

Characterization and hydrothermal surface modification of non-swelling property mica using nano silver

Jeong-Won Seok[†], Ra-Young Park and Pan Chae Kim

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received April 18, 2007)

(Accepted June 15, 2007)

Abstract Mica (muscovite) powders were synthesized by hydrothermal method (horizontal turning method). The hydrothermal conditions for the synthesis of mica were prepared by the ratio of $K_2O : Al(OH)_3 : SiO_2 = 1 : 3 : 3$ mol% as the starting materials with KOH (8 mol%) solution as the hydrothermal solvent and reaction temperature at 260°C for 72 hrs. The synthetic powder used for preparation of nano silver coated mica by vertical hydrothermal treatment. The hydrothermal conditions for the treated as nano silver coating were prepared by the synthetic powder as raw materials, triple distilled water (0.5 l) solution as the hydrothermal solvent with nano silver sol (1,000 ppm) as the material of nano silver coating and reaction temperature at 160~260°C for 72 hrs. After hydrothermal treatment, structural, judgment of nano silver coating and character of nano silver coated mica were examined by XRD, SEM, TEM-EDX and shake plask method.

Key words Muscovite, Horizontal turning method, Nano silver coated mica, Hydrothermal method

은나노를 이용한 비팽윤성 운모의 수열적인 표면개질 및 특성평가

석정원[†], 박라영, 김판채

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2007년 4월 18일 접수)

(2007년 6월 15일 심사완료)

요약 수평회전식 수열법에 의해 운모 분말을 합성하였다. 수열조건은 출발원료로 K_2O , $Al(OH)_3$ 그리고 SiO_2 의 비는 1 : 3 : 3 mol%로 하고 수열용매로 8 mol%의 KOH를 함께 추가하여 260°C에서 72시간 동안 반응시켰다. 합성한 분말은 수직형 수열처리법에 의한 은나노 코팅 운모 제조를 위해 사용하였다. 은나노 코팅의 처리를 위한 수열조건은 출발원료로 합성한 분말로 하고, 수열용매로 0.5 l의 3차 증류수, 그리고 1,000 ppm의 은나노 졸을 코팅원료로 사용하여 160~260°C 범위에서 72시간 동안 반응시켰다. 처리 후 결정구조, 은나노 코팅 여부 및 코팅된 운모의 특성은 XRD, SEM, TEM-EDX 및 shake plask법을 통해 분석하였다.

1. 서론

운모는 절연성, 윤활성, 보강성이 우수하여 절연체, 고체윤활제, 화장품의 안료 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 하지만 천연에서 산출되는 운모의 경우 백색도가 현저히 떨어지고 품질이 일정치 않으며, 뛰어난 윤활성과 층상구조로 인해 물리적 충격을 흡수함으로 분쇄가 매우 어려워 형상분리법[1] 등과 같은 추가 공정이 필요하게 된다. 따라서, 분쇄공정이 필요하지 않으며, 지질학적 생성환경과 유사 조건을 형성시킬 수 있는 수열합성법이

운모합성에 사용되고 있다[2]. 수열 합성 방법은 크게 구분하여 상·하부 온도구배를 형성시킬 수 있는 수직법과 반응용기 하부에 침적물 형성을 억제할 수 있는 수평형이 있다. 본 연구에서는 수평형을 응용하여 반응용기가 회전할 수 있도록 설계 제작하였으며 출발원료와 함께 지르콘 비드(zircon bead, $\phi 0.7$ mm)를 함께 충전함으로 인위적인 대류를 형성시켜 비교적 저온 영역에서 운모를 합성하고자 하였다.

합성한 운모는 은나노를 코팅하기 위한 원료로 사용하였다. 은의 대표적인 특성은 항균력으로써[3] 현재 은나노를 코팅함으로 항균 특성을 가지는 재료들이 많은 관심을 갖고 개발[4, 5] 중에 있으나 합성 운모에 은나노를 코팅하는 기술 및 보고서는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 운모 입자표면 개질을 통하여 기능성 원료를

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3243
Fax: +82-61-330-3252
E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

활용가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험 방법

수열반응 시 인위적인 이온 확산 유도가 가능한 수평 회전식 수열장치를 사용하여 운모(mica)를 합성하였다. 수열용매로는 KOH를 사용하였으며, 출발원료로는 K_2O , $Al(OH)_3$ 및 SiO_2 를 사용하였다. 합성실험은 반응용기 (autoclave)를 25 rpm/min으로 회전시키면서 260°C에서 72시간 동안 행하였으며, 합성 후 분말은 SEM(Hitachi, U-7100), XRD(Rigaku, D/MAX IIIC) 및 TEM-EDX (Tecnai F20) 등의 측정을 통해 전형적 운모 조성임을 확인하였다.

합성한 운모에 은나노를 코팅하기 위해 상·하부 온도구배 형성이 가능한 수직형 수열장치를 사용하였으며, 수열용매로는 3차 증류수를 사용하였고, 코팅을 위한 원료로는 시판용 은나노 졸(1,000 ppm, 제조원 : (주)휘닉스 PDE)을 사용하였다. 수열처리는 170~260°C 범위의 온도에서 72시간 동안 행하였으며, 처리 후 합성운모에 은나노 입자가 코팅되었는지 여부는 XRD, SEM 및 TEM-EDX 측정을 통해 확인하였다. 은의 대표적인 특성인 항균력 검사를 위해 Shake plask법으로 대장균 배양검사를 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 운모의 합성 및 분석

합성 운모 제조를 위한 기존의 수직형 수열합성방법은

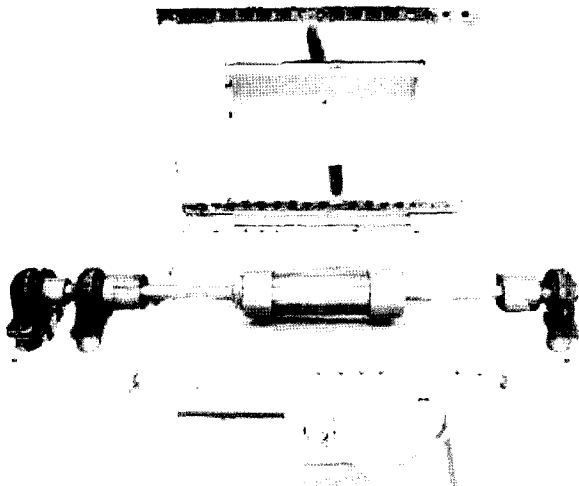


Fig. 1. Photograph of apparatus used for hydrothermal synthesis of mica.

가압 조절을 수열용매 충전율에 의존하고 있으므로 용매의 농도가 높을 경우 가압에 한계가 있다. 이로 인해 수열용매의 낮은 농도가 채택되고 있어 고온영역에서 합성 실험이 행해지고 있다[6]. 그러나 본 연구에서는 Fig. 1에서와 같이 수평회전식 수열장치를 선택하였으며, 이로 인해 수평으로 회전하는 반응용기와 더불어 인위적인 이온 확산을 유도하여 비교적 저온 영역인 260°C에서 운모 합성이 가능하였다. 반응용기는 2중으로 제작하였으며 외부는 스테인레스스틸316(SUS 316), 내부는 수열용매에 의한 부식을 방지하기 위한 테프론 재질을 사용하였다.

운모 합성을 위한 출발원료로는 K_2O , $Al(OH)_3$ 및 SiO_2 를 각각 1:3:3 mol%로 하였으며, 수열용매로는 8 mol%의 KOH를 사용하여 260°C에서 72시간 동안 반응용기를 25 rpm/min으로 회전시키면서 실험을 행하였다. 합성된 운모의 결정상은 Fig. 2에서와 같이 XRD를 분석, 화학 조성의 분석은 Fig. 3에서와 같이 TEM-EDX 측정, 형상 관찰을 위해서는 Fig. 4에서와 같이 SEM 분석을

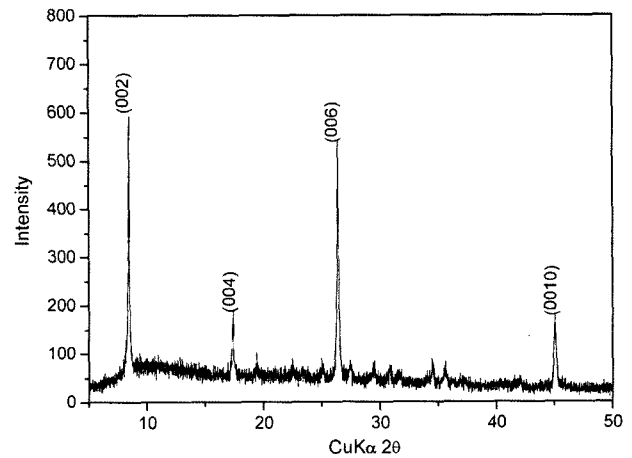


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the mica hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8 mol% KOH solution.

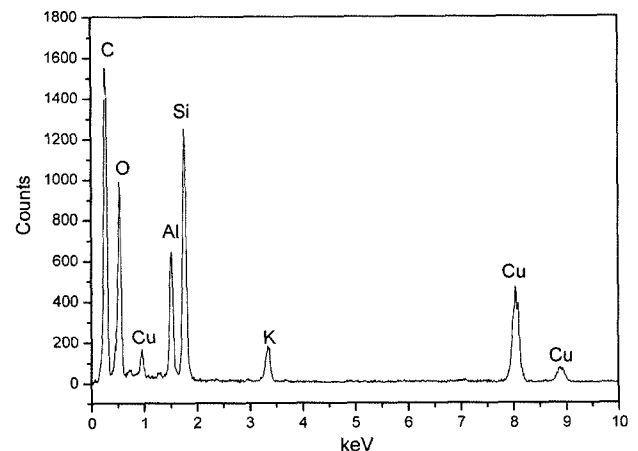


Fig. 3. TEM-EDX data of mica hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8 mol% KOH solution.

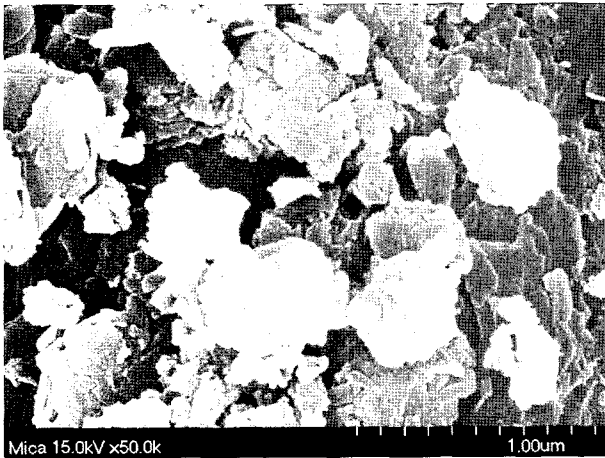


Fig. 4. SEM image of mica hydrothermally synthesized at 260°C for 72 hrs in a 8 mol% KOH solution.

행하였다. 이 분석결과들을 고찰해 볼 때 본 연구에서 얻어진 결과물이 전형적인 운모(백운모)의 결정상, 조성 및 형상임을 알 수 있다. Fig. 3의 C(carbon)의 피크는 필라멘트에서 전자가 가속됨에 따른 주위 C 이온의 집중에 의한 것이며, Cu(copper)에 의한 패턴은 그리드에 의한 패턴으로 사료된다.

3.2. 운모 표면 개질을 위한 은나노 입자 코팅

Fig. 5는 합성된 운모 표면에 은나노 입자를 코팅하기 위해 사용한 수열장치(a) 및 반응용기((b) 용량 1.2 l)의 사진이다. 수열장치는 상·하부의 온도구배 형성이 가능한 수직형이며, 반응용기는 SUS 316을 재료로 하고 온도 상승 시 발생하는 압력 유지를 위해 상하부 사이에 테프론 패키징을 사용하여 밀폐하였다.

실험 시 수열용매로는 3차 증류수 0.5 l를 사용하였으며, 은 원으로는 Fig. 6의 TEM 사진에서와 같이 20 nm 내·외 크기의 은나노 졸(1,000 ppm)을 0.05 l 사용하였다. 20 nm 내·외 크기의 은을 이용한 이유는 항균력을 높이기 위해서이다. 은 입자의 크기가 100 nm 이상이

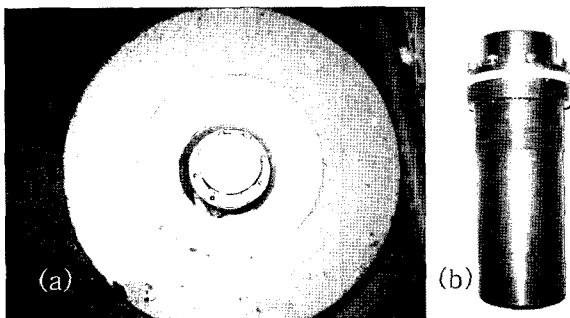


Fig. 5. Photographs of hydrothermal apparatus (a) and autoclave (b) for nano silver particle coating on the synthetic mica.

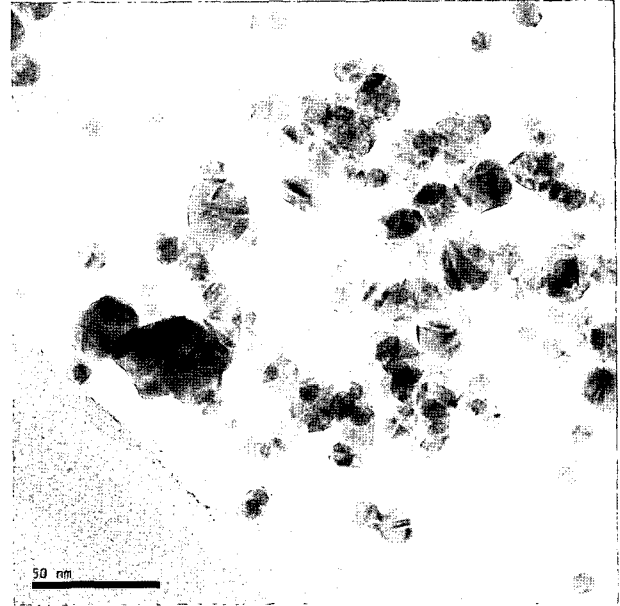


Fig. 6. TEM image of nano silver colloid.

되면 항균력이 떨어지는 문제점이 발생된다는 보고되고 있다[7, 8]. 은을 코팅하기 위한 운모는 Fig. 4의 SEM 사진에서와 같은 본 실험에서 제작한 원료를 30 g 사용하였다.

원료를 반응용기에 충전 하기 전 과정으로 3차 증류수에 합성 운모와 은나노 졸을 추가하여 1시간 동안 교반하였다. 실험조건은 170~260°C까지 온도변화를 주어 72 시간 동안 처리를 행하였고, 이때 반응용기의 충전율은 50%로 하였으며, 이는 온도상승에 따른 내압에 대한 반응용기의 최대 허용 충전율이다.

3.3. 제조된 은나노 코팅 운모의 특성 분석

3.3.1. XRD 분석

Fig. 7은 수열용매(3차 증류수)와 은나노 졸의 비율 10 : 1의 비율로 하여 각각 170(a), 200(b), 230(c) 그리고 260°C(d)의 서로 다른 온도조건에서 72시간 수열처리 후 측정된 XRD 측정결과로서 이 데이터에서는 전형적인 운모의 패턴 외에 은나노에 의한 피크를 확인할 수 없었다.

이는 운모에 은나노가 코팅되지 않았을 경우, 또는 첨가된 은나노의 양이 너무 적었을 경우로 서로 상반된 추론이 가능하다. 만약 은나노가 코팅 되었어도 XRD 회절패턴에 해당 피크가 나타나지 않는 경우라면 사용한 은나노 입자의 농도가 너무 적어서라 사료된다.

3.3.2. SEM 분석

Fig. 8의 SEM 분석결과에서는 처리 전(Fig. 4)의 형상

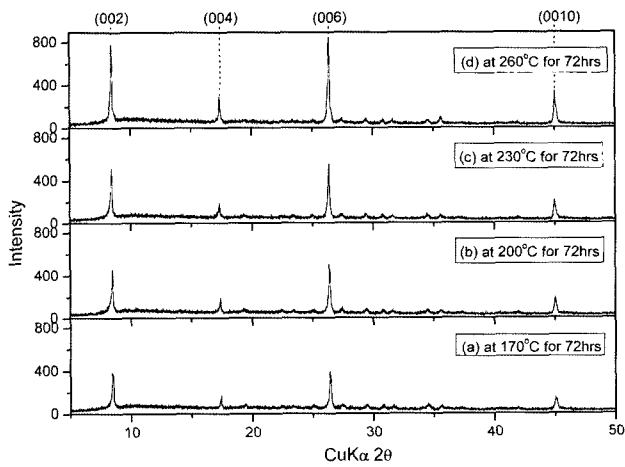


Fig. 7. XRD patterns of nano silver coated mica by hydrothermally treated (a) at 170°C, (b) 200°C, (c) 230°C and (d) 260°C for 72 hrs, respectively.

과는 다소 차이를 보였다. 전체적인 형상을 보아 운모 입자들은 약간의 입성장(grain growth)이 일어난 것으로 판단되며, 동시에 은나노가 코팅된 것으로 보인다. 판상의 합성 운모 표면은 Fig. 4에서와 같이 비교적 깨끗한 판상면을 이루고 있으나 170°C에서 처리한 샘플에서는 Fig. 8(a)의 SEM사진에서와 같이 Fig. 6의 은나노 입자

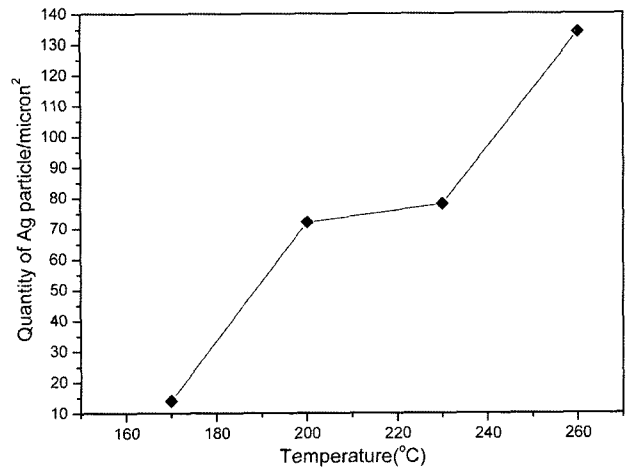


Fig. 9. Variation of bead particle by change of temperature.

와 유사 크기의 구형 입자를 미약하나마 볼 수 있으며, 구형입자의 수는 처리 온도에 비례하여 260°C에서 처리된 샘플에서는 다량의 구형입자가 관찰되었다. 구형입자 개수의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 이상의 결과로 운모 표면에 은나노가 코팅되었다는 확실한 증거 제시는 어려우나 형상 및 구형의 크기로 보아 은나노가 코팅된 것으로 판단되며, 확실한 은나노 코팅 여부를 분석하기

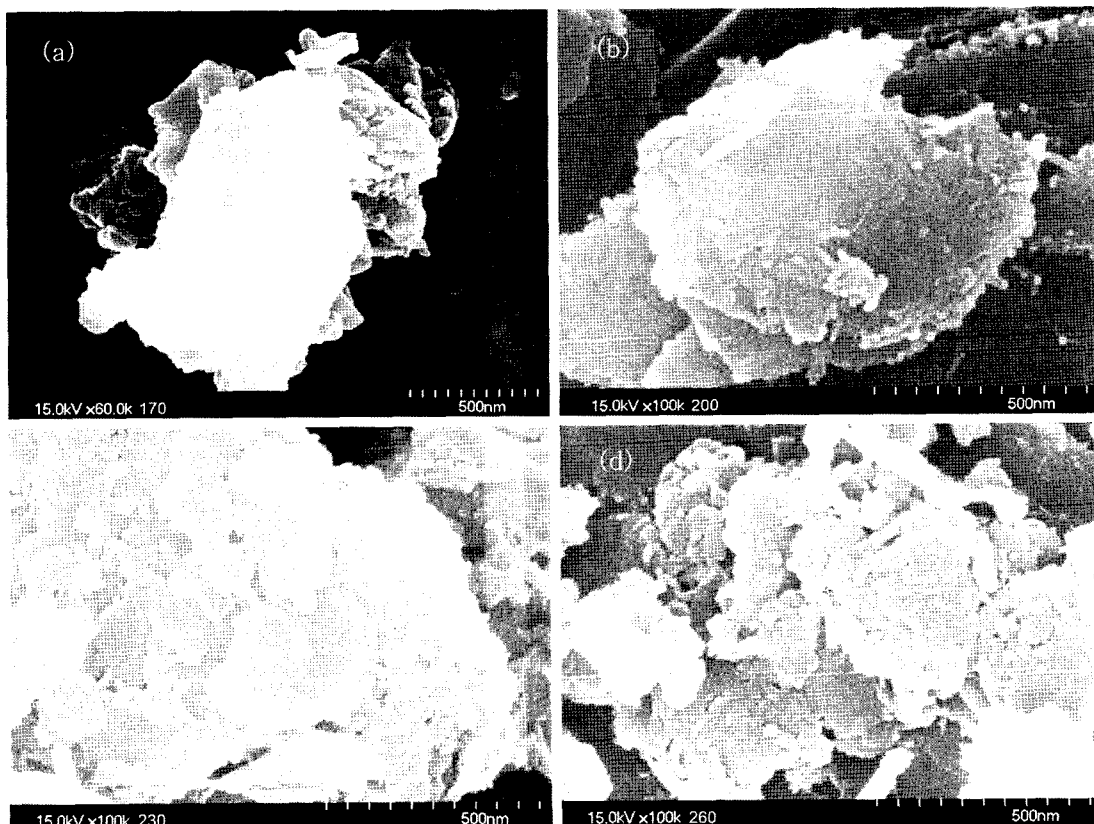


Fig. 8. SEM images of the mica impregnated with nano silver particle by hydrothermally treated (a) at 170, (b) 200, (c) 230 and (d) 260°C for 72 hrs, respectively.

위해 TEM-EDX를 측정하였다.

3.3.3. TEM-EDX 분석

Fig. 10은 구형입자의 수가 가장 많이 관찰된 260°C에서 72시간 동안 처리한 샘플(Fig. 8(d))을 TEM 측정을 통해 성분분포를 나타낸 mapping 사진으로서 은나노 입자에 의한 패턴으로 추정되는 형상들이 다수 관찰 되었으며, 이는 주위의 명암에 비해 더 어두운 점으로 나타났다. Fig. 11은 Fig. 10에서 은나노 입자에 의한 패턴으로 보이는 부분에 대해 EDX 분석을 행한 것으로써 전형적 운모 조성과 함께 은의 패턴이 검출되었다. 따라서 Fig. 10에서 흑색으로 보이는 점들이 은나노임을 확인하였다. 운모 판상의 두께가 두꺼운 부분은 전체적으로 어

둑게 나타나기 때문에 은나노에 의한 패턴과 구분이 불가능 하나 이 영역에서도 은나노 입자들이 존재할 것이라 사료된다. 여기서 C(carbon)의 피크는 필라멘트에서 전자가 가속됨에 따른 주위 C 이온의 집중에 의한 것이며, Cu(copper)에 의한 패턴은 그리드에 의한 패턴으로 사료된다.

Fig. 12는 은나노 입자 영역에 대한 좀더 정확한 분석을 위해 Ag 부분을 확대하여 나타낸 성분분포 mapping 사진이며, Fig. 13은 은나노 입자영역을 분석한 것으로서 Fig. 11의 측정결과에 비해 은나노 함량이 더 증가 검출되었음을 알 수 있다. 따라서, Fig. 8의 SEM 사진에서 보이는 운모 판상 표면의 구형 입자들은 은나노로 판단된다.

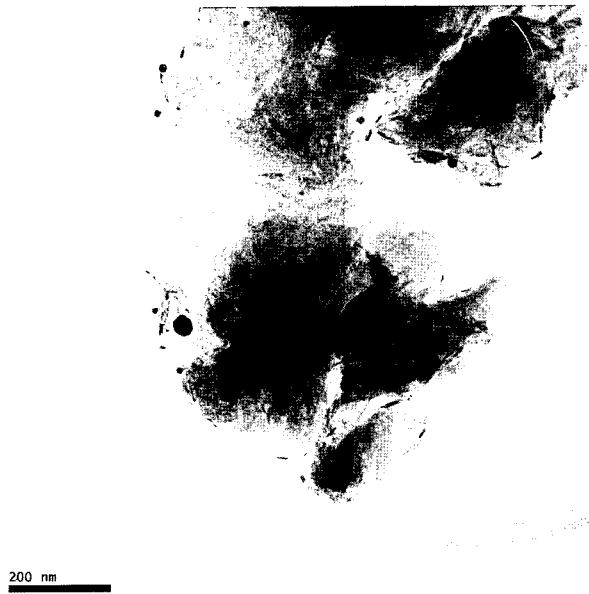


Fig. 10. TEM image of mica powder with Ag concentration, dark points are nano silver particles.

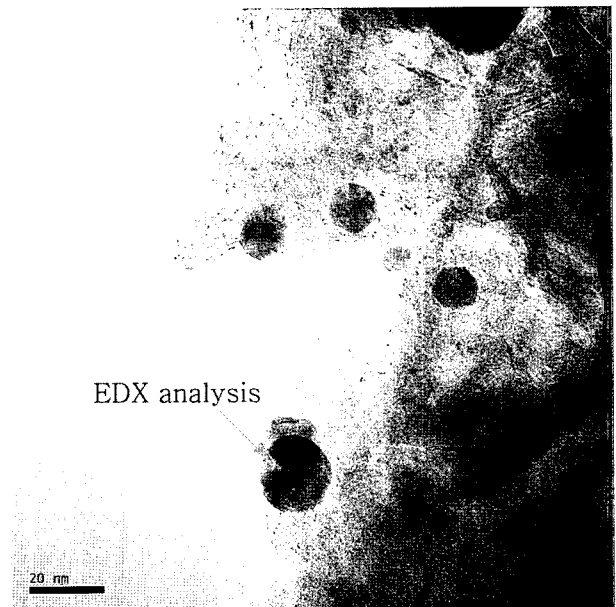


Fig. 12. TEM image of nano silver particle on the mica powder.

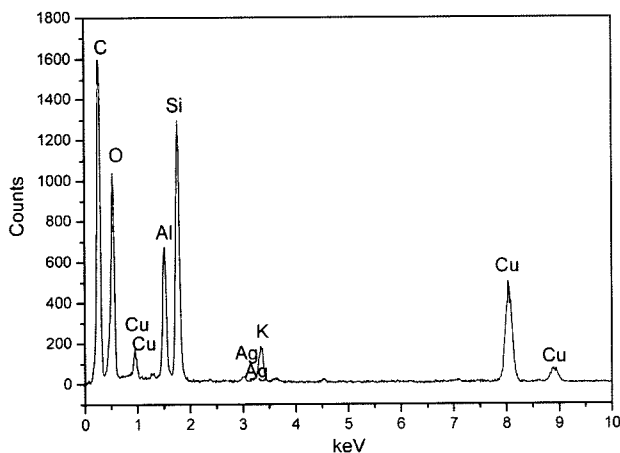


Fig. 11. TEM-EDX data of nano silver particle in the Fig. 10 area.

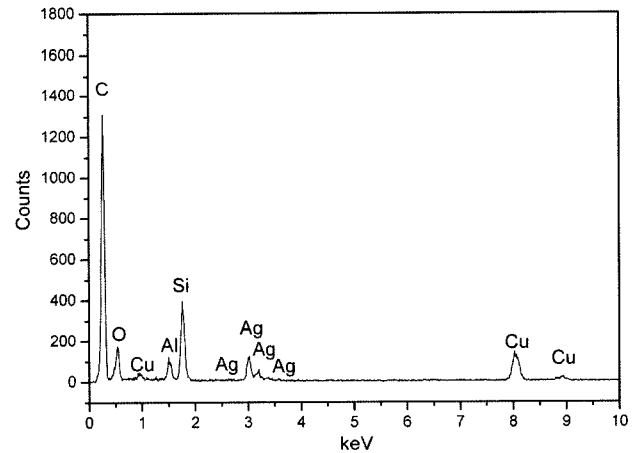


Fig. 13. TEM-EDX data of nano silver particle in the Fig. 12 area.

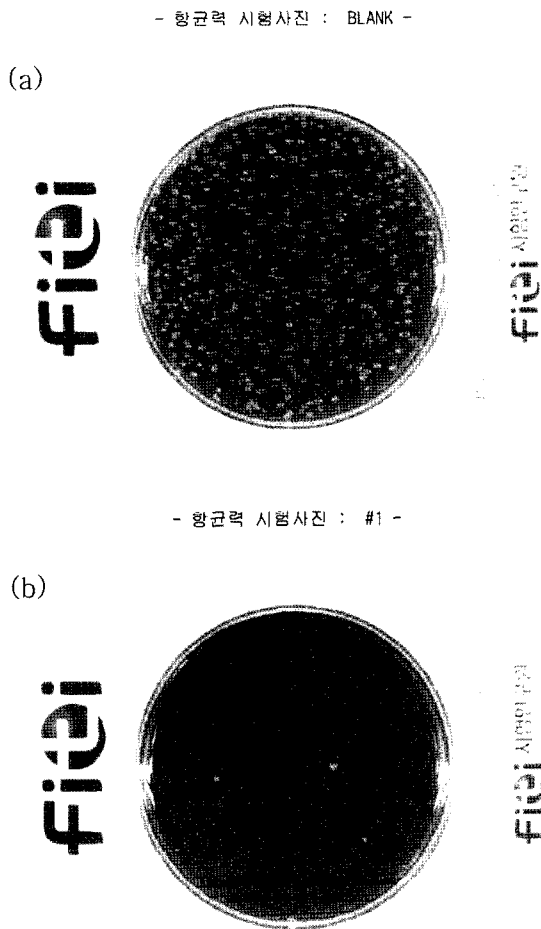


Fig. 14. Antimicrobial activity photo of blank (a) and Ag coated mica (b). The solutions are shaken at (37±1)°C for 24 h, and determine bacteria cell growth inhibition rate by pour agar plate method (120 rpm/min).

Table 1
Test result of antimicrobial activity (test conducted: shake plask method, KS M 0146:2003), cells/m/

	Blank (a)	Ag coated mica (b)
At beginning	1.4×10 ⁴	1.4×10 ⁴
After 24 hrs	1.8×10 ⁸	3.0×10 ³
Percent reduction of bacteria (%)		99.9

3.3.4. 항균력 검사

은나노가 가장 많이 코팅되어 있는 Fig. 8(d)의 샘플을 shake plask법으로 항균력을 검사하였으며, 그 결과를 Fig. 14와 Table 1에 나타내었다. 사용공시균주(test bacteria)는 대장균을 사용하였으며, 시험균액을 (37±1)°C에서 24시간 진탕 배양 후 균 수를 검사하였다. 사용된 은나노가 코팅된 운모는 1g, 진탕 횟수는 120회/분, 중화용액 사용량은 50 ml, 접종배지는 TSB(trypticase soy broth) 1 ml, 중화용액으로는 1/500(TSB 포함)을 사용하

였다.

Fig. 14(a)는 blank 상태에서 대장균(*Escherichia coli*, ATCC 25922)을 배양, (b)는 은나노가 코팅된 운모에 대해 대장균을 배양한 결과이다. 초기 대장균 수는 1.4×10⁴/m/였으며, blank 상태에서는 24시간 후 1.8×10⁸/m/으로 증가하였으나 은나노가 코팅된 운모의 샘플은 3.0×10³으로 99.9%의 세균감소율을 보였다. 세균감소율 계산방법은 KS규격에 의해 계산되었으며 계산식은 아래와 같다.

$$B_{PR}(\%) = \frac{C_{AB} - C_{AS}}{C_{AB}} \times 100$$

$$= \frac{(1.8 \times 10^8) - (3.0 \times 10^3)}{1.8 \times 10^8} \times 100 = 99.9\% \quad (3.1)$$

여기서, B_{PR}은 세균감소율(Percent reduction of bacteria), C_{AB}는 blank 상태에서의 24시간 세균 배양 후 shake 내에 있는 세균수, C_{AS}는 측정샘플첨가상태의 24시간 세균 배양 후 shake내에 있는 세균수이다.

4. 결 론

수평회전식 수열장치를 이용하여 운모를 합성하였으며, 합성한 운모는 은나노 코팅을 위한 원료로 사용하였다. 은나노 코팅을 위한 수열용매로는 3차 증류수를 사용하였으며, 은의 원료로는 은나노 졸을 사용하였다. 처리조건은 170~260°C까지 72시간 동안 행하였으며, 260°C가 최적의 조건이었다. 은나노가 운모표면에 코팅되었는지 여부는 XRD, SEM, TEM-EDX 등을 통해 분석하였으며, TEM-EDX 측정을 통해 확실한 은나노 코팅 증거를 찾을 수 있었다. 은나노가 가장 많이 코팅된 샘플에 대한 대장균 배양실험을 행한 결과 99.9%의 세균 감소율을 보였으며, 이는 기능성 응용소재로 활용 가능성이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 지원 “점토광물을 이용한 ET 및 NT 산업용 고기능성 소재 제조기술 개발” 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] M.Y. Lee, H.C. Oh, S. Koyanaka, S. Endoh, H. Ohya and S.H. Lee, “A study on the recovery of mica-schist

- using shape separation method”, Korea Society for Geosystem Engineering 33 (1996) 494.
- [2] H.S. Yoder and H.P. Eugster, “Synthetic and natural micas”, *Geochim. Cosmochim. Acta* 8 (1955) 225.
- [3] C.C. Yates, D. Whaley, R. Babu, J. Zhang, P. Krishna, E. Beckman, A.W. Pasculle and A. Wells, “The effect of multifunctional polymer-based gels on wound healing in full thickness bacteria-contaminated mouse skin wound models”, *Biomaterials* 28 (2007) 3978.
- [4] S.M. Park, “The study of Ag coated silica composite preparation by chemical method and their characteristics”, *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 16(6) (2006) 260.
- [5] Z.-R. Huang and D. Jiang, “Nickel-alumina nanocomposite powders prepared by novel *in situ* chemical reduction”, *J. Mater. Res.* 17(12) (2002) 3178.
- [6] C.W. Park, S.M. Park and A. Kambayashi, “Synthesis and characterizations of the non-swelling property micas by hydrothermal method”, *J. Korea Crystal Growth and Crystal Technology* 16(3) (2006) 96.
- [7] C.W. Park, R.Y. Park and S.M. Park, “Preparations and characteristics of the ceramic balls for heavy metals absorption and antibacterial activities in the drinking water”, *J. Korea Crystal Growth and Crystal Technology* 15(6) (2005) 264.
- [8] W.C. Bell and M.L. Myrick, “Preparation and characterization nanoscale silver colloids by two novel synthetic routes”, *J. Colloid Interface Sci.* 242 (2001) 300.