

The synthesis of high purity micro Ag particle using the rapid firing -liquid phase precursor method

Byeong-Seok Lim, Young-Hyun Song, Min-Ji Lee, Sung-Ryul Mang and Dae-Ho Yoon[†]

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received May 29, 2015)

(Revised June 5, 2015)

(Accepted June 12, 2015)

Abstract To synthesis of high purity micro silver particle, we extracted the silver from the waste by liquid-liquid extraction and used the rapid firing-liquid phase precursor (RF-LPP) method. The silver micro particle was synthesized at 500°C for 3 hr in air atmosphere by RF-LPP method. As a result of the research, micro silver particle is measured X-ray diffraction (XRD), the main peak is nearly corresponded to the same as JCPDS card (No.87-0719). With using the RF-LPP method, the fine Ag micro particle indicated due to the control of nucleation site and the oxygen contents was decreased by reducing treatment. We expect this research contribute to advance in field of the recycling technology.

Key words Micro silver particle, Rapid firing-liquid phase precursor method, Reducing treatment, Recycling technology

RF-LPP법을 이용한 고순도 마이크로 Ag 입자 합성

임병석, 송영현, 이민지, 맹성렬, 윤대호[†]

성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2015년 5월 29일 접수)

(2015년 6월 5일 심사완료)

(2015년 6월 12일 게재확정)

요 약 본 연구에서는 고순도 균질 마이크로 Ag 입자를 얻기 위하여 용매추출법과 RF-LPP법을 이용하여 Air 분위기에 서 500°C에서 3시간 동안 열처리하여 Ag 입자를 합성하였다. 합성된 마이크로 Ag 입자를 XRD에 의해 비교 분석한 결과 주요 peak들이 JCPDS card(No. 87-0719)와 일치하는 것을 확인하였다. RF-LPP법을 이용함으로써, 핵 생성 사이트 제어를 통해 균질 마이크로 Ag 입자를 합성하였으며, 환원처리 후 산소의 함유가 줄어드는 것을 확인하였다. 본 연구를 통하여 재활용 기술에 큰 기여를 할 것이라 기대한다.

1. 서 론

최근 세계적으로 마이너스 성장 속에 자원 보유국과 소비국, 그리고 제 3국까지 각종이해관계가 얽힘에 따라 자원문제에 대한 국가간 팽팽한 신경전이 일어나고 있어 자원고갈에 따른 경제위기가 직면하고 있다. 특히, 우리나라의 재활용률이 계속적으로 증가함에도 불구하고 전 지류, 전자제품류의 재활용률은 매우 낮은 실정이다[1]. 희유금속은 지역적 편재성으로 인하여 자원보유국의 독점화 가능성이 높으며, 이에 따른 자원의 가격 상승이

문제점으로 나타나고 있다[2]. 특히, Ag 자원의 경우 향후 가능한 채취기간은 불과 22년 정도로 심각한 상태이다[3]. 반도체 산업에 사용되는 금속의 경우 Au, Pt, Pd, Ag 등과 같은 고가의 귀금속류의 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 금속 소재의 고유 특성의 우수성 및 산업 발전의 정도가 급속적인 팽창일로에 있는 실정이다[4, 5]. 또한, 지속적인 채굴 및 사용에 따라 그 매장량이 점차 감소하고 있으며 최근의 귀금속 가격의 급등으로 인하여 이에 대한 귀금속 소재의 대체 소재 개발이 절실한 실정이다. 우리나라와 같이 자원이 부족한 국가이면서 첨단산업의 국가경제 및 산업비중이 높아 수요가 높은 국가에서는 금속의 재활용이 지속적인 경제성장의 필수 조건이다. 최근, 중국 등 자원보유국의 수출입 통제, 원료소재제조기술의 무기화, IT 산업의 급격한 변화로 세

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: dhyoon@skku.edu

계적인 수급 및 가격 불안 요인이 상존하고 있다. 그래서 본 연구에서는 기존의 폐 Ag 페이스트를 재활용 하여 고순도 마이크로 균질 Ag 입자 제조를 통해 Ag 소재원료로서의 국내 공급 불균형을 해소 할 뿐 아니라 기존의 sol-gel, colloide 합성법에서 벗어나 Liquid phase precursor(LPP)법을 이용하여 단 시간내 자유자재로 원하는 크기 및 모양의 고순도 마이크로 균질 Ag 입자를 합성하였다[6-8]. 또한, 이러한 방법으로 합성된 Ag 입자를 페이스트로 제작하여 상용샘플과 비교하여 Ag 입자의 특성을 확인하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 고순도 마이크로 균질 Ag 입자를 얻기 위해 용매추출법, LPP법 및 RF-LPP법을 이용하였다.

1. 용매추출법을 통한 은 폐기물로부터의 고순도 은 추출:

폐 Ag 페이스트를 사용하였다. 먼저 은 폐기물과 cyclohexane을 혼합하여 초료를 준비한 후, 질산 수용액과 초료를 비커에서 2시간 교반한 후 분별 깔대기에 넣었다. 마지막으로, 용매 층이 분리되면 한 층을 따라 내어 질산은 수용액만 분리하였다.

2. LPP법 및 RF-LPP법을 이용한 은 나노 입자 합성:

질산은 수용액에 세가지 셀룰로오스(Starch, Avicel, HPC)를 각각 혼합하여 250°C에서 6시간 건조한 다음, 세가지 온도조건(450°C, 500°C, 550°C)과 공기, 수소 등의 분위기를 달리 하며 열처리 하였다. 합성된 Ag 입자는 열중량분석(TG/DTA), X-ray 회절(XRD), 전자현미경(FE-SEM) 분석 및 면저항 측정을 통하여 Ag 입자의 특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고순도 마이크로 균질 Ag 입자의 형성 메커니즘을 파악하기 위해 시차 열중량/열분석(TG/DTA)을 통하여 온도에 따른 Cellulose와 은 전구체의 변화를 확인하였다. 질량 변화를 통해 Cellulose가 394°C 이후 분해되어 분해되는 것을 확인하였다. 이를 통하여 고순도 마이크로 균질 Ag 입자의 합성은 질량변화가 완료되는 450°C 이상에서 실시하였다.

Fig. 2은 셀룰로오스의 종류에 따라 LPP법에 의해 air 분위기, 450°C에서 3시간 동안 열처리 후 고순도 마이크로 균질 Ag 입자가 완벽하게 합성되었는지를 확인하기 위하여 시행한 각 시료들의 XRD 분석 결과이다. 여기서 LPP법이란 기존의 결정성장 기술에서 습득한 메커

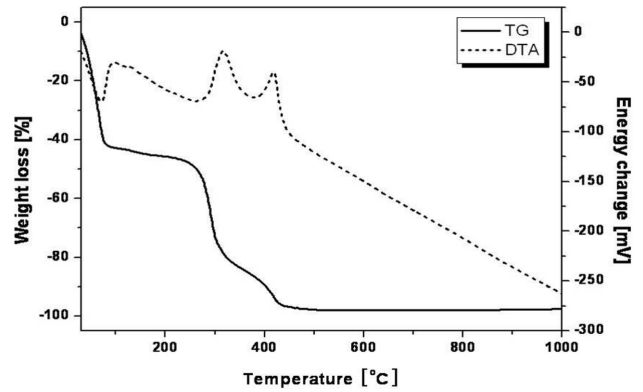


Fig. 1. TG/DTA data of high purity micro Ag particle.

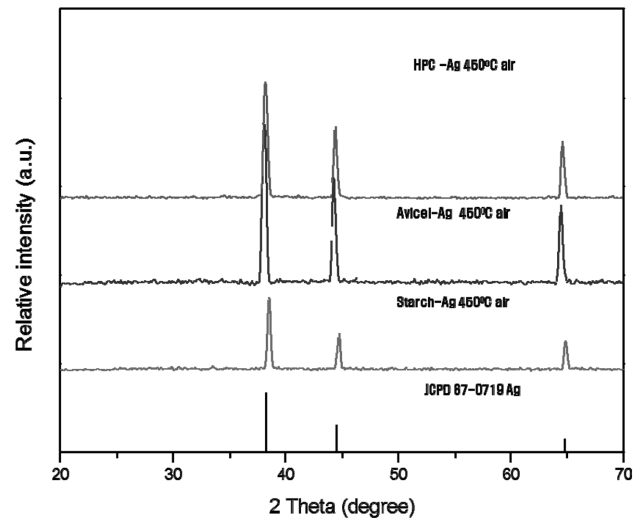


Fig. 2. XRD patterns as a function of different cellulose comparison with starch, HPC, Avicel at annealing temperature of 450°C, for 3 hours in the air.

니즘을 토대로 셀룰로스 미세 가공에 분산된 원료를 삽입하여 단 시간 내 고순도의 분말을 합성하는 것을 말한다. 열처리한 각 시료에 대한 XRD 분석 결과, 450°C에서 은 입자의 결정 구조에 의한 회절 피크 (111)면 ($2\theta = 37.85^\circ$), (200)면 ($2\theta = 44.0^\circ$), (220)면 ($2\theta = 64.2^\circ$)이 뚜렷하게 나타난 것을 통해 은 입자가 합성되는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 LPP법에 의해 air분위기에서 셀룰로스 종류에 따라 450°C에서 3시간 동안 열처리된 Ag 입자 (a) Starch (b) HPC (c) Avicel 의 표면을 전계 주사현미경(FE-SEM)을 이용하여 분석한 결과이다. Fig. 3(a) 샘플의 입자의 형태는 불균일 하지만 약간의 구형의 형태로 관찰되었고, 입자의 평균 size는 약 0.5~2 μm 로 확인되었고, Fig. 3(b)와 (c)의 입자들과의 관계를 비교해 볼 때, 입자의 분포, 분산, 크기 및 표면이 가장 좋은 것을 확인 할 수 있었다.

Starch와 HPC를 이용 했을 때, Avicel을 이용했을 때

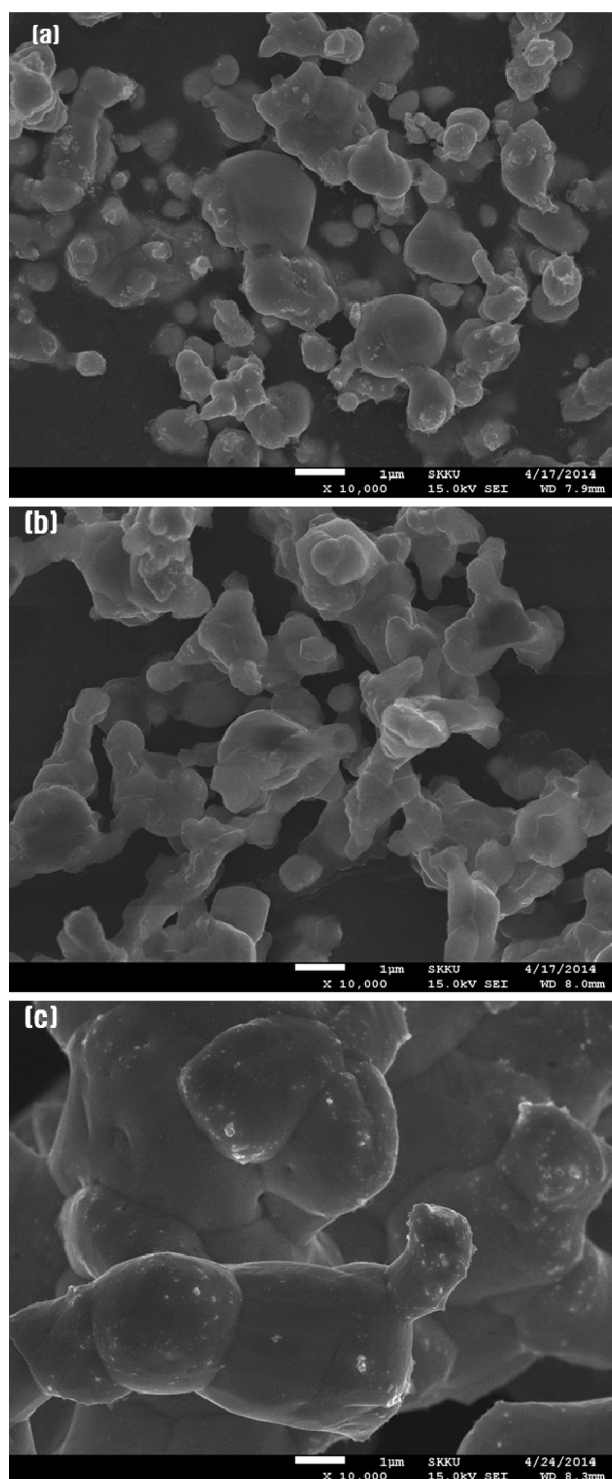


Fig. 3. FE-SEM images as a function of different cellulose Comparison with (a) starch, (b) HPC, (c) Avicel at annealing temperature of 450°C, for 3 hours in the air.

보다 균일한 입자가 형성되었기 때문에 Starch와 HPC를 이용해 온도 변화에 따른 실험을 진행하였다. Fig. 4(a)에서 확인 하듯이, 온도 변화에 따른 실험에서는 500°C와 550°C에서 모든 피크들이 JCPDS card(No. 87-0719)

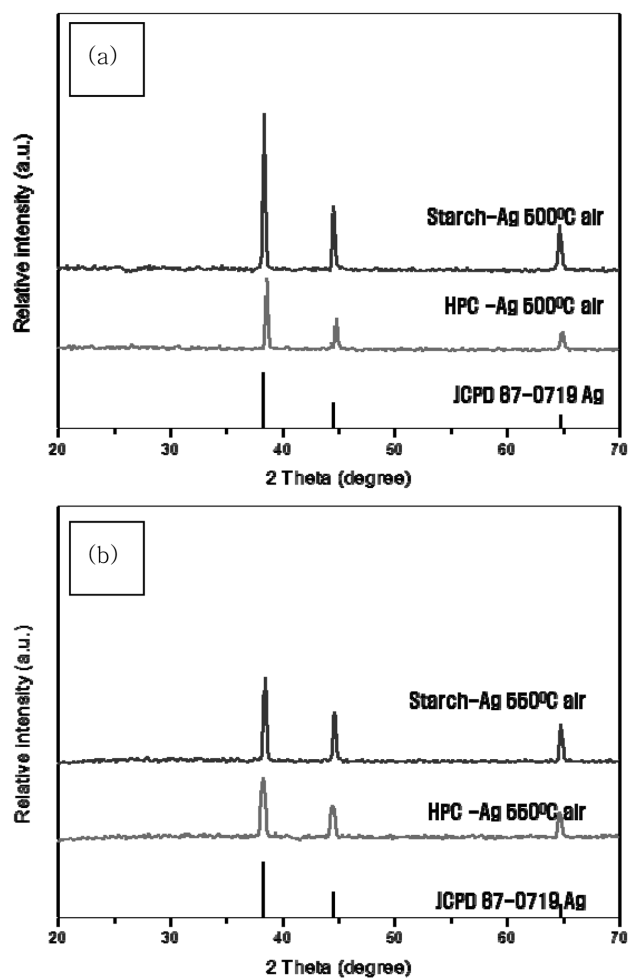


Fig. 4. XRD patterns of at (a) 500°C, and (b) 550°C for 3 hours in the air.

에 일치하는 것으로 보아 은 입자가 생성된 것을 확인하였다. 그러나 Fig. 5에서 FE-SEM 확인 결과, 550도에서 입자들이 응집(aggregation)하는 현상이 관찰되었다. 이 때문에 550°C 이상의 열처리는 고순도의 마이크로 균질 Ag 입자를 형성하는데 부적절한 것으로 판단된다.

Fig. 4(b)는 RF-LPP를 이용하여 공기중 그리고 환원 분위기에서 Ag 입자의 XRD 패턴결과이다. 여기서 RF-LPP는 LPP법을 응용한 것으로써, 단 시간내 고온으로 승온시켜 초기 핵생성 사이트 제어를 통하여 균일한 입자를 형성시키는 것이다. 그 결과 초기 핵 생성 사이트가 제어된 결과로 균일해진 입자를 확인할 수 있었다. XRD 분석 결과는 Ag 입자가 성공적으로 형성된 것을 보였으며 공기중 과 환원분위기 조건에 의한 차이는 나타나지 않았다. 그러나 energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS)에 의한 성분 분석 결과(Fig. 6) 공기중에서 형성한 입자 안에는 은이 74.30%, 산소가 19.51% 포함되어 있고 환원분위기에서 형성한 입자 안에는 은이

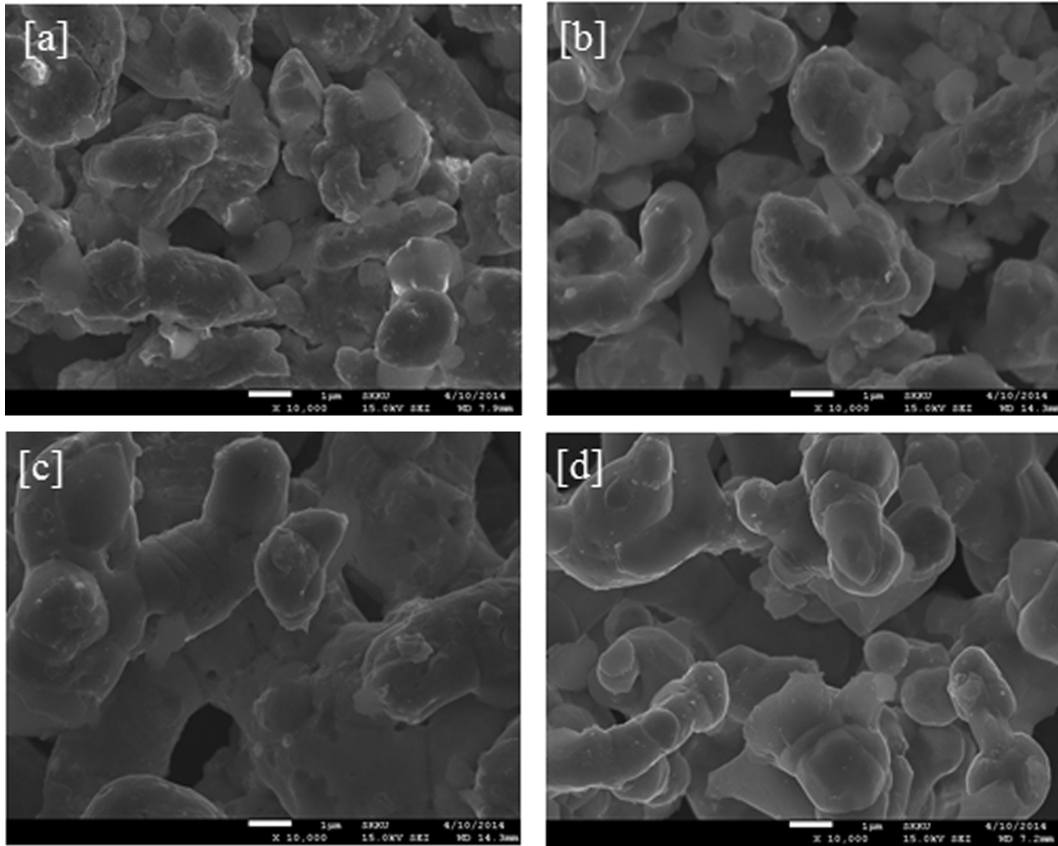


Fig. 5. FE-SEM images of Ag particles annealed in 3 hours in the air. (a) HCP, 500°C, (b) starch, 500°C, (c) HCP, 500°C, (d) starch 550°C.

Elements	Weight %	
	air	reduced
O K	19.51	6.19
Na K	6.19	1.35
Ag L	74.30	92.46
Totals	100.00	100.00

Fig. 6. EDS quantified analysis results of annealed in the air and reduction condition at 500 °C, in 3 hours.

92.46 %, 산소가 6.19 % 있는 것으로 확인되어 환원처리 하였을 때 더 고순도의 마이크로 균질 Ag 입자를 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 합성된 Ag 시료를 에폭시와 섞어 페이스트를 제조하고 유리기판에 코팅하여 250°C 열처리 후 4-point probe로 면 저항을 측정된 결과이다. 상용 실버페이스트가 대조군으로 사용되었다. 공기중에서 소성한 은 입자와 환원분위기에서 소성한 은 입자 모두 대조군에 근접한 면 저항을 나타냈으며, 그 결과에 높은 균일성을 보였다. 단지 환원분위기에서 소성한 은 입자가 더 낮은 면저항 값을 가진 것은 공기중에서 소성했을 때 은 입자가 산화된 것 때문으로 보인다.

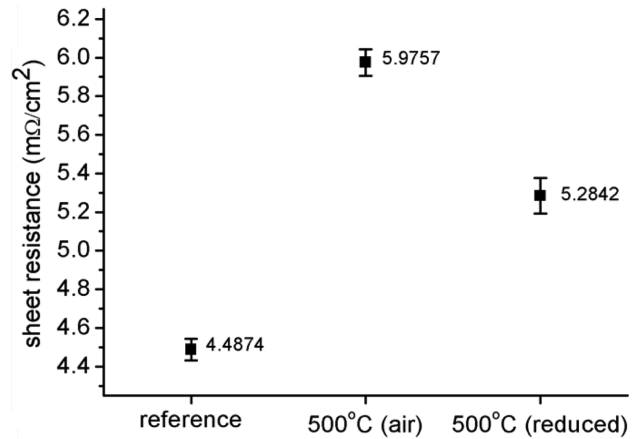


Fig. 7. Resistivity measured by 4-point probe of film on glass plate fabricated by Ag pastes. Each pastes are made by annealed with air and reduced environment at 500°C in 3 hours. Conventional Ag paste film was used as a reference.

4. 결 론

본 연구에서는 용매추출법으로 은 원소를 폐기물로부터 분리하고 LPP 방법으로 은 입자를 형성하였다. 온도 증가에 따라 grain size와 응집이 커지는 것을 확인하였

고 Cellulose의 종류에 따라 입자 형태가 바뀌는 것을 확인하였다. RF-LPP법으로 균질한 마이크로 은 입자를 얻었고 환원분위기의 열처리를 통해 산소 함유량을 제어할 수 있었다. 본 연구를 통하여 재활용 기술에 큰 기여를 할 것이라 기대한다.

References

- [1] D. Wang, Z. Cai, G. Jiang, A. Leung, M.H. Wong and W.K. Wong, "Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil and sediment from an electronic waste recycling facility", *Chemosphere* 60 (2005) 810.
- [2] W.P. Wan, "Country resource environments, firm capabilities, and corporate diversification strategies", *Journal of Management Studies* 42 (2005) 161.
- [3] S. Park, T.U. Kampen, T. Kachel, P. Bressler, W. Braun and D.R.T. Zahn, "Interaction of metals with an organic semiconductor: Ag and In on PTCDA", *App. Surf. Sci.* 190 (2002) 376.
- [4] C.A. Mead "Metal-semiconductor surface barriers", *Solid-State Electron.* 9 (1966) 1023.
- [5] J.F. Zhang, Y. Zhou, J.Y. Yoon and J.S. Kim "Recent progress in fluorescent and colorimetric chemosensors for detection of precious metal ions (silver, gold and platinum ions)", *Chem. Soc. Rev.* 10 (2011) 3416.
- [6] M.M. Hilaali, K. Nakayashiki, C. Khadilkar, R.C. Reedy, A. Rohatgi, A. Shaikh, S. Kim and S. Sridharan, "Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells", *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A5.
- [7] C. Eggeling, J. Schaffer, C.A. Seidel, J. Korte, G. Brehm, S. Schneider and W. Schrol, "Homogeneity, transport, and signal properties of single Ag particles studied by single-molecule surface-enhanced resonance raman scattering", *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 3674.
- [8] Y.Y. Luo, D.S. Jo, K. Senthil, S. Tezuka, M. Kakihana, K. Toda, T. Masaki and D.H. Yoon, "Synthesis of high-efficient $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ green emitting phosphor by a liquid phase precursor method", *J. Solid State Chem.* 189 (2012) 68.