

Antibacterial properties of traditional ceramic glazes containing copper oxide

Ung-Soo Kim[†], Jung-Hoon Choi, Hyung-Goo No, Kyu-Sung Han, Jin-Ho Kim and Kwang-Taek Hwang
Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

(Received November 11, 2019)

(Revised December 6, 2019)

(Accepted December 12, 2019)

Abstract Traditional ceramic glazes formulated with copper oxide (CuO) exhibited antibacterial properties on *Staphylococcus aureus* (Gram Positive) and *Escherichia coli* (Gram Negative). All the ceramic glazes containing CuO showed antibacterial behavior when fired in reducing atmosphere. However, some of copper glazes presented antibacterial behavior and had no antibacterial properties at all when sintered in an oxidizing atmosphere. To elucidate the antibacterial mechanism, ceramic glazes were studied for phase and microstructure analysis, dissolution behavior and surface zeta potential. Metallic copper was precipitated in the glaze layer when sintered in reducing atmosphere. Less than 0.05 ppm of Cu ion was dissolved from glazes. Ca ion was most dissolved among all the samples. Glaze surface was highly negatively charged when CuO was added over 3 wt.% regardless of the sintering atmosphere. The antibacterial behavior of ceramic glazes seemed to be directly related to the dissolution behavior of cations, but the antibacterial behavior of oxidized specimens was not explained by the dissolution behavior. Surface potential of ceramic glazes appeared to play an auxiliary role in antibacterial properties.

Key words Copper glaze, Copper oxide (II), Sintering, Crystalline phase, Ion dissolution, Surface zeta potential, Antibacterial property

산화구리를 함유하는 전통 세라믹 유약의 항균특성에 관한 연구

김응수[†], 최정훈, 노형구, 한규성, 김진호, 황광택

한국세라믹기술원 도자융합기술센터, 이천, 17303

(2019년 11월 11일 접수)

(2019년 12월 6일 심사완료)

(2019년 12월 12일 게재확정)

요약 산화구리를 함유하는 전통 세라믹 유약은 황색포도상구균과 대장균에 대해 항균활성을 나타낸다. 환원 분위기에 소결한 모든 시편들은 황색포도상구균과 대장균에 대해 항균활성을 나타내나 산화분위기에서 소결한 일부 시편들만 황색포도상구균과 대장균에 대해 항균활성을 나타내었다. 산화구리를 함유하는 전통 세라믹 유약의 항균기작을 설명하기 위해 유약의 결정상, 미세구조, 이온용출, 표면 제타전위 분석을 실시하였다. 환원 분위기에서 소결한 시편들은 유약층에 Cu 입자들이 형성되는 것을 확인할 수 있다. Cu 용출량은 전체적으로 0.05 ppm 이하이며 가장 많이 용출되는 이온은 Ca 이었다. 산화구리를 3 wt.% 이상 첨가한 모든 시편들은 높은 음극의 표면 제타전위를 나타내었다. 세라믹 유약의 항균활성은 일반적으로 용출되는 양이온들과 연관되어 보이나 산화분위기에서 소결한 시편들의 대장균에 대한 항균활성은 직접적인 연관성이 나타나지 않는다. 세라믹 유약 시편의 표면 제타전위가 이온용출과 더불어 대장균에 대한 항균활성에 보조적 기여를 하는 것으로 보인다.

1. 서론

자연적으로 발생하는 질병 중에서 80% 이상이 전염성 박테리아에 의한 것으로 우리의 건강을 위협하는 박

테리아, 세균, 곰팡이 등을 제거하기 위해 다양한 분야에서 효과적인 항균 물질에 관한 연구를 진행하고 있다. 유기 항균제는 단기간 항균성을 높이거나 제품에 적용하기가 용이하지만, 짧은 항균 활성력과 내구성도 나타낸다. 무기 항균제는 제조 및 제품 적용성이 상대적으로 어렵지만 인체에 대한 안정성과 지속성의 장점을 가지고 있다[1].

[†]Corresponding author
E-mail: ukim@kicet.re.kr

산화구리를 유효 성분으로 하는 전통 세라믹 유약은 동화유약으로도 불리며 역사적으로 구리 성분의 안료를 고화도에서 적색으로 발색 시킨 최초의 사례이다[2,3]. 동화유약은 열처리 조건에 따라 유리상 내에 형성되는 결정상 및 이에 따른 색상의 변화가 나타나는 것으로 알려져 있다. 최근의 연구에 따르면 동화유약은 Gram Positive(황색포도상구균)와 Gram Negative(대장균) 박테리아에 항균활성을 가지는 것으로 나타났다[4].

세라믹 유약의 항균기작에 관한 선행연구는 나타나지 않으나 Metal Cu, Cu₂O, CuO 등의 입자를 이용하거나 이를 이용해 표면층을 형성시켜 항균특성을 연구한 사례는 다수의 논문에서 나타나고 있다[5-9]. Hans 등은 Metal Cu, Cu₂O, CuO의 표면에서 용출되는 Cu가 박테리아와의 직접적인 접촉을 통해 항균특성을 나타낸다고 하였다[5]. 표면특성에 따라 용출되는 Cu의 양이 달라 항균활성의 정도 차이가 나타난다고 하였다. Esteban-Tejeda 등은 Cu 입자를 함께 용융시킨 soda lime glass의 항균 실험을 통해 용출되는 Cu, Ca 이온들의 동반 상승효과에 의해 항균활성을 가진다고 설명하였다[7].

본 연구에서는 전통 세라믹 유약중 하나인 동화유약을 산화구리(II) 첨가량과 열처리 분위기를 달리하여 제조하였다. 제조한 동화유약의 분광분석, 결정상 및 미세구조 분석, 이온용출 특성, 표면 제타전위 측정을 실시하고 항균활성과의 상관관계를 분석하고자 하였다. 이를 기반으로 동화유약의 항균기작에 관한 주요변수와 공정기술을 확립하고 향후 전통 세라믹 분야 무기 항균제 제조에 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 세라믹 유약 조성은 UMF 식으로 알카리와 알카리토 산화물의 비율을 0.2 : 0.8, 알루미늄과 실리카의 비율을 0.46 : 3.50으로 배합하였다. 알카리토 산화물로는 CaO를 사용하였다. 조성비에 맞게 칭량한 부

Table 1
Surface roughness of ceramic tiles with copper glaze fired under oxidative and reducing atmospheres

CuO (%)	Firing atmosphere	1	3	5	10
Roughness (μm)	Oxidation	0.33	0.23	0.14	0.35
	Reduction	4.15	2.89	7.20	-

여장석, 석회석, 규석, 카올린을 고품분 65 wt.%의 비율로 증류수와 혼합하여 기본유약을 제조하였다. 여기에 유효성분인 산화구리(II)를 1, 3, 5, 10 wt.% 첨가하여 24시간 동안 불밀로 혼합하였다.

실험에 사용한 타일 태토는 Fe₂O₃와 TiO₂ 같은 불순물로 인한 영향을 최소화할 수 있는 백자를 사용하였다. 50 × 50 mm 크기의 타일 시편을 위에서 제조한 5가지 유약에 덩빙 시유하여 각각 산화와 환원 분위기에서 소결하였다. 열처리시 환원 분위기는 공기와 LPG를 혼합한 가스(공기 5 l/min + LPG 0.7 l/min)를 이용하여 조절하였다. 열처리는 3°C/min으로 승온시켜 900°C에서 LPG를 공급하여 환원분위기를 조성하고 1250°C에서 1시간 유지한 후 자연 냉각하였다.

분광분석을 통해 동화유약의 Absorbance 특성을 분석하였다(UV-Vis-NIR spectroscopy, Jasco, V-770, 일본). X선 회절법(X-Ray diffraction, Dmax-2500, Rigaku, 일본)을 이용하여 유약 내 결정상 분석을 실시하였다. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6707M, Jeol, 일본)을 이용하여 시편의 단면 미세구조를 관찰하였고, EDS Mapping 분석을 실시하였다. 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, Tecnai F30, FEI, 뉴질랜드)을 이용하여 유약 단면을 관찰하였다.

유약의 용출특성을 분석하기 위하여 증류수(@20°C)에 시편을 24시간 동안 담지 한 후 물만 분리하여 성분분석(Inductively coupled plasma-Optical Emission Spectrometer, Optima 5300DV, PerkinElmer, 미국)을 실시하였다. 세라믹 유약 타일의 표면 제타전위는 제타전위계(Zeta-Potential & Particle size Analyzer, ELSZ, Otsuka



Fig. 1. Antibacterial property test in culture medium.

Electronics, 일본)를 이용하여 측정하였다. 유약의 항균활성 특성평가는 JIS Z 2081/ISO 202196 규격으로 측정하였다. 세라믹 타일 표면에 황색포도상구균(Gram Positive)과 대장균(Gram Negative) 필름 밀착법으로 미생물의 성장 억제 또는 살균 특성을 평가하였다. 항균활성치는 아래 수식과 같이 계산하며 2.0log 이상이면 항균활성능력이 99.9 %로 평가한다.

$$\text{항균 활성치(R)} = \log Mb - \log Mc$$

where, R: 항균활성치,

Mb: 대조편 24시간 배양 후 세균수,

Mc: 항균 처리 시험편 24시간 배양 후 세균수

동화유약의 균 배양 결과를 Fig. 1과 같이 확인하였다. 동화유약 표면에 항균성이 없는 유약 배지에서 균의 분포를 확인할 수 있었고, 항균성이 있는 유약에서는 깨끗한 배지를 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 토론

산화구리 첨가량과 열처리 분위기를 달리하여 제조한 세라믹 유약 시편을 Fig. 2에 정리하였다. 산화와 환원

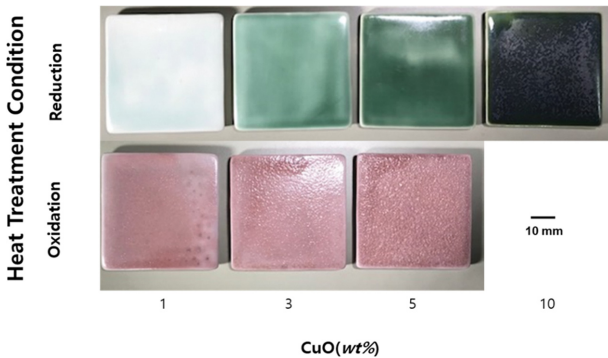


Fig. 2. Ceramic tile samples with copper glaze fired under oxidative and reducing atmospheres.

Table 2
Ion dissolution of ceramic tiles with copper glaze fired under oxidative and reducing atmospheres

Firing atmosphere	CuO (%)	Si (ppm)	Al	Ca	K	Na	Cu
Oxidation	0	0.02	0.00	0.12	0.02	0.10	0.00
	1	0.03	0.00	0.11	0.02	0.04	0.00
	3	0.05	0.00	0.15	0.03	0.04	0.02
	5	0.05	0.00	0.14	0.02	0.04	0.02
	10	0.04	0.00	0.15	0.02	0.04	0.01
Reduction	1	0.04	0.00	0.15	0.02	0.04	0.01
	3	0.02	0.00	0.15	0.02	0.05	0.04
	5	0.04	0.00	0.15	0.03	0.05	0.03

분위기에서 소결한 시편들은 각각 특징적인 초록색과 붉은색을 나타내었다. 환원 분위기에서 소결한 시편들은 상대적으로 거친 표면을 가졌으며, 산화구리 첨가량이 5 wt.% 이상으로 증가하면 기포로 인해 표면이 거칠어지는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 환원 분위기에서 소결한 산화구리 10 wt.% 시편의 경우 표면의 조도가 너무 높아 분석에서 제외하였다. 첨가한 산화구리가 환원분위기에서 기포를 발생시키는 원인으로 작용하고 있음을 유추할 수 있다.

산화구리(II) 첨가량 3 wt.% 시편들을 UV-Vis-NIR Spectroscopy를 이용하여 Absorbance 특성을 분석하였다(Fig. 3). 산화 분위기에서 열처리 한 시편들은 wavelength 750 nm 부근에서 broad 한 peak을 나타냈으며 환원 분위기에서 열처리 한 시편은 560 nm까지 높은 absorbance를 나타내다 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다.

산화 시편에서 나타나는 750 nm 부근의 broad peak은 Cu²⁺에 기인한 것으로 알려져 있다[10]. 그러므로, 산화 분위기에서 소결한 시편들은 Cu²⁺의 존재로 인해 초록색을 띠고 있음을 알 수 있다. 환원 분위기에서 소결한 시편들의 붉은색을 설명하는 Cu metallic nanocluster에 의한 570 nm 부근의 narrow peak은 모든 시편에서 관찰되지 않았다[11,12]. 또한 isolated Cu 원자와 연관되어 있는 430 nm 부근에서 나타나는 broad peak도 나타나지 않았다.

유약층 결정상 분석결과를 Fig. 4에 정리하였다. 산화 분위기에서 소결한 시편들은 2θ = 20-30° 사이에서 비정질상을 나타내는 broad peak, quartz, quartz의 동질이상체인 cristobalite peak이 나타났다. 환원분위기에서 소결한 시편들에서는 quartz, cristobalite와 더불어 metal Cu, Cu²⁺에 해당하는 peak 들이 나타나는 것을 볼 수

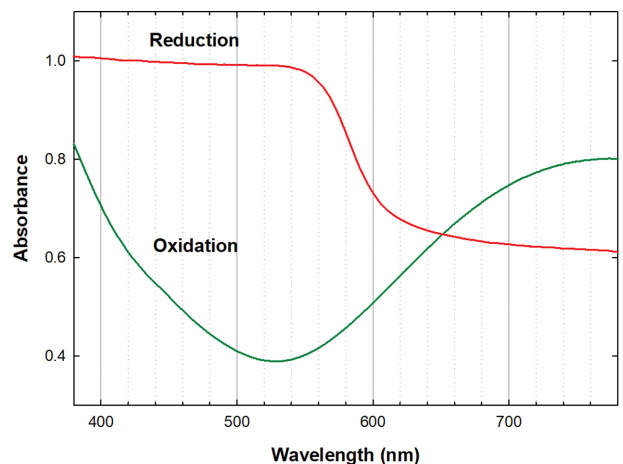


Fig. 3. Absorbance of ceramic tiles with copper glaze fired under oxidative and reducing atmospheres. Green line indicates absorbance of a ceramic tile fired under oxidative atmosphere and red line under reducing atmosphere.

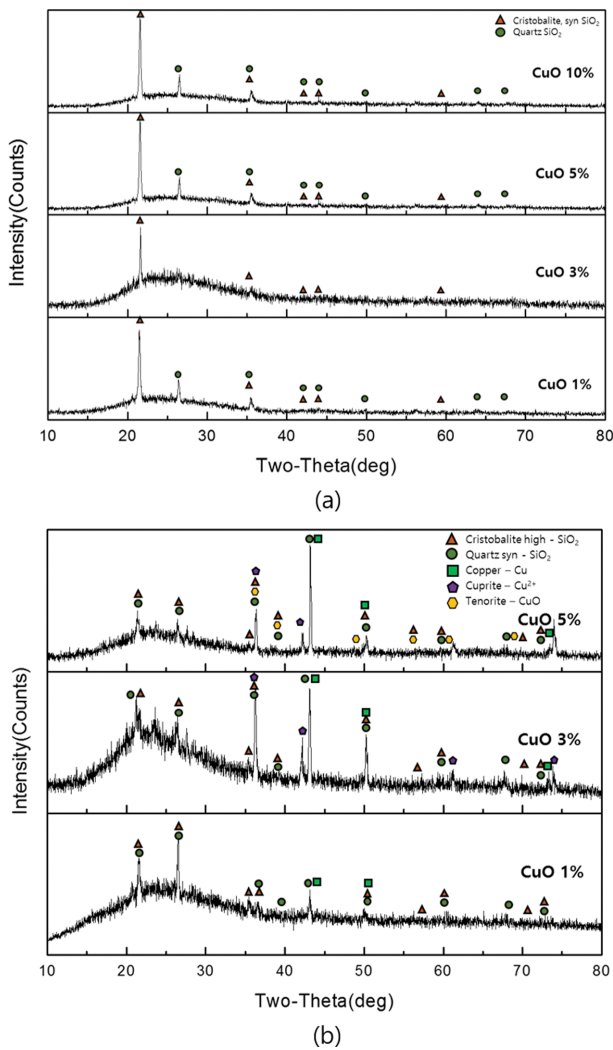


Fig. 4. XRD analysis of copper glaze samples fired under oxidative (a) and reducing (b) atmospheres.

있다. 산화구리 첨가량이 높을수록 metal Cu peak 강도가 상대적으로 더 강해지는 것을 볼 수 있다.

유약층의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 5에 정리하였다. 산화분위기에서 열처리한 시편들의 경우 특이한 결정 형성은 관찰되지 않았다. 환원분위기에서 열처리한 시편들에서 10 microns 크기의 Cu 입자들이 유약층의 기포 주변에서 관찰되었다. Cu 입자들의 분포와 크기는 열처리 조건과 CuO 첨가량과는 연관성을 나타내지 않았다. TEM을 이용한 관찰에서 다수의 논문에서 논의되었던 나노 크기의 Cu 결정은 어느 시편에서도 관찰되지 않았다(Fig. 6)[13-15].

유약의 이온용출 특성을 정리하여 Fig. 7에 나타내었다. 산화구리를 함유하는 유약의 경우 소결공정과는 무관하게 Cu 이온 용출량은 미비하나 Ca 이온을 포함한 알카리토, 알카리 이온들의 용출량은 상대적으로 높은 수준으로 나타났다. 산화분위기에서 소결한 시편의 경우

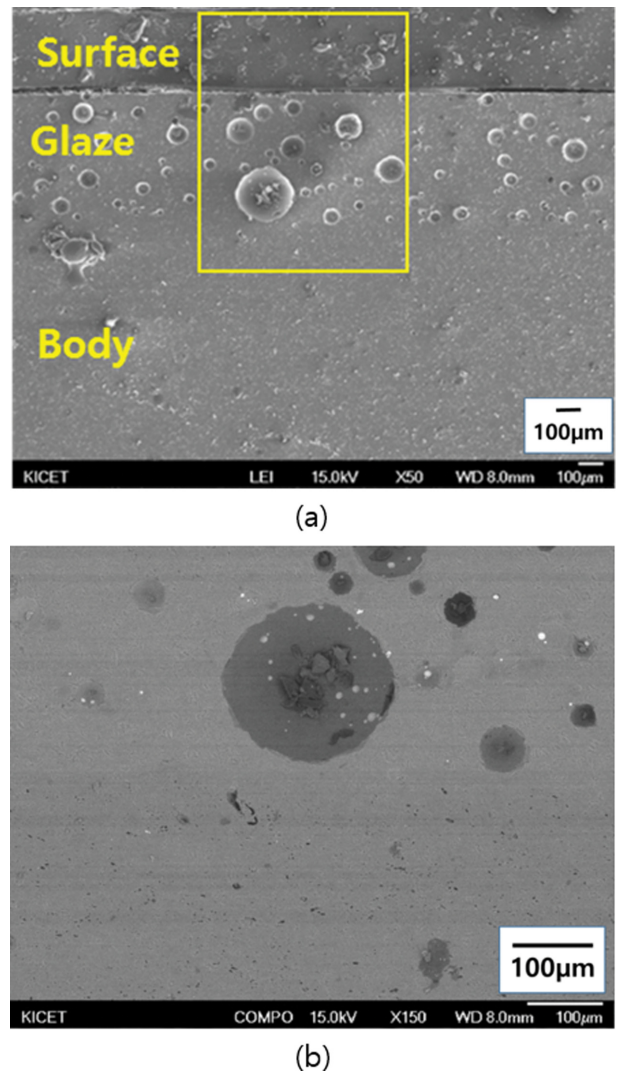


Fig. 5. (a) Cross-section of the ceramic tile with 3 wt.% copper oxide fired under reducing atmosphere, (b) Metal copper particles are shown around pores in glaze.

산화구리 첨가에 따라 전체 이온 용출량이 감소하다 다시 증가하는 현상을 나타내었다. Cu 용출량은 산화구리 첨가량 보다는 소결 분위기에 더 영향을 받는 것으로 나타났다. 환원분위기에서 소결한 시편들이 상대적으로 더 높은 Cu 용출량을 나타냈는데 환원분위기에서 형성되는 Cu가 CuO나 Cu₂O와 비교하여 상대적으로 용출이 더 용이하기 때문으로 보인다[5].

세라믹 유약 시편의 표면 제타전위 측정결과를 Fig. 8에 정리하였다. 산화 구리 첨가량이 증가하면서 일반적으로 표면 제타전위값이 음의 방향으로 증가하다 평탄역에 이르는 것을 볼 수 있다. 열처리 분위기와 시편들의 표면 제타전위 값은 상관관계를 나타내지 않는다.

Table 3에 세라믹 유약 시편들의 항균활성 특성평가 결과를 정리하였다. 산화 분위기에서 소결한 시편들의 경우 일반적으로 CuO 3 wt.% 이상에서 황색포도상구균

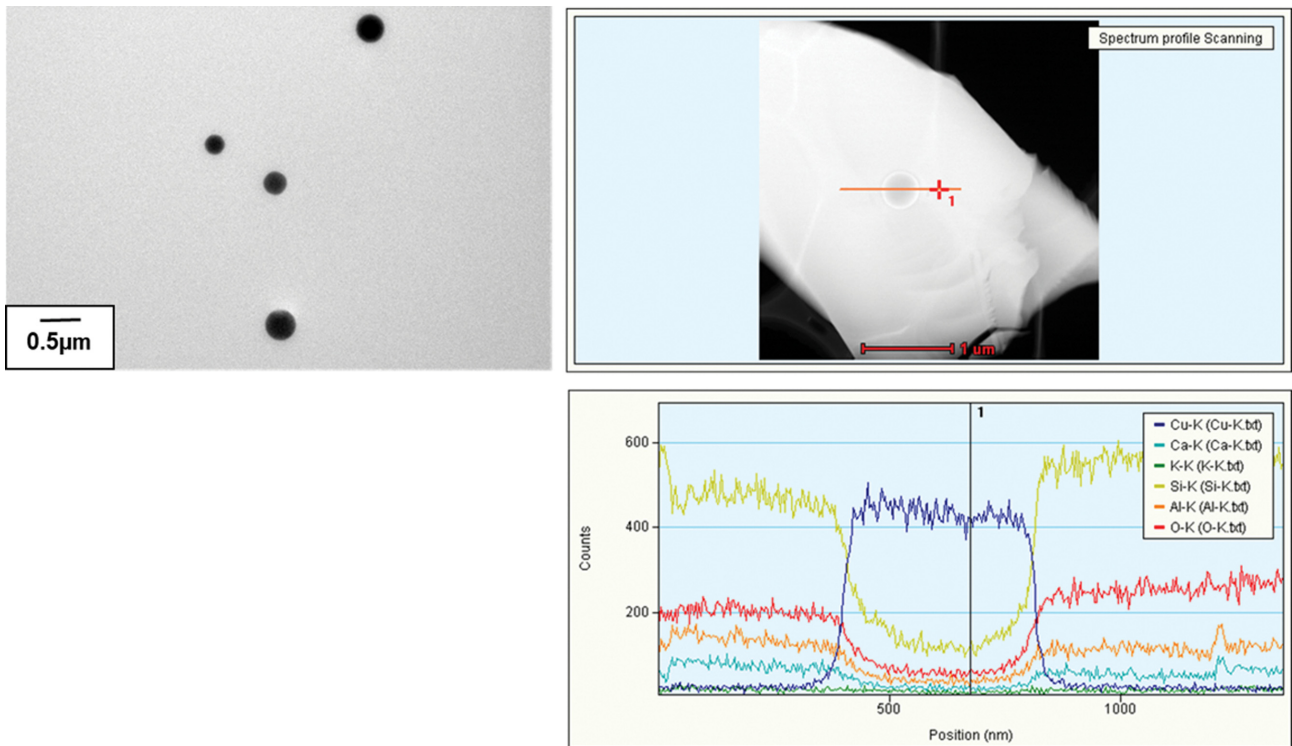


Fig. 6. Copper particle found in glaze layer.

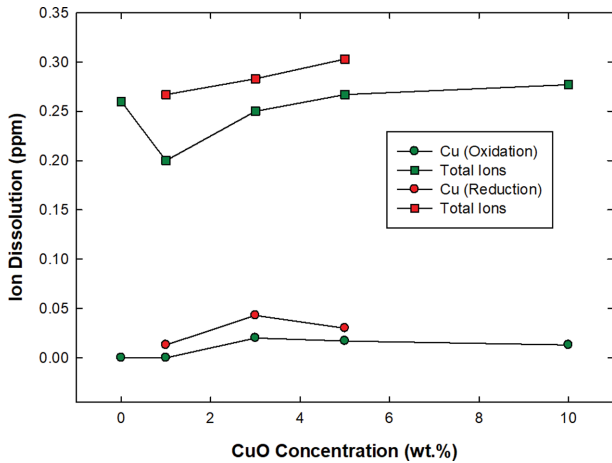


Fig. 7. Ion dissolution of ceramic tiles with copper glaze fired under oxidative and reducing atmospheres.

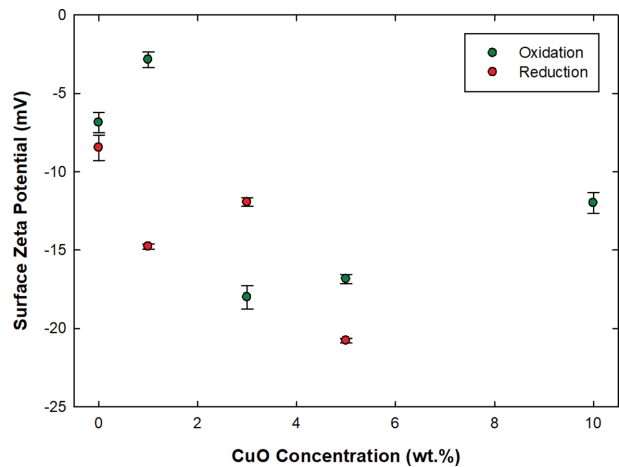


Fig. 8. Surface zeta potential of ceramic tiles with copper glaze fired under oxidative and reducing atmospheres.

에 대해서만 항균특성을 나타냈다. 환원 분위기에서 소결한 시편들의 경우 산화구리 첨가량에 관계없이 황색포도상구균과 대장균 박테리아 모두에 항균특성을 나타냈다. 이는 황색포도상구균과 대장균 박테리아에 대한 항균기작에 차이가 있음을 보여주는 결과이다.

산화구리를 포함하는 세라믹 유약은 미량의 Cu와 더불어 알칼리 또는 알칼리토 이온들이 주로 용출되며 산화, 환원 소결분위기에 관계없이 모두 유사한 수준의 이온용출이 일어났다. 그러나 항균특성은 시편의 소결공정

Table 3
Antibacterial properties of ceramic tiles with copper glaze fired under oxidative and reducing atmospheres

Firing atmosphere	Anti-bacterial property	CuO (%)				
		0	1	3	5	10
Oxidation	Staphylococcus aureus	0	0	99.9	99.9	99.9
	Escherichia coli	0	0	99.9	47.6	15.8
Reduction	Staphylococcus aureus	0	99.9	99.9	99.9	99.9
	Escherichia coli	0	99.9	99.9	99.9	99.9

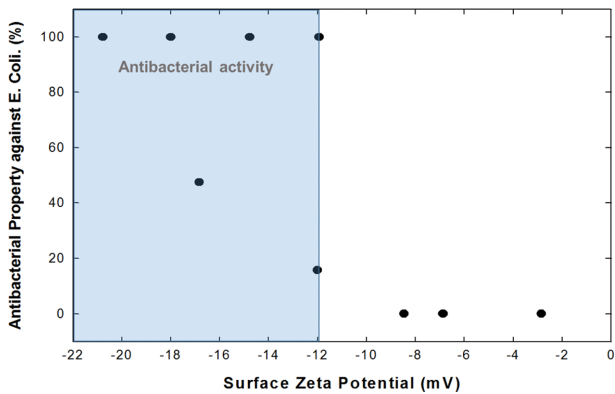


Fig. 9. Relationship between surface zeta potential of ceramic tiles and antibacterial property against *E. coli*.

에 따라 황색포도상구균(Gram Positive), 대장균(Gram Negative) 박테리아에 대해 상이하게 나타나는데 산화구리 첨가량이 3 wt.% 이상이거나 환원분위기에서 소결한 시편들은 모두 황색포도상구균에 대해 항균활성을 나타내었다. 이러한 시편들은 모두 0.25 ppm 이상의 전체 이온용출 특성을 나타내거나 -10 mV 이상의 표면 제타전위를 나타내고 있다. 그러나 산화구리를 첨가하지 않고 산화분위기에서 소결한 시편의 경우 전체 이온 용출량은 0.26 ppm으로 나타나나 항균활성은 0%로 나타났다. 이는 알카리 및 알카리토 이온들과 더불어 Cu가 용출되어야 황색포도상구균에 대한 항균 특성을 가지게 된다는 것을 보여주는 결과이다.

황색포도상구균과는 다르게 대장균에 대해서는 환원분위기에서 소결한 시편과 산화분위기에서 소결한 산화구리 3 wt.%에서만 항균활성을 나타내었다. 산화구리 3 wt.% 시편의 경우 다른 산화소결 시편들과 비교하여 전체 이온 또는 Cu 용출량에 있어서 특이점이 나타나지는 않았다. Figure 9에 표면 제타전위와 대장균에 대한 항균활성간의 상관관계를 나타내었는데 제타전위 -12 mV 전·후로 항균활성의 변화가 크게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이로부터 유약 시편의 표면 제타전위가 대장균에 대한 항균활성에 기여하고 있음을 간접적으로 유추할 수 있다.

4. 결 론

산화구리를 첨가한 세라믹 유약 시편들은 산화와 환원분위기에서 각각 특징적인 초록색과 붉은색을 나타내었다. 유약층에 대한 결정상 분석결과 산화분위기에서 소결한 시편들은 비정질상, quartz, quartz의 동질이상체인 cristobalite peak이 나타나고 환원분위기에서 소결한 시편들에서는 추가적으로 metal Cu, Cu^{2+} 에 해당하는 peak 들이 나타났다.

유약층의 미세구조 분석을 통해 환원분위기에서 소결한 시편들에서 Cu 입자들이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 10 microns 크기의 Cu 입자들이 기포 주변에서 관찰되었으며 열처리 조건과 CuO 첨가량과는 연관성을 나타내지 않았다.

모든 시편들에서 미량의 Cu와 더불어 알카리 또는 알카리토 이온들이 주로 용출되었으며 산화, 환원 소결분위기에 관계없이 모두 유사한 수준의 이온용출이 일어났다. 열처리 분위기는 관계없이 산화 구리 첨가량이 증가하면서 일반적으로 표면 제타전위값이 음의 방향으로 증가하다 평탄역에 이르는 것을 볼 수 있다.

산화구리 첨가량이 3 wt.% 이상이거나 환원분위기에서 소결한 시편들은 모두 황색포도상구균에 대해 항균활성을 나타내었다. 이러한 시편들은 모두 0.25 ppm 이상의 전체 이온용출 특성을 나타내거나 -10 mV 이상의 표면 제타전위를 나타내었다. 알카리 및 알카리토 이온들과 더불어 Cu가 용출되어야 황색포도상구균에 대한 항균 특성을 가지는 것을 확인하였다.

환원 분위기에서 소결한 시편과 산화분위기에서 소결한 산화구리 3 wt.%에서만 대장균에 대해 항균활성을 나타내었다. 시편들의 표면 제타전위 -12 mV 전·후로 대장균에 대한 항균활성의 변화가 나타나는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원에서 지원하는 세라믹전략 기술개발사업(KPP19002-1)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] Y.H. Lim, "Synthesis of nano silver particles on the inorganic antimicrobial", Master's Dissertation, Daegu University (2008).
- [2] H.S. Hwang, "A scientific study of Korean copper-red ceramics", Doctoral Dissertation, Chung-Ang University (2008).
- [3] H.G. No, U.S. Kim and W.S. Cho, "A study on characterization by composition and reconstruction conditions of copper-red glaze", JKSCS 30 (2016) 89.
- [4] H.G. No, U.S. Kim and K.T. Hwang, "Evaluation of antimicrobial activity of red copper glaze", JKSCS 33 (2019) 15.
- [5] M. Hans, A. Erbe, S. Mathews, Y. Chen and M. Solioz, "Role of copper oxides in contact killing of bacteria", Langmuir 29 (2013) 16160.
- [6] I.A. Hassan, I.P. Parkin, S.P. Nair and C.J. Carmalt, "Antimicrobial activity of copper and copper(I) oxide

- thin films deposited via aerosol-assisted CVD”, *J. Mater. Chem. B* 2 (2014) 2855.
- [7] L. Esteban-Tejeda, F. Malpartida, A. Esteban-Cubillo, C. Pecharrom and J.S. Moya, “Antibacterial and antifungal activity of a soda-lime glass containing copper nanoparticles”, *Nanotechnology* 20 (2009) 505701.
- [8] S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty and N. Padmavathy, “Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles”, *RSC Advances* 5 (2015) 12293.
- [9] O. Akhavan and E. Ghaderi, “Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts”, *Surf. Coat. Tech.* 205 (2010) 219.
- [10] M. Wakamatsu, N. Takeuchi, H. Nagai and S. Ishida, “Chemical states of copper and tin in copper Glazes fired under various atmosphere”, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 16.
- [11] P. Colomban and H.D. Schreiber, “Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass”, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 884.
- [12] H.D. Schreiber, M.E. Stokes and A.M. Swink, “Using additives for color control in copper containing glasses”, pp. 315-322, in *Ceramic Transactions, Vol. 141, Advances in Fusion and Processing of Glass III*, Ed. By J.R. Varner, T.P. Seward and H.A. Schaeffer, American Ceramic Society, Westerville (2012).
- [13] J. Roque, J. Molera, P. Sciau, E. Pantos and M. Vendrell-Saz, “Copper and silver nanocrystals in lustre lead glazes: Development and optical properties”, *J. E. Cer. Soc.* 26 (2006) 3813.
- [14] I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti and G. Padeletti, “Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery”, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2002) 206.
- [15] J. Molera, C. Bayes, P. Roura, D. Crespo and T. Pradell, “Key parameters in the production of medieval luster colors and shines”, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2245.