

## 초음파환원법에 의해 제조된 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균 활성도 고찰

정혜연 · 이상화<sup>†</sup>

가천대학교 화공생명공학과  
(2013년 11월 2일 접수, 2013년 11월 28일 심사, 2013년 12월 14일 채택)

### Study on Antibacterial Activity of Ag Nanometal-deposited TiO<sub>2</sub> Prepared by Sonochemical Reduction Method

Hye Yeon Jung and Sang-Wha Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Gachon University, Gyeonggi-do 465-703, Korea  
(Received November 2, 2013; Revised November 28, 2013; Accepted December 14, 2013)

본 연구에서는 초음파환원법을 이용하여 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 미립자 표면에 은나노메탈이 도핑된 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노복합체를 제조하였다. TiO<sub>2</sub> 표면에 생성되는 은나노금속은 약 1~3 nm의 사이즈분포를 나타내었고, 환원반응시 첨가되는 AgNO<sub>3</sub>의 양이 증가할수록 TiO<sub>2</sub> 표면에 형성되는 은나노금속의 개수가 증가하였다. 이렇게 얻어진 일정량의 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노복합체를 대장균(*E-coli*)과 함께 고체멸균배지에 도말하여 태양광모사 제논램프로부터 30 min간 600~1800 μw/cm<sup>2</sup>의 빛을 조사한 후 37 °C에서 24 h 배양한 후 생존한 콜로니의 개수를 측정하였다. 실험 결과 대조군대비 순수한 TiO<sub>2</sub>를 첨가했을 때보다 Ag-TiO<sub>2</sub>를 첨가 시 항균활성도가 더 높게 나타났다. 또한 Ag-TiO<sub>2</sub> 주입량이 증가할수록 콜로니의 개수가 감소하였고, 초기 30 min간 조사한 빛의 세기가 증가할수록 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균효과가 증가하였다. 또한 은나노금속의 도핑량이 증가할수록 광촉매 효율은 감소하였지만 항균효과는 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

In this work, Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared via the sonochemical deposition of Ag nanometals on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The size of deposited Ag nanometals was ranged in 1~3 nm and the number of Ag nanometals deposited on TiO<sub>2</sub> increased in proportion to the dosage amounts of Ag precursors. As-prepared Ag-TiO<sub>2</sub> was loaded on the sterilized agar plate together with an aliquot volume of diluted *E-coli*, followed by 30 min irradiation of the solar simulated light (600~1800 μw/cm<sup>2</sup>). Finally, the agar plate was incubated for 24 h at 37 °C and the number of survived colonies were counted. It was experimentally confirmed that Ag-TiO<sub>2</sub> exhibited the higher antimicrobial activity than that of pure TiO<sub>2</sub>, based on measuring the colony number of control sample. The survived colony numbers on the agar plate decreased with the increase of dosage amounts of Ag-TiO<sub>2</sub> and the irradiated intensity of solar simulated light for 30 min before incubating. The increase of Ag nanometal doposition induced the progressive enhancement of antimicrobial activity, but rather reduced the photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub> probably due to the excessive presence of Ag nanometals on TiO<sub>2</sub> matrix.

**Keywords:** sonochemical reduction, Ag-TiO<sub>2</sub>, anti-bacterial activity, *E-coli*

## 1. 서 론

이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 나노입자는 광에너지를 이용하여 항균, 악취제거, 친수/자정기능, 환경호르몬 등을 2차 오염 없이 안전하고 용이하게 분해할 수 있는 친환경 광촉매소재이다[1-3]. 그러나 TiO<sub>2</sub> 반도체소재는 3.0 eV 이상의 밴드갭 에너지를 가지므로 자외선(UV) 영역의 빛을 제외한 넓은 파장 영역대의 가시광 흡수도에 있어서는 한계를 가지게 된다. 따라서 나노사이즈의 귀금속을 도핑하게 되면 광흡수도를 높이

고 전자-홀 쌍의 재결합속도를 감소시킴으로써 광촉매 기능의 향상을 이룰 수 있다[4]. 이산화티탄 나노입자 표면에 자체 항균성이 있는 Ag를 나노사이즈로 도핑하게 되면 광기능성 및 항균효과가 증진되어, 자외선차단, 항균효과, 청정 분해기능이 향상된 다양한 응용분야(항균 필터, 화장품 첨가제, 광촉매소재, 전극소재)에 적용이 가능하다[5-7].

실버화합물(나노실버입자(SNPs) 포함)은 박테리아, fungi, 바이러스 등 다양한 미생물들에 대한 항균효과를 가지고 있는 것으로 알려져 있다[8]. 실버화합물은 phosphate uptake의 방해, 효소의 비활성화, 멤브레인 기능의 파괴 등을 통해 미생물을 효과적으로 사멸하는 것으로 알려져 있지만 나노실버입자(SNPs)의 항균효과에 대해서는 다양한 견해들이 존재하고 있다[9]. 예를 들어 SNPs로부터 용출된 Ag<sup>+</sup> 이온의 역할과 미생물에 대한 항균효과에 대해서, Navarro 등은 나노실버 자체는 미미한 항균효과를 가지고 있으며 단지 용출된 Ag<sup>+</sup> 이온의 공급된 역할을 담당한다고 결론을 내렸다[10]. 반면에 Febrega 등은 용

<sup>†</sup> Corresponding Author: Gachon University  
Department of Chemical & Biological Engineering  
San 65, Bockjung-dong, Soojung-gu, Seongnam-shi, Gyeonggi-do 465-703, Korea  
Tel: +82-31-750-5360 e-mail: lswaha@gachon.ac.kr

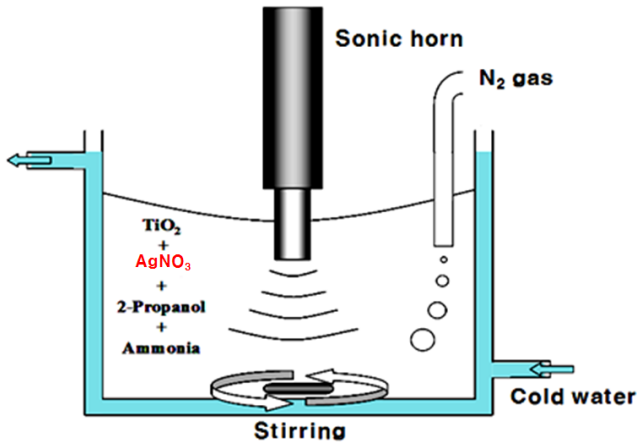


Figure 1. Schematic diagram of sonochemical reduction apparatus for the synthesis of Ag nanometal-deposited TiO<sub>2</sub> (Ag-TiO<sub>2</sub>).

출된 Ag<sup>+</sup> 이온의 효과는 미미하나 미생물이 나노실버와 접촉하면서 주요한 항균효과가 발생한다고 주장한 바 있다[11]. Kawatta 등도 나노실버에 의한 항균효과가 순전히 Ag<sup>+</sup> 이온에 의해서만 이루어진다고 볼 수 없다고 주장한 바 있다[12].

일반적으로 귀금속 나노메탈의 도핑은 금속염과 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 소재를 공침시켜 금속이온을 이산화티탄 표면에 흡착시킨 후에 강열 과정을 통해서 이산화티탄 표면에 나노사이즈의 귀금속을 도핑하게 된다[13]. 또한 졸-겔 공정을 이용하여 금속염과 이산화티탄 전구체의 혼합물로부터 겔 형태의 중간체를 만들고 건조 및 강열, 그리고 최종적으로 분해과정을 거쳐 나노분말 형태의 이산화티탄-메탈 복합체를 제조하기도 한다[14,15]. 그러나 제조공정의 복잡함과 과량의 에너지 소비 등의 단점을 극복하기 위해서 최근에는 초음파환원법 혹은 광환원법을 이용하여 나노사이즈의 귀금속 메탈(Au, Ag)을 이산화티탄 표면에 도핑하는 방법이 많이 연구되고 있다[4,16-19]. 그러나 광환원법에 의해 이산화티탄 표면에 귀금속 메탈을 도핑시 균일한 나노사이즈 분포를 얻기가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 초음파환원법을 이용하여 은나노메탈을 이산화티탄 표면에 균일하게 도핑하고, 이렇게 얻어진 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 광촉매 특성 및 이산화티탄 표면에 도핑된 은나노메탈의 양, 전처리 광조사의 강도, Ag-TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 미생물의 항균효과를 연구하였다. 특히 Ag 전구체의 첨가량에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑되는 Ag 나노메탈의 농도를 제어하고 이렇게 제조된 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 광촉매 분해반응과 *E-coli* 사멸에 대한 항균효과를 살펴보았다. 또한 이산화티탄 표면에 나노메탈의 도핑이 광촉매 및 항균효과에 미치는 작용기작에 대해서도 간단한 고찰을 수행하였다.

## 2. 실험내용 및 방법

### 2.1. Ag-TiO<sub>2</sub> 나노복합체 제조

Ag 나노메탈이 도핑된 이산화티탄 나노분말(P25 Degusa)은 초음파 환원법을 이용하여 제조하였다. Figure 1에서 보는 바와 같이 반응기에 50 mL의 HPLC 순수에 이산화티탄분말 1 mg을 넣고 질소 분위기하에서 약 10 min 동안 교반을 시켜주었다. 그 다음 0.06 M의 은전구체 AgNO<sub>3</sub> (99.99%) 수용액 0.2 mL를 첨가하고, 그 후에 2-프로판올(2-propanol) 13  $\mu$ L, 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH, 28%) 50  $\mu$ L을 각각 넣어 준 후 교반하면서 초음파에너지를 2 h 부여하였다[20]. 이때 초음파에

너지는 30 mW의 조건하에서 반응온도는 40  $^{\circ}$ C를 초과하지 않도록 이중관 반응기에 물을 환류하면서 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 각각 4000, 4500 및 5000 rpm으로 3번에 걸쳐 원심분리를 하고 얻어진 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노분말은 상온에서 보관하였다. 이때 모든 시약은 Sigma Aldrich에서 구입하여 전처리 없이 사용하였다.

### 2.2. Ag-TiO<sub>2</sub>의 광분해도 측정

UV 조사에 의한 Ag-TiO<sub>2</sub> 광촉매 활성도는 메틸오렌지가 광분해된 후 잔류된 성분의 농도와 초기농도 간의 차이를 비교함으로써 이루어졌다. 10 mL의 Ag-TiO<sub>2</sub> (0.2 mg/mL) 수용액과 메틸오렌지(30 ppm) 수용액 40 mL를 섞은 혼합용액이 들어있는 용기에 UV (< 400 nm)를 2 h 조사하여 광촉매 분해반응을 진행하였다. 반응이 완결된 후 UV-vis spectroscopy (Agilent 8453)를 이용하여 465 nm에서 메틸오렌지의 초기 흡광도 수치와 광분해 반응이 완결된 후의 흡광도 수치를 비교하면 분해반응이 일어난 메틸오렌지의 농도의 측정이 가능하다.

### 2.3. Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균성 측정

액상배지에서 하루 동안 충분한 농도로 하루 동안 배양한 대장균을 샘플링한 후 1/5000로 희석하여 고체 평판배지에 도말한 후에 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노분말 수용액(10 mg Ag-TiO<sub>2</sub>/50 mL H<sub>2</sub>O) 일정양(0.1~0.8 mL)을 함께 도말하였다. 이때 사용하는 고체배지는 LB Broth 5 g, 아가로스(Agarose) 3.8 g을 넣어 고압 증기 멸균기에서 20 min간 120  $^{\circ}$ C에서 멸균하여 굳힌다. 대장균과 나노분말 수용액을 각각 0.1 mL 도말한 고체배지는 태양광모사 제논램프로부터 600~1800  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>의 세기로 30 min간 조사를 하였으며, 이때 광원과 도말된 고체배지 사이의 거리는 약 20 cm를 유지하였다. 이와 같이 준비된 고체배지 plate를 37  $^{\circ}$ C 항온배양기에서 24 h 배양을 하면 고체배지 표면위에 살아남은 대장균의 집단(콜로니), 즉 최고 생균수가 나타나는데, 이를 Ag-TiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 대조군 샘플과 비교해서 생성된 콜로니의 개수를 측정하게 되면 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균효과를 상대적으로 비교할 수 있게 된다. 나노복합체의 항균활성도 비교는 식 (1)을 통해 계산하였다 [6].

$$\text{항균활성도} = \frac{[\text{Ag-TiO}_2 \text{ 첨가 콜로니개수}]}{[\text{대조군 생성 콜로니개수}] \times 100 (\%)} \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 광촉매 특성

Figure 2는 TEM (H7600, HITACHI at 80 kV)을 이용하여 은나노가 도핑된 Ag-TiO<sub>2</sub>의 이미지를 나타내주고 있는데, 초음파 환원반응시 첨가되는 Ag 전구체의 양이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑되는 은나노메탈의 개수(혹은 농도)가 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 그러나 TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑된 은나노메탈은 약 1~3 nm의 비교적 균일한 사이즈 분포를 보여주었다.

Figure 3은 은나노메탈 도핑량이 다른 Ag-TiO<sub>2</sub>를 이용하여 UV 램프로 30 min 조사 후 메틸오렌지 성분의 광분해도를 측정하여 비교하였다. 초음파 환원반응을 통하여 은나노메탈이 도핑된 Ag-TiO<sub>2</sub>의 제조시 첨가되는 AgNO<sub>3</sub> (1.0 wt%)의 부피는 0.1~0.6 mL의 범위로 하였다. 이때 AgNO<sub>3</sub>가 0.2 mL 첨가되어 생성된 Ag-TiO<sub>2</sub> (0.2 mL AgNO<sub>3</sub> 첨가)는 메틸오렌지의 광분해율이 약 80%로 나타났으며, AgNO<sub>3</sub>의 주입량이 0.4 mL, 0.6 mL로 증가된 경우에는 오히려 Ag-TiO<sub>2</sub>의 광촉매 분해율이 감소하는 경향을 나타내주었다. 이러한 결과는 이산화티

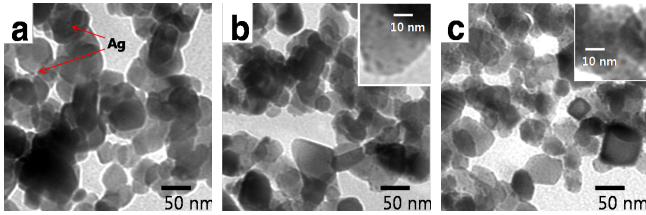


Figure 2. TEM images of Ag nanometal-deposited  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ag-TiO}_2$ ) prepared by different loading volumes of 1.0 wt%  $\text{AgNO}_3$ : (a) 0.2 mL of 1.0 wt%  $\text{AgNO}_3$ , (b) 0.4 mL of 1.0 wt%  $\text{AgNO}_3$ , and (c) 0.8 mL of 1.0 wt%  $\text{AgNO}_3$ .

탄 표면에 도핑된 은나노의 양이 증가할수록 오히려  $\text{Ag-TiO}_2$  광촉매 활성도에는 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다.

### 3.2. 항균특성

#### 3.2.1. $\text{Ag-TiO}_2$ 주입량에 따른 항균효과

액상배지에서 하루 동안 배양한 *E-Coli* 균주를 1/5000로 희석하여 0.1 mL 샘플을 취한 후 일정량의  $\text{Ag-TiO}_2$ 와 함께 고체 평판배지에 도말하였다. 도말된 평판배지를 태양광모사 제논램프로부터  $1800 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ 의 빛을 약 30 min간 조사한 후  $37^\circ\text{C}$  미생물 배양기에 하루 동안 배양하여 생성된 콜로니의 개수를 측정하였다. Figure 4에서 보는 바와 같이 순수한  $\text{TiO}_2$ 가 첨가된 경우보다  $\text{Ag-TiO}_2$ 가 첨가된 고체배지에 생성된 콜로니의 개수가 크게 감소하였다. 또한 첨가되는  $\text{Ag-TiO}_2$ 의 주입량이 0.1 mL  $\rightarrow$  0.3 mL로 증가함에 따라 고체배지에 생성된 콜로니의 개수가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 예를 들어  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Ag-TiO}_2$ 가 각각 0.3 mL 첨가된 고체배지에 생성된 콜로니의 개수는 대조군대비(대장균만 도말됨) 콜로니의 생존율이 각각 8.6% 및 0.2%

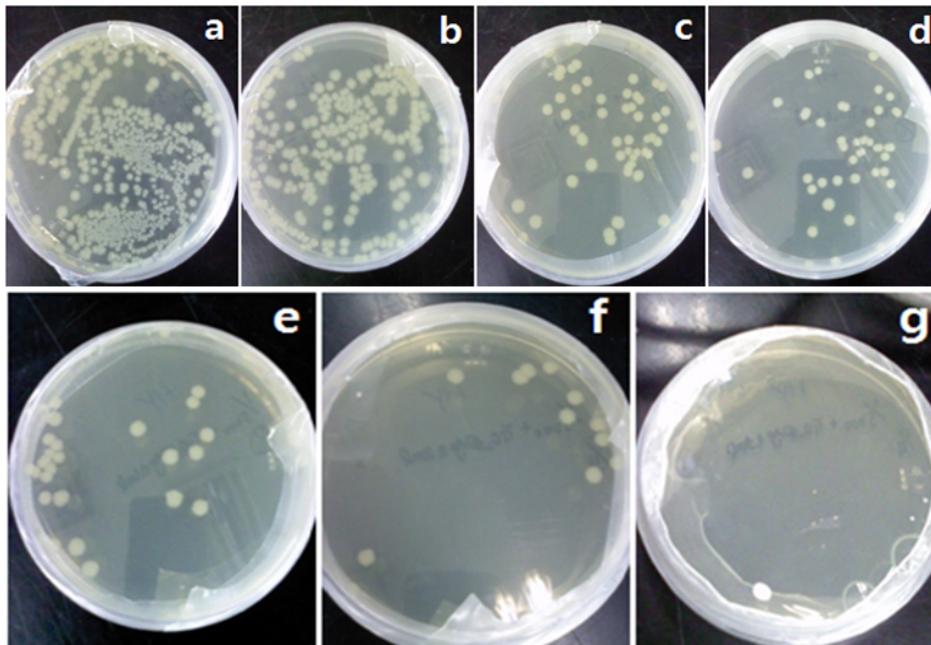


Figure 4. Antimicrobial activity by the injection of pristin  $\text{TiO}_2$  (10 mg of  $\text{TiO}_2/50 \text{ mL}$  of  $\text{H}_2\text{O}$ ) on the solid-state media under the light irradiation of  $1800 \text{ uw}/\text{cm}^2$  for 30 min: a) Standard sample without light irradiation (100% growth), b) Standard sample with light irradiation (74% growth), c) 0.2 mL injection of  $\text{TiO}_2$  (11.1% growth), d) 0.3 mL injection of  $\text{TiO}_2$  (8.6% growth), e) 0.1 mL injection of  $\text{Ag-TiO}_2$  (0.1 mL of  $\text{AgNO}_3$ ) (5.5% growth), f) 0.2 mL injection of  $\text{Ag-TiO}_2$  (0.1 mL of  $\text{AgNO}_3$ ) (2.3% growth), and g) 0.3 mL injection of  $\text{Ag-TiO}_2$  (0.1 mL of  $\text{AgNO}_3$ ) (0.2% growth).

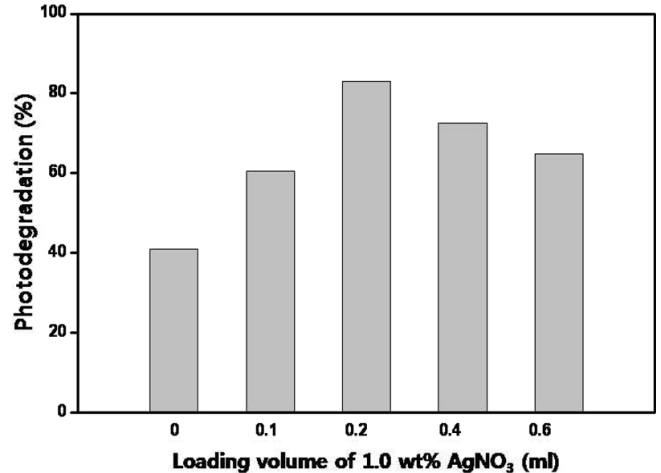


Figure 3. Photocatalytic degradation of methyl orange by  $\text{Ag-TiO}_2$  prepared by different loading volumes of 1.0 wt% of  $\text{AgNO}_3$  under UV light irradiation for 30 min.

로 나타났다. 초음파환원법에 의해 제조된  $\text{Ag-TiO}_2$ 는 소량의 첨가에 의해서도 뛰어난 항균효과를 나타내 주었으나, 순수한  $\text{TiO}_2$ 가 첨가된 경우에는 상대적으로 항균효과가 많이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2.2. 은나노메탈 도핑량에 따른 항균성

초음파환원법을 이용한  $\text{Ag-TiO}_2$  복합체 제조시  $\text{AgNO}_3$  전구체 첨가량에 따라  $\text{TiO}_2$  표면에 도핑되는 은나노메탈의 개수(혹은 농도)가 달라지는 것을 알 수 있었다(Figure 2 참조). 따라서 은나노메탈 도핑량이 다른  $\text{Ag-TiO}_2$ 와 *E-coli*를 함께 고체배지에 도말한 후 초기 30 min

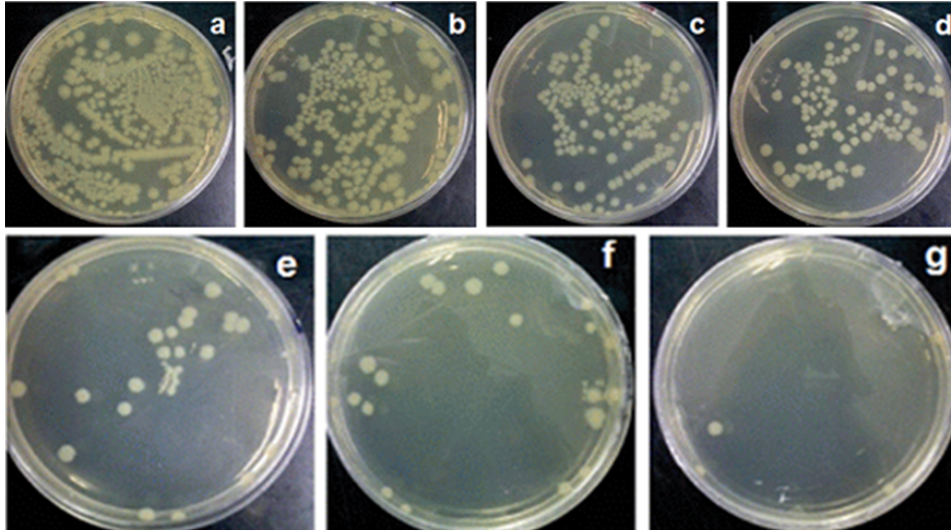


Figure 5. Antimicrobial activity by the injection of 0.1 mL of TiO<sub>2</sub> and Ag nanometal-deposited TiO<sub>2</sub> (Ag-TiO<sub>2</sub>) with different loading volumes of 1.0 wt% AgNO<sub>3</sub> on the solid-state media under the light irradiation of 1200 μw/cm<sup>2</sup> for 30 min : a) Standard sample with light irradiation (100% growth), b) pristine TiO<sub>2</sub> (48% growth), c) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.1 mL of AgNO<sub>3</sub>) (36% growth), d) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.2 mL of AgNO<sub>3</sub>) (24% growth), e) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.4 mL of AgNO<sub>3</sub>) (5% growth), f) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.6 mL of AgNO<sub>3</sub>) (3.8% growth), and g) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.8 mL of AgNO<sub>3</sub>) (0.8% growth).

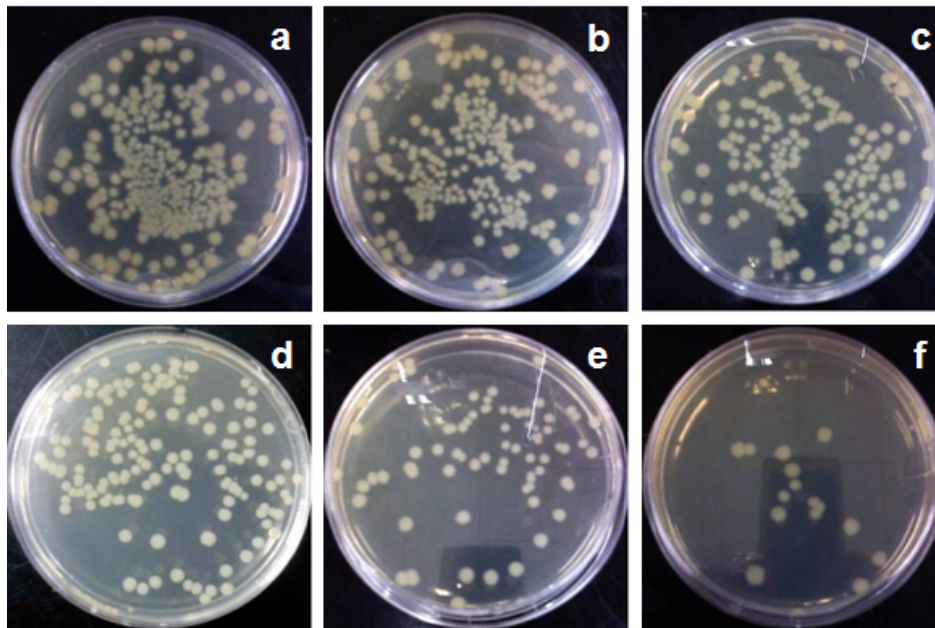


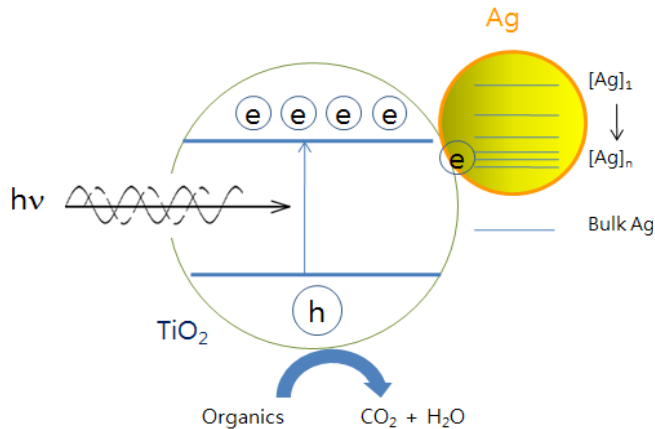
Figure 6. Antimicrobial activity by the injection of 0.1 mL of TiO<sub>2</sub> and Ag nanometal-deposited TiO<sub>2</sub> (Ag-TiO<sub>2</sub>) with different loading volumes of 1.0 wt% AgNO<sub>3</sub> on the solid-state media under the light irradiation of 600 μw/cm<sup>2</sup> for 30 min : a) Standard sample with light irradiation (100% growth), b) pristine TiO<sub>2</sub> (63.5% growth), c) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.2 mL of AgNO<sub>3</sub>) (63.5% growth), d) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.4 mL of AgNO<sub>3</sub>) (55.8% growth), e) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.6 mL of AgNO<sub>3</sub>) (26.2% growth), and f) Ag-TiO<sub>2</sub> (0.8 mL of AgNO<sub>3</sub>) (5.8% growth).

간 1200 μw/cm<sup>2</sup>의 빛을 조사한 후 37 °C에서 하루 동안 배양하여 항균성의 차이를 고찰하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이 0.1 mL의 동일한 첨가량에 대해서 이산화티탄 표면에 도핑된 은나노메탈의 농도가 증가할수록 생성된 콜로니의 개수가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 예를 들어 순수한 TiO<sub>2</sub>에 비해서 Ag-TiO<sub>2</sub> (0.2 mL AgNO<sub>3</sub>)의 항균 효과(*E-Coli* 사멸율)는 약 2배 이상 향상된 결과를 나타내주었다. 즉, TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑된 은나노메탈의 농도가 증가할수록 *E-Coli*의 생존율은 지속적으로 감소함을 나타내주었다. 이러한 실험결과는 Ag-TiO<sub>2</sub>

를 이용한 메틸오렌지 광분해 효율 향상과는 다른 경향을 나타내주었고, 결국 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균효과는 은나노 도핑량에 비례하는 것으로 나타났다. 결론적으로 TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑된 은나노메탈의 농도가 증가할수록 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균성도 증가함을 알 수 있었다.

### 3.2.3. 빛의 조사세기에 따른 항균성

Figure 6은 태양광모사 제논램프의 세기를 600 μw/cm<sup>2</sup>로 낮추어 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균특성을 고찰하였다. 조사되는 빛의 세기가 각각 1800



**Figure 7. Enhanced photocatalytic activity of Ag nanometal-deposited TiO<sub>2</sub> (Ag-TiO<sub>2</sub>) due to the efficient separation of electron-hole pairs.**

$\mu\text{W}/\text{cm}^2$  (Figure 4),  $1200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (Figure 5)의 결과와 비교해보면, Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균효과는 초기 조사되는 빛의 세기가 감소함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다. 예를 들면 Ag-TiO<sub>2</sub> (0.2 mL AgNO<sub>3</sub>)의 경우  $1200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 조건하에서 대조군 대비 약 24%의 콜로니의 생존율을 나타내주었으나,  $600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 로 빛의 세기를 낮추게 되면 약 64%의 콜로니 생존율을 나타내주어 약 40%의 차이를 나타내주었다. 이러한 항균 효과의 차이는 은나노 도핑량이 증가함에 따라 점차적으로 줄어들어 Ag-TiO<sub>2</sub> (0.8 mL AgNO<sub>3</sub> 첨가)의 경우에는 빛의 조사세기 변화에 따라 ( $1200 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \rightarrow 600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) 약 5% 이내로 생존율 격차를 나타내 주었다. 결론적으로 초음파환원법으로 제조된 Ag-TiO<sub>2</sub>의 경우 초기 30 min간 일정세기 빛의 조사 하에서 은나노 도핑량이 증가하면 충분한 항균효과를 나타내줄 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.3. 은나노-이산화티탄(Ag-TiO<sub>2</sub>) 작용 메커니즘 고찰

Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 광분해 특성은 UV 조사에 의해 분리된 전자-홀 쌍의 재결합이 일어나기 전에 hole이 유기분자를 만나 산화반응을 일으키게 되며 결국 유기분자의 분해가 일어나게 되는 것이다(Figure 7). 특히 이산화티탄 표면에 나노메탈이 도핑되면 금속메탈의 낮은 페르미레벨에 의해 분리된 전자의 임시 저장소 역할을 하게 되고 전자-홀 쌍의 분리효율을 향상시켜 주게 되고 결국 이산화티탄의 광촉매 활성이 향상되는 것이다[1,4]. 그러나 Figure 3의 결과에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑 되는 은나노메탈의 농도가 증가됨에 따라 광분해를 감소가 일어나는데, 이는 과량으로 도핑 된 은나노메탈이 빛의 흡수나 분해성분 흡착에 필요한 표면감소 등을 유발하는 역할을 하기 때문으로 사료된다[20,21].

은나노메탈 복합체를 *E-coli*와 함께 고체배지에 도달한 후 초기 30 min간 태양광조사 제논램프를 통해 조사하게 되는데 이때 일부 자외선 파장 빛에 의한 광촉매 분해반응을 통해 *E-coli*의 사멸이 일부 발생하게 된다. 그러나 Figures 5와 6의 실험결과에서 보는 바와 같이 도핑 되는 은나노메탈의 양이 증가됨에 따라 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균효과는 지속적으로 증가하는 양상을 나타내주고 있는데, 이는 초기 태양광조사 제논램프에서 조사되는 빛에 의한 광분해 반응에 따른 콜로니의 사멸보다는 도핑 된 은나노메탈의 항균효과가 우세하게 작용하는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 은나노메탈 항균효과는 Pratsinis 등의 연구에서 확인한 바와 같이 나노실버의 사이즈가 10 nm 이하의 경우에는 Ag<sup>+</sup> 이온의 녹아 나옴이 상대적으로 용이하여 Ag<sup>+</sup> 이온에 의한

항균효과가 우세하게 나타난다고 보고한 바 있다[22]. 따라서 나노실버의 도핑양이 많은 Ag-TiO<sub>2</sub> (0.6 mL AgNO<sub>3</sub> 첨가)의 경우에 Ag-TiO<sub>2</sub> (0.2 mL AgNO<sub>3</sub> 첨가)보다 광촉매 효율은 낮으나 대장균 사멸에 대한 항균효과는 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 따라서 은나노메탈은 TiO<sub>2</sub> 광분해율의 향상뿐만 아니라 도핑 된 은나노메탈의 접촉 혹은 Ag<sup>+</sup> 이온의 용출 효과를 통해서 세포의 사멸을 유도함으로써 항균성의 향상을 가져왔다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 초음파환원법을 이용하여 이산화티탄(TiO<sub>2</sub>) 나노미립자 표면에 은나노메탈을 도핑하고, 이때 얻어진 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 항균효과를 고찰하였다. 실험결과 도핑 되는 은나노메탈의 양이 증가할수록, 태양광조사 제논램프로부터 30 min간 초기 조사되는 빛의 세기가 증가할수록, 그리고 Ag-TiO<sub>2</sub> 주입량이 증가할수록 대장균 사멸에 대한 항균효과는 증가하는 것으로 나타났다. 반면에 은나노메탈의 도핑양이 과량일 경우 오히려 Ag-TiO<sub>2</sub> 광촉매 활성은 감소하는 결과를 나타내주었다. 이러한 실험결과는 광촉매 활성에 있어서는 적절한 양의 은나노 도핑이 필요하나 항균효과에 있어서는 도핑 되는 은나노메탈의 양이 증가할수록 더 효과적임을 나타내주었다. 즉, Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 항균효과는 광분해 반응에 따른 대장균 사멸뿐만 아니라, 은나노메탈의 세포접촉 혹은 Ag<sup>+</sup> 이온의 용출을 통해 지속적인 대장균 사멸효과를 나타내주었다. 향후 Ag-TiO<sub>2</sub> 나노복합체의 기능성(광분해, 항균성) 강화를 통해서 다양한 응용분야(항균필터, 광촉매소재, 전극소재)에 적용이 가능할 것으로 사료된다.

## 감 사

이 논문은 2013년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2013-R401).

## 참 고 문 헌

1. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces : principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.*, **95**, 735-758 (1995).
2. M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, 401-425 (2007).
3. K. S. Jung and H. I. Lee, Photocatalysis and its applications, *Journal of the Korean Chemical Society*, **41**, 682-710 (1997).
4. D. Yang, S. Park, J. Lee, and S. Lee, Sonochemical deposition of nanosized Au on titanium oxides with different surface coverage and their photocatalytic activity, *Journal of Crystal Growth*, **311**, 508-511 (2009).
5. S. Lee, K. Ahn, K. Zhu, N. R. Neale, and A. J. Frank, Effects of TiCl<sub>4</sub> treatment of nanoporous TiO<sub>2</sub> films on morphology, light harvesting, and charge-carrier dynamics in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21285-21290 (2012).
6. H. Park, S. Lee, and I. Yoo, Aging effect on the antimicrobial activity of nanometal (Au, Ag)-titanium dioxide nanocomposites, *Applied Chemistry for Engineering*, **23**, 293-296 (2012).
7. S. Lee and K. Lee, Mass transfer effect on the photocatalytic ac-

- tivity of UV/TiO<sub>2</sub> packed-bed system, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 492-498 (2004).
8. C. Marambio-Jones and E. M. V. Hoek, A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment, *J. Nanopart. Res.*, **12**, 1531-1551 (2010).
  9. W. Li, X. Xie, Q. Shi, H. Zeng, Y. OU-Yang, and Y. Chen, Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli*, *Applied Microbial and Cell Physiology*, **85**, 1115-1122 (2010).
  10. E. Navarro, F. Piccapietra, B. Wagner, F. Marconi, R. Kaegi, N. Odzak, L. Sigg, and R. Behra, Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8959-8964 (2008).
  11. J. Fabrega, S. R. Fawcett, J. C. Renshaw, and J. R. Lead, Silver nanoparticle impact on bacterial growth : effect of pH, concentration, and organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 7285-7290 (2009).
  12. K. Kawata, M. Osawa, and S. Okabe, In vitro toxicity of silver nanoparticles at noncytotoxic doses to HepG2 human Hepatoma cells, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6046-6051 (2009).
  13. X. Z. Li and F. B. Li, Study of Au/Au<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, **35**, 2381-2387 (2001).
  14. B. Xin, L. Jing, Z. Ren, B. Wang, and H. Fu, Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B*, **27**, 2805-2809 (2005).
  15. M. S. Lee, S. Hong, and M. Mohseni, Synthesis of photocatalytic nanosized TiO<sub>2</sub>-Ag particles with sol-gel method using reduction agent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **242**, 135-140 (2005).
  16. A. Bansal, S. Madhavi, T. Thatt, Y. Tan, and T. M. Lim, Effect of silver on the photocatalytic degradation of humic acid, *Catalysis Today*, **131**, 250-254 (2008).
  17. B. Tian, J. Zhang, T. Tong, and F. Chen, Preparation of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts from Au(I)-thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange, *Appl. Catal. B: Environ.*, **79**, 394-401 (2008).
  18. S. T. Kochuveedu, Y. H. Jang, and D. H. Kim, A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8467-8493 (2013).
  19. M. Yang, X. Pan, N. Zhang, and Y. Xu, A facile one-step way to anchor noble metal (Au, Ag, Pd) nanoparticles on a reduced graphene oxide mat with catalytic activity for selective reduction of nitroaromatic compounds, *Crys. Eng. Comm.*, **15**, 6819-6828 (2013).
  20. D. Yang and S. Lee, Photocatalytic activity of Ag, Au-deposited TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sonochemical reduction method, *Surface Review and Letters*, **17**, 21-26 (2010).
  21. I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S. G. Neophytides, and P. Falaras, Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> thin films for azo-dye degradation, *Journal of Catalysis*, **220**, 127-135 (2003).
  22. G. A. Sotiriou and S. E. Pratsinis, Antibacterial activity of nano-silver Ions and particles, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 5649-5654 (2010).