

Phosphate계 다공성 글라스 세라믹스의 Ag⁺ 이온교환에 따른 항균 효과

윤영진[†] · 이용수 · 강원호

단국대학교 신소재공학과

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 10월 19일 승인)^{††}

Antibacterial Effect of Porous Glass Ceramics as Ag Ion Exchange in Phosphate System

Young-Jin Yoon[†], Yong-Soo Lee and Won-Ho Kang

Department New Material Science and Engineering, Dankook University, Choongnam 330-714, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted October 19, 2001)^{††}

초 록

인산염계 Li₂O · CaO · TiO₂ · P₂O₅ 조성을 기본으로 하여 다공성 글라스 세라믹스를 제조하였으며, 제조된 모유리는 최적 핵형성을 위해 610°C, 최고 결정성장을 위해 780°C에서 열처리하였다. 연속적으로 1 N-HCl에 3일간 담지함으로써 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상만을 선택적으로 용출하였으며 LiTi₂(PO₄)₃ 골격구조를 갖는 다공성 glass ceramics를 제조하였다. 1 M-농도의 AgNO₃ 수용액에 2일간 담지함으로써 Li⁺ 이온을 Ag⁺ 이온으로 이온교환 하였으며, 그에 따른 항균효과 및 특성을 평가하였다. 항균 특성평가를 위해서는 *staphylococcus aureus*와 *salmonella typhi* 균을 사용하였으며, 시편 첨가 후 *staphylococcus aureus* 균주에 대해서는 6시간 이후에 *salmonella typhi* 균주에 대해서는 3시간 이후에 모든 균이 소멸되는 것으로 관찰되었다.

ABSTRACT

Porous glass ceramics composed of Li₂O-TiO₂-P₂O₅-CaO were prepared by melting and 2 step heat treatment for nucleation at 610°C and crystallization at 780°C. subsequently β-Ca₃(PO₄)₂ crystal phase was selectively leached out in 1 N-HCl solution for 3 days, leaving LiTi₂(PO₄)₃ crystal phases. prepared porous glass ceramics were immersed in 1 M AgNO₃ solution for ion exchange. antibacterial effects and characterizations of the porous glass ceramics after ion exchanged were investigated. *Staphylococcus aureus* and *salmonella typhi* were used in this study. It was found that the resultant porous glass ceramics show excellent bacteriostatic properties.

Key words : Porous, Antibacterial, Ion exchange

1. 서 론

세라믹스의 열적, 화학적 그리고 기계적 특성은 금속이나 유기 고분자 물질의 특성들 보다 우수하다. 따라서 내열성이 우수하고 화학적, 기계적 성질이 양호한 다공질 세라믹스는 각종 필터, 분리막, 촉매담체 및 습도센서등 다양한 공학적 응용이 가능하며, 특히 phosphate계 세라믹스는 생체 재료로서의 응용도 예상되어지기 때문에 많은 연구가 행해지고 있다.¹⁻³⁾ Ag, Cu 및 Zn의 살균 및 항균 작용은 이미 널리 알려진 바로서, Ag 이온은 염소나 기타 유독성 살균제의 대체재료로서의 응용가능성에 많은 관심이 집중되고 있다.⁴⁾ 현재 개발 사용되고 있는 항균제로는 제오라이트에 은을 담지시킨 것을 시작으로, 그 외에 아파타이트, TiO₂, 인산지르코늄, 실리카겔, 유리등에 은을 담지시킨 무기계 항균제 등이

있다.^{5,6)} 항균작용을 하는 금속이온을 용출시키면서, 원형을 유지하고, 지속적인 살균효과를 가질 수 있는 방법이 모색되었으며, 이에 적합한 재료로서 유리를 결정화시킨 후 결정상에서 금속이온을 용출할 수 있는 glass ceramics에 대한 연구가 진행되었다.⁷⁾ 규산염계 혹은 유사 규산염계 글라스 세라믹스⁸⁾와는 달리, 생체재료 혹은 전자재료 등으로의 응용가능성까지도 보여주고 있는 인산염계를 이용하여, CaO-TiO₂-P₂O₅계 유리의 제어된 결정화를 통해서 nasicon 구조를 갖는 CaTi₄(PO₄)₆와 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상의 글라스 세라믹스의 제조가 가능하며, 연속적으로 acid leaching에 의해 한 상만을 선택적으로 용출 시킴으로써, CaTi₄(PO₄)₆ 결정 구조를 갖는 다공성 글라스 세라믹스의 제조가 보고되었다.^{9,10)}

본 연구에서는 다공성 글라스 세라믹의 특성에 항균효과를 지닌 Ag 이온을 이온교환하고자 하였다. Acid leaching 시 방목의 붕괴가 없으며, 이온교환된 Ag 이온의 용출에 따른 항균 특성 및 살균효과를 관찰하고자 하였다.

[†]Corresponding author : yyj7301@hanaro.net

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

Table 1. Chemical Composition (mole ratio)

	Li ₂ O	CaO	TiO ₂	H ₃ PO ₄
AP	5	36	20	27

2. 실험방법

2.1. 다공성 글라스 세라믹스의 제조

Mother glass를 제조하기 위하여 출발 원료로는 1급 시약인 Li₂CO₃(Junsei, 99%), CaCO₃(Duksan Co., 98%), TiO₂(anatase)와 H₃PO₄(Duksan Co., 85%) 용액을 사용하였다. Mother glass를 제조하기 위하여 선정된 화학 조성을 Table 1에 나타내었다.

출발 원료인 Li₂CO₃, CaCO₃, TiO₂, H₃PO₄(85%)를 증류수와 함께 균질한 slurry를 얻기 위하여 12시간 동안 불밀을 실시하였으며, 얻어진 slurry를 150°C의 온도로 dry oven에 넣어 12시간 건조하였다. 건조되어진 원료를 분말상태로 분쇄한 후 백금도가니에 넣어 고온 전기로에서 1300°C에서 용융하였으며, 청징을 위하여 1250°C에서 30분간 유지한 후, 용융유리를 가열된 흑연판 위에 부어 모유리를 제조하였다. 제조된 모유리는 TG-DTA(Rigaku Co. TAS 100)를 사용하여 열분석하였으며, 핵형성 온도의 산출은 Marotta법을 이용하였다. 결정성장 온도의 산출을 위해서는 열분석과 XRD를 이용하였다. 열분석 결과를 토대로하여 최적 핵형성과 최고 결정성장을 위하여 2단계의 열처리를 실시하였다. 균일한 핵형성과 결정성장을 위하여 핵형성 온도까지는 5°C/min의 속도로 승온하였으며, 핵형성부터 결정성장 온도까지는 3°C/min로 승온하였다. 두 단계의 열처리를 통하여 제조된 시편의 결정상을 분석하기 위하여 x-ray 회절 분석기(Shimadzu Co., XD-D1)를 사용하였다. 분석 조건은 2θ=10~60 deg., Scanning Speed=4 deg/min로 선정하였다. 열처리 이후 결정화된 시편을 1 N-HCl 용액속에 넣고 3일 동안 담지시켜 용출처리 하였다. 용출 처리는 20°C에서 실시하였으며, 용출 처리를 용이하게 하기 위하여 60분 동안 ultrasonic bath에 담가 두었다. 용출 처리된 다공질 결정화 시편은 B.E.T로 비표면적을 측정하였고, mercury porosimetry로 기공의 크기와 기공율을 측정하였으며, 겔보기 밀도와 부피밀도도 측정하였다. 다공성 글라스 세라믹스의 결정상을 확인하기 위하여 용출처리 이후에 X-선 회절 분석을 실시하였으며, 조건은 열처리 이후의 시편 측정과 동일하게 실시하였다. 또한 AgNO₃로 이온 교환되어진 이후의 결정상 분석을 실시하였으며, 최종적으로 열처리 이후와 용출처리 이후 및 이온 교환 후의 X-선 회절을 비교 분석하였다. 다공성 글라스 세라믹스의 제조의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 항균 특성 평가 방법

본 연구에서 사용된 균주는 그람 양성세균인 *Staphylo-*

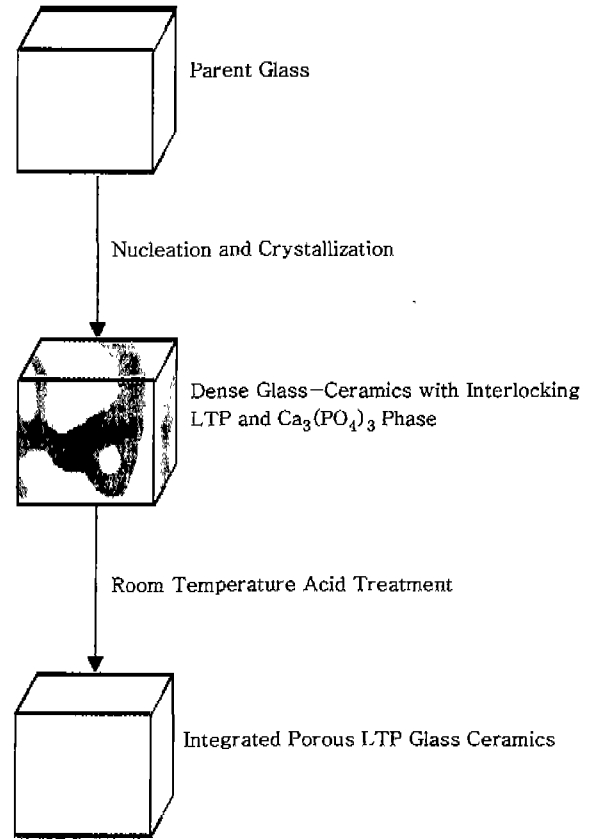


Fig. 1. Scheme of porous glass ceramic.

coccus Aureus(포도상 구균)와 그람 음성세균인 *Samonella Typhy*(장티프스)였다.

균주를 성장시키기 위하여 배지를 만들어 agar와 혼합하였으며, 혼합량은 배지의 경우에는 8 g/로 agar의 경우에는 20 g/로 하였다. magnetic stirrer plate위에서 잘 저어준 후, autoclave에서 121°C로 15분간 멸균을 실시하였다. 멸균된 배지를 냉각하면서 약 60~70°C 사이에서 petri dish에 15~20 ml정도 부어 2시간 동안 자연건조 한 후, 수분의 증발을 막기 위하여 incubator에 넣어 24시간 유지시켰다.

Phosphate buffer solution에 사용 균주를 5×10⁵/ml 되도록 첨가하였다. 제조된 sample은 121°C에서 15분간 멸균한 후, 측정 시편을 각각 2.5 mg씩 채취하여 tube에 균주가 첨가된 P.B.S.용액 5 ml씩과 함께 혼합하여 25°C에서 잘 흔들어 주었다. 시간별로 P.B.S 용액을 50 μl씩 채취하여 이미 만들어진 영양배지에 주입하였다. 최종적으로 균이 주입된 영양배지를 incubator에 넣어 24시간 동안 배양한 후, 살아 있는 균의 수를 count하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 모유리의 색상은 짙은 갈색을 나타내고 있으며 열처리 후에는 거의 색상이 없는 백색으로 변화하였으며, 용

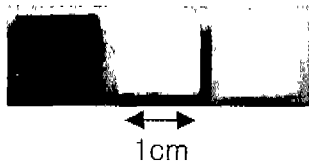
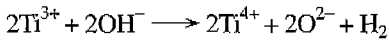


Fig. 2. Photograph of (left) as-prepared glass, (middle) glass ceramic after heat treatment, (right) porous glass ceramic after acid treatment.

출처 이후에는 심각한 크랙이나 붕괴가 없는 다공성 글라스 세라믹스를 얻을 수 있었다. Fig. 2에 모유리와 열처리 이후 및 용출 처리 이후의 사진을 나타내었다. 열처리 이후의 색상의 변화는 핵형성되어지는 동안 Ti³⁺ 이온들은 Ti⁴⁺ 이온을 형성하기 위해 산화되어지며, 이로 인하여 짙은 갈색의 유리에서 거의 색상이 없는 백색으로 변화하는 것으로 판단되어진다.



이러한 mechanism은 Ti가 분산된 SiO₂ glass에서 열에 의해 탈색되는 현상에서 제안되어진다.¹¹⁾

다공성 글라스 세라믹스의 결정상을 분석하기 위하여 시편을 20×20×10 mm로 연마하여, 최적 핵형성 온도와 최고 결정성장 온도에서 두 단계의 열처리를 실시한 후에 시간에 따라 1 N-HCl에 담지한 후의 결정상의 x-ray 분석 결과와 1 M 농도의 AgNO₃ 수용액에 담지 시간에 따른 x-ray 분석 결과를 Figs. 3과 Fig. 4에 나타내었으며, 열처리 및 용출처리와 이온교환 되어진 이후의 x-ray 분석을 Fig. 5에 나타내었다. 두 단계의 열처리 후의 생성되는 결정상은 LiTi₂(PO₄)₃ 결정상과 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상의 혼정이었으며, 용출처리 시간에 따라 선택적으로 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상만이 점차적으로 용출되어짐을 보이고 있고, 시편 담지 3일 후

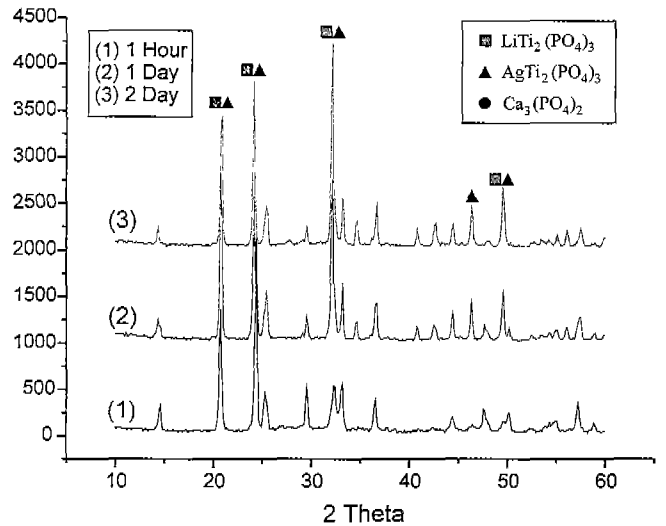
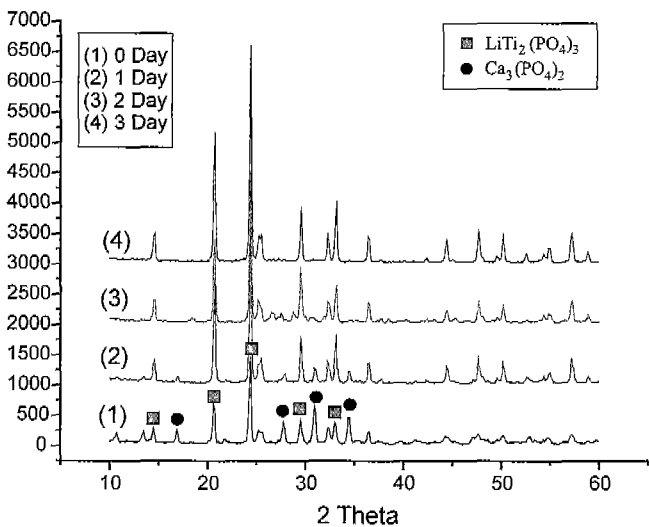


Fig. 4. XRD patterns of ion exchange as the time.

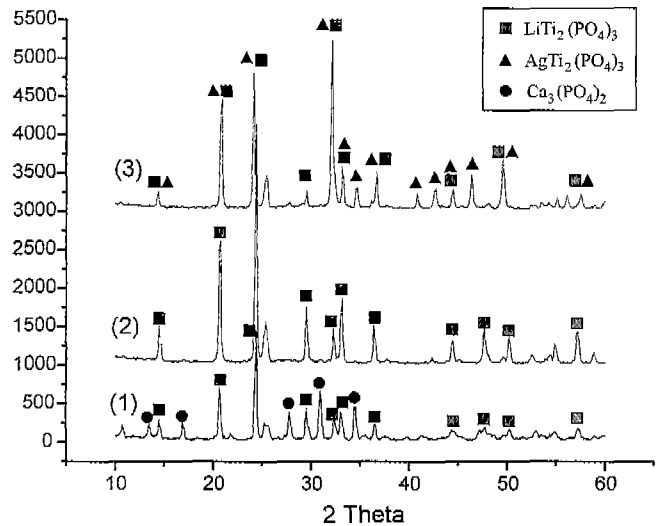


Fig. 5. XRD patterns after heat and acid treatment and ion exchange of LTP.

에는 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상은 모두 용출되었음을 확인할 수 있었다. 이로 인해 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상이 존재하던 자리가 용출 되어짐으로써 기공을 형성되며, 이 기공은 서로 연결된 형태를 가진다. 이는 미세구조 사진에서도 관찰되어지고 있다. 또한 1 M 농도의 AgNO₃ 수용액에 1일간 담지한 경우에는 주피크의 위치가 22.4°로서 주결정상이 LTP 결정상으로 사료되며, 2일 이후부터는 주피크가 32.2°로 이동됨에 따라 주결정상이 AgTP로 변환되었다. 이것은 제조 시편을 AgNO₃ 수용액에 2일간 담지한 후에는 ion conduct channel에 있는 Li⁺이 수용액내의 Ag⁺과 이온 교환되어졌음을 보이고 있다. 그러나 Ag⁺으로 완전 치환되지는 않으며, LiTi₂(PO₄)₃ 결정상과 AgTi₂(PO₄)₃ 결정상의 혼정으로 나타나고 있다. 이것은 NASICON 형태의 결정을 갖는

Fig. 3. XRD patterns after acid treatment as the time.

LTP 결정상에서 Li^+ 이온이 Ag^+ 이온으로 치환되어 짐으로 인해 주결정상이 LTP 결정상에서 $AgTP$ 결정상으로 변화되었음을 의미한다. 1N-HCl로 산처리한 후, 남아있는 글라스 세라믹스의 골격구조를 형성하는 $LiTi_2(PO_4)_3$ 결정상은 PO_4 사면체가 3차원적인 망목구조를 형성하기 위하여 그들의 각 꼭지점을 TiO_6 팔면체와 공유한다. Li^+ 이온은 TiO_6 팔면체와 인접한 다른 두 곳의 자리에 위치하고 있으며, 매우 높은 이동성을 나타내고 있다. 이러한 높은 이동성에 의해 $LiTi_2(PO_4)_3$ 골격구조를 갖는 다공성 세라믹스를 $AgNO_3$ 수용액에 담지함으로써 Li^+ 이온이 용출되어 나오면서 Ag^+ 이

온과 이온교환 되어지는 것이라 판단되어진다.

결정화 과정을 실시한 후의 미세구조 사진과 용출처리 이후의 미세구조 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 이후에는 크고 작은 불규칙적으로 분포된 구형의 모양을 나타내고 있으며, 용출처리 후의 사진에서 검게 보이는 것은 용출 처리과정 후의 XRD 분석에서와 같이 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 결정상이 존재하던 자리로서, 1N-농도에 3일간 담지한 이후에는 선택적으로 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 결정상만을 용출시킴으로써 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 결정상이 있던 자리는 기공으로 존재하는 것을 보여주고 있다. 또한 생성되어진 기공은 서로 연결되어진 터널 형태로 나타나고 있음을 보여주고 있다. 이러한 제조 시편에 대해 기공의 생성은 bulk 상태에서 비표면적의 증가를 가져오게 되므로, 이온교환 후에 상대적인 Ag의 용출이 많아질 것이며, 본 연구에서 추구하는 항균특성의 발현이 증가할 것이라 판단되어진다.

제조된 샘플을 1N 농도의 HCl에 3일간 담지한 후의 물성 측정값을 Table 2 및 Fig. 7에 나타내었다.

열처리와 용출과정을 통하여 제조된 다공성 글라스 세라믹스의 시간에 따른 항균 특성 발현을 Fig. 8(a, b)에 나타내었다. 균주는 대표적 양성 세균과 음성 세균인 *Staphylococcus Aureus*와 *Samonella Thyphi*를 사용하였다. 비교 샘플로는 이온교환되기 전의 다공성 글라스 세라믹스를 사용

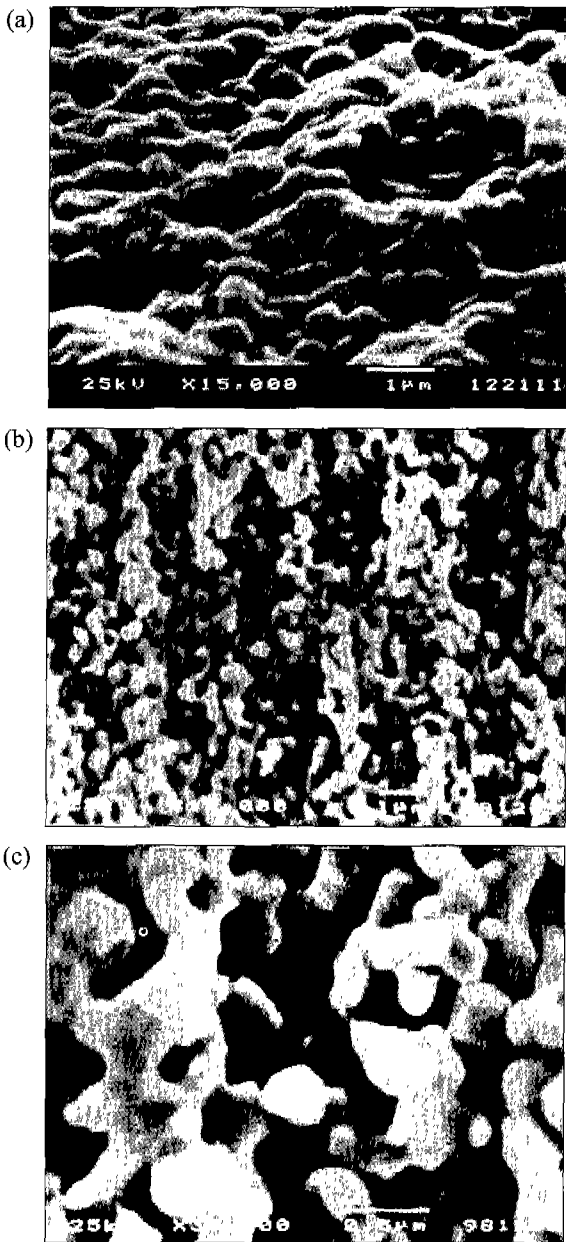


Fig. 6. Sem photo (a) after two step heat treatment (×15,000), (b) after acid treatment (×15,000), (c) (×20,000).

Table 2. Physical Properties of Porous Glass Ceramics

Intrusion Data Summary	
Total Pore Area	17.653 m ² /g
Median Pore Diameter	0.1660 µm
Apparent Density	2.8665 g/ml
Bulk Density	1.4848 g/ml
Porosity	48.20%

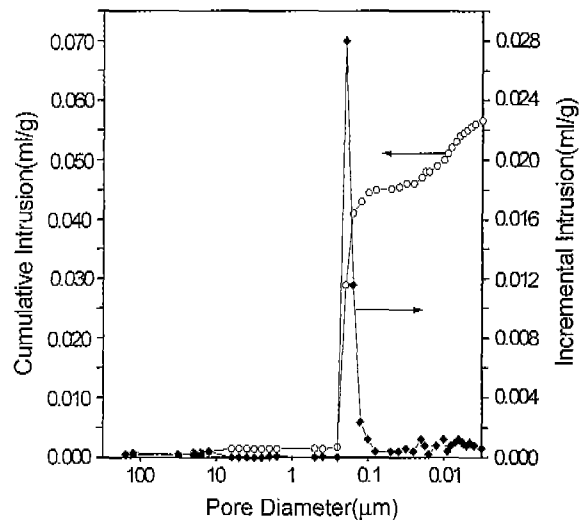


Fig. 7. Pore size distribution curve.

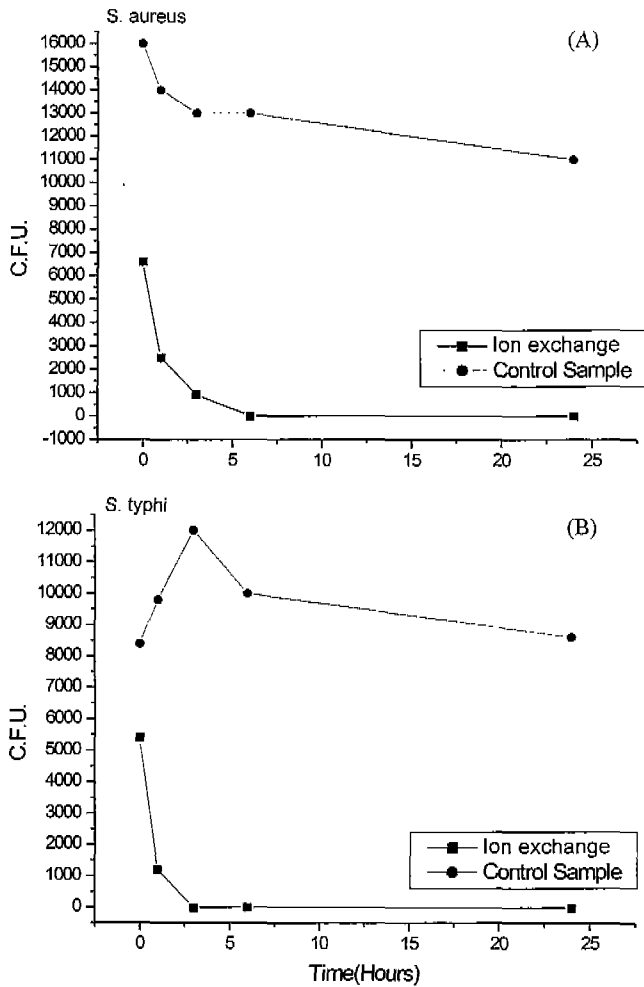


Fig. 8. (A) Result of Bacteriostat Activity Test about *S. Aureus* and (B) Result of Bacteriostat Activity Test about *Salmonella Typhi*.

하였다. *Staphylococcus Aureus* 균주에 대해서는 시편 첨가 후 6시간 이후에, *Samonella Typhi* 균주에 대해서는 시편 첨가 후 3시간 이후에 모든 균주들이 소멸하는 것이 관찰되었다. 그러나 이온교환 되기 전인 LTP 조성을 갖는 다공성 글라스 세라믹스에 대해서는 큰 항균 효과가 나타나고 있지 않다. 이것은 이온 교환되어진 Ag⁺ 이온이 용출되어 나옴으로써 항균 특성을 발현하는 것이라 사료되어진다.

4. 결 론

인산염계에서 안정한 유리를 형성할 수 있는 영역을 선정하여 모유리를 제조한 후, 핵형성과 결정성상의 2단계 열처리를 통하여 LiTi₂(PO₄)₃상과 β-Ca₃(PO₄)₂ 혼정이 존재하는 결정화유리의 제조가 가능하였다. 연속적으로 1N-농도의 HCl 수용액에 3일간 담지함으로써 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상만을

선택적으로 용출 시킴으로써 다공성 glass ceramics를 제조하였다. 제조된 다공성 글라스 세라믹스의 기공의 분포는 0.1~0.2 μm 범위에 집중되어 있으며, 겉보기 밀도는 2.8665 g/ml, 부피밀도는 1.4848 g/ml, 기공율은 48.20%였다. 이온 교환되어진 시편에 대한 항균 특성을 관찰하였으며, *Staphylococcus Aureus* 균주에 대해서는 시편 첨가 후 6시간 이후에, *Samonella Typhi* 균주에 대해서는 시편 첨가 후 3시간 이후에 모든 균주들이 소멸되었다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 충남 테크노파크 연구 과제 연구비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Yazawa, H. Tnaka and T. Seiyama, "Porous Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 213-218 (1993).
2. J. H. Lee, J. Woong and C. Y. Kim, "Apatite Formation Behavior on Bioactive Glasses with Glass Composition and Reaction Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(11), 1105-1113 (2000).
3. Y. W. Park and J. Y. Lee, "Preparation of Porous Glass-ceramics by the Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(10), 1218-1230 (1994).
4. H. Hosono, Y. Abe, M. Nogami, T. Kasuga and M. Nagase, "Development of Porous Glass-ceramics in Ag-Titanium Phosphates and its Antibacterial Effects," *Bioceram.*, **8**, 247-251 (1998).
5. 최세영, "수용성유리 '방균, 방미, 방오용,' 요업재료의 과학 기술, **8**(4), 381-390 (1993).
6. K-H. Lee and S-Y. Choi, "Characterization and Bactericidal Effect of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass System by Na⁺ ↔ Ag⁺ Ion Exchange," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(2), 242-250 (1996).
7. Y. Abe and H. Hosono, "Porous Glass-ceramics Composed of a Titanium Phosphate Crystal Skeleton:A Review," *J. Non-cryst. Solids*, **190**, 185-197 (1995).
8. M. A. Res, J. Bendnarik, J. T. Fourie and J. L. Albain, "Preparation and Sintering of a Porous Glass Ceramic in the System Na₂O-B₂O₃-Ga₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), 264-266 (1984).
9. H. Hosono, Y. Abe and Z. Zhang, "Porous Glass Ceramics in the CaO-TiO₂-P₂O₅ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(9), 1587-1590 (1989).
10. H. Hosono, Y. Sakai and Y. Abe, "Pore Size Control in Porous Glass-ceramics with Skeleton of NASICON-type Crystal CaTi₄(PO₄)₆," *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 90-92 (1992).
11. D. S. Carson and R. D. Maurer, "Optical Attenuation in Titania-silica Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 368-380 (1973).