

## Anti-bacterial effects of the $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics added $\text{Ag}^+$ ion

No-Hyung Park<sup>†</sup> and Eun-Sung Yoo

Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Cheonan 331-825, Korea

(Received September 21, 2011)

(Revised October 3, 2011)

(Accepted October 7, 2011)

**Abstract** Glass-ceramics composed of  $5\text{Na}_2\text{O-36CaO-10TiO}_2\text{-xP}_2\text{O}_5$  could be obtained with  $\text{P}_2\text{O}_5$  content as following procedure: 1) leaching out  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  crystals between  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  selectively in 1 N HCl solution for 2 days, and 2) exchanging  $\text{Na}^+$  ion to  $\text{Ag}^+$  ion in  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  solution for 1 day. Scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD) were measured to verify the proper synthesis of glass-ceramics. And anti-bacteria test was accomplished using *Staphylococcus aureus* bacteria. In the results of anti-bacteria test, the bacteria were died perfectly after 3 hours.

**Key words** Glass-ceramics, Anti-bacterial,  $5\text{Na}_2\text{O-36CaO-10TiO}_2\text{-xP}_2\text{O}_5$ , Ion Exchange, Silver

## 은이온을 함유한 $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass-ceramic의 항균 특성

박노형<sup>†</sup>, 유은성

한국생산기술연구원, 천안, 331-825

(2011년 9월 21일 접수)

(2011년 10월 3일 심사완료)

(2011년 10월 7일 게재확정)

**요약**  $\text{P}_2\text{O}_5$  함량에 따른  $5\text{Na}_2\text{O-36CaO-10TiO}_2\text{-xP}_2\text{O}_5$ 으로 구성된 glass-ceramic을 다음과 같은 방법으로 제조하였다: 1) 1 N HCl 용액 내에서  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 와  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  간의  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  결정을 2일간 추출하여 제거함. 2)  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  용액에서 1일간  $\text{Na}^+$  이온을  $\text{Ag}^+$  이온으로 이온 교환시킴. Glass-ceramic의 합성 여부를 SEM 및 XRD를 이용하여 확인하였다. *Staphylococcus aureus*를 이용한 박테리아 실험 결과 3시간 이후에는 완전하게 박테리아가 제거됨을 확인할 수 있었다.

### 1. 서론

광우병, 레지오넬라균에 의한 여러 가지 박테리아 감염의 빈번한 발생과 생활 수준으로 향상으로 건강에 대한 관심이 고조됨에 따라 항박테리아 제품에 대한 관심이 급격히 증대되고 있다. 은, 구리 및 아연의 항박테리아 특성은 이전부터 잘 알려져 왔고, 이에 대한 연구 또한 꾸준히 진행되어 왔다. 또한 산화구리 및 산화안티몬과 같은 항박테리아성 물질은 프린터용 잉크 및 특수 필름 등 넓은 범위에서 사용되고 있다.

이 중 은을 이용한 항박테리아 제품은 널리 사용되어 왔던 염소계에 비해 독성이 매우 낮다는 장점으로 인하여 관심을 끌고 있으며, 현재 은 나노를 이용한 다양한

제품이 출시되어 사용되고 있다. 그러나 최근 들어서 나노 물질에 대한 안전성 문제가 대두되었으며, 이에 대한 결론이 확실히 나지 않은 실정이다.

항박테리아 제품에서 최초의 모양을 유지하고 지속적인 효과를 나타내기 위한 비교적 간단한 방법으로 결정성 유리에 적당한 금속이온을 침출시키는 방법이 널리 연구되고 있다[1-6]. 다공성 glass-ceramic을 제조하는 방법으로  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ 의 Nasicon 결정구조를 이용한 연구가 알려져 있고  $\text{Li}_2\text{O-CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 의 은이온 교환을 통한 항박테리아성을 가지는 다공성 glass-ceramic을 제조한 연구도 알려져 있다[7-9].

본 연구에서는  $\text{Na}_2\text{O-CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 의 은이온 교환을 통한 항박테리아성을 가지는 다공성 glass-ceramic을 제조하려는 연구를 진행하였다. 이를 통하여 기존의 연구에 비해 경제적인 방법으로 항박테리아성을 가지는 다공성 glass-ceramic을 제조하는 것이 가능할 것으로 예상된다. Glass-ceramic의 결정 생성 여부를 확인하기 위해

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-41-589-8530  
Fax: +82-41-589-8360  
E-mail: nohyung@kitech.re.kr

여 주사전자현미경(SEM)과 엑스선회절(XRD)를 이용하였고, 표준 박테리아로 *Staphylococcus aureus*를 이용하여 박테리아 제거 효과를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 5Na<sub>2</sub>O-36CaO-10TiO<sub>2</sub>-xP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass-ceramic의 제조

정량된 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>(anatase)와 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85% 수용액)를 150°C의 건조 오븐 내에서 24시간 동안 건조한 후, 12시간 동안 ball-milling하여 균일한 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 1 mm 이하의 입자로 분쇄한 후 용융하여 glass-ceramic을 제조하였다. Glass-ceramic 제조 공정은 1) 800°C의 고온 전기로 내에서 1시간, 2) 10°C/분의 승온속도로 1300°C까지 승온, 3) 1300°C에서 1시간 유지, 4) 1250°C로 감온한 뒤 30분간 유지하여 안정화, 5) 용융된 유리를 예열된 그라파이트판에 부어서 glass-ceramic을 제조하였다. 5Na<sub>2</sub>O-10TiO<sub>2</sub>-36CaO-19.5P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(이하 NTP)를 기준 조성으로 하였고, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 따른 영향을 살펴보기 위하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(19.5, 22, and 24.5%)를 함유하는 glass-ceramic을 상기의 방법으로 제조하였다. 각각의 조성을 Table 1에 정리하였다. 그리고 이의 열적 특성을 확인하기 위하여 TG-DTA(Rigaku Co. TAS 100)를 측정하였다.

### 2.2. 이온 교환 및 결정 구조 분석

제조된 Glass-ceramic 샘플을 1 M AgNO<sub>3</sub> 수용액에 넣어 Na<sup>+</sup> 이온을 Ag<sup>+</sup> 이온으로 이온을 교환시켰다. 이를 통하여 항박테리아성을 가지는 NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 AgTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 결정을 얻을 수 있었다.

결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer (Shimadzu Co., XD-D1)를 사용하였고, 측정 조건은 2θ = 10~60 degree로 하였고, scanning speed = 4 degree/min로 하였다.

### 2.3. 항박테리아 특성 평가

본 실험에서 사용한 세균은 gram positive 박테리아인

*Staphylococcus aureus*이고, 이를 10<sup>4</sup> cells/ml의 농도를 얻기 위해 Brain Heart Infusion(B.H.I.) medium에서 배양하여 사용하였다.

제조된 이온교환 glass-ceramic을 분쇄한 후 121°C에서 15분간 살균한 후 25°C에서 5 ml B.H.I. 용액에 2.5 mg, 25 mg 및 250 mg을 혼합하였다. 3, 6, 9 및 24시간 후 B.H.I. 용액 혼합물에서 50 μl 채취하고, 이를 Blood Agar Plate(BAP) 상에서 24시간 동안 배양한 후 살아있는 세균을 카운트하여 기록하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열적 특성

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 따른 NTP 샘플의 열적 특성을 TG-DTA (Rigaku Co. TAS 100)를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 증가함에 따라 전이온도가 낮아지고 이에 따라 1차 결정화 온도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량의 증가에 따라 glass-ceramic의 결합력이 떨어지게 되는 것이 원인으로 사료된다.

### 3.2. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량에 따른 결정 구조의 변화

제조된 glass를 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량별 1차 결정화 온도로 결정화 하였으며 이에 따른 glass-ceramic의 결정 구조를 XRD로 측정하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 결정 생성시 NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 결정이 생성되는데, NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 특성 피크의 강도는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량에 따라 커지는 경향을 보이고 있다. 이는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량의 증가에 따라 NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 결정화가 쉬워지기 때문이라고 생각된다.

### 3.3. 이온 교환에 따른 결정 변화

열처리 이후에 순수한 NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 결정을 얻기 위하여 1 N-HCl 수용액에 2일간 침지시켜 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 제거

Table 1  
Chemical composition of mother glass (unit: mole ratio)

Sample	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
19.5NTP	5	10	36	19.5
22NTP	5	10	36	22
24.5NTP	5	10	36	24.5

Table 2  
Differential Thermal Analysis of NTP

Composition (mol ratio)	Transition temperature (°C)	Crystallization temperature		
		2nd	3rd	
5Na <sub>2</sub> O-36CaO-10TiO <sub>2</sub> -19.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	665	708	-	-
5Na <sub>2</sub> O-36CaO-10TiO <sub>2</sub> -22P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	661	695	750	-
5Na <sub>2</sub> O-36CaO-10TiO <sub>2</sub> -24.5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	594	680	741	810

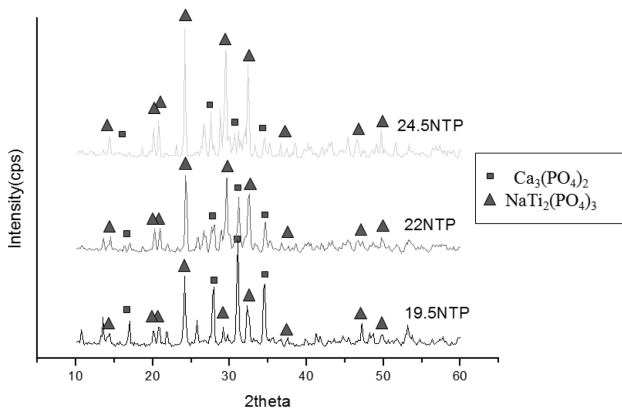


Fig. 1. XRD patterns of NTP glasses according to  $P_2O_5$  content.

하였으며, 이때 미세 구조의 변화를 SEM으로 관찰하였다. Fig. 2의 SEM 이미지를 통하여 1N-HCl 수용액에 의하여 선택적으로  $Ca_3(PO_4)_2$ 가 용출되며 표면 구조가 변화함을 또한 확인할 수 있었다.

이렇게 얻은  $NaTi_2(PO_4)_3$  결정에서  $Na^+$ 를  $Ag^+$ 로 이온 교환하기 위하여 1M  $AgNO_3$  수용액에 1일간 침지시킨 후, XRD를 통하여 이온교환시 결정구조의 변화를 관찰하였다. Fig. 3에서는 33.4 degree 피크의 강도가 증가함을 통하여 이온교환을 확인할 수 있었다. 그리고 이와 같은 실험을 통하여  $Ag^+$  이온과 이온교환된  $NaTi_2(PO_4)_3$

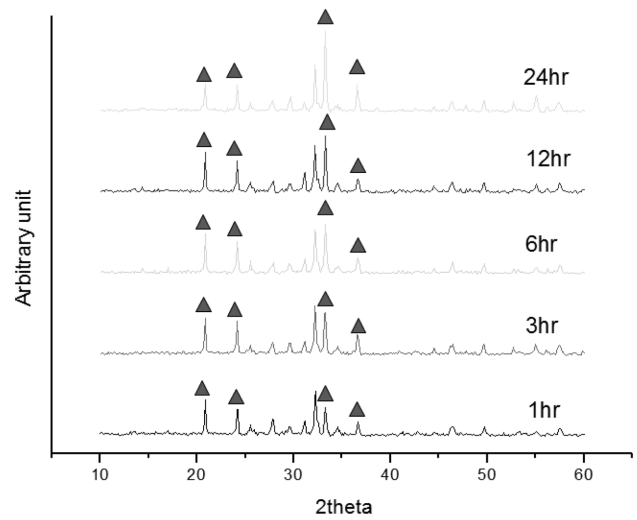


Fig. 3. XRD patterns of the NTP crystallization by ion exchange.

결정을 얻을 수 있었다.

#### 3.4. $Ag^+$ 이온 교환에 따른 항박테리아 특성

제조된 샘플의 시간에 따른 항박테리아 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 모든 샘플에서 3시간 이내에 *Staphylococcus aureus* 균이 모두 제거됨을 확인하였다. 이 결과는 다공

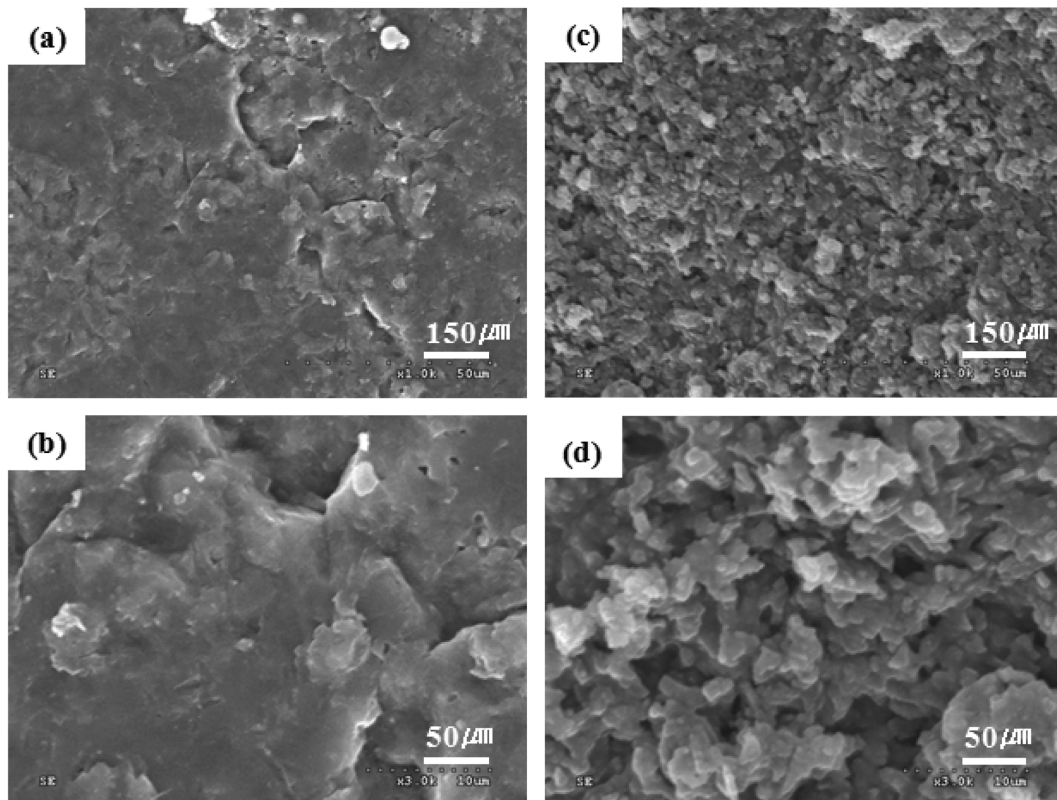


Fig. 2. SEM Photographs of 19.5NTP before acid treatment ((a) 1000 $\times$ , (b) 3000 $\times$ ) and after acid treatment ((c) 1000 $\times$ , (d) 3000 $\times$ ).

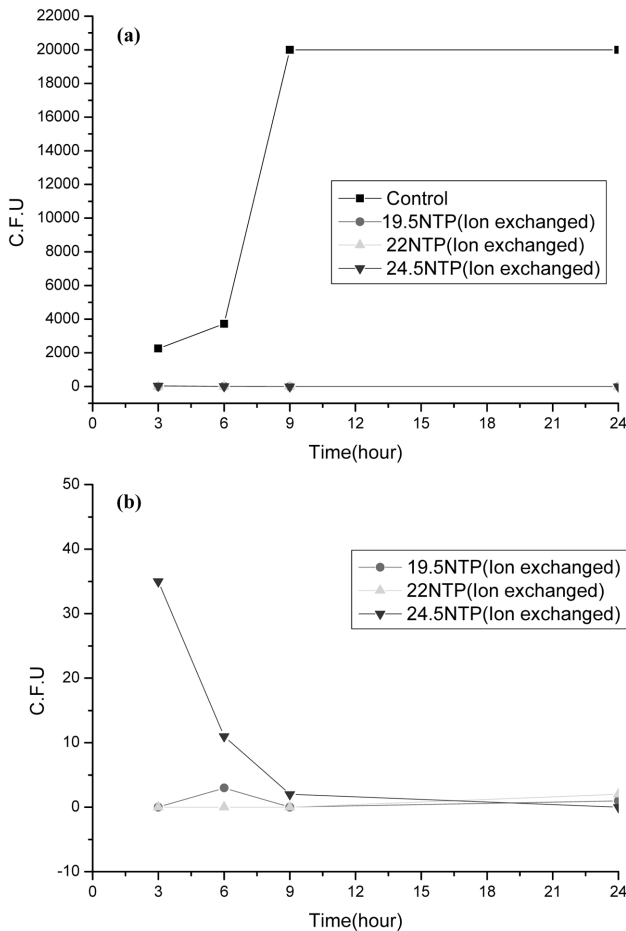


Fig. 4. Results of anti-bacterial test for *Staphylococcus aureus* (2.5 mg/5.0 ml). (a) Anti-bacterial effect of ion exchanged glass-ceramics, (b) Anti-bacterial effect with the amount of ion exchanged glass-ceramics.

성의 Nasicon형 결정 내에 적절한  $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$  결정의 형성에 의해 항박테리아 특성이 극대화되기 때문에 판단된다. 그리고 이를 통하여  $\text{Na}^+$  이온이 효과적으로  $\text{Ag}^+$  이온으로 이온 교환되었음을 간접적으로 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에선  $\text{Ag}^+$  이온을 함유한 glass-ceramic의 항박테리아 특성을 살펴보았다.  $\text{P}_2\text{O}_5$  함량에 따른 NTP

glass를 제조하기 위하여 열분석을 통하여 전이온도와 결정화 온도를 측정하였고, 이 조건에서  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 제조할 수 있었다. 제조된 NTP의  $\text{Na}^+$ 를  $\text{Ag}^+$ 로 이온 교환함으로써 항박테리아 특성을 가지는 glass-ceramic을 얻을 수 있었다.

1)  $\text{P}_2\text{O}_5$  함량에 따른  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glass를 살펴보면  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  결정이 증가함을 확인할 수 있었다.

2) 산처리를 통하여 선택적으로  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  결정의 제거를 통하여 다공성의  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  결정을 쉽게 얻을 수 있었다. 이는 SEM 관찰을 통하여 확인할 수 있었다.

3)  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  결정을  $\text{AgNO}_3$  내에서 이온 교환을 하여 최종 샘플을 얻을 수 있었고, 이는 *Staphylococcus aureus* 균에 대해 매우 우수한 항박테리아성을 보임을 확인할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] J.Y. Kim, S.E. Kim, J.E. Kim, J.C. Lee and J.Y. Yoon, "The biocidal activity of nano-sized silver particles silver particles comparing with silver ion", J. of KSEE 27(7) (2005).
- [2] L.M. Sheppard, "Porous ceramics: Processing and applications", Ceramic Transactions Vol. 31, Edited by K. Ishizaki et al., Am. Ceram. Soc. (1992), p. 3.
- [3] T. Yazawa and H. Tanaka, Porous Materials, ed. K. Ishizaki, Am. Ceram. Soc. (1993) 213.
- [4] M. Uo, M. Numata, M. Suzuki, I. Karube and A. Makishima, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (1992) 430.
- [5] T. Kanazawa, "Inorganic phosphate materials", Chapter 6 & 7 (Elsevier, 1990).
- [6] B.H. Kim et al., "Multi porous glass and shape splitting", Science and Technology of Ceramic Materials 4 (1991) 259.
- [7] H. Hosono and Y. Abe, J. Non-crystalline Solids 190 (1995) 185.
- [8] N. Simonetti, G. Simonetti, F. Bougnol and M. Scalzo, Appl. Environ. Microbiol. 58 (1992) 3834.
- [9] M.G. Park and W.H. Kang "Pore-size in  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  glass-ceramics" J. the New Material Technology 6 (1996) 25.
- [10] Y.J. Yoon, Y.S. Lee and W.H. Kang "Antibacterial effect of porous glass ceramics as Ag ion exchange in phosphate system", J. the Korean Ceramic Society 38 (2001) 1055.