

The study of Ag coated silica composite preparation by chemical method and their characteristics

Sun-Min Park[†]

Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., Seoul 153-023, Korea

(Received September 29, 2006)

(Accepted December 2, 2006)

Abstract Well dispersed uniform silver coated silica was prepared by chemical liquid method. The optimum conditions for preparation of the silver coated silica were as follows: alkaline solution, reaction temperature of 100°C, reaction time of 2 hrs, and amount of Ag of 5 wt%. It was found that the prepared silver coated silica were far infrared emissivity of 0.916~ 0.918 and antimicrobial effect of 99.9 %.

Key words Silver coated silica, Chemical liquid method, Far infrared emissivity, Antimicrobial effect

화학적 방법에 의한 Ag coated silica 복합체의 제조 및 그 특성에 대한 연구

박선민[†]

요업(세라믹)기술원, 서울, 153-023

(2006년 9월 29일 접수)

(2006년 12월 2일 심사완료)

요 약 화학적 방법에 의해 액상에서 실버가 잘 분산된 Ag coated silica를 제조하고 이를 평가하였다. Ag coated silica를 제조하기 위한 최적조건은 알칼리 용액에서 반응온도 100°C, 반응시간 2시간, 실버 코팅량은 5 wt%였다. 제조된 Ag coated silica는 실버가 응집되지 않은 일정한 크기의 단분산 실버가 실리카 표면에 균일하게 코팅되었으며, 원적외선 방사를 0.916~0.918 및 항균력 99.9%를 나타내었다.

1. 서 론

지금까지 금속 및 금속 산화물 분말은 마이크로크기(μm)의 재료가 개발, 사용되어 왔으나 최근에는 전자, 정보통신 및 생명공학 산업의 급속한 발전으로 인해 고기능성을 갖는 기능성 재료를 개발하기 위해 나노크기(10^{-9} m)의 분말을 제조하기 위한 연구[1-3]가 급증하고 있다. 입자크기가 극미세 해짐에 따라 일반 분말재료에서는 발현되지 않았던 특이한 기계적, 물리적 특성이 나타나며 이러한 물성은 전기, 전자분야는 물론 고강도 기계부품, 촉매, 의학 및 생명공학 등의 각종 산업분야에 걸쳐서 그 응용성이 크게 기대되고 있다. 또한 나노 크기의 금속 및 금속 산화물은 산업적인 측면에서 그 활용 범위가 매우 광범위하나, 나노 크기의 입자 제조, 대량 생산 및 응용화 기술의 미비로 인해 현재 수요가 많지는

않으나 향후 에로기술의 해결에 따라 그 수요는 급증할 것으로 예상된다. 이러한 NT기술과 나노 실버의 항균 작용으로 인하여 현재 나노 실버를 이용한 많은 제품들이 개발되고 있으며, 응용 및 활용 분야도 점점 확대되고 있는 추세이다. 특히 나노 실버의 특성을 활용하여 더 많은 기능성을 갖는 재료 및 제품의 개발이 요구되고 있으며, 나노 금속-금속 복합체, 나노 금속-유기 복합체, 나노 금속-금속 산화물 복합체 등이 개발되고 있다[4-6].

나노금속 중에 실버를 금속 산화물 (실리카, 티타니아, 알루미늄 등)에 코팅함으로써 나노 실버의 항균 특성과 금속 산화물의 특성을 동시에 활용할 수 있는 재료들이 많은 관심을 갖고 개발 중에 있으며 티타니아와 알루미늄의 경우, 비교적 간단한 방법에 의해 나노 실버 입자를 티타니아나 알루미늄의 표면에 코팅할 수 있다[7, 8]. 최근에 금속/SiO₂에 대한 연구중에 Au/SiO₂와 Ag/SiO₂에 초점을 두고 연구[9, 10]가 진행되고 있다. 실리카의 용도는 매우 다양하고 실리카의 형태, 크기, 상태에 따라 그 용도가 구분된다. 여기에 최근의 NT기술을 이용하여 제조한 복합체는 그 기능성을 더하여, 고부가가치화 하

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2462

Fax: +82-2-3282-2475

E-mail: psm@kicet.re.kr

는 연구가 계속되고 있다. 그러나 나노 실버를 실리카의 표면에 코팅하는 것은 실리카 표면의 특성상 다른 금속 산화물에 비하여 매우 어렵다. 또한, 현재 나노 실버가 코팅된 실리카가 일부 보고[11, 12]되고 있으나 여기에 사용하는 원료가 비싸고, 대량 생산이 어려운 공정을 가지고 있어, 그 시장성이 매우 크에도 불구하고 아직 제품의 활용도는 낮은 편이다. 그러므로 대량으로 나노 실버 입자를 간단한 공정에 의해 실리카 표면에 코팅을 하는 기술을 개발하는 것은 나노 입자의 금속 산화물 코팅 기술의 습득뿐만 아니라 급격하게 팽창하고 있는 항균 및 방취(탈취) 관련 well being 시장을 선점할 수 있기 때문에 이에 대한 연구는 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 실리카 입자의 표면 개질과 함께 화학적 방법에 의해 액상에서 나노 실버 입자를 실리카의 입자 표면에 균일하게 코팅하고자 하였으며, 나노 실버 입자가 코팅된 실리카 분말에 대해 원적외선 방사 특성, 항균 및 소취특성을 조사하여 고부가가치의 well being 관련 응용소재로 활용할 수 있는 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

화학액상 침전법으로 균일하게 잘 분산된 Ag/SiO₂를 제조하는 최적 조건은 최종입자의 크기, 형태 및 분산정도가 반응조건 즉 Ag/SiO₂의 몰비, 안정화제, 환원제, 용액의 pH, 반응온도 및 반응시간 등에 영향을 받는다. Fig. 1은 Ag coated silica를 제조하기 위한 실험 장치이며, Fig. 2는 실버 Ag coated silica의 제조 공정을 나타낸 것이다.

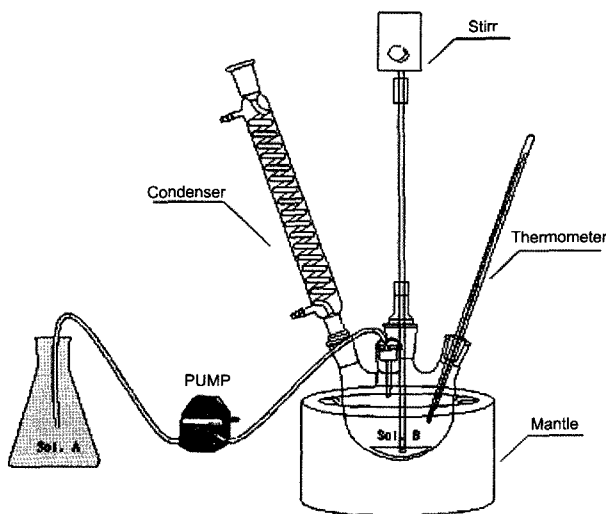


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for the preparation of Ag coated silica.

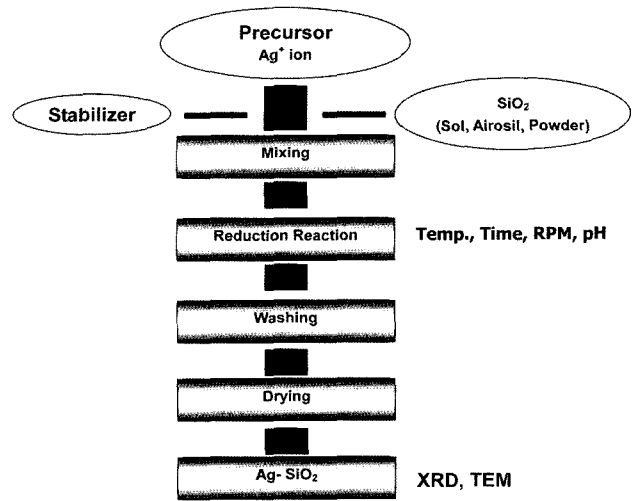


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure for the preparation of Ag coated silica.

출발원료는 AgNO₃(Junsei, 99.8%), 비드실리카(신홍규산, 1~3 μm), C₆H₈O₆(Aldrich, 99.0%)를 사용하였다. Ag coated silica의 제조는 Fig. 1의 실험장치에 신홍규산의 비드실리카 분말을 분산시키고, pH가 조절된 용액 속에 Ag⁺ 전구체 및 안정화제를 충분히 혼합한다. 이후 온도, 시간, 교반속도 및 교반조건 등을 조절하며 환원제를 투입하여 Ag coated silica를 제조하였다. 본 연구에서는 비드실리카 분말 10 g을 사용하여 제조 조건을 확립하였으며, 이렇게 확립된 제조조건은 향후 대량생산시 적용 가능한 제조공정 단순화로 경제적 공정기술 개발이 되도록 하였다.

제조된 Ag coated silica는 수세 후 건조하여 특성을 평가하였다. X-선 회절분석은 Mac Science사에서 제조한 기기(Generator : 3 kW)를 사용하여 40 kV, 30 mA로 4°/min으로 측정하였으며, FE-SEM(Field emission-scanning electron microscope, Jeol JSM-6700F) 및 TEM(Jeol JEM-2000EX)200 kV로 미세구조를 관찰하였다. 또한 FT-IR spectrometer(U.S.A MIDAC사 M 2400-C)를 이용하여 원적외선 방사에너지와 방사율을 측정하였으며, Shaking Flask법에 의한 항균시험 및 암모니아 검지관법에 의해 소취시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조 확인

Fig. 3은 실버 코티드 실리카를 제조하기 위하여 여러 가지 반응 조건들, 즉 Ag 첨가량, 용액의 pH, 반응온도 및 반응시간을 변화시키면서 제조한 분말들을 수세, 건조하여 XRD 분석한 결과이다. 나타낸 바와같이 Host물

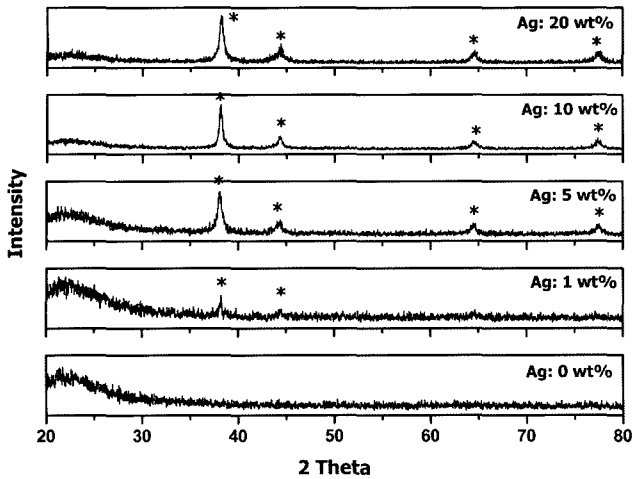


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the prepared powder with amount of Ag.

질로 사용한 실리카는 Ag의 첨가량이 실리카 대비 0 wt%에서 비정질로 나타났으나 코팅량이 1~20 wt%로 점점 증가할 수록 코팅체인 나노실버의 peak(*) intensity가 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 첨가되는 Ag의 양이 많아질수록 silica에 코팅되는 Ag의 양도 같이 증가하고 있음을 의미한다.

Table 1은 앞서의 XRD 회절분석에 따라 Ag의 양 및 제조 조건에 따른 코팅의 결과를 작성한 것이다. 나타낸 바와 같이 Ag 코팅은 주로 알카리 영역에서 반응온도 100°C, 반응시간은 1시간 이상일 때 코팅 결과가 좋아지고, 2시간이면 코팅이 완료됨을 알 수 있다.

3.2. 미세구조 확인

Ag coated silica를 제조하기 위한 코팅조건을 알아보기 위하여 암모니아수를 이용하여 용액의 pH를 산성, 중성 및 알카리로 조절한 용액에서 Ag coated silica를

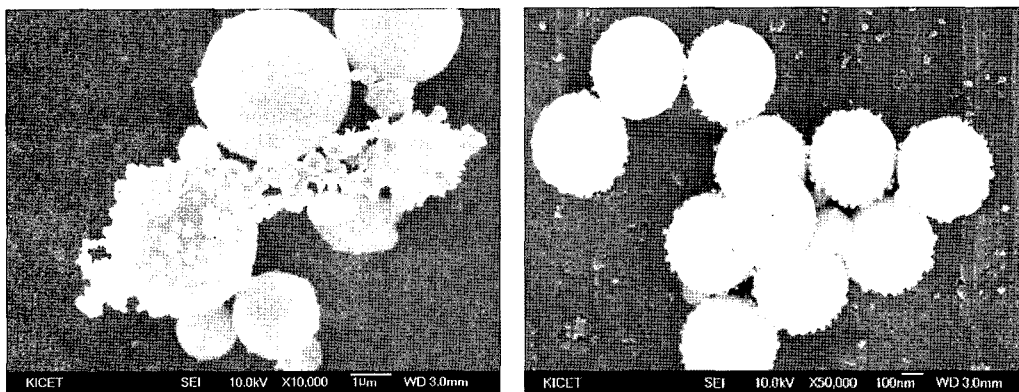
Table 1 Results of the Ag coated silica powders obtained under various preparation conditions

No.	SiO ₂ (g)	Ag (wt%)	C ₆ H ₈ O ₆ (g)	pH	Rx. temp. (°C)	Rx. time (hr)	Result
1	10	1	0.08	strong acid	80	1	×
2				neutrality	100	2	×
3				alkaline	100	1	△
4						2	○
5		5	0.41	neutrality	80	2	×
6				weak acid	100	2	×
7				alkaline	100	1	△
8						2	○
9		10	0.82	neutrality	80	2	×
10				alkaline	100	2	○
11		20	1.64	strong acid	100	2	×
12				alkaline	100	2	○

*Remark : good ○ > △ > × bad

제조하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 나타낸 바와 같이 산성용액에서는 Ag가 실리카 표면에 코팅되지 않고 Ag 이온이 환원 및 자체적으로 응집되는 현상이 나타났으나 알카리 용액의 경우는 Ag가 실리카 표면에 비교적 균일하게 코팅되는 것을 확인할 수 있다. 이는 Ag와 실리카 입자와의 코팅상태를 확인하기위한 EDS 분석결과인 Fig. 5에서도 알 수 있다. Fig. 5는 산성용액에서 제조된 Ag coated silica의 입자형태를 나타낸 SEM, EDS 분석 및 유효성분의 분포를 나타낸 mapping 사진이다. SEM 사진의 경우는 앞서 Fig. 4(a)에 동일하며, 각 성분의 분포를 나타낸 mapping 사진에서 Ag의 경우 분포가 매우 불규칙하며 서로 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있는데 이는 실버이온이 환원되어 실버 입자를 형성하며 실리카 표면에 일정하게 코팅 되지 않고, 실버입자가 서로 응집하기 때문이다.

반응시간에 따른 코팅 상태를 확인한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 나타낸 바와 같이 반응시간이 1시간인 경우



(a) Acid solution

(b) Alkaline solution

Fig. 4. FE-SEM photographs of 5 wt% Ag coated silica with pH.

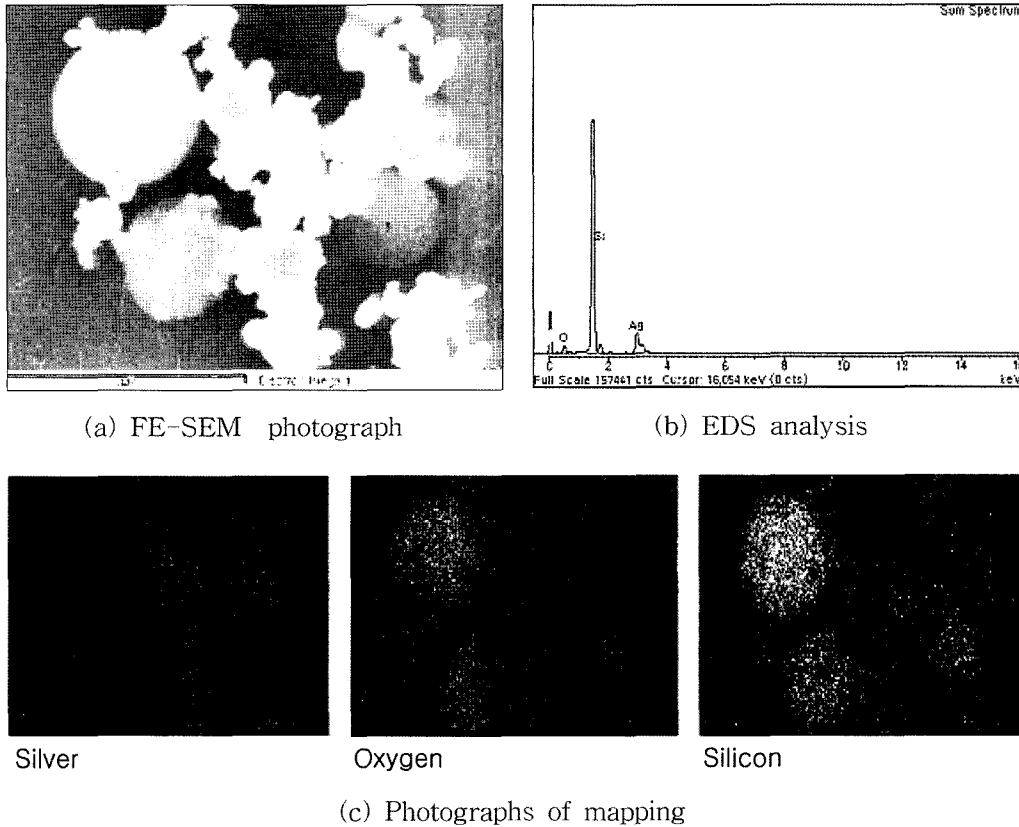


Fig. 5. EDS analysis of Ag coated silica prepared at acid solution.

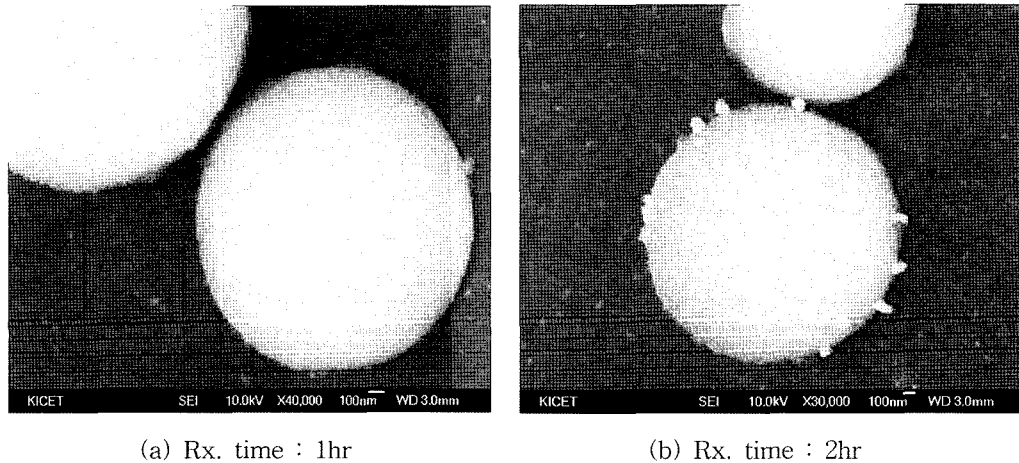


Fig. 6. FE-SEM photographs of the prepared powder with reaction time.

(a)는 Ag가 코팅되는 것이 보이나 미약하며, 코팅상태 역시 좋지 않음을 알 수 있다. 그러나 반응시간이 2시간의 경우(b)는 실리카 표면에 실버가 코팅이 된 것을 확인할 수 있으며, 코팅상태 및 분포도 역시 비교적 균일하게 이루어지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 알카리 용액에서 실리카에 대한 Ag의 첨가량을 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%로 증가시키면서 코팅한 결과를 나타낸 것이다. 나타낸 바와 같이 첨가된 Ag가 모

두 실리카 표면에 균일하게 코팅되고 있음을 알 수 있으며, 또한 첨가되는 Ag의 양이 증가할수록 실리카에 코팅되는 Ag의 양 또한 많아지고 있음을 알 수 있다.

3.3. 제조된 Ag coated silica의 특성

3.3.1. 원적외선 방사특성

Table 2 및 Fig. 8은 제조된 Ag coated silica의 원적

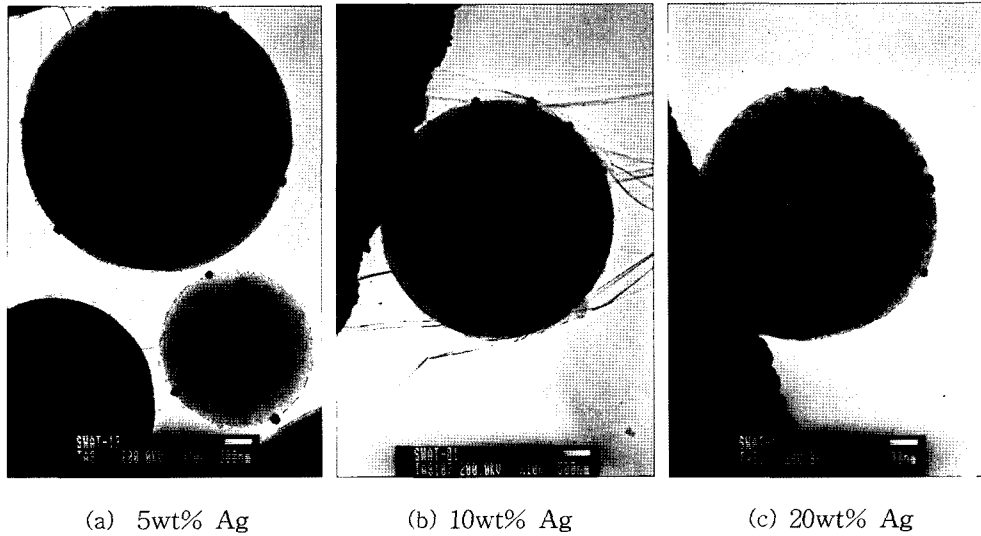


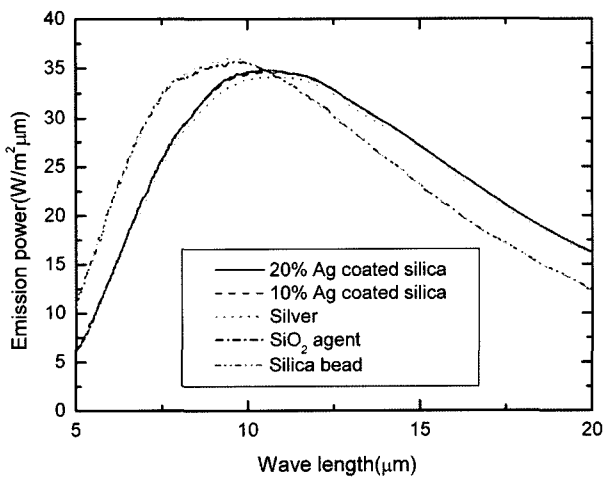
Fig. 7. TEM photographs of the prepared powder with Ag concentration.

Table 2
Emission powder and emissivity of Ag coated silica

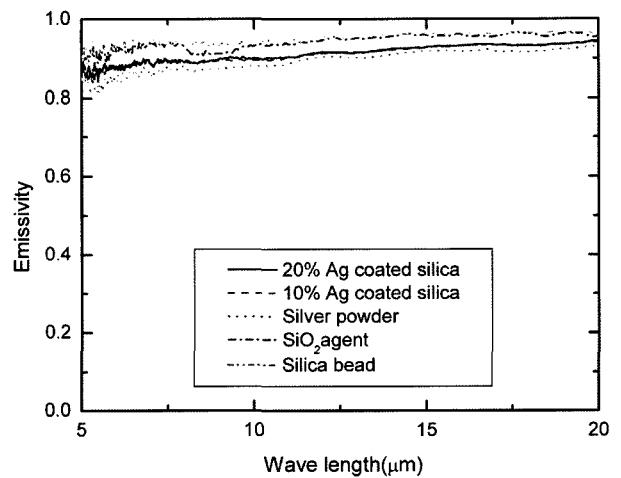
Sample name	Emission powder (W/m ²)	Emissivity
20 % Ag coated silica	3.693×10 ²	0.916
10 % Ag coated silica	3.702×10 ²	0.918
Silver powder	3.485×10 ²	0.864
SiO ₂ agent	3.695×10 ²	0.916
Silica bead	3.729×10 ²	0.925

외선 방사특성을 조사하기 위해 제조된 Ag coated silica 및 이를 비교하기 위해 여러가지 시료에 대한 원적외선 방사율 및 방사에너지를 측정된 결과이다. 나타난 바와 같이 다공성 실리카 비드의 경우가 방사율 0.925로 가장 높았으며 Ag 분말의 경우 0.864, Ag가 10% 코팅된 것은 0.918 그리고 20% 코팅된 경우는

0.916으로 나타났다. 실리카는 본래 원적외선 방사에너지가 비교적 높은 물질이며 실리카의 상태 즉, 다공성인 경우 에너지량을 많이 흡수할 수 있고, 이렇게 흡수된 방사에너지를 많이 복사할 수 있기 때문에 높은 방사체가 되며 결국 방사율이 높게 나타난다. 반면에 금속인 경우는 원적외선 방사에너지가 낮은 방사체로 방사율도 낮게 나타나게 된다. 본 연구에서는 방사에너지가 높은 다공성 실리카 비드를 이용하여 이 비드표면에 실버 미립자를 환원 코팅시켰다. 그 결과 방사율이 비교적 낮은 Ag 미립자가 실리카의 다공성 표면에 코팅됨으로서 Ag coated silica의 원적외선 방사율이 다소 낮게 나타나게 된다. 이는 앞서의 SEM 및 TEM 분석 결과와 마찬가지로 Ag 입자가 실리카 표면에 잘 코팅되었음을 의미하는 것이다. 또한 다공성 실리카 비드의 방사율보다는 다소



(a) Emission power



(b) Emissivity

Fig. 8. Emission power and emissivity of the various sample.

Table 3
Results of antimicrobial effect test with amount of Ag

Amount of SiO ₂ (g)	Amount of Ag (g)	Ag/SiO ₂ (%)	Antimicrobial effect (%)
10	0.1	1	99.9
10	0.01	0.1	99.9

낮게 나타나나 그 차이는 그리 크지 않아 원적외선 방사 재료로서도 충분히 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

3.3.2. Shaking flask법에 의한 항균특성

0.1 wt%와 1 wt% Ag를 코팅한 실리카에 대한 항균특성을 조사하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 나타난 바와 같이 두 경우 모두 항균력이 99.9%로 매우 우수하였다. 따라서 앞서의 원적외선 방사특성에서 알 수 있는 바와 같이 Ag coated silica의 원적외선 방사에너지와 방사율이 실리카 자체가 가지고 있는 정도의 방사에너지 및 방사율을 유지하므로써 원적외선 방사기능을 발휘하면서 동시에 항균력을 이용한 고부가치의 재료로 사용 가능할 것으로 생각된다.

3.3.3. 암모니아 검지관법에 의한 탈취특성

암모니아 검지관법에 의해 소취율을 측정하는 경우는 사용되는 시료량과 경과시간에 따라 소취율이 달라지게 된다. 따라서 본 연구에서는 재현성 있는 소취시험을 하기 위해서 사용되는 시료량을 선정하고자 하였다. 먼저 경과시간을 120분으로 고정하고 입자크기가 2~5 μm인 시판용 다공성 실리카의 양을 0.05, 0.2 및 0.5 g으로 증가시키면서 소취율을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 나타난 바와 같이 시료량이 증가할수록 소취율은 각각 46, 83, 95 %로 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나 실리카의 양 0.5 g인 경우 소취율은 95 % 이

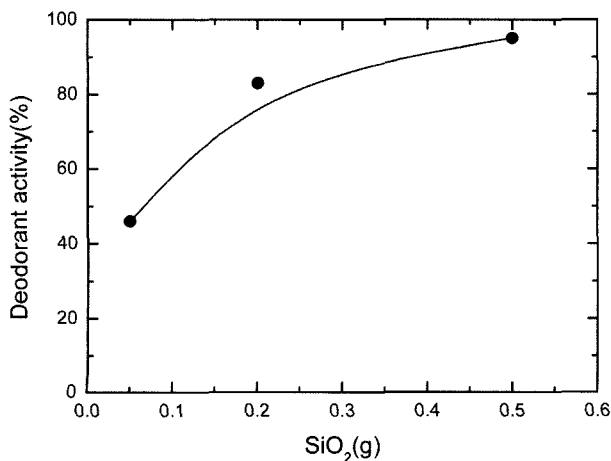


Fig. 9. Results of deodorant activity with amount of sample.

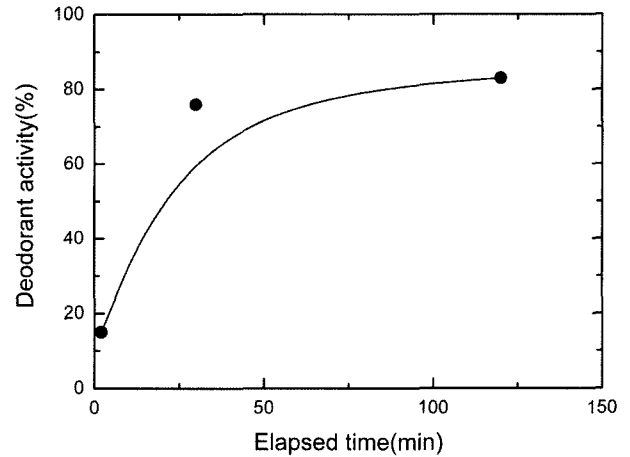


Fig. 10. Results of deodorant activity with elapsed time.

상이므로 이후의 실험에서는 다른 시료와의 소취율을 비교하기 위해 시료량은 0.2 g으로 고정하여 소취율을 측정하였다.

소취율을 측정하기 위한 적정 경과시간을 결정하기 위하여 암모니아 주입 후 경과시간에 따른 소취율을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 초기 경과시간 2분까지 소취율 효과는 거의 나타나지 않으며, 시간이 경과할수록 소취율은 증가하고 있음을 알 수 있다. 본 연구에 사용한 시료의 경우, 다공성 실리카의 가스 흡착 시간을 감안하면 시간이 길수록 소취율이 좋아진다고 예측할 수 있다. 따라서 이후의 소취율 측정은 경과시간을 120분으로 정하였다. 또한 Ag가 소취효과가 있는지를 확인하기 위하여 실버 분말에 대한 소취율 측정을 한 결과 소취율 효과는 없음을 확인하였다. 따라서 다공성 실리카에 실버를 코팅하게 되면 코팅양이 많아질수록 실리카가 가지고 있는 본래의 소취력은 감소될 것으로 예측된다.

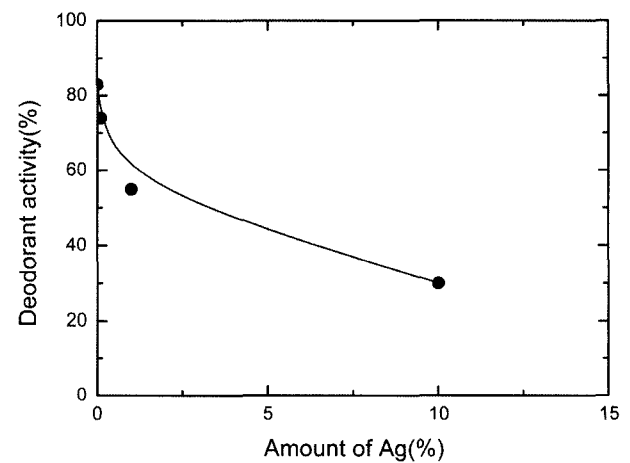


Fig. 11. Deodorant activity of Ag coated silica with elapsed time.

제조된 Ag coated silver의 소취특성을 조사하기 위해 Ag coated silver의 양 0.2 g, 경과시간을 120분으로 고정하고 Ag의 코팅함량에 따른 소취율을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 나타낸 바와 같이 Ag의 양이 증가할수록 Ag가 코팅되지 않은 본래의 다공성 실리카의 소취율 83%에 비해 Ag의 함량이 증가할수록 소취율은 급격히 감소하고 있음을 알수 있으며, 이는 Ag가 다공성 실리카 표면에 코팅되어 실리카의 기공을 막음으로서 암모니아 가스의 흡착을 방해하여 소취율이 떨어지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

실버가 잘 분산된 Ag coated silica를 효과적으로 제조하였으며, Ag coated silica를 제조하기 위한 최적조건은 알카리 용액에서 반응온도 100°C, 반응시간 2시간, 실버 코팅양은 5 wt%이었다. 실리카 표면의 실버 입자는 환원제의 선택, 용매, 분산제 및 반응 조건에 따라 조절된다. 이렇게 제조된 Ag coated silica는 실버가 응집되지 않은 일정한 크기의 단분산 실버가 실리카 표면에 균일하게 코팅되었으며, 원적외선 방사율 0.916~0.918 및 항균력 99.9%의 기능을 가지고 있어 well being 관련 응용소재로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] M. Iwata, K. Adachi, S. Furukawa and T. Amakawa, "Synthesis of purified AlN nano powder by transferred type arc plasma", Appl. Phys. 37 (2004) 1041.
- [2] T. Strachowski, E. Grzanka, B. Palosz, L. Slusarski and W. Lojkowski, "Microwave driven hydrothermal synthesis of zinc oxide nanopowders", Solid State Phenomena 94 (2003) 189.
- [3] S. Shibata, K. Aoki, T. Yano and M. Yamane, "Preparation of silica microspheres containing Ag nanoparticles", Journal of Sol-Gel Science and Technology 11(3) (1998) 279.
- [4] J.L. Delplancke, O. Bouesnard, J. Reisse and R. Winand, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 451 (1997) 383.
- [5] U. Schubert, Chem. Mater. 13 (2001) 3487.
- [6] Z.-R. Huang and D. Jiang, "Nickel-alumina nanocomposite powders prepared by novel *in situ* chemical reduction", J. Mater. Res. 17(12) (2002) 3177.
- [7] S.G. Deng and Y.S. Lin, "Sol-gel preparation and properties of Alumina adsorbents for gas separation", AIChE Journal 41(3) (2004) 559.
- [8] A. Kumbhar and G. Chumanov, "Synthesis and characterization of titania-coated silver nanoparticles", J. of Nanoscience and Nanotechnology 4(3) (2004) 299.
- [9] C. Wang, Z. Ma and Z. Su, "Synthesis and self-assembly of silica-coated anisotropic gold nanoparticle films", Nanotechnology 17 (2006) 1819.
- [10] D.B. Zhang, H.M. Cheng, J.M. Ma, Y.P. Wang and X.Z. Gai, "Synthesis of silver-coated silica nanoparticles in nonionic reverse micelles", Journal of Materials Science Letters 20(5) (2001) 439.
- [11] Z. Chen, X. Chen, L. Zheng, T. Gang, T. Cui, K. Zhang and B. Yang, "A simple and controlled method of preparing uniform Ag nanoparticles on Tollens-soaked silica spheres", Colloid Interface Sci. 285(1) (2005) 146.
- [12] K. Kurihara, C. Rockstuhl, T. Nakano, T. Arai and J. Tominaga, "The size control of silver nano-particles in SiO₂ matrix film", Nanotechnology 16 (2005) 1565.
- [1] M. Iwata, K. Adachi, S. Furukawa and T. Amakawa,