

## Effect of CaO on the antibacterial property of zinc borosilicate glasses

Minsung Hwang and Jaeyeop Chung<sup>†</sup>

Display Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received September 18, 2023)

(Revised October 5, 2023)

(Accepted October 12, 2023)

**Abstract** In this study, antibacterial glasses were developed by the addition of CaO in ZnO-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass system. The effect of the addition of CaO on the thermal properties, dissolution properties, surface zeta potential and antibacterial activity were analyzed. Differential thermal analysis (DTA) analysis was performed to analyze the thermophysical properties of 30ZnO-xCaO-20Na<sub>2</sub>O-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(20-x)SiO<sub>2</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%). It was confirmed that the glass transition temperature decreased as the CaO content increased. The amount of released Zn<sup>2+</sup> ions and surface zeta potential of glass samples increased with increasing CaO concentration. For these reasons, the antibacterial activity was dramatically improved. By the addition of CaO, we could successfully develop an antibacterial glass with 99.9 % antibacterial activity against both *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

**Key words** Antibacterial glass, Zeta potential, Borosilicate glass, Dissolution property

## Zinc borosilicate 유리의 CaO 첨가에 따른 항균력 개선 효과 검증

황민성, 정재엽<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 디스플레이소재센터, 진주, 52951

(2023년 9월 18일 접수)

(2023년 10월 5일 심사완료)

(2023년 10월 12일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 ZnO-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계 유리에 CaO의 첨가에 따른 유리의 열적, 화학적 특성, 표면 제타전위 및 항균특성을 분석하였다. 유리 조성에 따른 열적 특성은 DTA 분석을 통해 확인하였고, 30ZnO-xCaO-20Na<sub>2</sub>O-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(20-x)SiO<sub>2</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%)계 유리에서 CaO 함량이 증가함에 따라 유리전이온도가 줄어드는 것을 확인하였다. CaO 함량이 늘어날수록 유리 구조가 약화됨에 따라 더 많은 Zn<sup>2+</sup> 이온이 용출되었고, 알칼리 및 알칼리 토류의 초기 급속한 용출로 인해 유리의 표면 제타전위가 증가함을 확인하였다. 이러한 이유로 유리의 항균활성 또한 급격하게 개선됨을 확인하였으며, 대장균(gram negative)과 황색포도상구균(gram positive) 모두에 대해 99.9 % 항균 활성을 갖는 항균 유리를 개발할 수 있었다.

### 1. 서론

항균소재는 인간에게 피해를 입히는 박테리아를 억제하는 기술 개발을 위해 보건 이슈들을 반영하여 최근 전 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 다양한 항균소재 중 항균유리는 표면에 박테리아의 번식과 확산을 방지하기 위해 설계된 특수유리로 위생관리가 엄격한 병원, 수술실, 실험실 등 제한된 시설에서 적용되어 왔지만, 일반가정, 식품 등 다양한 분야로 폭넓게 확대되고 있다[2]. 항균유리에 사용되는 대표적인 금속소재로는 은이

가장 많이 사용되고 있으며, 구리, 아연, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄 등 금속소재들 또한 항균능력이 알려져 있어 유리에 접목이 가능하다[3].

다양한 소재 중 아연은 비용 효율성 때문에 항균유리의 핵심 성분으로 활용되고 있다[4,5]. Zn<sup>2+</sup> 이온을 함유한 유리는 그람음성균(*Escherichia coli*(*E. coli*)) 및 그람양성균(*Staphylococcus aureus*(*S. aureus*)) 모두에 대해서 효과적인 항균활성을 보이는 것으로 알려져 있다[6]. 이는, ZnO 기반의 소재가 박테리아 막과의 정전기적 상호작용을 통해 세포막을 효과적으로 파괴하기 때문이다[7].

한편, 붕규산계 유리는 뛰어난 열적, 화학적, 기계적 및 광학적 특성을 가지고 있어 다양한 분야에 폭넓게 활

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jyyj.chung@kicet.re.kr

Table 1  
Antibacterial glasses chemical composition

Glass name	ZnO (mol%)	CaO (mol%)	Na <sub>2</sub> O (mol%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)
20S30B	30	0	20	30	20
2C18S30B	30	2	20	30	18
4C16S30B	30	4	20	30	16
6C14S30B	30	6	20	30	14
8C12S30B	30	8	20	30	12
10C10S30B	30	10	20	30	10

용되고 있다. 이러한 붕규산계 유리는 SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비율 조절을 통해 유리의 용출성을 쉽게 제어할 수 있다는 장점이 있다[8].

표면 제타전위는 항균물질에서 매우 중요하다. 최근 연구결과에 따르면 제타전위와 *E. coli* 및 *S. aureus*에 대한 항균력이 양의 상관관계를 보인 바 있다[9]. 제타전위는 유리조성과도 밀접한 관계가 있는데, 예를 들어 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 유리계에서 CaO의 함량이 증가함에 따라 제타전위가 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 CaO 함량이 증가함에 따라, Ca<sup>2+</sup> 이온의 용출이 증가하고 정전기적 상호작용을 통해 표면에 이온이 축적되었기 때문으로 예상된다[10].

유리 조성에 따른 용출성에 관한 연구는 많이 진행되었지만 항균활성 및 제타전위 변화에 대한 연구는 제한적이다. 따라서 본 연구에서는 30ZnO-20Na<sub>2</sub>O-20SiO<sub>2</sub>-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 유리 조성에서 SiO<sub>2</sub>를 CaO(0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%)로 치환하여 유리 조성에 따른 항균활성과 제타전위 및 유리 용출성의 상관관계를 평가하였다.

## 2. 실험 방법

30ZnO-20Na<sub>2</sub>O-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20SiO<sub>2</sub> 조성에서 SiO<sub>2</sub>를 CaO (0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%)로 치환한 유리를 합성하기 위해 ZnO, Ca<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 원료를 사용하였으며, 각 유리 샘플의 화학적 조성은 Table 1에 표기하였다.

총 60 g의 원료를 3D mixer를 이용하여 5시간 동안 혼합하여 혼합물을 얻고, Pt 도가니에 옮긴 후 전기로에 넣어 10°C/min의 승온 속도로 1300°C까지 가열하고 1시간 유지하였다. 용융된 유리를 흑연 몰드에 붓고 550°C에서 1시간 어닐링 한 후 20°C의 실온으로 천천히 냉각하였다. 불밀링으로 분쇄 후 체질하여 크기가 20 µm 미만인 최종입자를 얻었다.

유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 10°C/min의 승온 속도로 Thermogravimetric-differential thermal analysis(TG-DTA)를 이용하여 관찰하였다. 유리의 용출성을 분석하기 위해 최종입자 1 g을 50 ml의 증류수에 넣고 40°C의 물에 24~

168시간 동안 담근 후 용출되는 이온 양을 Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy(ICP-OES)로 관찰하였다. 유리 샘플의 용출성을 추가 분석하기 위해 pH meter(Brinkmann 632 digital)를 사용하여 pH를 측정하였다. 유리의 항균성은 ASTM E 2149-10에 따라 측정하였고[11], 제타 전위는 Pen Kem System 3000 Electrokinetic Analyzer를 사용하여 입자 전기영동으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

DTA 분석을 통해 확인된 각 샘플의 유리전이온도(T<sub>g</sub>), 결정화시작온도(T<sub>x</sub>), 유리형성능력 또는 열적 안정성의 지표로 확인되는 ΔT(T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>)는 Table 2에 나타내었다. Figure 1은 CaO 함량에 따른 유리 샘플의 유리전이온도 결과를 나타내었다. CaO의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 감소하였고 이는 CaO가 유리 내에서 network modifier로 작용하여 유리 구조를 약화시켰기 때문으로 예상된다.

pH 분석결과는 Fig. 2에 나타내었다. CaO 첨가량이

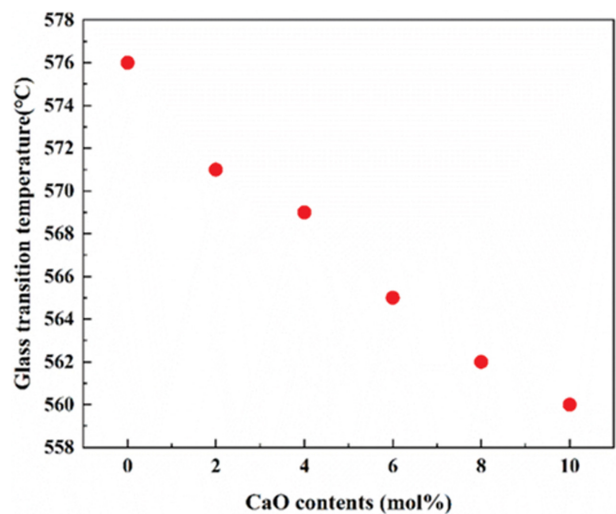


Fig. 1. The glass transition temperature of 30ZnO-xCaO-20Na<sub>2</sub>O-30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(20-x)SiO<sub>2</sub> (x = 0, 2, 4, 6, 8, 10 mol%).

Table 2  
Thermal property of antibacterial glasses

Glass name	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{x1}/T_{x2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T(T_x - T_g)$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
20S30B	576	714/740	138
2C18S30B	571	708	137
4C16S30B	569	704/732	135
6C14S30B	565	699	134
8C12S30B	562	696	134
10C10S30B	560	693	133

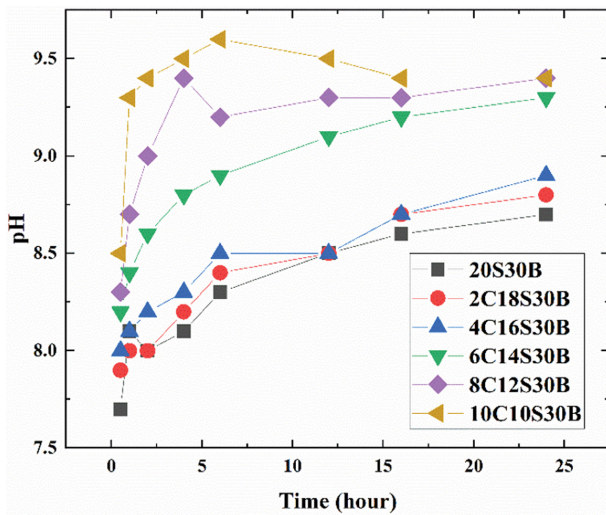


Fig. 2. The pH values of  $30\text{ZnO}-x\text{CaO}-20\text{Na}_2\text{O}-30\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mol}\%$ ).

증가할수록 pH가 증가하고 10 mol%의 CaO를 첨가한 10C10S30B 조성에서는 초기 1시간 이내에 용출이 빠르게 진행됨을 확인하였다. 이는 network modifier인 CaO의 함량이 증가할수록 유리 matrix 내에서 비가교산소 (Non-Bridging Oxygen)의 양이 증가하고, 유리구조가

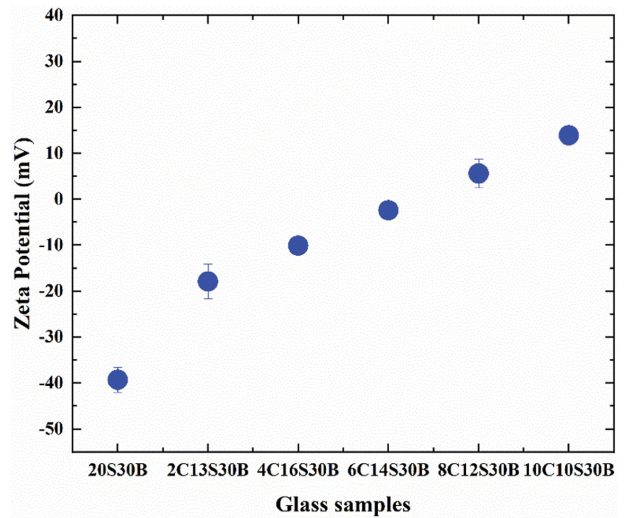


Fig. 4. The zeta potential of  $30\text{ZnO}-x\text{CaO}-20\text{Na}_2\text{O}-30\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mol}\%$ ).

약화되었기 때문으로 예상된다[10].

Figure 3(a)는 CaO 함량에 따른  $\text{Na}^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 용출량을 나타내었고 Fig. 3(b)는 CaO 함량에 따른  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 용출량을 나타내었다. CaO 함량이 증가할수록 초기  $\text{Na}^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$  이온 용출량이 증가하였고,  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 용출량 또한 증가하였다. 이는 pH 결과와 유사하며 network modifier의 양이 증가함에 따라 NBO의 양이 증가하고 그 결과로 용출성이 증가했을 것이라고 예상된다.

제타전위 측정 결과는 Fig. 4에 나타내었다. CaO의 첨가량이 늘어날수록 제타전위가 증가함을 확인할 수 있다. 이는 유리구조의 약화로  $\text{Ca}^{2+}$  이온이 유리 표면에서 강한 정전기적 상호작용을 통해 표면에 축적되기 때문으로 예상된다.

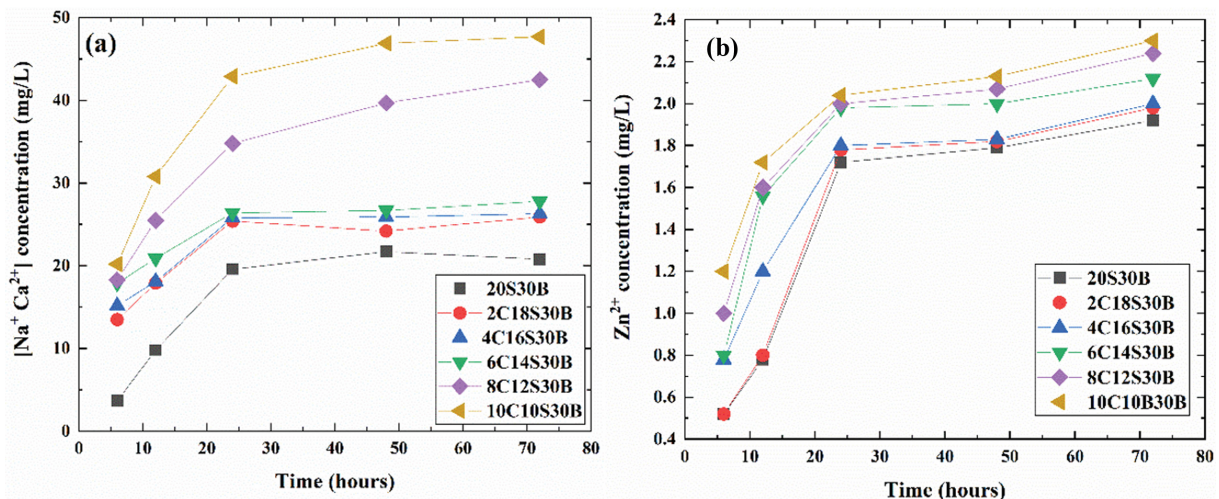


Fig. 3. The elution of (a)  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions, (b)  $\text{Zn}^{2+}$  ions in  $30\text{ZnO}-x\text{CaO}-20\text{Na}_2\text{O}-30\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mol}\%$ ).

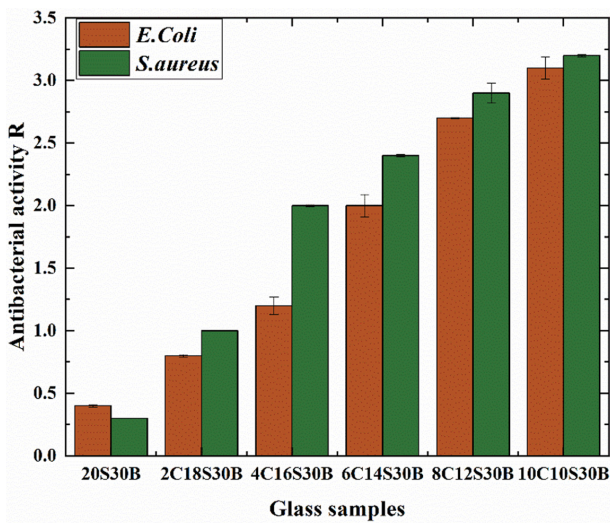


Fig. 5. The antibacterial activity against *E. coli* and *S. aureus* of  $30\text{ZnO}-x\text{CaO}-20\text{Na}_2\text{O}-30\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ mol}\%$ ).

Figure 5는 대장균과 황색포도상구균에 대한 항균활성에 대한 결과를 보여준다. 제타전위의 결과와 유사하게 CaO 함량이 8 및 10 mol% 조성인 8C12S30B, 10C10S30B에서 그람음성균 및 그람양성균인 대장균과 황색포도상구균 모두에서 최대 항균 활성치인 99.9%를 보였다. 이는 CaO의 함량이 증가할수록 NBO의 양이 늘어나  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 용출량이 증가하며,  $\text{Na}^+$  및  $\text{Ca}^{2+}$  이온의 용출이 증가하여 표면 제타전위를 증가시켰기 때문으로 예상된다[12].

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{ZnO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  유리의 CaO 함량에 따른 용출특성, 제타전위 및 항균력을 분석하였다.  $\text{SiO}_2$ 가 CaO로 대체될수록 유리전이온도가 감소하였고, pH 및 이온 용출성이 증가하였다. 이는 유리 구조내에서 CaO 함량이 증가할 수 록 비가교산소 (NBO)의 수가 증가하여 유리 구조가 약화 되었기 때문으로 예상된다. 또한 CaO 함량이 증가할수록 제타전위와 항균활성치도 증가하는 경향을 보였다. CaO 함량이 각각 8 mol%, 10 mol%인 8C12S30B, 10C10S30B 조성에서 그람음성균 및 그람양성균인 대장균과 황색포도상구균 모두에서 최대 항균 활성치인 99.9%를 보였다. 이는 CaO의 함량이 증가할 수록  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 용출량과 제타전위가 증가하기 때문으로 예상된다. 본 연구를 통해 유

리 조성과 용출특성, 제타전위 및 항균력 간의 상관관계를 분석할 수 있었으며, 이러한 결과는 향후 새로운 항균소재를 개발하는데 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

#### References

- [1] A. Chorfa, N. Belkhir, F. Rubio and J. Rubio, "Silver diffusion and coloration of soda lime and borosilicate glasses", *Ceram. - Silik.* 56 (2012) 69.
- [2] C. Ozgur, F. Colak and O. San, "Preparation, characterization and antimicrobial property of micro-nano sized Na-borosilicate glass powder with spherical shape", *J. Non-Cryst. Solids.* 357 (2011) 116.
- [3] M.S.N. Shahrabak, F. Shatifianjazi, D. Rahban and A. Salimi, "A comparative investigation on bioactivity and antibacterial properties of sol-gel derived 58S bioactive glass substituted by Ag and Zn", *Silicon.* 11 (2019) 2741.
- [4] D. Boyd, H. Li, D.A. Tanner, M.R. Towler and J.G. Wall, "The antibacterial effects of zinc ion migration from zinc-based glass polyalkenoate cements", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 489.
- [5] C. HyungJin, C. JinSeok, P. ByeongJu, E. JiHo, H. SoYoung, J. MinWook, A. KiSeok and Y. SoonGil, "Enhanced transparency, mechanical durability and antibacterial activity of zinc nanoparticles on glass substrate", *Sci. Rep.* 4 (2014).
- [6] C. Liu, M.X. Chen and M. Li, "Synthesis, crystal structures, catalytic application and antibacterial activities of Cu(II) and Zn(II) complexes bearing salicylaldehyde-imine ligands", *Inorganica Chim. Acta.* 508 (2020).
- [7] R. Jaya, S. Ray, P.V.C. Rao and V.C. Nettem, "Recent developments of nanomaterial doped paints for the minimization of biofouling in submerged structures", *Mater. Sci. Forum.* 657 (2010) 75.
- [8] S. Yamaguchi, T. Takeuchi, M. Ito and T. Kokubo, "CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass fibers for wound healing", *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 33 (2022).
- [9] P.B. Adams and D.L. Evans, "Chemical durability of borate glasses", *J. Mater. Sci. Res.* 12 (1978) 525.
- [10] R. Snellings, "Surface chemistry of calcium aluminosilicate glasses", *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2014) 303.
- [11] C.A.A. Chávez, L.M. Hollanda, A.A.A. Esquivel, A.A. Risco, S.D.A. Arcentales, J.A. Yáñez and C.V. Gonzales, "Antibacterial and antifungal activity of functionalized cotton fabric with nanocomposite based on silver nanoparticles and carboxymethyl chitosan", *Processes* 10 (2022) 1088.
- [12] K. Kanehashi, "Structural roles of calcium in alkaline and alkaline-earth aluminosilicate glasses by solid-state <sup>43</sup>Ca, <sup>17</sup>O and <sup>27</sup>Al NMR", *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 84 (2017) 158.