

습식 화학적 환원법에 의한 AgNO₃로부터 Ag 분말의 제조 1. 균일한 구형 Ag 분말의 제조를 위한 최적 반응계 확립

윤기석* · 박영철^a · 양범석 · 민현홍^a · 원창환

충남대학교 급속응고센터

^a(주)씨에라 인더스트리

Preparation of Ag Powder from AgNO₃ by Wet Chemical Reduction Method 1. The Establishment of Optimum Reaction System for the Preparation of Spherical Ag Powder

Ki Seok Yun*, Young Chul Park^a, Beom Seok Yang, Hyun Hong Min^a, Chang Whan Won

Rapidly Solidified Materials Research Center Chungnam National University, Taejeon, 305-764, KOREA

^aSierra Industry Co. LTD. Seoul, 135-729, KOREA

(Received 27 December 2004 ; Accepted 16 February 2005)

Abstract Ag powder was prepared from AgNO₃ by wet chemical reduction method using various reduction agent system involving AgNO₃, Ag₂O(AgCl) and Ag complex ion aqueous solution. The pure Ag powder could be prepared regardless of reaction system but the particle shape and distribution were affected very much according to the kind of reduction agents and reaction systems. The optimum reaction system for the preparation of the silver powder having the uniform particle shape and size distribution was Ag complex ion aqueous solution-reduction agent system and in particular, H₂O₂ and C₆H₈O₆ as a reduction agent led the more uniform particle shape and size distribution.

Keywords : Wet chemical reduction method, Reduction agent, Reaction system, Particle shape, Particle size distribution

1. 서 론

균일한 입도분포를 갖는 초미립 Ag 분말은 높은 전기적·열적 전도성, 우수한 내산화성 등의 특성 때문에 도전성 잉크, paste, PDP 모듈전극용, EMI 차폐, LCD spacer 소재 및 MLCC(적층 세라믹 콘덴서) 외부전극용 등으로 이용되는 전자산업계에서 가장 중요한 재료 중 하나이다. 또한 Ag colloid의 경우 살균효과가 입증된 후 의약품 및 실생활 전반에 걸쳐 적용분야가 확대되고 있는 상황이다. 따라서 균일한 입도분포를 갖는 초미립 Ag 분말은 최근 그 응용분야가 확산되어 전 세계적으로 수요가 급속하게 증가하고 있는 추세이다¹⁻²⁾.

전통적으로 Ag 분말의 제조를 위해 화학적 환원법³⁻⁴⁾, 광화학 또는 방사선-화학적 환원법⁵⁾, 열분해법⁶⁾, 초음파화학법⁷⁾, 그리고 polyol 법⁸⁾ 등이 이용되었다. 그러나 현재 전자산업계에서 사용되고 있는 Ag 분말은 단분산성, 균일한 입형, 약 0.5~2 μm 정도의 입도와 같은 특성이 요구되고 있다. 따라서 균일한 입도분포를 갖는 초미립 Ag 분말의 제조를 위해 가장 적합하다고 생각되는, 그리고 현재 전 세계적으로 주로 이용되고 있는 방법인 수용액 또는 이온수용액으로부터의 화학적 환원법이 가장 적합하다고 생각된다.

일반적으로 화학적 환원법은 입성장의 제어나 단분산성을 위한 적당한 분산제의 존재하에서 목적하는 금속염으로부터 환원제에 의한 환원반응을 포함

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-5296; E-mail : ykstone@empal.com]

한다. 현재 화학적 환원법에 의한 Ag 분말 제조의 경우 일반적으로 출발물질로서 silver nitrate(AgNO₃)가 사용되고 있다. 또한 AgNO₃는 필요에 따라 수용액, 이온수용액(Ag⁺), 산화물(Ag₂O)²⁾, 염화물(AgCl)⁹⁾ 등의 중간상을 거쳐 Ag 분말로 환원반응을 거치게 된다. 또한 이 때 사용되는 환원제로서는 무기계 환원제인 hydrazine monohydride(N₂H₄·H₂O)¹⁰⁾, sodium borohydride(NaBH₄)¹¹⁾, 유기계 환원제인 formaldehyde(HCHO)²⁾, L(+)-ascorbic acid(C₆H₈O₆)¹²⁾ 등이 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Ag 원으로서 AgNO₃를 이용하여 AgNO₃ 수용액으로부터 환원반응에 의한 Ag 분말의 직접 제조, 또는 AgNO₃ 수용액으로부터 Ag₂O, AgCl과 같은 중간상을 거친 후 Ag 분말의 제조, 이온수용액으로부터 Ag 분말의 제조와 같이 반응계를 변화시켜 생성되는 Ag 분말의 특성을 관찰하였다. 또한 환원제로서 hydrazine monohydrate(N₂H₄·H₂O), sodium borohydride(NaBH₄)와 유기계 환원제인 ascorbic acid(C₆H₈O₆), 그리고 silver nitrate(AgNO₃) 수용액에 암모니아 수(NH₄OH)를 첨가하였을 경우 Ag⁺ 이온의 환원을 유도할 수 있는 hydrogen peroxide(H₂O₂)¹³⁾를 사용하여 환원제에 따른 생성물의 특성을 관찰하여 균일한 입형과 입도분포를 갖는 Ag 분말의 제조를 위한 최적의 반응계를 정립하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서의 전체적인 실험 공정은 상온에서 magnetic bar를 이용하여 교반을 하면서 행하여졌다. 출발물질인 AgNO₃를 증류수에 용해시켜 수용액을

제조하였고 필요에 따라 제조된 AgNO₃ 수용액에 NaOH나 NaCl을 첨가하여 Ag 산화물(Ag₂O)이나 Ag 염화물(AgCl)을 제조하였다. 또한 AgNO₃ 수용액에 NH₄OH를 첨가함으로써 복합이온수용액을 제조하였다. 여기에 각각의 환원제의 첨가량과 농도에 따라 환원반응을 유도하였으며 반응이 완료된 후 생성된 Ag 분말을 침전시켰다. 침전된 Ag 분말은 증류수를 이용하여 수차례의 수세를 행하였고 약 60°C의 대기중에서 건조하였다. 본 연구에서 각각의 반응계와 환원제의 변화에 따라 생성되는 Ag 분말의 특성을 비교하기 위하여 AgNO₃ 수용액의 농도와 첨가되는 환원제의 농도를 일정하게 고정하였다. AgNO₃ 수용액의 농도는 반응계와 환원제의 종류에 관계없이 0.5M으로 고정하였고 또한 환원제의 농도는 0.2M로 고정하였다.

생성물의 상을 확인하기 위하여 XRD(SIEMENS사, Model: D5000)를 이용하였고 생성물의 입형은 SEM(JEOL, Model: JSM-5410)을 이용하여 분석하였다. 본 연구에서 사용한 원료의 종류 및 특성을 표 1에 나타내었고 개략적인 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. The properties of reagents used in this study.

AgNO ₃	99.9%, KOJIMA Chem.CO.LTD, Japan
NH ₄ OH	10~35% Ammonia, J.T.Baker, USA
NaOH	98%, SAMCHUN Pure Chem.CO.LTD, Korea
NaCl	99.5%, SAMCHUN Pure Chem.CO.LTD, Korea
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	80%, SAMCHUN Pure Chem.CO.LTD, Korea
NaBH ₄	98%, ACROS Organics, USA
C ₆ H ₈ O ₆	99.5%, SAMCHUN Pure Chem.CO.LTD, Korea

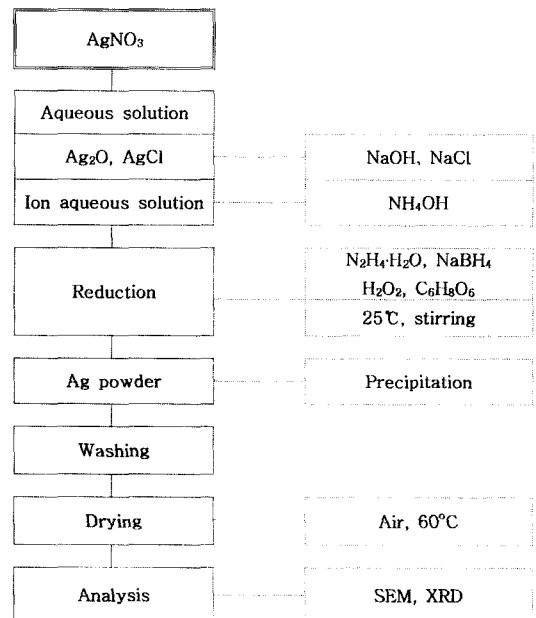
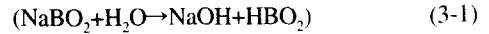
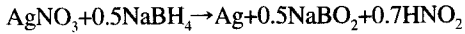
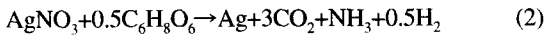
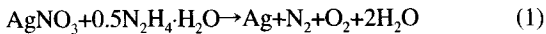


Fig. 1. Schematic procedure of wet chemical reduction method for the preparation of Ag powder.

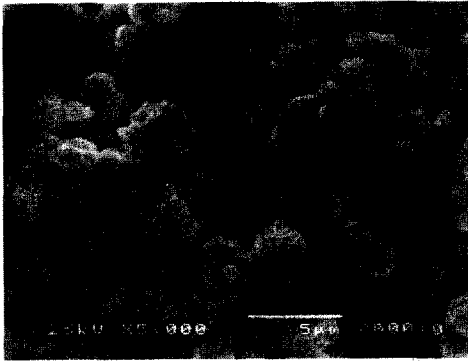
3. 결과 및 고찰

3.1. AgNO₃ 수용액으로부터 Ag 분말의 제조

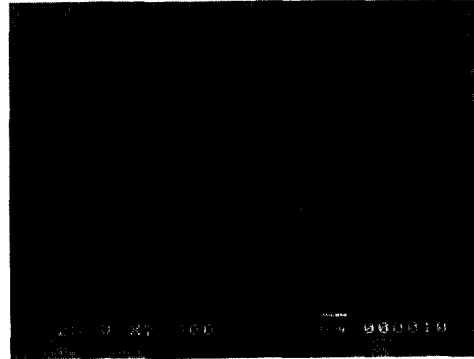
다음은 AgNO₃를 증류수에 용해시킨 후 AgNO₃ 수용액으로부터 다양한 환원제(N₂H₄·H₂O, NaBH₄, C₆H₈O₆)에 따른 반응식을 나타낸 것이다. 이 때 반응은 매우 빠르게 진행되어 N₂H₄·H₂O와 NaBH₄를 첨가하였을 경우 첨가하는 동시에 반응이 격렬하게 진행되어 완결되었으며, C₆H₈O₆의 경우 약 30~60초 사이에 반응이 완결되는 것을 관찰할 수 있었다.



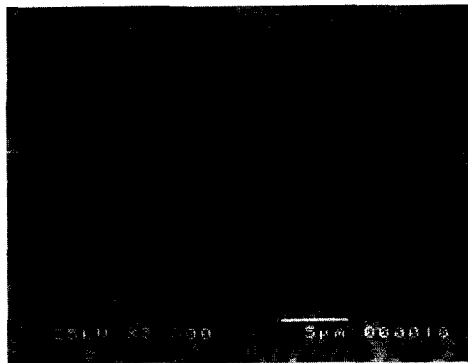
윗 식에서 볼 수 있는 바와 같이 AgNO₃는 각각의 환원제와 반응하여 대부분 N₂, O₂, H₂, NH₃, CO₂와 같은 기체와 H₂O를 발생할 것으로 예상되어 증류수를 이용한 수세과정을 통하여 순수한 Ag 분말을 회수할 수 있으리라 예상된다. 또한 NaBH₄를 사용한 (3)식 경우 환원반응 후 NaBO₂가 생성되는데 NaBO₂는 다시 H₂O와 반응하여 NaOH와 HBO₂를 생성하게 된다. 이 때 생성되는 NaOH는 용액을 알칼리성으로 변화시키므로 알칼리성에서 용해도가 높아지는 HBO₂는 용액내에서 용해되어 수세과정에서 쉽게 제거되어질 수 있다. Ag 분말의 회수율은 전체



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM photographs of Ag powder synthesized with various reduction agents in the reaction system of AgNO₃ aqueous solution-reduction agent:

(a) AgNO₃+0.5N₂H₄·H₂O

(b) AgNO₃+0.5C₆H₈O₆

(c) AgNO₃+0.5NaBH₄

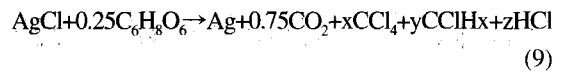
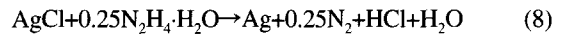
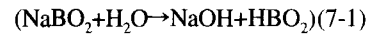
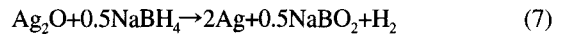
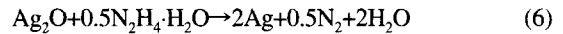
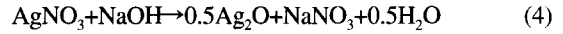
적으로 Ag/AgNO₃의 이론값인 63.5%에 가까운 55~60%를 나타내어 침전 및 수세과정에서의 실험적 손실량을 감안하면 이론값의 100%에 가까운 회수율을 나타냈다고 할 수 있다. 상기 반응식들은 가능한 반응을 이론적으로 기술한 것이므로 실제 반응과정에서 생성되는 반응물의 농도는 가변적일 것으로 예상된다.

Fig. 2는 상기 반응식(1)-(3)에 따라 생성된 Ag의 입형을 SEM으로 관찰한 사진이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 환원제의 종류에 관계없이 입형이 매우 불규칙한 부정형의 형태를 나타내었다. 환원제로서 N₂H₄·H₂O가 사용된 (a)의 경우 생성된 Ag 입자간 약간의 necking이 이루어져 있음을 알 수 있으며, C₆H₈O₆가 사용된 (b)의 경우에는 생성된 입자들간의 강한 응집에 의한 결합이 이루어져 입자가 성장되었음을 관찰 할 수 있다. 실제로 Fukuyo¹⁴⁾는 C₆H₈O₆를 환원제로 이용하여 AgNO₃로부터 Ag 분말을 제조하였을 경우 C₆H₈O₆/AgNO₃의 몰비가 변화함에 따라 짧은 꽃잎 모양이 뭉쳐 있는 모양(0.51), 육각판상형의 꽃잎 모양이 뭉쳐 있는 모양(0.69) 그리고 수지상 모양의 꽃잎 모양(1.21)을 얻을 수 있다고 보고했으나 균일한 입형과 입도분포의 단분산성 Ag 분말은 얻지 못했다. NaBH₄가 사용된 (c)의 경우에는 입자간 necking이나 결합의 흔적은 없으나 입도분포가 매우 불균일함을 관찰할 수 있다.

3.2. Ag₂O, AgCl로부터 Ag 분말의 제조

다음 반응식((4)-(9)들은 AgNO₃ 수용액으로부터

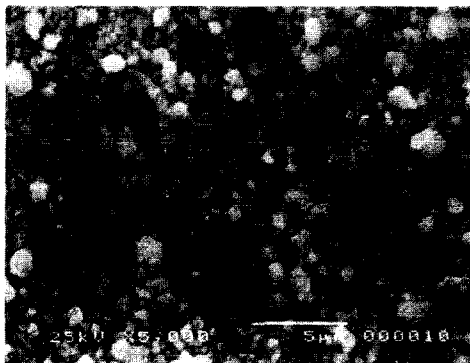
NaOH와 NaCl을 각각 첨가하여 Ag 산화물(Ag₂O)과 염화물(AgCl)의 중간상을 거친 후 다시 각각의 환원제(N₂H₄·H₂O, NaBH₄, C₆H₈O₆)에 의한 환원반응에 의해 Ag가 생성되는 반응을 나타낸 것이다.



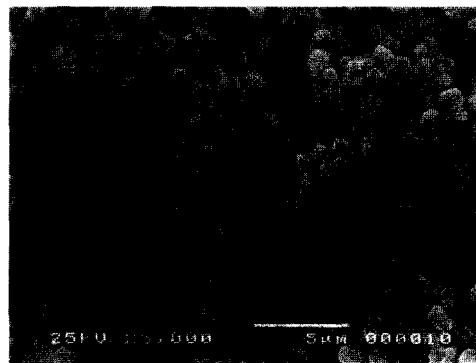
윗 식에서 (4), (5)식은 AgNO₃ 수용액에 NaOH와 NaCl을 첨가하여 Ag₂O와 AgCl을 생성하는 반응을 나타낸 것이다. 생성되는 Ag₂O와 AgCl은 각각 갈색과 흰색의 분말로 침전되므로 반응 후 여액과 쉽게 분리될 수 있으며 함께 생성된 NaNO₃는 수용성이므로 수세에 의해 제거될 수 있었다.

Fig. 3은 반응식 (4), (5)에 의해 생성된 Ag₂O와 AgCl의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 Ag₂O(Fig. 3(a))는 응집현상은 심하지 않았으나 약 1 μm 이하의 매우 불균일한 입도분포를 나타내고 있다. 반면 AgCl(Fig. 3(b))은 약 1 μm의 비교적 균일한 입도분포를 나타내고 있으나 입자간 응집현상이 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Ag₂O와 AgCl로부터 다양한 환원제에 의



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of Ag₂O(a) and AgCl(b).

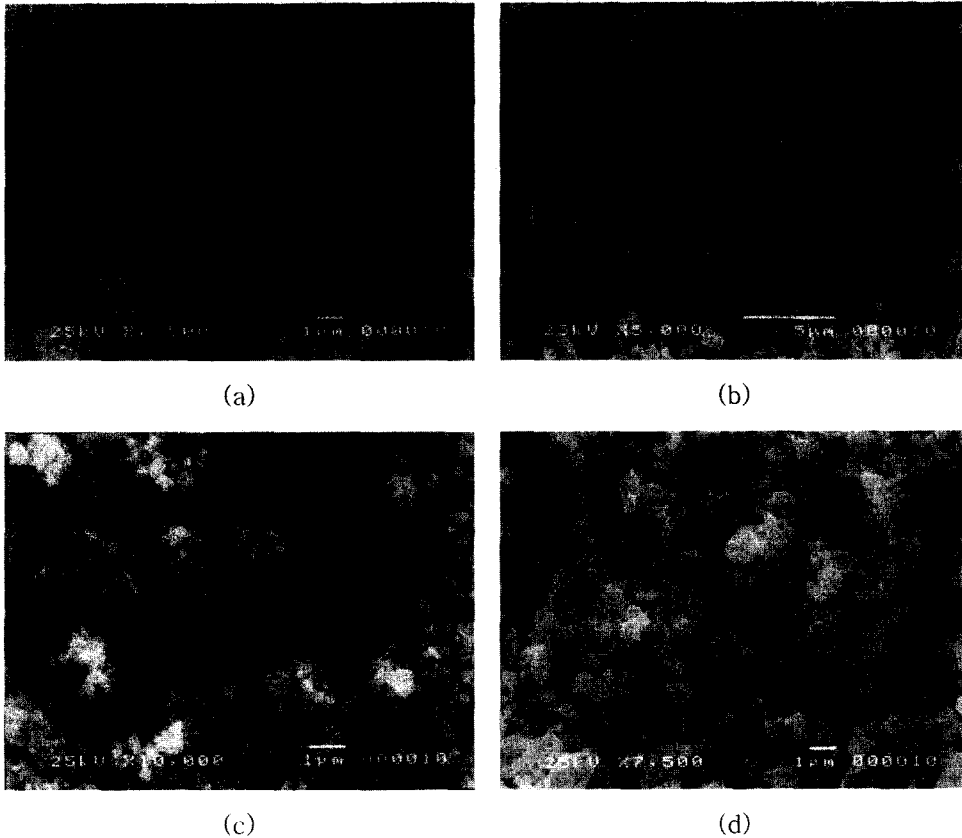


Fig. 4. SEM photographs of Ag powder synthesized with various reduction agents and reaction systems:

- (a) $\text{Ag}_2\text{O}+0.5\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
- (b) $\text{Ag}_2\text{O}+0.5\text{NaBH}_4$
- (c) $\text{AgCl}+0.25\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
- (d) $\text{AgCl}+0.25\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

해 생성된 Ag 분말의 입형을 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 실제 반응에 있어 생성된 Ag_2O 와 AgCl 은 심하게 응집되어 침전되고 이는 환원반응에 의한 Ag 분말의 제조시 입자의 조대화 또는 입도분포의 불균일화를 초래하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 침전된 Ag_2O 와 AgCl 을 수차례 수세한 후 증류수에서 초음파 분쇄과정을 통하여 현탁액의 형태로 제조한 뒤 환원제를 첨가하여 환원반응을 유도하였다. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 Ag_2O 로부터 환원제로서 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와 NaBH_4 에 의해, Fig. 4(c)와 (d)는 AgCl 로부터 환원제로 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 와 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 제조된 Ag 분말의 입형을 나타내고 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 모든 경우에 공통적으로 불규칙한 입형과 입도분포를 나타내고 있음을 알 수 있다.

다만 AgCl 로부터 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 를 이용하여 제조된 Ag 분말의 경우 1차 입자는 대부분 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 미세한 입도를 나타내고 있다.

3. Ag 복합이온 수용액으로부터 Ag 분말의 제조

Ag 이온수용액을 제조하기 위하여 NH_4OH 를 첨가하였다. 완전한 Ag 이온수용액을 제조하기 위한 NH_4OH 의 첨가는 AgNO_3 수용액에 NH_4OH 를 첨가함에 따라 처음에 용액이 노란색으로 변하였다가 점점 진해져 갈색에 가까운 노란색으로 변하고 다시 용액이 투명하여질 때까지 투입하였다. 이 때 첨가량은 NH_3/Ag 가 1 이상이었다.

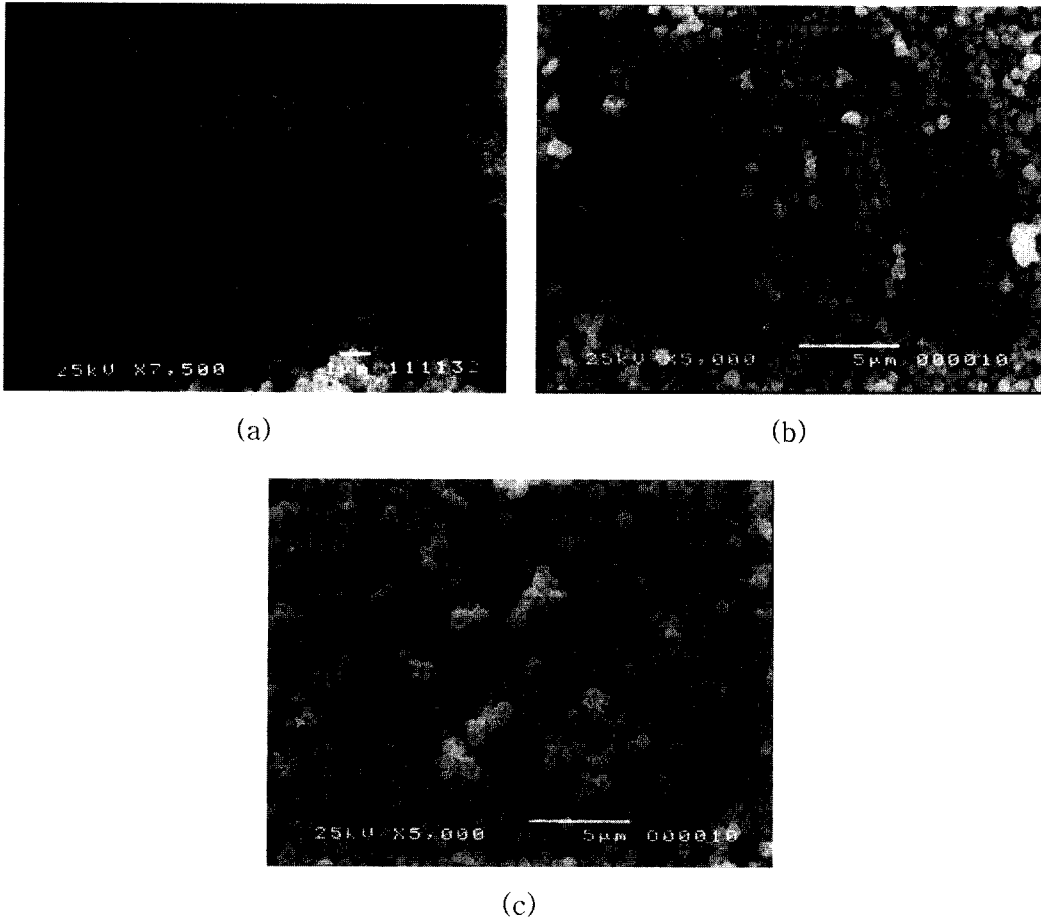
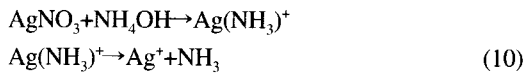


Fig. 5. SEM photographs of Ag powder synthesized with various reduction agents in the system of Ag complex ion aqueous solution-reduction agent:

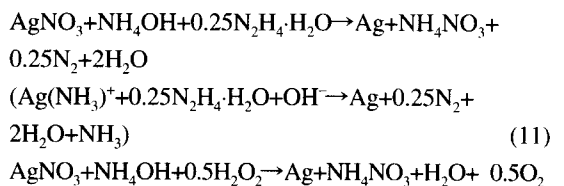
- (a) AgNO₃+NH₄OH+0.25N₂H₄·H₂O
- (b) AgNO₃+NH₄OH+0.5H₂O₂
- (c) AgNO₃+NH₄OH+0.25C₆H₈O₆

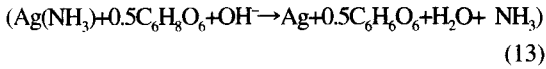
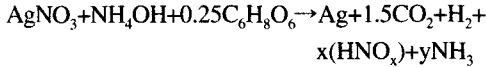
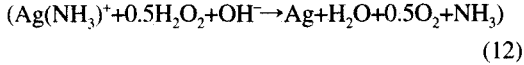


본 반응계에 있어 NH₄OH는 두 가지의 역할을 가지고 있는 것으로 사료된다. 첫째 식(10)에서 볼 수 있는 바와 같이 Ag⁺를 포함하는 Ag(NH₃)⁺ 복합이온의 형성이다. 이는 용액에서 Ag⁺ 이온의 집중을 저해함으로써 Ag 입자의 핵생성 및 성장을 제어할 수 있게 한다. 또 다른 역할은 OH⁻를 공급함으로써 환원성 분위기를 촉진하는 것이다. 예를 들어 H₂O₂는

산성용액에서는 산화제로서 작용하는 반면 염기성 용액에서는 환원제로서 작용한다.

다음은 Ag 복합이온수용액으로부터 다양한 환원제(N₂H₄·H₂O, H₂O₂, C₆H₈O₆)에 의한 Ag 분말의 제조에 관한 반응식을 나타낸 것이다.





본 반응계에서 환원반응은 환원제의 첨가와 동시에 시작되었으며, 특히 환원제로서 N₂H₄·H₂O가 첨가되었을 경우 첨가와 동시에 반응은 거의 완료되었으며 H₂O₂가 첨가되었을 경우 반응용액은 투명한 채 변화 없이 다만 반응이 진행되면서 Ag 분말이 생성되어 옅은 갈색으로 변화하였다. C₆H₈O₆가 첨가되었을 경우에는 첨가와 동시에 반응용액은 어두운 초록색을 나타내었다가 반응이 진행되면서 최종적으로 반응이 완료되었을 때 노란색으로 바뀌었다.

Fig. 5는 상기 반응식 (11), (12), (13)에 의해 제조된 Ag 분말의 입형을 SEM으로 관찰한 사진이다. 환원제로서 N₂H₄·H₂O를 이용하였을 경우인 Fig. 5(a)의 경우 1 μm 이하의 비교적 균일한 입도분포를 나타내고 있으나 입자간 응집이 매우 심함을 볼 수 있다. 환원제로서 H₂O₂를 이용하였을 경우인 Fig. 5(b)를 보면 약 0.5 μm의 균일한 입도분포를 나타내고 있다. 또한 입형은 전체적으로 구형을 나타내고 있으나 미량의 판상이 혼재하고 있음을 관찰할 수 있고 균일한 입형 분포를 나타내고 있다. 환원제로서 C₆H₈O₆를 이용한 Fig. 5(c)를 보면 H₂O₂를 사용하였을 때보다 입도가

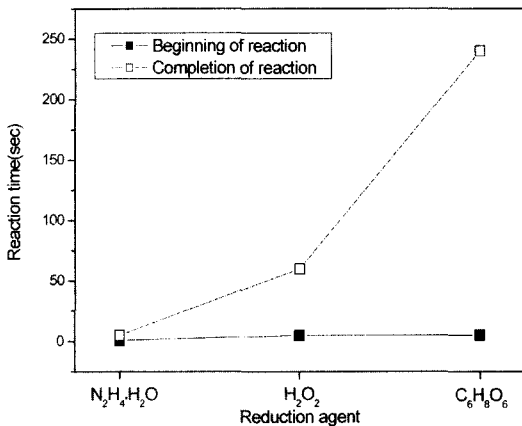


Fig. 6. Reaction time with various reduction agents in the system of Ag complex ion aqueous solution-reduction agent.

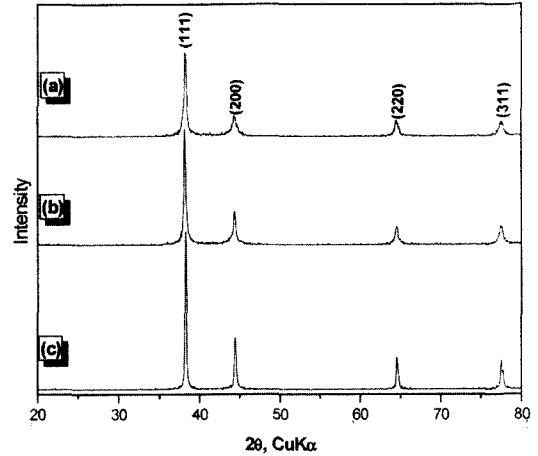


Fig. 7. XRD pattern of Ag powder synthesized in the system of Ag complex ion aqueous solution-reduction agent: (a) AgNO₃+NH₄OH+0.25N₂H₄·H₂O (b) AgNO₃+NH₄OH+0.5H₂O₂ (c) AgNO₃+NH₄OH+0.25C₆H₈O₆.

약간 큰 0.5~1 μm의 비교적 균일한 입도분포를 나타내고 있으며 입형은 구형을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 또한 전체적으로 단분산성을 나타내고 있으나 약간의 약한 응집현상도 혼재하고 있음을 확인할 수 있다. 이와 같이 본 반응계에서 환원제의 종류에 따라 입형 또는 입도분포가 변화하는 것은 환원제의 환원력과 관계가 있어 보인다. 일반적으로 주로 쓰여 왔던 N₂H₄·H₂O나 HCOH는 환원력이 매우 강한 환원제로 알려져 있어 균일한 입도와 단분산성의 Ag 분말을 얻는 것은 높은 농도의 계면활성제의 존재가 없다면 매우 어려운 환원제이다.

Fig. 6은 실제 반응에 있어 환원제의 종류에 따른 반응시간을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 N₂H₄·H₂O를 첨가하였을 경우 환원제의 첨가와 동시에 반응은 시작되며 곧바로 반응이 완결되었다. 그러나 H₂O₂ 또는 C₆H₈O₆의 경우 반응의 시작은 환원제의 첨가와 동시에 진행되지만 반응의 완결은 각각 60초와 240초 정도 소요되는 것으로 나타났다. 따라서 H₂O₂ 또는 C₆H₈O₆의 적절한 환원력이 균일한 입형과 입도분포를 나타내는데 큰 역할을 한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 Fig. 5의 조건에서 제조된 Ag 분말의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 여기서 환원제의 종류에 관계없이 공통적으로 (111), (200), (220) 그리

고 (311) 결정 피크를 나타내는 순수 Ag가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 환원제로서 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 를 이용한 경우인 (c)의 경우 결정성이 가장 양호한 Ag가 생성됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

AgNO_3 로부터 다양한 환원제를 이용한 습식 화학적 환원법에 의해 Ag 분말을 제조하였다. AgNO_3 수용액-환원제, $\text{Ag}_2\text{O}(\text{AgCl})$ -환원제, Ag 복합이온수용액 환원제와 같은 다양한 반응계를 선택하여 각각의 반응계에서 제조된 Ag 분말의 입형을 관찰하였다. 결과적으로 반응계나 환원제의 종류에 관계없이 순수한 Ag 분말이 제조될 수 있었으나 입형이나 입도분포는 반응계 및 환원제의 종류에 따라 크게 변화하였다. 본 실험에서의 목적인 균일한 입도분포와 입형을 가지는 단분산성의 Ag 분말의 제조를 위한 최적의 반응계는 Ag 복합이온수용액으로부터의 환원반응에 의한 Ag 분말의 제조였으며, 특히 환원제로서 H_2O_2 또는 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 를 이용하였을 경우에 보다 균일한 입형과 입도분포를 가지는 Ag 분말을 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. K. S. Chou and C. Y. Ren: *Mat. Chem. Phys.*, **64** (2000) 241.
2. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won and D. Y. Maeng: *Mat. Res. Bull.*, **38** (2003) 949.
3. R. Ueyama, M. Harada, T. Ueyama, A. Harada, T. Yamamoto, T. Shiosaki and K. Kuribayashi: *J. Cer. Soc. Japan.*, **107**[1] (1999) 60.
4. Z. Zang, B. Zhao and L. Hu: *J. Solid state Chem.*, **121** (1996) 105.
5. Y. Zhu, Y. Qian, M. Zhang, Z. Chen: *Mater. Lett.*, **17** (1993) 314.
6. V. V. Boldyrev: *Thermochimica Acta*, **388**[1-2] (2002) 63-90.
7. R. A. Salkar, P. Jeevanandam, S. Aruna, Y. Koltypin and A. Gedanken: *J. Mat. Chem.*, **9** (1999) 1333-1335.
8. P. Y. Silvert, R. H. Urbina and K. T. Elhsissen: *J. Mat. Chem.*, **7** [2] (1997) 293-299.
9. V. I. Birss and C. K. Smith: *Electrochimica Acta*, **32**, 2 (1987) 259-268.
10. D. O. Yener, J. Sindel, C. A. Randall and J. H. Adair: *Langmuir*, **18** (2002) 8692-8699.
11. K. Torigoe, Y. Nakajima and K. Esumi: *J. Phys. Chem.*, **97** [31] (1993) 8304-8309.
12. W. Songping and M. Shuyuan: *Mat. Chem. Phys.*, **89** (2005) 423-427.
13. J. Cheng and Y. S. Li: *Int. Conf. Raman Spectroscopy*, **15** (1996) 750-753.
14. T. Fukuyo and H. Imai: *J. Crys. Growth*, **241** (2002) 193-199.