

폴리올법에 의한 편상의 은 분말 합성

김동진 · 양환진* · 안종관 · 이재령 · 정현생
한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
*중국 과정공정연구소

Synthesis of Flake Ag Powder by Polyol Process

Dong-Jin Kim, Huanzhen Liang*, Jong-Gwan Ahn, Jae-Ryeong Lee and Hun-Saeng Chung
Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral resources,
30 Gajoeng-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

*Institute of Processing Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

(Received 10 October 2004 ; Accepted form 2 December 2004)

Abstract Monodispersed flaky silver powder was obtained by controlling the ratios of H_2O_2/NH_3 and NH_3/Ag in a mixed solution of ethylene glycol and ammonia with an addition of PVP. The effects of NH_3/Ag , H_2O_2/Ag and H_2PtCl_6/Ag on its morphology and size were investigated. In $H_2O_2-NH_3-AgNO_3$ system, NH_3/Ag molar ratio was found to be an important reaction factor for the nucleation and crystal growth of Ag powder. The synthesis of flaky powder was optimized at over 6 of NH_3/Ag and 5 of H_2O_2/Ag under 1.0×10^{-3} of Pt/Ag. Moreover, as the NH_3/Ag molar ratio increased, the size of precipitates was increased regardless of the amount of Pt. In the absence of H_2PtCl_6 , the morphology and size of reduced Ag powder were found to be irregular in shape 2-4 μm in diameter. However, homogenized fine Ag powder was obtained due to heterogeneous nucleation when H_2PtCl_6 used as a catalyst, and flaky one was synthesized with the addition of Pt over 1.0×10^{-3} of Pt/Ag.

Key words : Morphology control, flaky Ag powder, chemical reduction, ethylene glycol, heterogeneous nucleation

1. 서 론

19세기 초반부터 미적 효과를 얻을 목적으로 햄머로 분쇄처리한 편상의 황동 분말을 외장 도료로 사용하기 시작하였고 그 후 금속 특유의 색으로 인한 피도막물의 미적 감각 뿐만 아니라 열이나 빛의 반사성, 방식성, 은폐성 등 보호작용을 부여하기 위하여 알루미늄, 청동, 아연, 스테인리스, 니켈, 금, 은 분말을 편상으로 가공하여 활용하고 있다.

편상의 알루미늄 분말은 교량, 탱크, 철 구조물, 자동차, 사무기기, 전자기기용 플라스틱 부품의 안료와 발포 콘크리트, 슬러리 폭약, 촉매 등의 원료로, 황동과 아연 합금의 편상 분말은 gold bronze라고 하여 주로 금분 대용으로 사용되었다. 또한 316

stainless steel로부터 제조한 25~60 μm 크기의 스테인리스 편상 분말은 금속안료 및 장식용 코팅, 고기능성 보호 페인트로 널리 이용되고 있다.

최근에는 전자, 정보통신산업의 발달에 따라 전자기기와 관련된 부품산업이 비약적으로 발전하고 있으며 전자기기의 처리능력 향상을 위하여 전자회로 소자는 극소화, 고기능화, 다양화 그리고 정밀화하고 있다. 따라서 이와 같은 산업현장의 수요에 부응할 수 있는 복합계 전도성 페이스트(conductive paste)의 개발이 요구되고 있다.

Ag 페이스트는 복합계 페이스트 중에서 화학적으로 가장 안정하고, 전도성이 탁월하므로 수정 진동자, 전해 콘덴서, 마이크로 모터 등과 같은 신뢰성을 중요시하는 전자부품의 접착제 또는 코팅제로 사용되

고 있다. 페이스트의 도전성, 코팅층의 접착력 등은 원재료인 Ag 분말의 형상(구상, 편상)의 영향을 크게 받기 때문에 우수한 Ag 페이스트를 제조하기 위해서는 금속분말의 형상을 정밀하게 제어할 필요가 있다.

Ag 페이스트에는 초기에는 구상의 Ag 분말이 주로 사용되었으나 최근에는 물리적 특성 향상을 위하여 편상 Ag 분말의 사용량이 급증하고 있는 실정이다. 일반적으로 구형 분말은 비표면적이 작고, 비교적 낮은 표면 에너지를 가지고 있어 산화 정도가 상대적으로 낮으나, 전기전도층의 도전성은 입자사이의 점 접촉에 의존함으로써 인하여 저항이 비교적 크고 전도도가 떨어지는 단점이 있다. 반면 편상 Ag 분말은 입자의 비표면적이 크고, 입자사이의 면 접촉 혹은 선 접촉으로 인하여 저항이 작으며 전도도가 높아 전자부품의 신뢰도를 향상시키고 동시에 코팅 두께를 줄일 수 있어 부품의 소형화에 유리한 조건을 제공한다.

국내에서는 금속분말의 제조 및 활용에 관한 연구나 개발성과는 상당수 있으나 도전성 코팅을 위한 미립 금속분말의 제조, 분말의 형상제어 및 코팅제 제조에 관한 연구는 거의 수행되지 않았다.

일반적으로 편상 Ag 분말을 제조하기 위하여 주로 전석 또는 습식 기계적 분쇄법을 이용하였으나 에너지 소모가 크고 Ag 분말의 분쇄과정에서 오염물질에 의해 분말의 순도가 저하되고 동시에 경화가 일어나는 문제점이 야기되었다^{1, 2)}. 또한 Ag 입자크기의 조절이 용이하지 않고 특히 미립(~2 μm)의 편상 분말 제조가 어려운 단점이 발생하였다.

따라서 본 연구에서는 ball mill법 대신에 표면 보호제를 첨가하여 polyo에서 편상의 Ag 분말을 제조하고, 실험 변수를 제어하여 Ag 분말의 입자크기를 제어하고자 하였다.

2. 실험방법

99.8% 순도인 질산은(AgNO₃), 농도 28%~30%인 암모니아수(NH₄OH), 농도 30%인 과산화수소(H₂O₂), PVP[polyvinylpyrrolidone], 에틸렌글리콜(EG), H₂PtCl₆ 등 1~2급 시약을 사용하였다.

AgNO₃를 ethylene glycol에 용해시킨 후 교반하면서 NH₄OH, PVP를 첨가하였고 반응물이 완전히 용해되면 hexachloroplatinic acid와 H₂O₂를 첨가하여

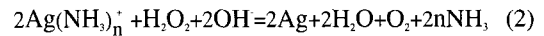
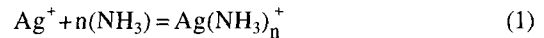
상온에서 환원반응을 시작하였다. 환원반응이 종료되면 고액분리한 후 증류수와 에탄올 그리고 아세톤으로 반응산물을 수차례 세척하였다. 반응산물은 60°C에서 24시간 건조한 후 SEM(JEOL JSM 6400)으로 제조된 분말의 형상과 입자크기를 조사하였고 결정 구조는 XRD(Rigaku RTP 300RC)로 분석하였다.

Ag 분말 합성을 위한 실험 공정도는 그림 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NH₃/Ag 및 H₂O₂/Ag 몰 비 변화

H₂O₂-NH₃-AgNO₃계에서 NH₃의 중요한 역할은 반응식 (1)에 의하여 생성된 복합이온인 Ag(NH₃)_n⁺을 형성하여 용액 중 free Ag⁺의 농도를 억제하므로써 Ag 분말의 환원반응을 제어하고, 두 번째는 H₂O₂가 환원제 역할을 하는데 필요한 알칼리 분위기와 OH⁻를 제공하여 반응식 (2)에 의해 Ag 분말을 합성하는 것이다.



한편, H₂O₂는 전위차가 용액의 pH에 따라 변하기 때문에 알칼리 용액에서는 환원제 그리고 산 용액에

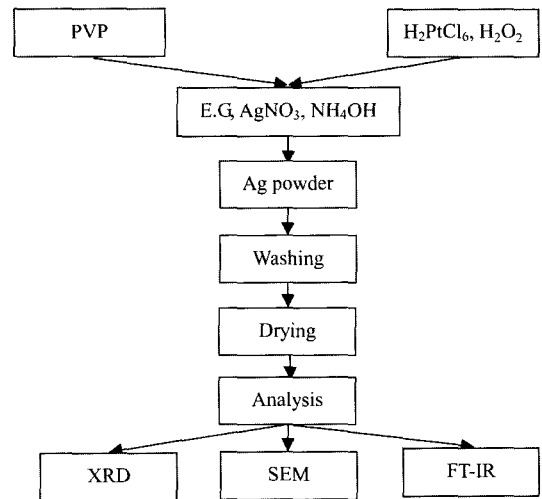


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of flake Ag powder.

서는 산화제 역할을 하게 된다. 반응식 (1), (2)에 의하면 NH₃/Ag 뿐만 아니라 H₂O₂/Ag 몰 비를 동시에 고려하여야 하며 Ag 분말을 얻기 위해서는 반응 용액을 알칼리로 유지하여야 하고 이론상으로는 H₂O₂/Ag 몰 비가 0.5이면 된다.

표 1과 그림 2, 그림 3은 PVP/Ag(MR)=1, 반응 시간 120분, 상온인 실험조건에서 NH₃/Ag, H₂O₂/Ag 몰 비를 변화시켰을 때 Ag 분말의 입자크기와 형상을 관찰한 결과를 요약한 것이다. 그림 2에서 알 수 있듯이 H₂O₂/Ag 몰 비=1, Pt/Ag 몰 비=0.5×10⁻⁴ 인 조건에서 NH₃/Ag 몰 비를 3~9로 변화시켰을 때 Ag 분말의 형상은 NH₃/Ag 몰 비 변화에 관계없이 구형이었다. 또한 Ag 분말의 입자크기는 NH₃/Ag 몰 비 3에서는 0.5 μm, NH₃/Ag 몰 비=6에서는 2~3 μm 그리고 NH₃/Ag 몰 비 9에서는 6~7 μm을 나타내고 있어 NH₃/Ag 몰 비가 증가함에 따라 Ag 분말의 입자크기는 증가하였다.

그림 3은 H₂O₂/Ag 몰 비=5, Pt/Ag 몰 비=1.0×10⁻³ 인 조건에서 NH₃/Ag 몰 비를 3~9로 변화시켰을 때 Ag 분말에 대한 SEM 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Ag 분말의 형상은 그림 2

의 결과와는 상당히 달라졌음을 알 수 있다. 즉 NH₃/Ag 몰 비=3에서는 편상의 Ag 분말과 일부 구상의 Ag 분말이 공존하고 있으며 NH₃/Ag 몰 비=6 이상의 조건에서는 Ag 분말의 형상은 완전히 편상으로 석출되었다. 또한 그림 2의 결과와 마찬가지로 NH₃/Ag 몰 비가 증가함에 따라 Ag 분말의 입도가 커지고 있다. NH₃/Ag 몰 비 3에서는 1.5~3.0 μm, NH₃/Ag 몰 비=6에서는 20~30 μm 그리고 NH₃/Ag 몰 비 9에서는 30~40 μm 크기의 편상 Ag 분말을 얻었다.

앞에서 언급된 반응식 (2)에 의하여 NH₃/Ag 몰 비 3에서는 염기성이 낮고 H₂O₂/Ag 몰 비=1인 조건에서는 용액 중에 존재하는 Ag⁺ 이온을 전부 환원하기에 충분하지 않은 H₂O₂ 양으로 인하여(H₂O₂/NH₃ 몰 비 = 1/3) Ag의 환원율은 30.2% 정도로 매우 낮았다. 또한 NH₃/Ag 몰 비=6, NH₃/Ag 몰 비 9인 조건에서 H₂O₂/NH₃ 몰 비는 1/6, H₂O₂/NH₃ 몰 비는 1/9로 수준으로 떨어져 Ag⁺ 이온을 환원하는데 필요한 H₂O₂의 양이 부족하여 환원율은 18.6% 그리고 15.9%로 감소하였다. 이와 같이 Ag의 환원율이 감소하는 것은 Ag⁺ 이온 중 일부분만 H₂O₂에 의하

Table 1. Shape and particle size of silver powders at different experimental conditions

| Exp. No | Ag powders | | Experimental conditions (120 min., 25°C) | | | |
|---------|--------------|-----------|--|--|----------------------|---------------|
| | Shape | Size (μm) | NH ₃ /Ag (M.R.) | H ₂ O ₂ /Ag (M.R.) | Pt/Ag (M.R.) | PVP/Ag (W.R.) |
| (A) | Quasi-sphere | 0.5 | 3 | 1 | 0.5×10 ⁻⁴ | 1 |
| (B) | Quasi-sphere | 2.5 | 6 | 1 | 0.5×10 ⁻⁴ | 1 |
| (C) | Quasi-sphere | 6~7 | 9 | 1 | 0.5×10 ⁻⁴ | 1 |
| (D) | Flake | 1.5~3.0 | 3 | 5 | 1.0×10 ⁻³ | 1 |
| (E) | Flake | 20~30 | 6 | 5 | 1.0×10 ⁻³ | 1 |
| (F) | Flake | 30~40 | 9 | 5 | 1.0×10 ⁻³ | 1 |

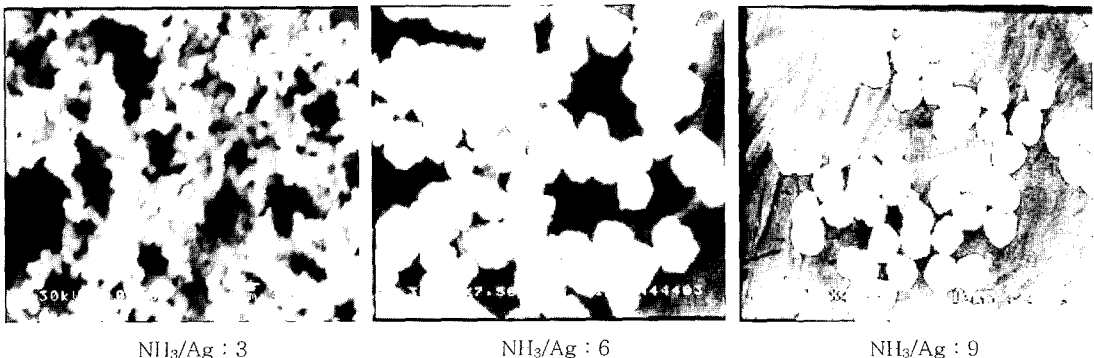


Fig. 2. Morphologies of silver particles at different experimental conditions. (H₂O₂/Ag = 1, Pt/Ag = 0.5×10⁻⁴, PVP/Ag = 1, 120 min., 25°C)

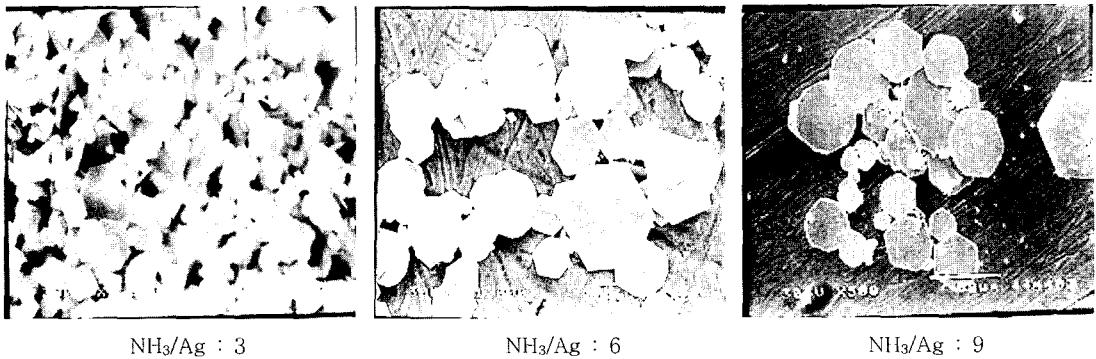


Fig. 3. Morphologies of silver particles at different experimental conditions. ($H_2O_2/Ag = 5$, $Pt/Ag = 1.0 \times 10^{-3}$, $PVP/Ag = 1$, 120 min., $25^\circ C$)

여 환원되고 나머지 Ag^+ 이온은 불용성의 $AgOH$ 로 수산화되거나 $Ag(NH_3)_n^+$ 복합물로 존재하기 때문에 사료된다. 더구나 NH_3/Ag 몰 비=6, NH_3/Ag 몰 비=9인 조건에서는 반응식 (1)에 의하여 안정한 $Ag(NH_3)_n^+$ 복합물이 형성되고 따라서 용액 중 Ag^+ 이온의 농도가 낮아 많은 수의 Ag 핵이 생기지 않게 되기 때문에 Ag 분말의 입자크기는 증가하고 환원율은 감소하게 된다.

이상의 실험 결과 $H_2O_2-NH_3-AgNO_3$ 계에서 NH_3/Ag 몰 비는 Ag 의 핵 생성과 성장에 매우 중요한 인자이며 Pt/Ag 몰 비= 1.0×10^{-3} 인 실험조건에서 편상 Ag 분말의 합성에 적합한 NH_3/Ag 몰 비는 ≥ 6 , H_2O_2/Ag 몰 비는 5이었다.

그림 4는 NH_3/Ag 몰 비=3, Pt/Ag 몰 비= 1×10^{-3} 그리고 그림 5는 NH_3/Ag 몰 비=6, Pt/Ag 몰 비= 1.0×10^{-3} , $PVP/Ag(MR)=1$, 반응시간 120분, 상온인 실험조건에서 H_2O_2/Ag 몰 비를 변화시켰을

때 Ag 분말의 입자크기와 형상을 나타낸 결과이다. 그림 4, 5에서 알 수 있듯이 H_2O_2/Ag 몰 비를 1~10까지 변화시켰을 때 Ag 분말의 형상은 H_2O_2/Ag 몰 비=1에서는 구형의 Ag 분말이, H_2O_2/Ag 몰 비=5~10에서는 편상의 Ag 분말이 합성되었다. NH_3/Ag 몰 비에 관계없이 H_2O_2/Ag 몰 비가 커짐에 따라 Ag 분말의 입자크기도 증가하였다. 즉 NH_3/Ag 몰 비=3인 조건의 경우 Ag 분말의 입자크기는 H_2O_2/Ag 몰 비=1에서 $0.3 \sim 0.5 \mu m$, H_2O_2/Ag 몰 비=5에서 $1.0 \sim 2.0 \mu m$ 그리고 H_2O_2/Ag 몰 비=10에서 $5 \sim 7 \mu m$ 이었다. 또한 NH_3/Ag 몰 비=6인 조건의 경우 Ag 분말의 입자크기는 H_2O_2/Ag 몰 비=1에서 $1.5 \sim 2.0 \mu m$, H_2O_2/Ag 몰 비=5에서 $15 \sim 30 \mu m$ 그리고 H_2O_2/Ag 몰 비=10에서는 $20 \sim 40 \mu m$ 이었다. 이론적으로는 H_2O_2/Ag 몰 비=0.5에서 환원반응(식-2)이 일어나야 하지만 실제로는 H_2O_2 가 분해되는 부반응(식-3)이 일어나기 때문에 이론치 보다 많은 양의

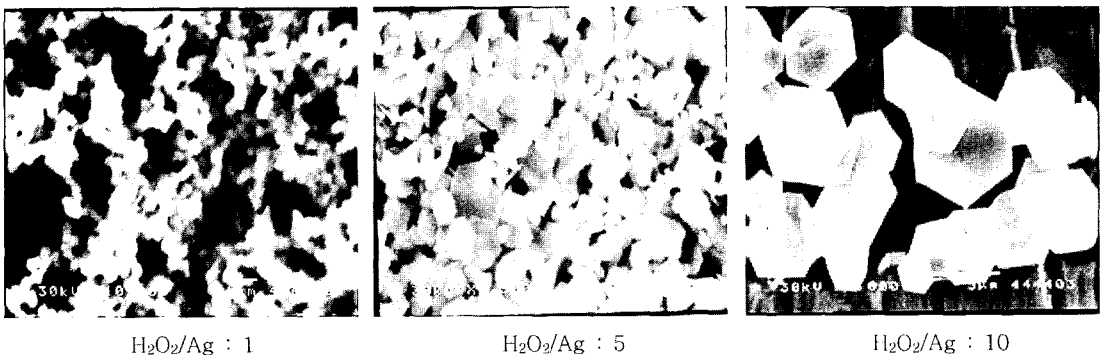


Fig. 4. Morphologies of silver particles at different experimental conditions. ($NH_3/Ag = 3$, $Pt/Ag = 1.0 \times 10^{-3}$, $PVP/Ag = 1$, 120 min., $25^\circ C$)

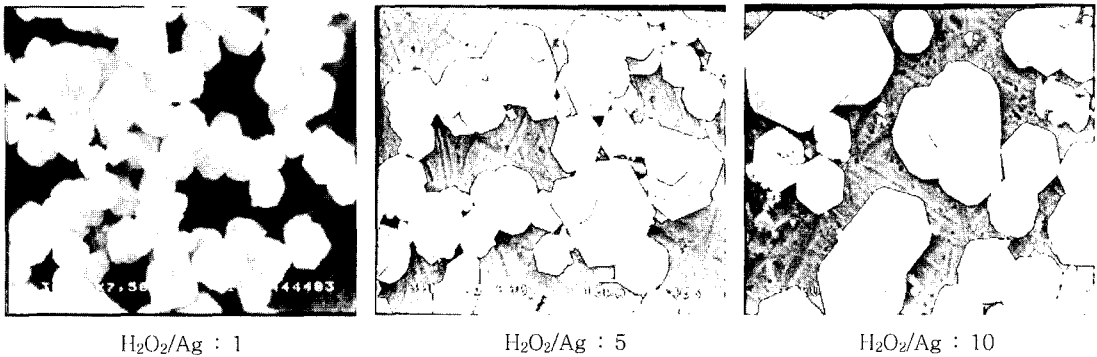
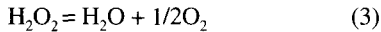


Fig. 5. Morphologies of silver particles at different experimental conditions. ($\text{NH}_3/\text{Ag} = 6$, $\text{Pt}/\text{Ag} = 1.0 \times 10^{-3}$, $\text{PVP}/\text{Ag} = 1$, 120 min., 25°C)

H_2O_2 를 첨가하여야 한다.



본 실험결과 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag}$ 몰 비=5 이상의 조건에서는 편상의 Ag 분말이 합성되었으며 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag}$ 몰 비=1에서는 주로 구상의 Ag 분말로 석출되었다.

3.2. H_2PtCl_6 의 영향

Ducamp-Sanguesa^{3,4)} 등의 연구결과에 의하면 금속 분말 합성시 H_2PtCl_6 는 먼저 핵으로 환원되고 새로이 생성된 비균질 핵이 Ag 석출을 위한 장소 제공을 하기 때문에 편상이나 침상의 금속분말을 합성시 촉매제 역할을 하는데 소량의 Pt를 첨가하면 구상과 육각형의 분말이 동시에 석출되고 어느 일정한 양 이상의 Pt가 첨가되면 편상의 분말로 환원된다.

한편 M. Figlarz⁴⁾ 등은 계면활성제와 고분자를 사용하여 미립자간 응집현상을 억제하기 위한 연구를 수행하였으며 금속분말의 입자크기와 형태, 응집현상 등에 미치는 첨가제의 영향을 조사한 결과 PVP가 가장 효과적임을 보고한 바 있다. 또한 F. Fievet⁵⁾ 등은 300 nm 크기의 미립 Ag 분말 제조시 PVP를 보호제로 첨가하였고 Z. Zhang⁶⁾ 등은 PVP를 첨가한 화학환원법으로 100 nm 크기의 구형 Ag 분말을 합성하였다. 일반적으로 미립 금속분말 제조시 분산제 및 보호제로 첨가하는 PVP는 금속의 핵생성을 촉진하고 steric 효과에 의하여 금속입자의 응집과 성장을 억제하기 때문에 미립 금속입자의 크기와 입도 분포를 제어하는 데 매우 효과적이며, Pt를 이용한 비균질계 반응시 첨가된 PVP는 결정성 조절제 (crystal habit modifier)의 역할을 하기 때문에 편상

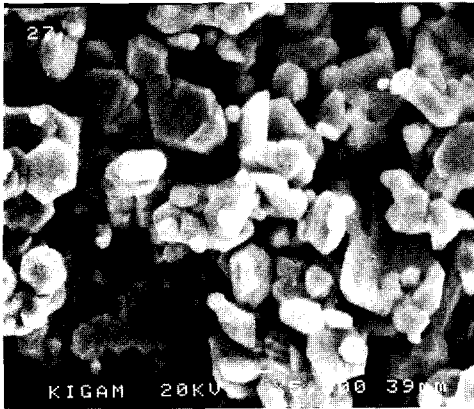
(flake) 또는 막대기 형태(rod-like)의 Ag 분말을 합성할 수 있다고 알려져 있다.

본 연구에서는 NH_3/Ag 몰 비=4, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag}$ 몰 비 $=1.0 \times 10^{-3}$, PVP/Ag 몰 비=1, 반응시간 120 min., 반응온도 25°C에서 Pt/Ag 몰 비를 $0 \sim 2.0 \times 10^{-3}$ 범위에서 변화시켜 Ag 분말의 형상과 크기를 조사하였다.

그림 6에서 보듯이 H_2PtCl_6 를 전혀 첨가하지 않은 조건에서는 환원된 Ag 분말의 형상 및 크기가 (2~5 μm) 매우 불규칙하였으나 H_2PtCl_6 를 촉매제로 첨가하면 Ag 분말의 크기가 균질화됨을 알 수 있다. 즉 Pt/Ag 몰 비 $=0.5 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ 인 조건에서는 비균질 핵생성반응이 일어나 전체적인 Ag 분말의 크기는 0.3~0.6 μm 정도로 감소하였고 형상도 구형으로 균질화되었다. Pt/Ag 몰 비 $=1.0 \times 10^{-3}$ 인 조건에서는 일부분의 Ag 분말이 편상화 되고 있었으며 Pt/Ag 몰 비 $=2.0 \times 10^{-3}$ 인 조건에서는 20~30 μm 크기의 편상 Ag 분말을 얻을 수 있었다.

PVP가 동시에 첨가된 실험조건에서는 일정 농도 이상의 Pt 핵이 첨가되면 Ag 분말의 형상이 구상에서 편상으로 변화하는데, 이는 Ag 금속 핵의 특정한 모서리 부분에 PVP와 같은 표면 보호제가 선택적으로 흡착하므로써 PVP가 존재하지 않는 부분에서 금속 Ag의 핵 성장이 계속 일어나게 되어 편상의 Ag 분말이 생성되는 것으로 판단된다.

한편 polyol법에서 PVP를 첨가하지 않은 조건에서는 미세한 입자의 응집현상이 일어나기 쉽다고 보고된 바 있지만 NH_3 와 H_2O_2 를 첨가한 본 실험 결과에 의하면 PVP가 응집방지 뿐만 아니라 편상의 Ag 분말 생성에도 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.



Pt/Ag : 0

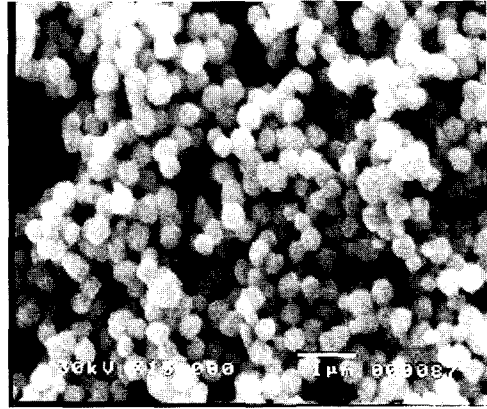
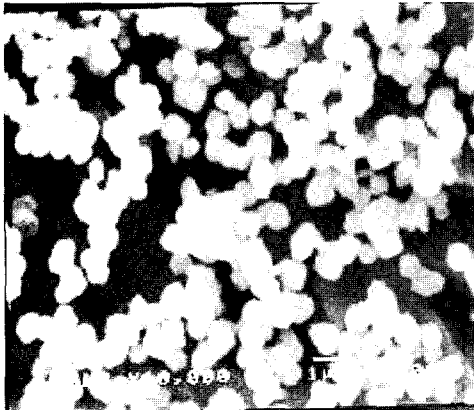
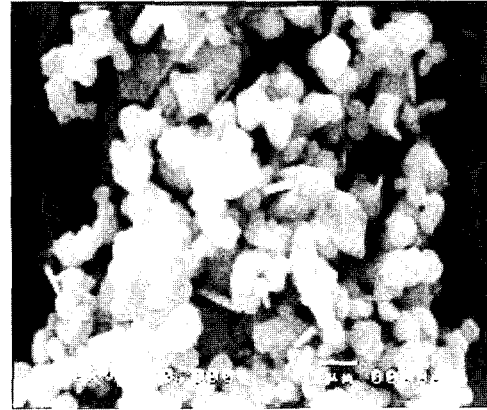
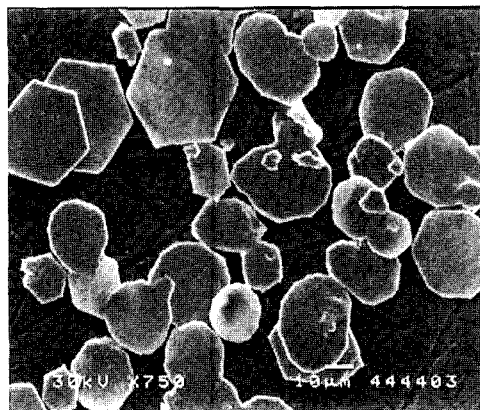
Pt/Ag : 0.5×10^{-4} Pt/Ag : 3.0×10^{-4} Pt/Ag : 1.0×10^{-3} Pt/Ag : 2.0×10^{-3}

Fig. 6. Morphologies of silver particles at different experimental conditions. ($\text{NH}_3/\text{Ag} = 4$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag} = 1.0 \times 10^{-3}$, $\text{PVP}/\text{Ag} = 1$, 120 min., 25°C)

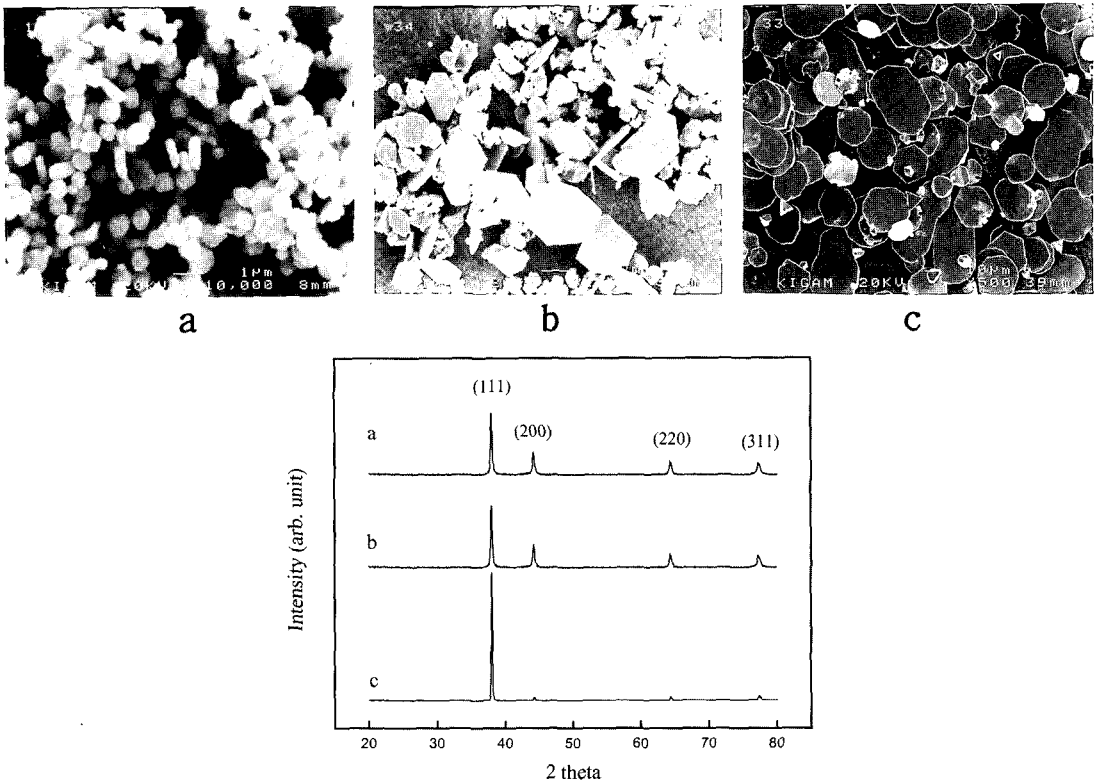


Fig. 7. XRD pattern silver particle obtained at various conditions.

- a) None,
- b) Pt/Ag molar ratio = 2×10^{-3} ,
- c) PVP/Ag molar ratio = 1.0, Pt/Ag molar ratio = 2×10^{-3}

그림 7은 Pt와 PVP를 전혀 첨가하지 않은 조건, Pt만 첨가한 조건, 그리고 Pt와 PVP를 동시에 첨가한 조건에서 실험을 실시한 후 반응산물에 대한 SEM 및 XRD 분석결과를 동시에 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Pt와 PVP를 전혀 첨가하지 않은 실험조건에서는 0.5 μm 크기의 quasi-sphere Ag 분말을 얻었으며 Pt만을 첨가한 조건에서는 일부의 편상 분말과 불규칙한 형상의 Ag 분말이 공존하고 있으며 Pt와 PVP를 동시에 첨가한 조건에서는 편상의 Ag 분말을 얻을 수 있었다.

또한 XRD 분석결과로부터 Pt와 PVP가 동시에 첨가된 조건하에서 결정상이(111) 방향으로 우선 성장한 편상의 Ag 분말이 생성되었음을 알 수 있다.

3.3. 반응시간의 영향

본 연구에서는 NH_3/Ag 몰 비=5, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag}$ 몰 비

=1, Pt/Ag 몰 비= 1.0×10^{-3} , PVP/Ag 몰 비=1, 반응온도 25°C인 조건에서 반응시간을 5~120분까지 변화시켜 Ag 분말의 형상과 크기 변화를 조사하였다.

그림 8에서 볼 수 있듯이 반응시간은 Ag 분말의 형상, 크기와 분산정도에 대하여 큰 영향을 미치지 않았다. 환원제를 첨가하고 3~5분이 지난 후 편상의 은 분말이 생성됨으로 인하여 용액은 아주 빠른 속도로 맑은 용액으로부터 은회색으로 변화하였으며 그 후 반응시간을 그 이상 유지하여도 분말의 형상이나 입자크기에는 큰 변화가 없었다. 이것은 핵생성 단계가 매우 짧으며 일단 핵이 생성되면 비교적 짧은 시간내에 고체 입자로 성장함을 의미한다.

또한 환원반응을 2시간 이상 유지하여도 고액 분리 후 용액에 Ag^+ 이 잔류하였으며 실제 환원율은 90% 보다 낮았다. 이것은 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + n\text{NH}_3$ 분해반응에 의하여 평형에 이미 도달하였거나 PVP

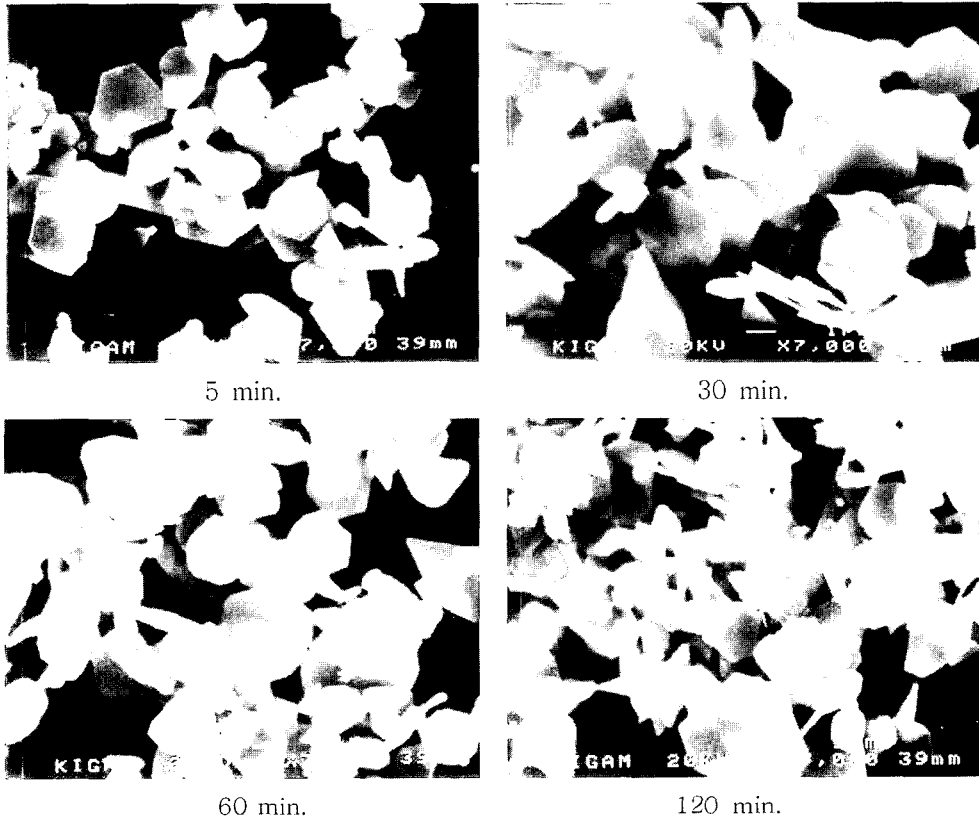
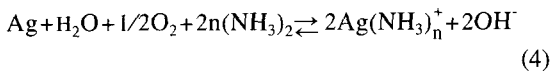


Fig. 8. SEM micrographs of silver powder produced at different reaction times. ($\text{NH}_3/\text{Ag} = 5$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag} = 1$, $\text{Pt}/\text{Ag} = 1.0 \times 10^{-3}$, $\text{PVP}/\text{Ag} = 1$, 25°C)

와 NH_3 의 공동작용으로 말미암아 비교적 복잡한 $\text{PVP-Ag}^+-\text{NH}_3$ 복합이온을 형성하여 Ag^+ 을 환원하기 어렵게 되어 환원반응이 끝까지 진행되지 않기 때문이다. 또한 반응과정중에 O_2 가 생성되어 환원된 Ag 분말이 일부 역방향으로 반응(식-4)이 진행되어 다시 용해되기 때문으로 사료된다.



반응온도의 영향을 조사한 결과 반응온도가 45°C , 65°C 로 상승함에 따라 석출된 Ag 입자들은 서로 응집하였으며 분말의 형상도 상당히 불규칙적이고 입자크기도 매우 불균질하였다. 이것은 PVP, NH_3 , Ag^+ 로 형성된 복합물은 반응온도가 높아지면 용액중 Ag^+ 농도가 증가하여 더욱 많은 결정핵을 형성함으

로써 미세한 은 분말을 석출하기 때문에 응집이 용이하다. 그러나 반응온도가 높아짐에 따라 Ag^+ 의 환원율은 지속적으로 증가하였다.

4. 결 론

1. $\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_3-\text{AgNO}_3$ 계에서 NH_3/Ag 몰 비는 Ag의 핵 생성과 성장에 매우 중요한 반응인자이며 Pt/Ag 몰 비= 1.0×10^{-3} 인 실험조건에서 편상 Ag 분말의 합성에 적합한 NH_3/Ag 몰 비는 ≥ 6 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ 몰 비는 5 이었다. 또한 본 실험조건에서는 Pt의 첨가량에 관계없이 NH_3/Ag 몰 비가 증가함에 따라 석출된 구상 및 편상 Ag 분말의 입자크기는 증가하였다.

2. NH_3/Ag 몰 비=3~6인 조건에서 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag}$ 몰 비=1에서는 구상의 Ag 분말이, 그리고 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ag}$ 몰

비 5~10에서는 편상의 Ag 분말이 석출되었다. H₂O₂가 분해되는 부반응이 일어나기 때문에 이론치보다 많은 양의 H₂O₂를 첨가하여야 하며 NH₃/Ag 몰 비에 관계없이 H₂O₂/Ag 몰 비가 높아짐에 따라 Ag 분말의 입자크기는 증가하였다.

3. H₂PtCl₆를 전혀 첨가하지 않은 조건에서는 환원된 Ag 분말의 형상 및 크기가(2~4 μm) 매우 불규칙하였으나 H₂PtCl₆를 촉매제로 첨가하면 비균질 핵생성 반응이 일어나 미세한 Ag 분말로 균질화되었으며 Pt/Ag 몰 비=1.0 × 10⁻³ 이상의 조건에서는 편상의 Ag 분말을 얻을 수 있었다.

4. 반응시간은 Ag 분말의 형상이나 입자크기에 영향을 미치지 않았으며 2시간 반응 후 회수된 편상 Ag 분말의 회수율은 약 87% 이었다.

참고문헌

1. J. E. Ehrreich. Novel electroconductive compositions and powder for use therein. US patent 4319920, March.

16. 1982.
 2. J. E. Ehrreich. Novel electroconductive compositions and powder for use therein. US patent 4407674, Oct. 4. 1983.
 3. Ducamp-Sanguesa C, Herrera-Urbina R, Figlarz M. : J. Solid State Chem., **100** (1992) 272.
 4. Figlarz M, Ducamp-Sanguesa C, Fievet F. : Adv. Powder. Metall. Part. Mater, **1** (1992) 179.
 5. F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz : Solid State Ionics, **32/33** (1989) 198.
 6. Zhang Zongtao, Zhao Bin, Hu Liming. : J. Solid State Chem., **121** (1996) 105.
 7. Pierre-Yves Silvert, Ronaldo Herrera-Urbina, Nicolas Durauchelle, : J. Mater. Chem, **6** (1996) 573.
 8. Pierre-Yves Silvert, Ronaldo Herrera-Urbina, Kamar Tekaiia-Elhsissen. : J. Mater. Chem, **7** (1997) 293.
 9. D. V. Goia, E. Matijevic. : New J. Chem., **22** (1998) 1203.
 10. F. Fievet, J.P. Lagier, M. Figlarz : MRS Bulletin, Dec (1989) 29.
 11. D. Jezequel, J. Guenot, and F. Fievet : J. Mater. Res., **10** (1995) 77.