

대한민국 등록특허 제10-477912호에는 유기 용매(메탄올, 에탄올)와 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone) 등 고분자를 용해시킨 용액에 실버 아세테이트, 질산은 등 은염을 용해시킨 용액을 혼합시킨 후 이온을 환원하여 은 콜로이드를 제조하는 방법이 공지되어 있다. 상기한 방법으로 제조된 은 콜로이드 용액에서 은 농도는 100 ~ 5,000 ppm이며, 은 입자 크기는 2 nm ~ 5 nm이다.

대한민국 공개특허 제10-2000-18196호는 계면활성제를 이용하여 수용액내에서 나노 크기의 복합금속 입자를 제조하는 방법으로서, 금(Au), 은(Ag), 철(Fe), 백금(Pt), 아연(Zn) 염 화합물 중 2종 이상을 용해시킨 복합 금속 이온 수용액에 하이드라진(hydrazine) 등의 환원제를 1종 또는 2종 이상을 첨가하여 복합 금속 입자로 환원시키면서 탄화수소계의 계면활성제를 첨가하여 복합 금속입자의 성장을 정지시켜 금속 입자를 나노 크기로 유지하는 방법에 대해서 공지하고 있다.

한편, 추(Chou) 등은 질산은 수용액으로부터 은 콜로이드 제조에 관한 연구를 진행하였다. 즉, 은 입자의 성장을 제어하기 위해 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone, PVP)이 사용되었으며, 환원제로서 포름알데히드(formaldehyde), 은 입

자의 환원을 촉진하기 위해서 수산화나트륨(NaOH) 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3)용액이 이용되었다. NaOH 용액이 이용되었을 때 제조된 은 콜로이드 용액에서 은 입자의 평균 크기는 10 nm ~ 20 nm 이었으며, Na_2CO_3 용액이 이용되었을 때 제조된 은 콜로이드 용액에서 은 입자의 평균 크기는 20 ~ 150 nm 이었다.

대한민국 공개특허 제 10-2005-40226호는 질산에 은을 용해시켜 질산은 수용액을 제조한 후, 수산화암모늄 수용액을 가해서 은과 암모늄 이온의 착화합물을 형성하였으며, 은 입자 크기를 제어하기 위하여 분산제를 첨가하고, NaOH 용액과 포름알데히드 용액을 환원제로 이용하여 은 나노 입자의 제조방법이 공지되어 있다. 상기한 방법에 의하여 얻어진 은 나노 입자의 평균 입경은 5 nm이었으며 구형이었다.

상술한 바와 같이 은 콜로이드를 제조하는 종래의 화학적 환원법은 은 수용액 속에 녹아 있는 불필요한 이온을 그대로 함유하고 있으므로 고순도 은 콜로이드 용액을 제조할 수 없다는 단점이 있다.

또한 은 콜로이드를 복잡한 제조 공정으로 긴 환원시간이 소요되며 은 콜로이드를 제조하는 원료 물질이 고가의 은염으로 제조비가 상승되는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명의 발명자들은 상기한 은 나노 콜로이드 제조방법의 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 은 덩어리를 묶은 질산 수용액에 용해시킨 후 알칼리성 물질을 가하여 산화은(II)의 침전물을 제조한 후, 수세 및 건조된 산화은(II)을 물에 분산시켜 계면활성제와 수산화암모늄 수용액을 가하여 착화합물을 형성한 후, 포름알데히드수용액(85중량%)와 수산화나트륨을 동시에 가함으로써, 은 콜로이드 용액에 함유되어 있는 은 이외의 기타 이온(NO_3^- , OH^- , Na^+ , 미반응 Ag^+)들을 효율적으로 제거함과 동시에 은 이온의 환원시간을 획기적으로 줄일 수 있는 고순도 은 콜로이드 용액의 제조 방법을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.

본 발명에 의하면 은 콜로이드의 원료 물질로서 고가의 은염 대신 은 덩어리를 사용함으로써 은 콜로이드의 농도를 높여 생산성을 향상시켰으며, 여기에 계면활성제와 수산화암모늄을 가하여 얻어진 착화합물을 수산화나트륨 용액과 포름알데히드 수용액으로 구성되는 환원제를 동시에 혼합시켜 은 이온과 수산화암모늄의 착화합물 형성과 동시에 은 이온을 환원시킬 수 있어, 기존의 은 콜로이드 제조방법의 문제점으로 지적되던 긴 환원 시간(24 시간 ~ 48 시간 소요)의 문제점과 불순물의 영향을 동시에 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.

따라서 본 발명은 균일한 크기를 가지는 고순도의 은 나노 입자를 단시간에 대량으로 얻을 수 있는 개선된 은 콜로이드의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명은 질산 수용액과 은 덩어리를 혼합한 후 가열하여 얻은 질산은 수용액과 알칼리성 물질을 반응시켜 산화은(II) 침전물을 형성하는 제 1 단계 공정; 상기 산화은(II) 침전물을 여과 및 건조한 다음 물에 분산하고, 여기에 계면활성제와 수산화암모늄을 가하여 은-암모늄 착화합물을 형성하는 제 2 단계 공정; 및 상기 착화합물이 형성된 용액에 환원제를 가하여 은 콜로이드를 형성하는 제 3 단계 공정을 포함하는 은 콜로이드의 제조방법을 그 특징으로 한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 질산은 용액 제조시 수반되는 은 이외의 기타 이온들을 제거하여 균일한 크기를 가지는 고순도 은 콜로이드를 제조할 수 있으며, 또한 기존의 은 콜로이드 제조시 장시간이 소요되던 환원공정이 획기적으로 단축되어 공정상 및 경제상의 이점이 있고, 전도성 접착제, 전자파 차단제, 도료, 표면 증강 라만 산란용 증강제, 잉크 첨가제, 항균제, 항생제 등 다양한 산업분야에 유용하게 사용될 수 있도록 개선된 은 콜로이드의 제조방법에 관한 것이다.

이하 본 발명의 은 콜로이드의 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.

제 1 단계 공정은 질산 수용액과 은 덩어리를 혼합한 후 가열하여 얻은 질산은 수용액과 알칼리성 물질을 반응시켜 산화은(II) 침전물을 형성하는 단계이다.

본 발명은 은 이온을 만들 수 있는 고가의 금속 은염을 사용하는 대신 순도 99.99 %이상의 은 덩어리를 질산 용액에 녹인 은 수용액을 은 산화물(산화은(II))의 제조에 사용한다.

상기 묶은 질산 수용액, 바람직하게는 10 중량% ~ 70 중량% 농도 범위의 질산 수용액에 은 덩어리를 담그고 100 °C ~ 105 °C, 바람직하게는 100 °C로 가열하는데, 이때 물이 증발되는 양 만큼 물을 보충하면서 은 수용액의 농도가 15 중량% ~ 30 중량%, 바람직하게는 15 중량% ~ 20 중량%, 가장 바람직하기로는 18 중량% 농도범위의 은 수용액이 되도록 한다.

상기 은 덩어리를 질산 수용액에 침지한 후 평균 200 rpm의 속도로 4 ~ 6시간 교반하여 반응시키면 효과적으로 질산은 수용액이 제조된다.

더욱 효과적으로 은 덩어리를 묶은 질산 수용액에 용해시키기 위해서는 시판되는 질산 수용액을 사용할 수 있는데, 이때 시판되는 통상적인 질산 수용액의 농도는 60 중량% ~ 67 중량% 범위이다. 이때, 은 덩어리를 시판 질산 수용액에 첨가시켜 은 덩어리를 서서히 용해시킬 때 가해지는 질산 수용액의 양은 전체 첨가되는 질산 수용액의 1/3 정도가 바람직하다. 1 시간 경과 후, 불용되어 있는 은 덩어리를 용해시키기 위해서 물을 질산 수용액에 가하는데, 이때 생성된 회석열에 의하여 은 덩어리의 용해가 촉진된다. 상기한 방법으로 수회 반복하여 은 덩어리를 질산 수용액에 완전히 용해시킨다.

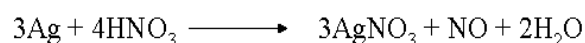
상기 제조된 은 이온 수용액에 알칼리성 물질을 첨가한다. 상기 알칼리성 물질은 은 수용액에서 은 이외의 이온 등을 제거하기 위하여 첨가하는 것으로 구체적으로 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 염화나트륨, 염화칼륨, 탄산나트륨 및 탄산칼륨 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘 등을 사용할 수 있으며, 가장 바람직하기로는 수산화나트륨을 사용한다.

즉, 상기한 알칼리성 물질의 첨가는 은염의 용해도적(solubility product)에 따라 추가로 선택될 수 있는데, 사용가능한 알칼리성 물질로는 탄산은, 염화은, 브롬화은을 형성할 수 있는 탄산염, 염화염, 브롬화염 등이 있다.

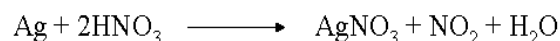
상기 알칼리성 물질은 은 양으로부터 화학양론적으로 계산된 양으로 가해지며 첨가와 동시에 은 침전물이 생성된다. 탄산은(Ag_2CO_3 , $K_{sp} = 6.15 \times 10^{-12}$), 염화은(AgCl , $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$), 브롬화은(AgBr , $K_{sp} = 5 \times 10^{-13}$), 수산화은(AgOH , $K_{sp} = 1.52 \times 10^{-8}$)의 용해도적이 매우 적은 값이기 때문에 수산화나트륨을 첨가할 경우 수산화나트륨의 첨가와 동시에 초기 생성된 산화은(II)이 갈색의 진흙상(泥狀)으로 침전된다. 은 이외의 기타 이온들은 침전물을 형성하지 않으므로 은 이외의 기타 이온들을 제거할 수 있다.

상기 은 덩어리가 질산 수용액에 녹는 과정은 다음 반응식 1(질산수용액의 농도가 3.8M ~ 4.9M의 경우), 반응식 2(질산수용액의 농도가 4.9M ~ 7.1M의 경우)로서 표현될 수 있으며, 반응식 1 및 2로부터 은 양에 대한 질산 수용액 양을 계산할 수 있다. 즉, 사용되는 질산 수용액의 농도는 3.8 M이하이므로, 반응식 1을 근사적으로 적용하여 소요되는 질산 수용액 양을 계산하였다(L.L.Martinez, et al., Metall.Trans.(B), 24, 827(1993).

반응식 1

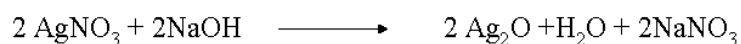


반응식 2



은 덩어리가 질산에 용해되어 생성된 은 수용액과 수산화나트륨과의 반응에 의한 은 산화물의 생성 반응은 다음 반응식 3으로 표현된다.

반응식 3



상기 반응식 3에 의해서 은 수용액으로부터 산화은(II)을 제조하기 위해서 소요되는 수산화나트륨양이 산출된다.

제 2 단계 공정은 상기 제 1 단계 공정에서 얻은 산화은(II) 침전물을 여과 및 건조한 다음 물에 분산하고, 여기에 계면활성제와 수산화암모늄을 가하여 은-암모늄 착화합물을 형성하는 단계이다.

상기 산화은(II) 침전물이 생성되어 바닥에 가라앉으면 침전물 상등액은 폐기하고 상온의 물(증류수)로 수세하여 건조한다. 상기 수세는 여과시켜 얻은 산화은(II)을 증류수에 분산시킨 후 pH를 측정하여 7이 나올 경우 중지하였다. 수세한 은 침전물은 다양한 방법으로 건조한다.

회수되는 산화은(II)의 양은 수산화나트륨이 가해질 때 pH 변화에 민감하다. 도 4에 보이는 바와 같이 pH 9에서 산화은(II)의 용해도는 100 mg/L이다. 그러므로 수산화나트륨 수용액이 가해진 용액의 pH가 9보다 높은 경우 거의 99%이상의 산화은(II)이 회수된다.

일반적으로 은 콜로이드 용액의 평균적인 은 입자 크기는 약 5 nm ~ 50 nm 범위이며, 나노 크기의 입자는 비표면적 증가 효과로 인해서 응집성이 강하기 때문에 시간이 경과함에 따라 은 콜로이드는 어두운 색으로 변색하면서 입자가 커진다.

따라서 은 나노 입자의 성장을 억제하기 위해서 계면활성제를 사용한다. 상기한 계면활성제로는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 수용성 단백질, 수용성 셀룰로오스 유도체 및 수용성 합성 고분자 등 중에서 선택된 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제로는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것을 선택 사용할 수 있는데, 구체적으로 음이온성 계면활성제로는 직쇄 알킬벤젠설포산염(Linear Alkylbenzene sulfonate), 알파 올레핀 설포산염(α -olefin sulfonate), 소듐 알칸 설포산염(Sodium alkane sulfonate) 및 알킬에테르 황산에스테르염(Alkyl Ether Sulfate) 등을 사용할 수 있고, 양이온 계면활성제로는 제4급 알킬암모늄염, 폴리옥시에틸렌알킬아민(polyoxyethylene alkylamine) 등을 사용할 수 있으며, 비이온 계면활성제로는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol), 솔비탄 에스테르류[솔비탄 모노라우레이트(sorbitan monolaurate), 솔비탄 팔미테이트, 솔비탄 스테아레이트 등], 모노글리세라이드(monoglyceride) 등을 사용할 수 있으며, 예를 들면 시판되는 것으로 Tween 20(시그마 알드리치사), Tween 40(시그마 알드리치사) 등과 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl sulfate, 시그마 알드리치사) 등이 있다. 상기 수용성 단백질은 젤라틴(gelatin), 레시틴(lecithin) 및 카제인(casein) 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으며, 상기 수용성 셀룰로오스 유도체는 상기 수용성 셀룰로오스 유도체는 카르복시 메틸 셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose, CMC), 메틸 셀룰로오스(Methyl Cellulose, MC) 및 히드록시 프로필 메틸 셀룰로오스(Hydroxy Propyl Methyl Cellulose, HPMC), 히드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl Cellulose), 소듐카르복시메틸 셀룰로오스(Sodium Carboxymethyl Cellulose), 히드록시에틸 셀룰로오스(Hydroxyethyl Cellulose, HEC) 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있고, 상기 수용성 합성고분자는 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리옥시에틸렌글리콜 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

이러한 계면활성제 선택에 있어 가장 바람직하기로 젤라틴(gelatin)과 솔비탄 모노라우레이트(sorbitan monolaurate, Tween 20)를 혼합사용하는 것이 좋다.

한편, 젤라틴(gelatin), 폴리비닐피롤리돈, CMC(Carboxy Methyl Cellulose) 및 MC(Methyl Cellulose) 등의 대표적인 수용성 고분자 및 수용성 합성 고분자는 은 콜로이드 입자에 보호 콜로이드 역할을 하며 은 입자 표면에 흡착되어 은 입자가 안정화된다.

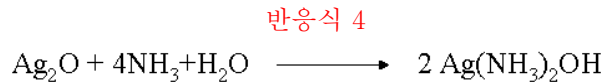
계면활성제 사용에 있어, 젤라틴(gelatin)과 Tween 20을 사용할 경우를 구체적으로 설명하면, 젤라틴(gelatin)을 증류수에 용해시킨 수용액에 Tween 20을 젤라틴(gelatin) 사용량에 대해 20 중량% ~ 50 중량% 정도를 혼합하여 사용하는 것이 바람직한 효과를 얻을 수 있다.

상기한 계면활성제 사용량은 산화은(II) 함량에 대해서 20 중량% ~ 200 중량%, 가장 바람직하게는 40 중량% ~ 150 중량%를 사용하는 것이 좋다.

상기한 계면활성제의 양이 많으면 은 입자의 분산성은 좋으나 은 콜로이드의 제품 적용과정에서 전도성이 떨어지고 계면활성제의 양이 적으면 분산성이 떨어지므로 적정량을 첨가하도록 해야 한다.

다음으로 은의 착화합물을 형성하기 위해서 물에 상기 은 침전물을 분산시킨 후 계면활성제 존재하에 수산화암모늄 수용액을 서서히 가한다. 수산화암모늄 수용액이 가해짐에 따라 검은색의 산화은(II)은 서서히 용해되며, 수산화암모늄 용액이 모두 가해졌을 때 맑은 용액을 얻을 수 있다. 이때 수산화암모늄 수용액이 가해지는 양은 최소한 증류수와 동일한 양이며, 구체적으로 증류수에 대하여 80 중량% ~ 150 중량% 사용할 수 있다.

다음 반응식 4는 증류수에 분산된 산화은(II)과 수산화암모늄과의 반응에 의한 은-암모늄 착화합물 생성 반응을 나타낸 것으로서, 안정한 착화합물의 형성을 위해서 필수적인 요소는 OH⁻의 원활한 공급이며, 이는 본 발명에서 이용된 수산화나트륨에 의해 달성된다.



제 3 단계 공정은 상기 제 2 단계 공정에서 얻은 착화합물이 형성된 용액에 환원제를 가하여 은 콜로이드를 형성하는 공정이다.

즉, 상기 제 2 단계 공정에서 얻어진 은-암모늄 착화합물로부터 은을 환원시키기 위하여 포름알데히드 수용액(85중량%)와 수산화나트륨을 첨가한다.

상기 포름알데히드는 은-암모늄 착화합물과 반응하며 환원된 금속 은 입자는 용액 내에 분산된다. 포름알데히드 수용액(85중량%)의 사용량은 은 콜로이드 용액에서 산화은(II) 양에 대해 1 중량% ~ 20 중량%이며, 상기 환원제로서 포름알데히드 수용액(85중량%)과 수산화나트륨의 중량비가 1 : 10 ~ 1 : 100인 혼합물을 사용하는데, 이때 포름알데히드 수용액(85중량%)의 사용량이 많으면 최종 은 콜로이드 용액은 강산성 성질을 나타내어 제품으로서 적용에 있어서 문제가 있고, 포름알데히드 수용액(85중량%)의 사용량이 너무 적으면 미세하고 균일한 은 입자가 제조되지 않으므로 적정량을 첨가하는 것이 중요하다.

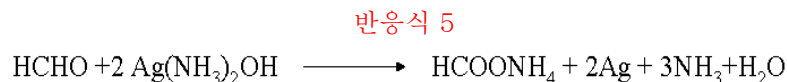
한편, 포름알데히드 수용액(85중량%)의 첨가 속도가 은 착화합물의 환원속도와 밀접한 연관이 있으며 매우 중요하므로, 기존의 특허 및 문헌에서는 환원제인 포름알데히드 수용액을 24 시간 ~ 48 시간 동안 적가하고 있으며, 미반응 포름알데히드와 은 착화합물의 반응을 촉진시키기 위해서 가온조작이 필수적이었다.

그러나 본 발명에서는 상기한 가온조작 및 장시간에 걸친 포름알데히드 수용액 적가의 문제점을 수산화나트륨의 첨가로 해결하였다. 즉, 추(Chou) 등의 연구결과에서 밝혀진 바와 같이 수산화나트륨은 은 착화합물의 안정성을 제공하며 직접적인 환원성을 보임이 알려졌으며, 이로 인해서 환원 속도 및 환원 시간이 대폭 감소되는 결과가 나타났다.

상기 산화은(II)과 수산화나트륨 수용액의 중량비는 1:1 ~ 1: 10, 바람직하게는 1:1.5 ~ 1:8 범위로 사용하도록 한다.

상기한 포름알데히드 수용액(85중량%)와 수산화나트륨의 혼합사용에 의하여 은 착화합물이 환원되는 시간은 1 분 ~ 10 분으로 감소되었으며, 바람직하게는 약 1 분 정도가 소요되어, 상기 시간 내에 환원반응은 급격하게 일어나며 완전히 종료된다.

은-암모늄 착화합물과 포름알데히드의 환원 반응을 다음 반응식 5로 나타낸다.



상기와 같이 제조된 은 콜로이드 용액은 수분산 폴리우레탄, 수분산 아크릴 등의 수용성 고분자 기질에 분산시켜 수 ~ 수십 나노미터 크기의 은 입자를 포함하는 조성물로서 다양한 산업분야에 사용될 수 있다.

즉, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리카보네이트, 폴리에스테르 등과 상용성이 우수하며 항균 및 살균성, 연마성, 자외선 차단성, 감광성, 대전 방지성, 전자파 차폐 및 탈취성을 갖는 플라스틱 성형품, 섬유, 도료, 잉크를 제조할 수 있다.

또한 본 발명에 따라 제조된 은 콜로이드 용액은 표면 증강 라만 산란용 증강제, 잉크의 활성부분의 첨가제, 또는 다양한 전기 제품에 들어가는 전도성 접착제를 제조할 수 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

참고예 : 산화은(II) 제조

60 중량% 농도의 질산 수용액 323.8g에 은 덩어리(순도 99.9% 이상) 200.24 g을 침지하고 100 ℃로 가열하면서 물을 보충하는 작업을 반복하여 은이 포화된 은 이온 수용액을 제조하였다. 이때 가해지는 증류수 양은 749.1g이었다.

질산 용액의 온도를 100 ℃로 유지한 상태에서 3 시간 동안 가열하여 은이 질산 수용액에 모두 용해된 후, 수산화나트륨 240 g을 용해시킨 증류수 1 L와 질산은 용액을 혼합, 교반하였으며, 이때 수산화나트륨 수용액이 가해짐과 동시에 갈색 침전물이 생성되어 460 g의 산화은(II)이 얻어졌다. 상기 산화은(II)은 증류수로 수세 및 건조하여 산화은(II) 분말은 125.81g을 얻었으며, 도 3에는 얻어진 산화은(II) 분말의 사진을 나타내었다.

실시예 1

상기 참고예로부터 얻어진 산화은(II) 1.04 g을 증류수 10 g에 분산한 후 수산화암모늄 수용액(은 콜로이드 용액에서 42 중량%) 10.7 g을 가하여 투명 용액을 얻었으며, 여기에 젤라틴(gelatin)을 증류수에 용해시킨 수용액에 Tween 20(시그마-알드리치사)을 젤라틴(gelatin) 사용량에 대해 50 중량%를 혼합하여 제조한 계면활성제(은 콜로이드 용액에서 5.9 중량%) 1.5 g, 수산화나트륨 2 g 및 포름알데히드 수용액(85중량%) 0.2g을 가하여 착화합물이 형성됨과 동시에 환원시켜 농도 50,000 ppm이고 순도 99.99 %의 은 콜로이드를 얻었으며, 환원에 소요되는 시간은 10 초이었다.

실시예 2

상기 참고예로부터 얻어진 산화은(II) 1.01 g를 증류수 10.01 g에 분산한 후 수산화암모늄 수용액(은 콜로이드 용액에서 52.91 중량%) 15 g을 가하여 투명 용액을 얻었으며, 여기에 상기 실시예 1과 동일하게 제조한 계면활성제(은 콜로이드 용액에서 1.05 중량%) 0.3 g, 수산화나트륨 2 g 및 포름알데히드 수용액(85중량%) 0.03 g를 가하여 착화합물이 형성됨과 동시에 환원시켜 농도 50,000 ppm이고 순도 99.99 %의 은 콜로이드를 얻었으며, 환원에 소요되는 시간은 1분 20초이었다.

실시예 3

상기 참고예로부터 얻어진 산화은(II) 0.51 g를 증류수 10.07 g에 분산한 후 수산화암모늄 수용액(은 콜로이드 용액에서 42.65 중량%) 10.7 g를 가하여 투명 용액을 얻었으며, 여기에 상기 실시예 1과 동일하게 제조한 계면활성제(은 콜로이드 용액에서 1.14 중량%) 0.27 g, 수산화나트륨 2 g 및 포름알데히드 수용액(85중량%) 0.06 g을 가하여 착화합물이 형성됨과 동시에 환원시켜 농도 50,000 ppm이고 순도 99.99 %의 은 콜로이드를 얻었으며, 환원에 소요되는 시간은 4 분 46초이었다.

실시예 4

상기 참고예로부터 얻어진 산화은(II) 0.5 g을 증류수 12.21 g에 분산한 후 수산화암모늄 수용액(은 콜로이드 용액에서 37 중량%) 10.0 g을 가하여 투명 용액을 얻었으며, 여기에 상기 실시예 1과 동일하게 제조한 계면활성제(은 콜로이드 용액에서 0.74 중량%) 0.2 g, 수산화나트륨 4 g 및 포름알데히드 수용액(85중량%) 0.1 g을 가하여 착화합물이 형성됨과 동시에 환원시켜 농도 50,000 ppm이고 순도 99.99 %의 은 콜로이드를 얻었으며, 환원에 소요되는 시간은 57 초이었다.

비교예 1

산화은(II) 1.04 g에 대응되는 Ag 농도를 위해서 시중에서 시판중인 시약급 질산은(AgNO_3) 0.77 g가 콜로이드 제조에 이용되었다. 질산은 0.77 g는 증류수 10.06 g에 분산된 후 수산화암모늄 수용액(은 콜로이드 용액에서 37 중량%) 14 g이 가

해졌다. 수산화암모늄 수용액이 질산은 수용액에 가해졌을 때 초기 용액에서 약간의 갈색 침전물이 일시적으로 생성되었지만 사라졌다. 여기에 계면활성제(은 콜로이드 용액에서 0.88 중량%) 0.24 g, 수산화나트륨 2 g 및 포름알데히드 수용액(85중량%) 0.2 g가 가해졌다. 은 콜로이드는 10일 경과 후에도 생성되지 않았다.

비교예 2

산화은(II) 0.49 g에 대응되는 Ag 농도를 위해서 시중에서 시판중인 시약급질산은(AgNO_3) 0.36 g이 콜로이드 제조에 이용되었다. 질산은 0.36 g이 증류수 10.1 g에 분산된 후 수산화암모늄 수용액(은 콜로이드 용액에서 43.74 중량%) 10.1 g이 가해졌다. 수산화암모늄 수용액이 질산은 수용액에 가해졌을 때 초기 용액에서 약간의 갈색 침전물이 일시적으로 생성되었지만 사라졌다. 여기에 계면활성제(은 콜로이드 용액에서 1.17 중량%) 0.27 g, 수산화나트륨 2.2 g 및 포름알데히드 수용액(85중량%) 0.06 g가 가해졌다. 은 콜로이드는 10일 경과 후에도 생성되지 않았다.

비교예 3

산화(II)은 0.52 g에 대응되는 Ag 농도를 위해서 시중에서 시판중인 시약급질산은(AgNO_3) 0.38 g이 콜로이드 제조에 이용되었다. 질산은 0.38 g이 증류수 12.2 g에 분산된 후 수산화암모늄 수용액(은 콜로이드 용액에서 37.53 중량%) 10.21 g이 가해졌다. 수산화암모늄 수용액이 질산은 수용액에 가해졌을 때 초기 용액에서 약간의 갈색 침전물이 일시적으로 생성되었지만 사라졌다. 여기에 계면활성제(은 콜로이드 용액에서 0.74 중량%) 0.2 g, 수산화나트륨 4.09 g 및 포름알데히드 수용액(85중량%) 0.12 g이 가해졌다. 은 콜로이드는 10일 경과 후에도 생성되지 않았다.

시험예 1 : 은 콜로이드 형성 확인 시험

본 발명에 의한 은 콜로이드 입자의 생성여부를 확인하기 위하여, 상기 실시예 1에 의해 제조된 은 콜로이드 10 g에 약 1 g의 NaCl 결정을 첨가하였다. NaCl 결정은 은 콜로이드 용액에 용해되었으며 투명한 색을 나타내었다. 만약 환원되지 않은 Ag^+ 이온이 콜로이드에 존재될 경우 흰색의 침전이 나타나게 된다. 또한 은 콜로이드 제조과정에서 콜로이드 생성 여부를 나타내게 되는 틴들효과(Tyndall effect)가 은이온 상태의 수용액에서는 나타나지 않게 된다. 마찬가지로 생성된 은 콜로이드에서 은 입자가 불안정하여 성장될 경우 은 콜로이드 용액은 검은색 침전이 발생된다.

상기 비교예 1 ~ 3의 경우 흰색의 침전물이 발생되었으며 이를 근거로서 본 발명에 의한 방법인 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3에 의해서 은 콜로이드 용액이 제조되지만, 비교예 1 ~ 3에 의하면 은 콜로이드가 생성되지 않음을 확인할 수 있다.

시험예 2 : 잔존 이온 확인 시험

실시예 1에 의해 제조된 은 콜로이드의 잔존 이온을 확인하기 위해 ICP 분석이 실시되었다. 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

원소	NH_4^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	PO_4^-
함량	5.3ppm	2.1 ppm	N.D	N.D	N.D

시험예 3 : 항균력 측정

실시예 1에 의해 제조된 은 콜로이드 용액의 항균력 시험은 KS K 0693-2001(직물에 대한 항균도 시험)에 의해 실시되었다. 그 결과는 다음 표 3에 나타내었다.

[표 3]

구분	공시료	실시에 1
초기균수 (mL/CFU*)	2.3×10^4	2.3×10^4
18 시간 후 (mL/CFU)	4.7×10^6	<10
정균 감소율	-	99.9
*) CFU: colony forming unit		

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면 기존의 은 콜로이드 제조에서 필연적으로 함유되던 은 이온 외 기타 이온들을 제거하여 고순도 은 콜로이드를 제조할 수 있다. 또한 은 콜로이드의 원료물질로 은염 대신 은 덩어리를 사용하므로 저가로 은 콜로이드를 제조할 수 있어 생산성을 향상시킬 수 있다.

본 발명에 따른 은 콜로이드 용액을 수분산 폴리우레탄, 수분산 아크릴 등의 수용성 고분자 기질에 분산시킨 항균, 살균성, 대전 방지성, 전자파 차단성, 방충성, 감광성, 탈취성을 갖는 필름을 제조할 수 있다. 또한 은 콜로이드를 도포하여 제조된 은 콜로이드의 기능성이 부여된 유리, 금속, 세라믹, 표면 증강 라만 산란용(Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy, SERP) 증강제, 잉크 활성 부분 첨가제, 전기 제품에 이용될 수 있는 전도성 접착제 등 다양한 산업분야에 적용가능한 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 참고예로 제시된 산화은(II) 입자의 제조과정을 간단하게 나타낸 공정도이다.

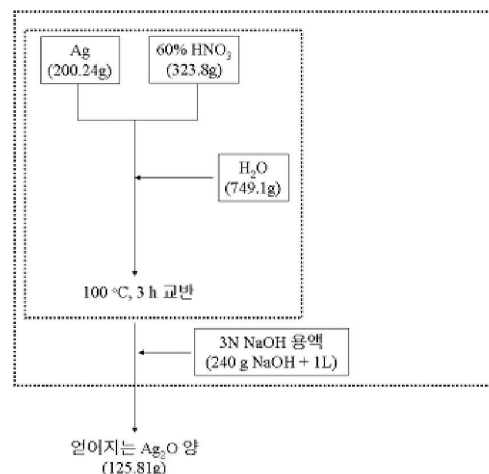
도 2는 실시예 1에 따라 제조된 은 콜로이드 용액과 국내 상품용으로 판매되는 HTC 906((주) 뉴 휴먼테크)의 은 콜로이드 용액의 비교 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 참고예로 제시된 산화은(II) 입자의 사진이다.

도 4는 pH에 따른 산화은(II)의 이론적인 용해도 곡선이다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

