

## LTP계 결정화유리의 Ag이온교환에 따른 항균특성

권면주\* · 윤영진\*\* · 강원호\*\*

### The Anti-Bacterial Properties of LTP Crystallized Glass by Ag Ion Exchange

Myon Joo Kwon\*, Young Jin Yoon\*\* and Won Ho Kang\*\*

**요약**  $5\text{Li}_2\text{O} \cdot 36\text{CaO} \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 27\text{P}_2\text{O}_5$  조성의 결정화유리를  $\text{AgNO}_3$  수용액에서 이온교환한 후 결정상은  $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 와  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 이었다. 이온교환량에 따른 결정상을 분석한 결과, 0.5 mol 농도의  $\text{AgNO}_3$  수용액에 담지한 시편에서 LTP 결정상이 AgTP 결정상으로 변화되기 시작하였으며, 1.0 mol 농도의  $\text{AgNO}_3$  수용액에서는 대부분 AgTP 결정상으로 변이 되었다. 또한 이온교환시간에 따른 결정상을 분석한 결과, 분말의 경우가 Bulk보다 이온교환이 빠르게 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 대표적인 양성세균과 음성세균인 포도상구균 및 장티프스균에 대하여 실험한 결과, LTP결정상에서 AgTP 결정상으로 주피크의 변화가 클수록, 그리고 Glass상태보다는 Glass Ceramics상태에서 항균 및 살균효과가 증대되었다.

**Abstract** Antibacterial glass ceramics composed of  $5\text{Li}_2\text{O} \cdot 36\text{CaO} \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 27\text{P}_2\text{O}_5$  were prepared. After ion exchange in the  $\text{AgNO}_3$  solution, crystallization phases were  $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . In case of ion exchange, the crystallization phases started to be transformed from  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  to  $\text{AgTi}_2(\text{PO}_4)_3$  in 0.5 mole  $\text{AgNO}_3$  solution and the transformation was almost completed in 1.0 mole. Ion exchange rate of glass-ceramics powder, considering ion exchange time, was more fast than that of bulk. The bacteriostatic effect of the glass-ceramics on *Staphylococcus aureus* and *Salmonella typhi* bacteria was more excellent than that of glass when the crystallization phase was transformed from LTP to AgTP.

**Key Words** : Glass ceramics, Heat treatment, Ion exchange, Antibacterial

## 1. 서 론

Ag의 살균 및 항균 작용은 이미 널리 알려진 바로서, 이를 응용한 Antibacterial 또는 bacteriostatic 재료로서 Ag 이온을 함유한 zeolites나 hydroxyapatite를 시작으로,  $\text{TiO}_2$ , 인산지르코늄, 실리카겔, 유리 등에 은을 담지하여[1-3] 시간에 따라  $\text{Ag}^+$ 이온을 서서히 용출시켜 지속적인 살균효과를 가질 수 있는 방법이 모색되었다[4, 5]. 이에 적합한 재료로서,  $\text{Ag}_2\text{O}$ 를 함유한  $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 계 유리의 제어된 결정화를 통해  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ 와  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  결정상을 갖는 글라스 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다[6, 7]. 본 연구에서는 항균성이 높은 항균글라스 및 글라스세라믹스의 양산화 기술개발단계로 대량 제조된  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 계 결정화유리에 대하여  $\text{AgNO}_3$  수용액에서 이온교환에

따른 결정상 및 항균특성을 관찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 유리의 제조

기본 유리조성은  $5\text{Li}_2\text{O} \cdot 36\text{CaO} \cdot 20\text{TiO}_2 \cdot 27\text{P}_2\text{O}_5$ 로 선정하였다. 출발원료로는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (동보상사),  $\text{CaCO}_3$ (OMYA Korea Co.),  $\text{TiO}_2$ (한국 티타늄)와  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (이화산업)용액,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{PO}_4$ (영진화학)의 공업용 원료를 사용하였다. 조합량은 100 Kg으로 하였으며, 출발 원료인  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 의 반응을 제어하기 위하여 plastic bath에서 미리 반응을 시킨 후 물과 함께 균질한 slurry를 얻기 위하여 24시간 동안 볼밀을 실시하였다. 얻어진 slurry를 300°C의 온도로 열풍건조로 넣어 24시간 건조한 후 5 mm내의 분말상태로 분쇄하였다.

준비되어진 혼합물을 50 Kg 용량의 샤프트 도가니에 넣어 고온 전기로에서 800°C에서 5시간 유지하여 Calcination시킨 후, 승온속도 4 K/min로 1,300°C까지

\*단국대학교 재료공학과  
\*\*(주)한일

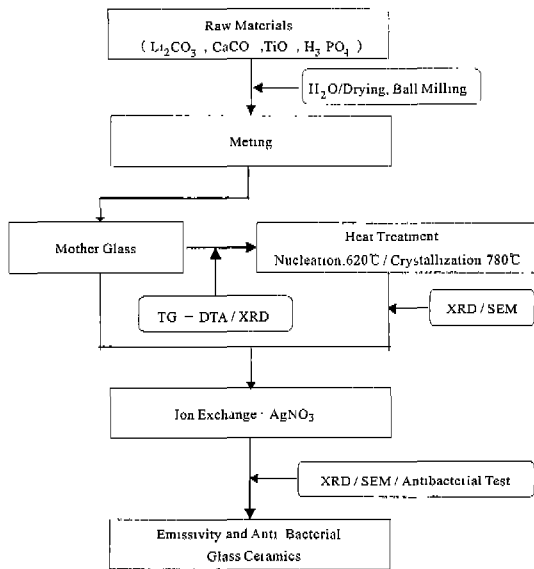


Figure 1. Flow chart of experimental procedure for fabrication of anti-bacterial glass-ceramics.

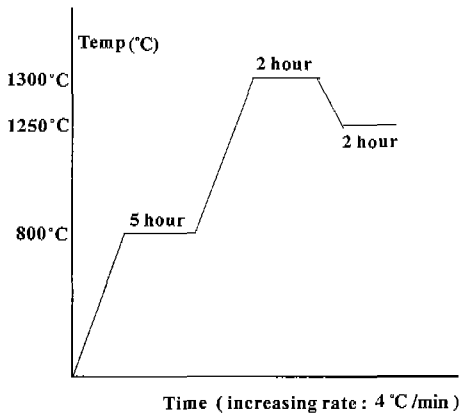


Figure 2. Melting schedule of glasses.

승온시켜 2시간동안 유지하여 용융됨을 확인한 후 기포가 없는 유리를 제조하기 위하여 1250°C로 감온하여 2시간 유지시켰다. 용융되어진 원료는 물속에 부어 Bulk 유리를 제조하였다. Figure 1에는 전반적인 실험진행의 모식도를 나타내었으며, Figure 2에는 유리용융과정을 나타내었다.

## 2.2 결정화

글라스 세라믹스를 제조하기 위하여 열처리 과정은 2단계로 나누어 실시하였다. 먼저 최적 핵형성을 위한 열처리를 실시하였으며, 다음으로 최고 결정성장을 위한 열처리를 실시하였다. 열처리 조건을 선정하기 위하

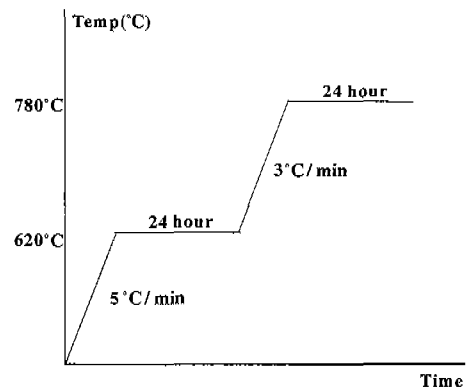


Figure 3. Heat treatment schedule of glasses.

여 제조된 모유리에 대하여 DTA-TMA(Rigaku TAS-100)분석을 실시하였으며, 최적핵형성온도의 선정은 Marrota법을 사용하였다. 최적 핵형성 온도는 620°C로 나타났으며, 최고 결정성장 온도를 설정하기 위하여 760~800°C까지 20°C 간격으로 열처리한 후 XRD분석을 실시하였다. 최적 핵형성과 최고 결정성장을 위하여 핵형성 온도까지는 5°C/min의 속도로 승온하였으며, 핵형성부터 결정성장 온도까지는 3°C/min로 승온하였다. 또한 각각의 단계에서 24시간 동안 유지하였다. Figure 3에 열처리과정을 나타내었다.

## 2.3 분석 및 특성평가

시편의 결정상을 분석하기 위하여 X-ray 회절 분석기(Shimadzu Co., XD-D1)를 사용하였다. 분석 조건은  $2\theta = 10\sim 60 \text{ deg.}$ , Scanning Speed = 4 deg/min로 선정하였다. 2단계 열처리를 통하여 XRD분석을 하였으며, 이온교환특성을 보기 위하여 AgNO<sub>3</sub> 수용액에 몰농도를 변화시킨 후 1일간 담지하여 이온교환에 따른 결정상분석을 실시하였다. 또한 이온교환 시간에 따른 변화에 대하여 결정상을 분석하여 보았다. 그리고 이온교환 전후의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM관찰을 실시하였다.

## 2.4 함균 및 살균특성평가

### 2.4.1 사용균주

본 연구에서 사용된 균주로는 그람양성세균인 *Staphylococcus Aureus*(포도상 구균)와 그람음성세균인 *Samonella Typhy*(장티프스)를 선정하였다.

### 2.4.2 배지 제작

균주를 성장시키기 위하여 배지를 만들어 Agar와 혼합하였으며, 혼합량은 배지의 경우에는 8 g/l 로, Agar의 경우에는 20 g/l 로 하였다. Magnetic Stirrer Plate

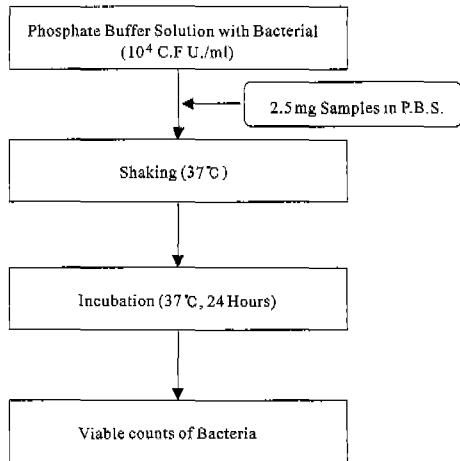


Figure 4. Flow chart of bacteriostat test.

위에서 잘 저어준 후, Autoclave에서 121°C로 15분간 멸균을 실시하였다. 멸균된 배지를 냉각하면서 약 60~70°C 사이에서 Petri Dish에 15~20 ml 정도 부어 2 시간 동안 자연건조한 후, 수분의 증발을 막기 위하여 Incubator에 넣어 24시간 유지시켰다.

2.4.3 항균 테스트

Phosphate Buffer Solution(P.B.S.)에 사용 균주를  $5 \times 10^5$  C.F.U./ml가 되도록 첨가하였다. 제조된 Sample 은 121°C에서 15분간 멸균한 후, 측정 시편을 각각 2.5 mg씩 채취하여 시험관에 균주가 첨가된 P.B.S.용액 5 ml씩과 함께 혼합하여 37°C에서 잘 흔들어서 주었다. 시간별로 P.B.S 용액을 50 µl씩 채취하여 이미 만들어진 영양배지 위에 주입하였다. 최종적으로 균이 주입된 영양배지를 Incubator에 넣어 24시간동안 배양한 후, 살아있는 균의 수를 세어 표기하였다.

Figure 4에 항균테스트 진행과정의 모식도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정상 분석

3.1.1 열처리에 따른 결정상

글라스세라믹스를 제조하기 위하여 2단계열처리를 실시하여 결정상을 분석한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 결정상은  $LiTi_2(PO_4)_3$  및  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 가 혼합되어 나타났으며, 760°C와 780°C에서 LTP의 피크 차이는 크지는 않지만 780°C의 경우에 약간 높게 나타났다. 이는 780°C에서 결정성장시킨 것이 이후 이온교환시에  $Li^+$ 이온과  $Ag^+$ 이온과의 치환이 많이 이루어질 것임을 암시하는 것이다.

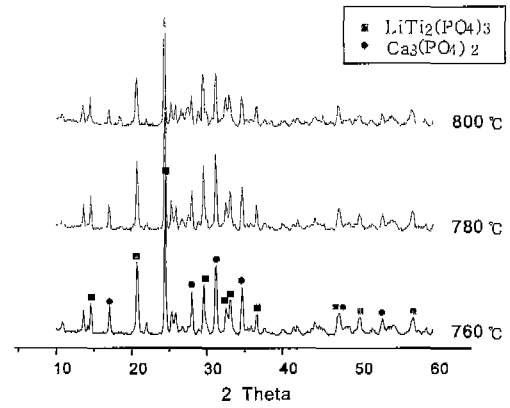


Figure 5. XRD patterns after heat treatment.

3.1.2 이온교환 몰수에 따른 결정상

$5Li_2O \cdot 36CaO \cdot 20TiO_2 \cdot 27P_2O_5$  조성에 대해  $AgNO_3$  수용액으로 이온교환을 한 후의 결정상을 분석하였다.  $AgNO_3$  수용액은 각각 0.3 mol, 0.5 mol 및 1.0 mol의 농도로 설정하였다. 시편의 입도가 약 2 µm의 분포를 갖도록 하기 위하여 불필에서 제조된 Glass Ceramics 와  $AgNO_3$  수용액을 같이 넣어 3시간 동안 혼합한 후, 이온교환을 위한 충분한 시간을 위하여 3일 동안 불필 내에서  $AgNO_3$  수용액에 담지시켰다. 0.3 mol 농도의  $AgNO_3$  수용액에 대해서는 큰 이온교환의 모습은 보이지 않고 있으며, 0.5 mol  $AgNO_3$  수용액에 담지한 시편에서는 많은 LTP결정상이  $AgTP$  결정상으로 변환되었다, 1.0 mol 농도의  $AgNO_3$  수용액에서는 결정상의 주 피크가  $AgTP$ 로 나타났다. 이와 같은 Figure 6에 나타내었다.

3.1.3 이온교환 시간에 따른 결정상

제조된 Glass Ceramics를 대상으로 1 mol 농도의

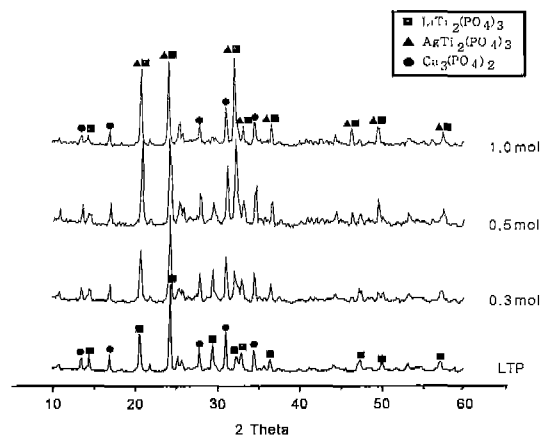


Figure 6. XRD patterns obtained from various concentration of ion exchange.

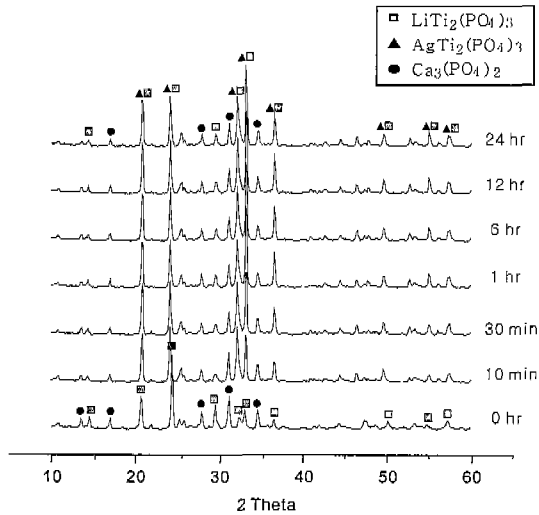


Figure 7. XRD patterns of glass ceramics powder obtained from various ion exchange time.

AgNO<sub>3</sub> 수용액에서 이온교환시간에 따른 결정상의 변화를 분석하여 보았다. 시편은 Glass Ceramics의 powder 상태와 표준체 1.00~2.00 mm 범위의 Bulk 상태로, Glass Ceramics의 powder는 Ja-Mill에서 3시간동안 분쇄하였으며, 평균입도는 2.94 μm였다. 그 결과를 Figure 7~Figure 8에 나타내었다. 분말의 경우는 10분경과 후부터 주피크가 변화되어 1시간 이후에는 이온교환이 거의 진행되어 졌음을 알 수 있었다. Bulk의 경우는 분말의 경우보다 이온교환이 상당히 느리게 진행되고 있으며, AgTP피크도 작게 나타났다.

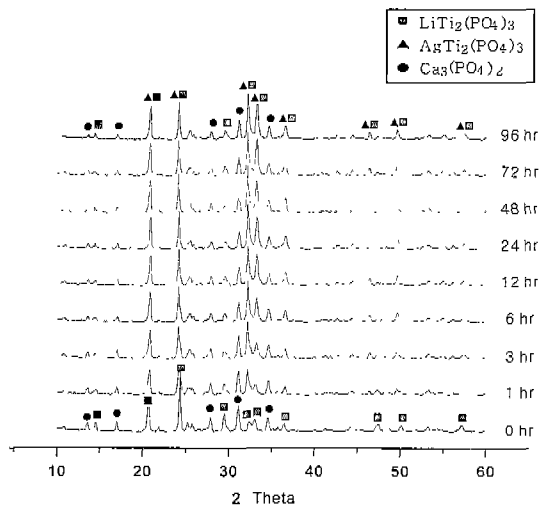


Figure 8. XRD patterns of bulk glass ceramics obtained from various ion exchange time.

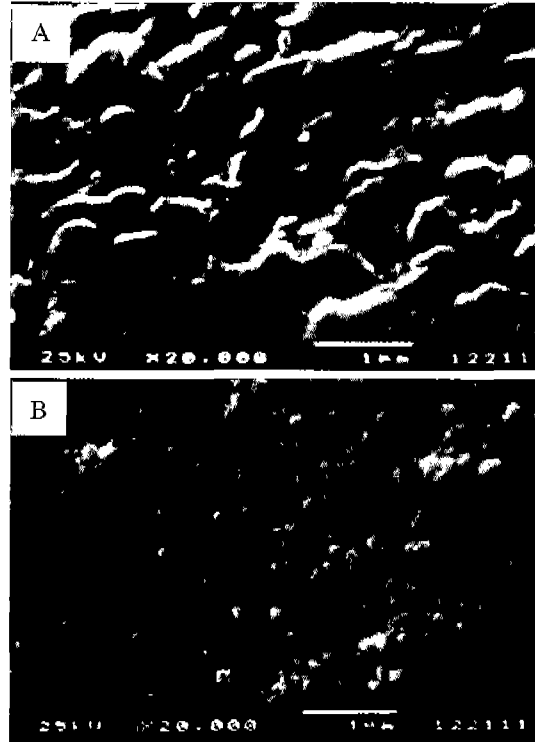


Figure 9. SEM photos after ion exchange.

### 3.2 미세 구조 관찰

Figure 9(A)에는 Ag를 첨가하지 않은 기본조성의 용융을 거쳐, 핵형성과 결정성장을 실시한 후의 미세구조 사진을 나타내었다. 결정화시의 전형적인 상분리 현상을 보이고 있으며, 크고 작은 불규칙적으로 분포된 구형의 모양을 나타내고 있다. 이것으로부터 상분리가 전형적인 핵형성에 의해 진행되고 있는 것으로 판단된다.

Figure 9(B)에는 글라스세라믹스 피상의 이온교환후의 미세구조 사진을 나타내었다. LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 결정상에서 이온교환된 표면에서 작은 결정의 AgTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 결정상이 나타나는 것으로 보여진다.

### 3.3 항균테스트

3.3.1 글라스세라믹의 Ag이온교환에 따른 살균 특성  
5Li<sub>2</sub>O · 36CaO · 20TiO<sub>2</sub> · 27P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 기본조성으로 하여 1몰 농도의 AgNO<sub>3</sub> 수용액에 1일간 이온교환후 글라스세라믹스의 시간에 따른 살균 특성 발현을 Figure 10~Figure 11에 나타내었다. 균주로는 대표적 양성 세균과 음성 세균인 *Staphylococcus Aureus*와 *Samonella Thyphi*를 사용하였다. 제조 Sample인 항균 분말을 첨가한 후 1시간 이후에 급격하게 균주들이 감소하였으며, 5시간 이후에 모든 균이 소멸하는 것으로

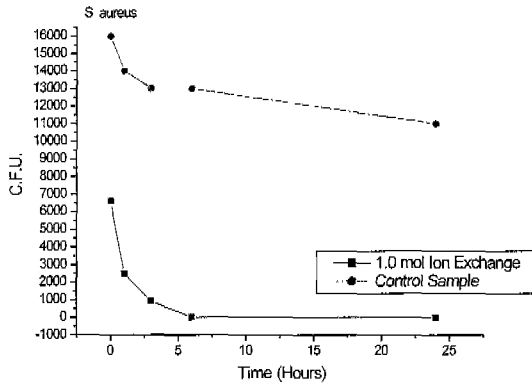


Figure 10. Result of bacteriostat activity test for *S. Aureus*.

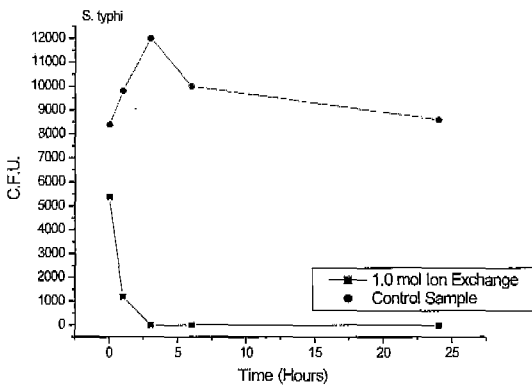


Figure 11. Result of Bacteriostat Activity Test for *Salmonella Typhi*.

관찰되었다.

### 3.3.2 글라스와 세라믹상태의 Ag이온교환에 따른 살균특성

항균성을 갖는 Ag이온을 유리 망목상에 첨가하는 방법을 통하여 항균특성변화를 관찰하고자 하였다. 제조된 모든 시편을 *Staphylococcus aureus*와 *Salmonella typhi*균에 2.5 mg씩 첨가한 후, 0시간부터 1, 3, 5, 20시간 단위로 측정을 실시하였다. 모든 조성에서 5시간 이후에는 균들이 모두 소멸되는 것으로 관찰되었다. 또한 글라스 상태보다는 글라스 세라믹스의 상태에서 항균성이 높게 관찰되었으며, 이것은 Nasion Type의 결정상을 갖는 AgTP 결정상에서 Ag이온이 글라스 상태보다 쉽게 용출되어 나오므로서, 항균 특성의 발현이 글라스보다 우수하게 나타나는 것으로 생각된다. 글라스와 글라스 세라믹스의 시간에 따른 균주의 생존 Colony의 수를 세어 Figure 12~Figure 13에 그 결과를 나타내었다.

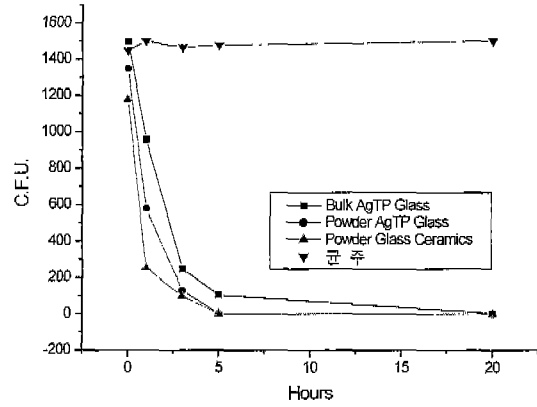


Figure 12. Result of bacteriostat activity of glass and glass-ceramics for staphylococcus aureus.

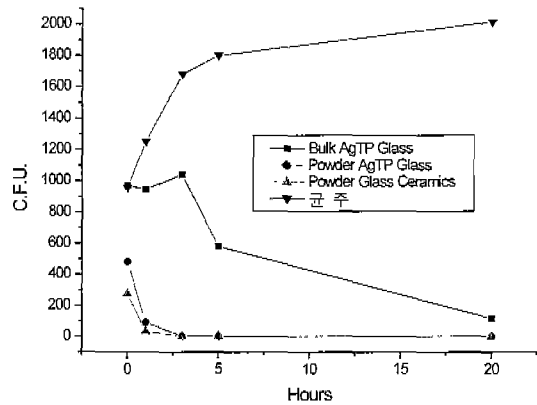


Figure 13. Result of bacteriostat activity of glass and glass ceramics for salmonella typhi.

## 4. 결 론

항균성 및 원적외선 방사량이 높은 원적외선 방사 항균 글라스 및 글라스 세라믹스의 양산화를 위한 유리용융실험을 통하여 대량용융의 가능성을 확인할 수 있었다.

또한 이온교환량에 따른 결정상변화를 분석한 결과, 0.3 mol 농도의  $AgNO_3$  수용액에 담지한 시편에서는 이온교환이 뚜렷하게 일어나지 않은 반면, 0.5 mol 농도에서는 많은 LTP 결정상이 AgTP 결정상으로 변화되기 시작하여 1.0 mol 농도에서는 결정상의 주피크가 AgTP결정상으로 변화됨을 확인할 수 있었다. 또한 이온교환시간에 따른 결정상변화를 분석한 결과, 분말상태일때 괴상의 경우보다 이온교환이 빠르게 진행되고 있음을 확인할 수 있었다.

대표적인 양성세균과 음성세균인 포도상구균 및 장티프스균에 대하여, LTP결정상에서 AgTP결정상으로의 변화가 클수록, 또한 Glass상태보다는 Glass Ceramics 상태일때 항균 및 살균효과가 증대됨을 확인할 수 있었다.

### 참고문헌

- [1] 최세영, "수용성유리 '방균, 방미, 방오용'", *요업 재료의 과학과 기술*, 8(4), pp. 381-390, 1993.
- [2] M. A. Res, J. Bendnarik, J. T. Fourie and J. L. Albain, "Preparation and sintering of a porous glass ceramic in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 12, pp. 264-266, 1984.
- [3] H. Hosono and Y. Abe, "porous glass ceramics composed of a titanium phosphate crystal skeleton", *J. Non-cryst. Solids*, 190, pp. 185-197, 1995.
- [4] T. Yazawa, H. Tnaka and T. Seiyama, "Porous Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 213, 1993.
- [5] M. A. Res, J. Bendnarik, J. T. Fourie and J. L. Albain, "Preparation and sintering of a porous glass ceramic in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 67, No. 12, pp. 264-266, 1984.
- [6] H. Hosono, Y. Sakai and Y. Abe, "Pore size control in porous glass-ceramics with skeleton of NASICON-type crystal  $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ ", *Non-Cryst. Solids*, 139, pp. 90-92, 1991.
- [7] Y. Abe, H. Hosono, M. Nogami, T. Kasuga and M. Nagase, "Development of porous glass-ceramics in Ag-Titanium Phosphates and its antibacterial effects", *Bio. Ceram.*, Vol. 8, pp. 247-251, 1995.