

機械化學工程에 의한 銀염화물로부터 고순도 銀분말 製造[†]

李載寧 · Le M. Tung · 安種寬 · 金鍾悟* · 鄭憲生 · 金炳圭

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部, *忠南大學校

Preparation of Pure Silver Powders by using Mechanochemical Process[†]

†Jaeryeong Lee, Le M. Tung*, Jong-Gwan Ahn, Jong-Oh Kim*
Hun S. Chung and Byoung-Gyu Kim

Div. of Minerals and Materials Processing, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

**Graduate School of Engineering, Chung-Nam National University*

요 약

기계화학적공정을 이용한 고순도 미립 은분말 제조를 목적으로 동일당량비의 염화은 (AgCl)과 구리(Cu)분말을 혼합하여, 이를 대기 조건에서 유성밀로 반응진행 시켰다. 염화은과 구리분말의 초기 혼합물은 반응을 통하여 염화구리와 은분말의 새로운 혼합 상으로 변화하였다. 반응생성물로부터 은분말의 고순도 분리는 1 mol의 수산화암모늄에 의한 침출처리를 실시함으로써 가능하였다. 또한, 기계화학적공정에 의한 기능재료 합성에 있어서, 가장 큰 단점인 강한 응집반응생성물을 제어하고자, 첨가제 polyvinylpyrrolidone (PVP)를 혼합 분쇄하였으며, 그 결과 반응생성 은분말의 미립화, 강한 응집상 억제가 가능하였고, 또한 침출공정에서는 고순도 분리된 은분말의 표면산화를 억제하는 효과도 얻을 수 있었다.

주제어 : 기계화학적공정, 은분말, Polyvinylpyrrolidone, 수산화암모늄 침출

Abstract

An equal-molar mixture of silver chloride (AgCl) and copper (Cu) was ground in atmosphere conditions using a planetary ball mill to investigate mechanochemical (MC) reaction for preparation of silver powders. The reaction causes the mixture of AgCl and Cu to change the composition of the mixture, such as silver (Ag) and cuprous chloride (CuCl). Through the leaching with ammonium hydroxide solution (1 mol), CuCl can be separated from MC product, so that pure Ag powders can be obtained as the final product. Moreover, polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as the additive not only to improve dispersion of Ag powder during MC process, but also to control surface oxidation of Ag powders, prepared as the final product.

Key words : Mechanochemical process, Silver powder, Polyvinylpyrrolidone, Ammonium hydroxide

1. 서 론

은 분말은 높은 열/전기 전도도, 항산화, 항균효과, 촉매특성 등 우수하고 흥미로운 특성으로 인하여 화학 산업, 기계 산업, 전기 전자산업에 걸쳐 연구 및 응용이 활발한 기능성 재료 중 하나이다.¹⁻³⁾ 이러한 특성은 분말의 형상, 크기, 결정성 등의 형상학적, 결정학적 요인

에 의하여 크게 좌우된다. 예를 들어, 편상 은분말의 두께, 크기는 ohm 저항에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 은분말의 제조공정에 있어서 보다 기능성이 우수한 형상으로 제어할 수 있는 공정이 절실히 요구되고 있고, 이러한 연구가 현재 활발히 진행 중에 있다.⁴⁻⁶⁾

현재까지 발표된 은 분말 제조공정은 크게 화학적 공정, 물리적 공정, 전기화학적 공정으로 나눌 수 있다. 이 중에서 특히 화학적 공정은 분말형상제어의 용이성,

[†] 2006년 5월 18일 접수, 2006년 9월 21일 수리

*E-mail: jrlee@kigam.re.kr

대량생산으로 전환을 위한 규모 확대가 용이하여 다른 공정에 비하여 활용가능성이 높다고 할 수 있다.^{7,8)} 하지만, 이 공정은 반응공정이 복잡하고, 많은 화학약품 사용이 불가피한 단점도 지니고 있다. 따라서 은 분말 제조에 있어서 보다 간단하고 환경친화적인 새로운 공정의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 대체 공정으로 적용이 가능한 것 중의 하나가 기계화학적 공정이란 판단된다.

기계화학적 공정은 기계적 에너지(분쇄, 초음파, 전자기파)가 물질의 결합상태를 파괴하거나 변화시키는 현상을 이용하고, 이로 인하여 발현되는 물리화학적 물성의 변화를 통하여 주변 물질과의 반응을 촉진시키거나 반응에 의해 신 물질을 합성하는 공정을 의미한다. 특히, 기계화학적 공정을 이용한 재료합성 및 제조기술은 다종의 원료 혼합분말을 기계적 에너지를 이용해 매우 강한 활성을 부여함으로써 기존의 열화학적 방법으로는 얻기 힘들거나 합성이 어려운 물질 혹은 기존의 합성분말과는 상이한 재료 과학적 물성을 보유한 신 물질을 합성하는 방법으로 차세대 유망한 물질 제조기술의 하나로 주목되고 있다. 하지만, 기계화학적 공정을 이용한 기능성 재료 합성 및 제조를 위해서는 해결해야 할 단점이 몇 가지 있다. 그 중의 하나가 강한 응집상의 존재와 불순물의 혼입이라 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 기계화학적 공정의 단점을 보완하기 위하여 반응계에 유기 첨가제를 혼입하여, 반응생성물의 강한 응집현상을 억제하고, 분쇄매체간의 강한 충격 및 전단에너지 감소로 인한 불순물 혼입 억제를 도모하고자 하였다.

본 연구에서 제안한 은 분말제조 공정은 두 단계로 이루어져 있다. 첫 번째 단계는 염화은과 구리분말로부터 은분말 및 염화구리의 기계화학적반응 공정이고, 두 번째 단계는 기계화학적반응 생성물로부터 수산화암모늄액에 의한 염화구리 침출공정이다.

2. 실험 개요 및 방법

초기 반응원료로는 염화은(AgCl, Kojima Chemical Co., Japan), 구리(Cu, -325 mesh, Cerac Inc., USA)를 선정하였으며, 기계화학적반응 첨가제로는 Polyvinylpyrrolidone(PVP, K30, $[-C_6H_9NO]_n$, molecular weight (M_w)=40,000; n은 중합도, Junsei Chemical Co., Japan)를 분산 및 표면산화방지를 목적으로 이용하였다. 두 초기원료를 동일 당량비로 혼합하여, 진공 데시케이터에

보관하였다. 기계화학적공정은 유성밀 (Pulverisette 7, Fritsch, Germany)을 이용하였다. 이 유성밀에 두 개의 지르코니아 재질의 pot (내적 $45cm^3$)를 장착하였고, 각 pot에 혼합원료 4 g과 15 mm 직경의 지르코니아 볼 7개를 투입, 700 rpm의 속도로 분쇄시간을 변화하면서 진행하였다. 첨가제 PVP는 각 pot 당 0.5를 추가 투입하였다. 분쇄시료에 대한 침출처리는 수산화암모늄(NH_4OH)를 이용하였으며, 조건은 다음과 같다. 수산화암모늄 1 mol 수용액 100 ml에 1.0 g의 분쇄시료를 투입하고, 마그네틱 막대를 이용하여 교반, 침출을 1 시간 진행하였다. 침출 후, 멤브레인 필터(cellulose acetate, pore size: 0.2 μm , Advantec MFS Inc., Japan)를 이용하여 고액 분리하였다. 반응생성물의 상은 X선 회절 장비(XRD, RTP 300RC, Rigaku, Japan)를 이용하여 분석하였다. 또한, 생성물의 형상은 주사전자현미경(SEM, JSM-6380LA, Jeol, Japan)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 원료혼합물을 기계화학적 반응을 실행한 후의 XRD회절 패턴이다. 그림에서 보는데와 같이 분쇄 1 시간만에 염화은과 구리간의 반응이 일어남을 확인할 수 있었고, 그 결과로써 1 시간 분쇄산물에서 초기원료의 피크는 검출되지 않은 대신에 반응생성물인 새로운 은과 염화구리의 피크가 검출되었다. 반응생성물의 피크는 분쇄시간의 증가와 비례하여 강도가 증가하였다.

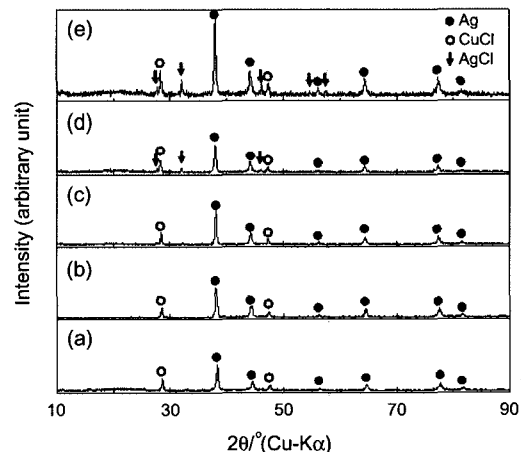


Fig. 1. XRD patterns of AgCl- Cu mixture ground for different periods of time; ((a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 9 hours).

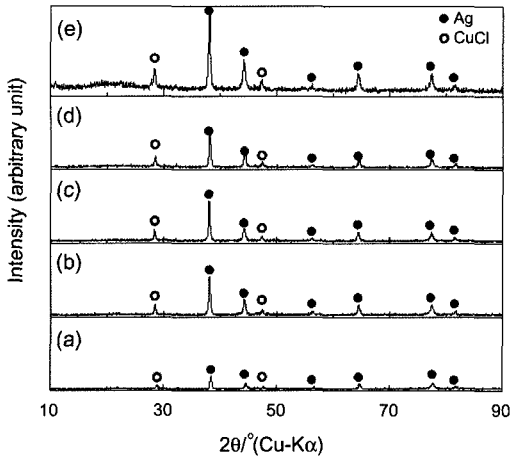
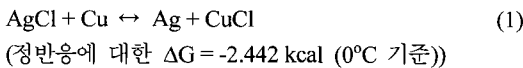


Fig. 2. XRD patterns of AgCl- Cu-PVP mixture found for different periods of time; ((a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 9 hours).

하지만, 6시간 이상의 장시간 분쇄에서는 다시 초기 반응물인 염화은의 피크가 검출됨을 확인할 수 있었다. 이것은 초기반응 생성물인 은과 염화구리성분이 이 후의 추가반응에 의하여 다시 부분적인 가역반응이 일어났다고 판단되며, 이로 인하여 약간의 염화은 피크의 재출현이 야기되었다고 사료된다. 이러한 가역반응은 염화은과 염화구리의 결정형태와 전기음성도의 유사성에서 가능하였다고 생각된다. (염화구리, 면심입방구조, $a = 5.4203$, 염화은 $a = 5.549$, 전기음성도 Cu: 1.90, Ag: 1.93). 상기의 반응은 다음의 반응식으로 표시할 수 있다.



이 후, 반응생성물 및 결정성의 증가로 피크강도가 증가함을 볼 수 있다.

Fig. 2는 첨가제 PVP를 혼입한 후, 기계화학 처리한 분쇄혼합물의 XRD회절패턴이다. 분쇄시간 9시간까지, 분쇄시간과 상관없이 모든 피크가 1차 반응 생성물인 염화구리와 은성분과 일치함을 알 수 있었고, Fig. 1에서 나타났던 가역반응 또한 발생하지 않았고, 생성물 피크는 분쇄시간과 비례하여 증가하였다. 이러한 결과로부터, 첨가제로 사용한 PVP가 기계화학공정 중 1차 반응 생성물인 염화구리와 은의 미세분말 사이에 분산상으로 존재하면서 가역반응을 제어하였다고 판단된다. Fig. 1과 Fig. 2를 비교하면, Fig. 2의 반응생성물 피크가 보다 강도가 높고, 날카로운 모양을 하고 있음을 알

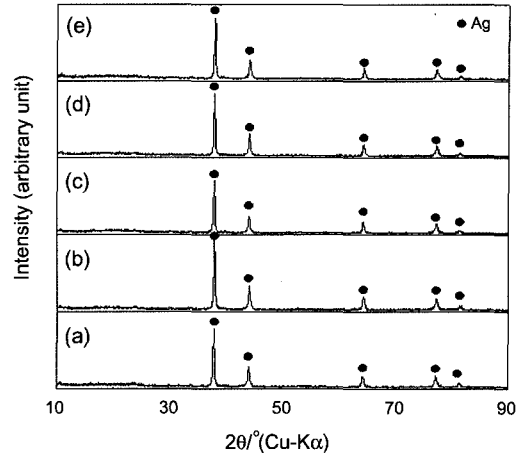


Fig. 3. XRD patterns of the mixture in Fig. 2, leached by 1 mol NH_4OH solution; ((a) 1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 9 hours).

수 있다. 이 또한 첨가제 PVP가 반응물간 분산상으로 존재하면서 부수적으로 발생할 수 있는 생성물의 비정 질화를 억제한 결과라고 생각된다.

Fig. 2에서 나타낸 AgCl-Cu-PVP 혼합물의 분쇄산물로부터 은분말을 분리하기 위하여 수산화암모늄 용액에 의한 침출 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 분쇄시간의 장단에 상관없이 모든 조건에서 고순도 은분말의 분리가 가능함을 알 수 있었으며, 최종 산물인 은 분말의 형상을 조사하기 위하여 Fig. 3(d) 조건을 주사전자현미경으로 분석하였다(Fig. 4). 최종산물은 단일성분의 은 분말임을 확인할 수 있었으며, 수십 나노 규모의 초미세입자로 구성되어 있었다. 이러한 결과로부터 기계화학적 공정에 의한 고순도 나노 은분말의 제조가 가능함을 알 수 있었으며, 실용화 및 산업화 공정 전환의 가능성이 확인되었다.

4. 결 론

기계화학적 공정을 이용한 염화은과 구리분말로부터 고순도 은분말의 제조가 가능하였고, 기계화학반응은 분쇄시간과 비례하여 진행되었다. 이 반응은 약 240분의 반응으로 거의 완료되었으며, 그 이상의 연장반응에서는 1차 반응 생성물간의 제반응으로 인한 가역반응이 확인되었다. 이러한 기계화학적 가역반응은 염화은과 염화구리간의 결정구조 및 전기음성도의 유사성에서 기인되었다고 판단되며, 첨가제 PVP의 혼입으로 이러한 현

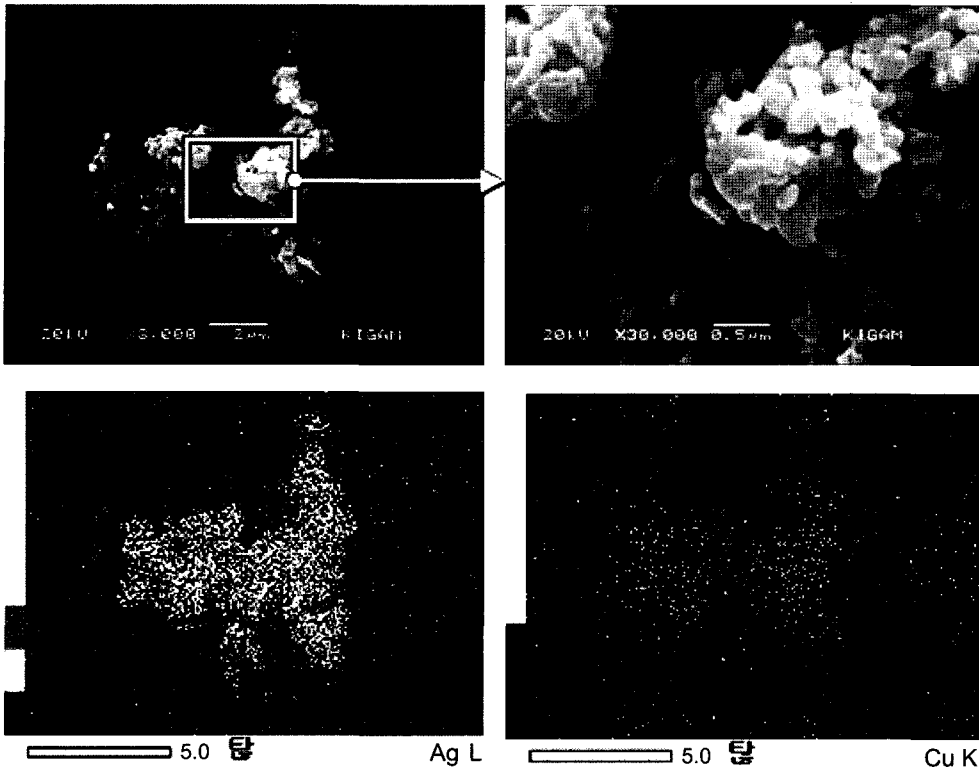


Fig. 4. SEM pictures and the results of EDX-Mapping for the prepared sample presented in Fig. 3(d).

상을 제어할 수 있었다. 반응생성물 Ag-CuCl 혼합생성물로부터 은분말의 분리는 수산화암모늄 수용액에 의한 침출공정으로 가능하였으며, 그 결과 수 십 나노 규모의 고순도 은 분말 제조가 가능하였다.

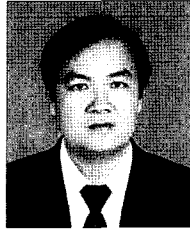
참고문헌

1. Lin, J.C. and Wang, C.Y. 1996: Effects of surfactant treatment of silver powder on the rheology of its thick-film paste, *Mater. Chem. Phys.*, **45**, pp.136-144
2. Zuo, R., Li, L. and Gui, Z. 2000: Influence of silver migration on dielectric properties and reliability of relaxor based MLCCs, *Ceramics International*, **26**, pp.673-676
3. Sinha, A. and Sharma, B.P. 2005: Preparation of silver powder through glycerol process, *Bull. Mater. Sci.*, **28**(3), pp.213-217
4. Silvert, P.Y., Herrera-Urbina, R., Duvauchelle, N. and Vijaykrishnan, V. 1996: Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process, Part I - Synthesis and characterization, *J. Mater. Chem.*, **6**, pp.573-577
5. Wu, H., Xu, X., Ge, X. and Zhang, Z. 1997: Preparation of silver nanocrystals in microemulsion by the γ -radiation method, *Radiat. Phys. Chem.*, **50**(6), pp.585-588
6. Sondi, I., Goia, D.V. and Matijevic, E. 2003: Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles, *J. Colloid Interf. Sci.*, **260**, pp.75-81
7. Chou, K.S. and Ren, C-Y. 2000: Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method, *Mater. Chem. Phys.*, **64**, pp.241-246
8. Bonet, F., Tekaiia-Elhsissen, K. and Sarathy, K.V. 2000: Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process, *Bull. Mater. Sci.*, **23**, pp.165-168



李 載 寧

- 1996. 2 한양대학교 자원공학과 공학사
- 1998. 2 한양대학교대학원 자원공학과 공학석사
- 2002. 3 일본 Tohoku University 재료공학과 공학박사
- 2002. 4 일본 산업기술총합연구소 특별연구원
- 2002. 12 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원



Le M. Tung

- 현재 충남대학교대학원 재료공학과 박사과정

安 種 寬

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 선임연구원
- 본 학회지 제9권 2호 참조

金 鍾 悟

- 현재 충남대학교 재료공학과 교수
- 본 학회지 제9권 6호 참조

鄭 憲 生

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원

金 炳 圭

- 현재 한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 책임연구원
- 본 학회지 제8권 5호 참조