

수산화인회석에 은이 도입된 자외선차단재료

표은지 · 김영용 · 권기영[†]

경상대학교 화학과, 경상대 기초과학연구소
(2016년 10월 20일 접수, 2016년 10월 31일 심사, 2016년 11월 1일 채택)

Ultraviolet Blocking Material Based on Silver-doped Hydroxyapatite

Eunji Pyo, Youngyong Kim, and Ki-Young Kwon[†]

Department of Chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea
(Received October 20, 2016; Revised October 31, 2016; Accepted November 1, 2016)

초 록

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 수산화인회석을 합성하였다. 또한 이온 교환 반응을 통하여 수산화인회석 표면에 은을 도입하였다. 합성된 샘플의 결정성과 형태를 X-선 회절 분석과 투과전자현미경을 통하여 분석하였으며, 산란 반사 UV-vis 스펙트럼을 통하여 합성한 샘플의 광학적 특성을 조사하였다. 은이 도핑된 수산화인회석의 경우 은이 수산화인회석 표면에 나노입자 형태로 존재한다는 것을 X-선 회절 분석과 투과전자현미경 실험으로 확인하였다. 특히 수산화인회석과 비교하여 은 나노 입자가 도입된 수산화인회석의 경우에는 UV-Vis 영역에서 높은 흡광도를 나타내었다.

Abstract

Hydroxyapatite (HAP) was prepared by a hydrothermal synthesis method and also silver was introduced on the surface of HAP through an ion exchange reaction. The crystal phase and morphology of HAP were then evaluated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). In addition, the absorption property of HAP was characterized by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy. The presence of silver nanoparticles on the surface of HAP was also verified by XRD and TEM analysis. Particularly, the silver doped HAP showed an enhanced absorption property in UV-Vis region compared to that of the pristine HAP.

Keywords: hydroxyapatite, UV blocking, silver nanoparticle

1. 서 론

햇빛의 폭넓은 스펙트럼 중에서 자외선의 노출은 피부에 해롭고 피부암과 같은 다양한 피부병을 일으킨다[1,2]. UV 스펙트럼은 일반적으로 100~400 nm의 파장을 일컫는다. 보통 100~280 nm 파장의 빛은 오존층에서 강하게 흡수되기 때문에 지표에 거의 도달하지 않는다. 하지만 피부에 도달하는 280~400 nm의 복사선은 광산화반응을 통하여 활성산소를 발생시켜 단백질, 지질과 핵산을 파괴한다고 알려져 있다[3-5].

일반적으로 널리 사용되는 선크림은 280~400 nm의 파장 범위와 관련된 손상을 막아준다. ZnO와 TiO₂의 나노 입자는 UV 스펙트럼의 넓은 흡수 범위 때문에 상업적으로 선크림의 무기물의 성분으로 널리 사용되어왔다[6,7]. 이러한 금속산화물들의 한 가지 단점으로는 자외선과 가시광선의 복사선에서 광촉매 활성을 보이기 때문에 광독성을 일으킨다[8]. ZnO와 TiO₂은 사람의 피부에 물리적으로 손상시킬 수

있는 라디칼 화학종을 발생시킬 수 있다고 보고되었다[9].

수산화인회석(hydroxyapatite, HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)은 사람의 뼈와 치아를 구성하는 주요 무기 물질이다[10]. 이러한 수산화인회석은 생체 적합성 때문에 치아의 임플란트나 골대체제로서 조직공학에 널리 이용되어왔다[11,12]. 수산화인회석의 화학적 특징 중의 하나는 다양한 전이 금속들과 수산화인회석의 칼슘 이온의 양이온 교환 반응을 통하여 수산화인회석 표면에서 다양한 전이금속을 도입할 수 있는 것이다. 이러한 이온 교환 반응 특징 때문에 수산화인회석은 흡착제, 이중상촉매의 기질, 조직공학 및 선크림 물질의 성분으로 사용될 수 있다[13-15].

최근에 Amin과 공동연구자는 HAP/ascorbic acid 복합 재료가 무독성 자외선차단재료의 성분으로 이용될 수 있다고 보도하였다[16]. 그리고 아연, 마그네슘, 철이 도입된 수산화인회석은 뛰어난 자외선 차단 재료로 이용될 수 있다는 것이 보고되었다[17,18]. 본 연구에서는 은을 도입시킨 수산화인회석의 합성 및 자외선 차단 능력에 관하여 보고하고자 한다. 특히 수산화인회석 표면에 은 나노입자 형태로 존재한다는 것을 확인하였고, 가시광선 및 자외선 영역에서 강한 흡수 스펙트럼을 보인다는 것을 확인했다. 그러므로 은이 도입된 수산화인회석은 광독성이 적은 물질로 선크림의 재료로 적용될 수 있다고 예상된다.

[†] Corresponding Author: Gyeongsang National University,
Department of Chemistry and RINS, Jinju 52828, South Korea
Tel: +82-55-772-1493 e-mail: kykwon@gnu.ac.kr

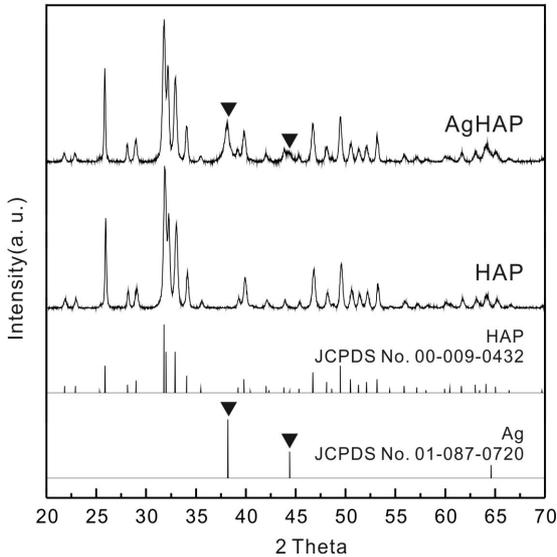


Figure 1. XRD patterns of HAP and AgHAP.

2. 실험

수산화인회석은 수열합성법에 의해서 합성된다. 수산화인회석을 합성하는 방법은 다음과 같다. 먼저 Teflon 용기에 30 mmol의 sodium phosphate dibasic (Na_2HPO_4)를 75 mL의 증류수에 녹인다. 그리고 50 mmol의 calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 45 mL를 천천히 적하시키면서 교반한다. 이 혼합용액에 10 M의 NaOH를 20 mL 넣어준 뒤, 30 min 동안 교반시킨다. 그리고 혼합액이 담긴 Teflon 용기를 오토클레이브에 넣어 밀봉시킨다. 전기로 내부에서 200 °C 온도로 24 h 동안 가열한다. 가열이 끝나고 실온에서 오토클레이브를 냉각 시켜준 뒤, 4개의 50 mL 원심분리기용 튜브(Conical Tube 50150, SPL)에 혼합용액을 나눠 넣어준다. 혼합 용액을 원심 분리기(4500 rpm, 3 min)를 이용하여 증류수로 3번 세척해준다. 원심 분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기에 의해서 24 h 건조시킨다. 이렇게 생성된 샘플을 HAP로 명명하였다.

이온 교환 반응을 통하여 합성된 수산화인회석(HAP)의 표면에 은 나노 입자를 도입하였다. 50 mL 원심분리기용 튜브(Conical Tube 50150, SPL)에 수산화인회석 0.5 g을 넣어준 뒤, 0.05 M AgNO_3 수용액을 50 mL 넣어준다. 플레이트 믹서를 이용하여 수산화인회석이 AgNO_3 수용액에 분산되도록 만들어준다. 그리고 30 min 동안 교반하며 이온 교환 반응 시켜준다. 이 용액을 원심 분리를 이용하여 증류수로 3번 세척해준다. 원심 분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기에 의해서 24 h 건조시킨다. 수산화인회석에 은 나노 입자를 도입한 촉매를 석영보트에 넣어준다. 석영보트를 4% H_2 , 96% Ar 기체가 흐르는 전기로에 넣고 100 °C 온도에서 3 h 동안 가열해준다. 이 샘플의 이름을 AgHAP이라고 명명하였다.

반응 후 얻어진 모든 고체 샘플들은 산란 반사 자외선 가시광선 분광법(Diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, Shimadzu, UV-2600)을 통하여 고체 샘플의 흡광도를 확인하였다. 또한 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Cu K α 0.15406 nm, Bruker, D8)을 통하여 합성한 촉매의 결정성을 측정하였다. 샘플들의 형상을 파악하기 위하여 투과 전자 현미경(TEM, Jeol 200 kV JEM-2010)을 사용하였다.

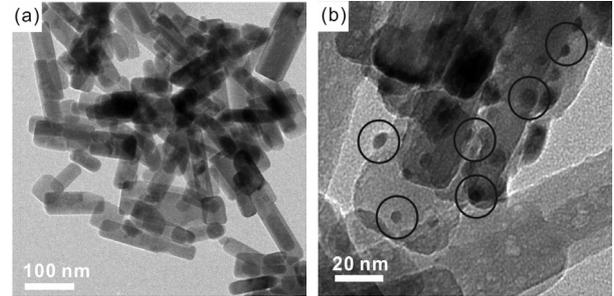


Figure 2. TEM image of HAP (a) and AgHAP (b).

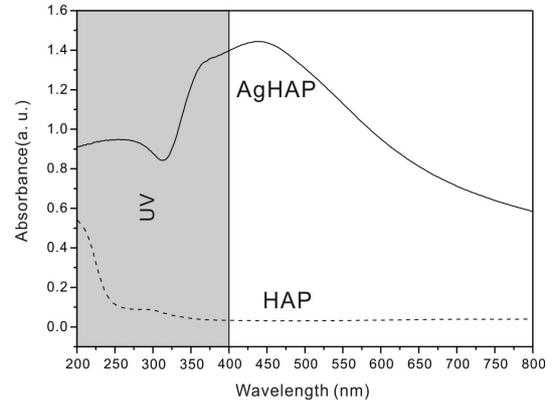


Figure 3. Diffuse reflectance UV-Vis spectrum of HAP and AgHAP.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 수열합성법을 통하여 합성된 수산화인회석의 XRD 회절 패턴을 분석한 그림이다. 합성한 고체 샘플들에서는 은 나노 입자의 도입과 관계없이 수산화인회석($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, JCPDS # 09-0432)의 패턴이 모두 포함되어 있다는 것이 관찰되었다. 또한 합성한 AgHAP 촉매에서는 수산화인회석에서는 볼 수 없었던 새로운 피크(삼각형)가 생성되었다는 것을 확인하였다. AgHAP에서 나타난 새로운 피크는 은 (Ag, JCPDS # 01-087-0720)의 피크라는 것을 확인하였다. 이를 통하여 은 나노 입자가 HAP 표면에 도입되어 있을 것이라고 예상해 보았다.

Figure 2는 투과 전자 현미경(TEM)을 이용하여 수열합성법을 통해 합성된 HAP와 이온 교환 반응을 통해 만들어진 AgHAP의 형상을 확인하였다. 수열합성법을 통해 합성된 수산화인회석의 형태는 가늘고 긴 육각기둥 모양이다. 이러한 모양은 HAP와 AgHAP를 비교해 보았을 때, 기본적으로 HAP의 모양은 유지되는 것을 확인할 수 있었다. HAP와 AgHAP의 형상에 차이가 있다면 AgHAP의 TEM 상에서 HAP의 표면에 은 나노 입자가 존재한다는 것을 확인하였다. 그리고 은 나노 입자의 크기는 10 nm보다 작은 입자가 HAP 표면에 도입되어 있음을 확인하였다. 이러한 형태학상의 변화는 AgHAP의 XRD 데이터에서 나타난 은의 피크가 TEM 상에서도 나타났다는 결과가 일치하는 것을 확인하였다.

수산화인회석 표면의 은 나노 입자들의 결합은 수산화인회석이 전 형적으로 자외선과 가시광선 영역에서 흡수되는 성질을 급격하게 변화시킨다. HAP와 AgHAP가 산란 반사 자외선/가시광선의 흡수 스펙트럼은 Figure 3에 나타내었다. 여기서 BaSO_4 는 모든 샘플의 기준 물질로써 사용되었다. HAP가 350 nm 이하의 파장에서 자외선 영역을 흡수하는 반면에, AgHAP는 모든 파장의 자외선과 가시광선 전 영역

을 흡수하는 스펙트럼을 보였다. 따라서 AgHAP가 자외선 차단 물질로서 좋은 활성을 보일 것이라고 예상된다. 또한 AgHAP는 최대 흡수 파장(λ_{\max})이 509 nm 부근에서 나타내며 가시광선 영역에서도 강한 흡수를 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 수산화인회석에 은 나노 입자가 도입된 새로운 물질을 합성하였다. 합성한 AgHAP는 산란 반사 UV-vis 스펙트럼을 통해 광학적 특성을 조사하였으며, 특히 자외선 전 영역에서 HAP와 비교하여 강한 흡수를 나타낸다. 따라서 AgHAP는 기존의 금속 산화물(TiO₂, ZnO)과 비교하여 광독성이 감소된 자외선 차단 재료로 이용될 수 있을 것이라 예상된다.

감 사

이 논문(저서)은 2016년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2015H1C1A1035812).

References

1. S. E. Ullrich, Sunlight and skin cancer: Lessons from the immune system, *Mol. Carcinog.*, **46**, 629-633 (2007).
2. B. K. Armstrong, A. Kricger, and X. Wang, The epidemiology of UV induced skin cancer, *J. Photochem. Photobiol. B*, **63**, 8-18 (2001).
3. S. Briganti and M. Picardo, Antioxidant activity, lipid peroxidation and skin diseases. What's new, *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.*, **17**, 663-669 (2003).
4. M. Yaar and B. A. Gilchrist, Photoageing: Mechanism, prevention and therapy, *Br. J. Dermatol.*, **157**, 874-887 (2007).
5. K. Ito and S. Kawanishi, Site-specific DNA damage induced by UVA radiation in the presence of endogenous photosensitizer, *Biol. Chem.*, **378**, 1307-1312 (1997).
6. N. A. Monteiro-Riviere, K. Wiench, R. Landsiedel, S. Schulte, A. O. Inman, and J. E. Riviere, Safety evaluation of sunscreen formulations containing titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in UVB sunburned skin: An in vitro and in vivo study, *Toxicol. Sci.*, **123**, 264-280 (2011).
7. B. Gulson, M. McCall, M. Korsch, L. Gomez, P. Casey, Y. Oytam, A. Taylor, M. McCulloch, J. Trotter, L. Kinsley, and G.

- Greenoak, Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin, *Toxicol. Sci.*, **118**, 140-149 (2010).
8. M. J. Osmond and M. J. McCall, Zinc oxide nanoparticles in modern sunscreens: An analysis of potential exposure and hazard, *Nanotoxicology*, **4**, 15-41 (2010).
9. M. J. Osmond-Mcleod, Y. Oytam, J. K. Kirby, L. Gomez-Fernandez, B. Baxter, and M. J. McCall, Dermal absorption and short-term biological impact in hairless mice from sunscreens containing zinc oxide nano- or larger particles, *Nanotoxicology*, **8**, 72-84 (2014).
10. M. I. Kay, R. A. Young, and A. S. Posner, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*, **204**, 1050-1052 (1964).
11. W. Suchanek and M. Yoshimura, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J. Mater. Res.*, **13**, 94-117 (1998).
12. G. Wei and P. X. Ma, Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **25**, 4749-4757 (2004).
13. K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters: A highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10657-10666 (2004).
14. J. W. Jaworski, S. Cho, Y. Kim, J. H. Jung, H. S. Jeon, B. K. Min, and K. Y. Kwon, Hydroxyapatite supported cobalt catalysts for hydrogen generation, *J. Colloid Interface Sci.*, **394**, 401-408 (2013).
15. S. Kim, J. H. Jung, D. H. Kim, D. K. Woo, J. B. Park, M. Y. Choi, and K. Y. Kwon, Preparation of ruthenium incorporated heterogeneous catalysts using hydroxyapatite as catalytic supports for aerobic oxidation of alcohols, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 221-224 (2013).
16. R. M. Amin, S. A. Elfeky, T. Verwanger, and B. Krammer, A new biocompatible nanocomposite as a promising constituent of sunscreens, *Mater. Sci. Eng. C*, **63**, 46-51 (2016).
17. C. Piccirillo, C. Rocha, D. M. Tobaldi, R. C. Pullar, J. A. Labrincha, M. O. Ferreira, P. M. L. Castro, and M. M. E. Pintado, A hydroxyapatite-Fe₂O₃ based material of natural origin as an active sunscreen filter, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 5999-6009 (2014).
18. T. S. De Araujo, S. O. De Souza, W. Miyakawa, and E. M. B. De Sousa, Phosphates nanoparticles doped with zinc and manganese for sunscreens, *Mater. Chem. Phys.*, **124**, 1071-1076 (2010).