



## Synthesis and Characterization of the Ag-doped TiO<sub>2</sub>

Eun Kyoung Lee<sup>†</sup> and Sun Young Han\*

Department of Pharmaceutical Biomedical Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Republic of Korea

\*Department of Applied Chemistry, Cheongju University, Cheongju 28503, Republic of Korea

(Received December 9, 2021, Revised December 28, 2022, Accepted January 4, 2022)

**Abstract:** In this study, the photo-deposition method was used to introduce Ag onto the surface of TiO<sub>2</sub> to synthesize an Ag-TiO<sub>2</sub> composite. The effects of the varying amounts of AgNO<sub>3</sub> precursor and annealing time periods on the Ag content in the composites, as well as their antibacterial characteristics under visible light conditions were studied. SEM analysis revealed the spherical morphology of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite. Compared with TiO<sub>2</sub>, the Ag particles were too small to be observed. An XPS analysis of the Ag-TiO<sub>2</sub> surface confirmed the Ag content and showed the peak intensities for elements such as Ag, Ti, O, C, and Si. The highest Ag content was observed when 33.3 wt.% of AgNO<sub>3</sub> and an annealing time of 6 h were employed; this was the optimum annealing time for Ti-Ag-O bonding, in that the lowest number of O bonds and the highest number of Ag bonds were confirmed by XPS analysis. Superior antibacterial properties against *Bacillus* and *Escherichia coli*, in addition to the widest inhibition zones were exhibited by the Ag-TiO<sub>2</sub> composite with an increased Ag content in a disk diffusion test, the bacterial reduction rate against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* being 99.9%.

**Keywords:** Ag-TiO<sub>2</sub> composite, AgNO<sub>3</sub> addition, annealing time, intensity, antibacterial properties

## Introduction

최근 많은 종류의 세균에 의한 피해가 우리 생활에서 빈번하게 발생하고 있다. 이에 따라 미생물에 의해 오염된 환경을 따로 소독하지 않아도 지속 가능한 항균 위생 물질의 개발이 점차 확산되고 있다.<sup>1</sup>

항균이란 미생물의 번식이 억제되거나 생성되지 않는 것을 의미하며 이러한 작용을 하는 물질이 항균 물질이다. 항균물질로 은과 아연이 함유된 물질을 사용하여 고분자 물질에 항균성을 부여하는 연구<sup>2-6</sup>가 진행되고 있다.

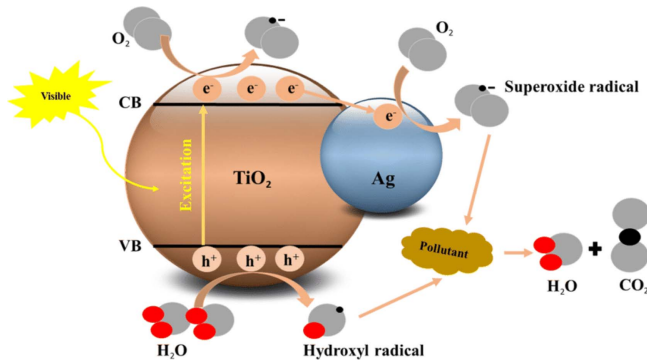
한편, 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)은 광촉매로 널리 사용되는 금속 산화물로 높은 광반응성, 화학적 안정성, 무독성, 친환경성 및 저 비용의 장점을 가지고 있다.<sup>7</sup> 이산화티타늄의 물리화학적 특성은 자외선을 받으면 강한 산화력을 지니게 되고, 공기 중에 존재하는 각종 유해한 환경물질을 이산화탄소와 물 등으로 분해시킨다. 그러나 이산화티타늄은 3.0 eV 이상의 밴드 갭 에너지를 가지기 때문에 자외선(UV)영역의 빛을 제외한 넓은 파장대의 가시광 흡수도에서는 한계를 가진다.<sup>8</sup> 이러한 이산화티타늄의 한계를 극복하기 위해서 전자-정공 분리를 향상시키면서, 가시광선 영역까지 빛의 흡수범위를 확장시킬 수 있는 합성방법에 대한 연구<sup>9,10</sup>가 진행되고 있으며 특히, 이산화티타늄 표면에 금속 증착에 관한 연구가 가장 활발히 진

행되고 있다.<sup>11,12</sup> 금속이 증착된 이산화티타늄은 접합면에서 높은 쇼트키 장벽(Schottky barriers)<sup>7</sup>을 가지기 때문에 전자-정공 분리가 촉진되고, 가시광선 영역까지 빛의 흡수범위가 확장되어 광촉매 활성을 높일 수 있다. 그 중에서도 은(silver)에 대한 관심과 연구가 증가하고 있다.<sup>13,14</sup> 은 나노는 모든 금속 나노 입자 중에서 화학적 안정성, 우수한 전도성, 촉매 및 화학적 특성을 지닌 매력적인 물질이며 항균성 및 항바이러스성을 지닌 물질<sup>15</sup>로 알려져 있다.

은 나노 입자의 미생물 불활성화 메커니즘은 크게 두 가지 측면<sup>16</sup>에서 검토되고 있다. 첫째, 세포 표면에 은 나노 입자가 흡착한 뒤 세포막의 기능을 방해하고, 투과되어 단백질의 기능을 저하시키고 DNA 손상을 유발하는 것이다. 둘째, 은 나노 입자가 부분적으로 산화가 일어나면서 생성된 은 이온이 세포막 내부로 유입하여 리보솜을 변형시켜 단백질 합성 자체에 영향을 주고, DNA에 결합하여 불활성화 시키는 메커니즘이다.

이산화티타늄을 은 입자로 도핑하면 이산화티타늄의 전자-정공 쌍 재결합을 지연시키고 광 흡수범위를 가시광으로 전환시킨다.<sup>14</sup> Ag-TiO<sub>2</sub>는 다음 두 가지 특징에 의해 항균 활성을 나타낸다. 첫째는 Figure 1에 메커니즘을 제시된 바와 같이 자유 라디칼에 의한 오염원 제거로 전자 트랩 역할을 하는 이산화티타늄 전도대에서 전달된 전자를 포착하고 이 전자를 산소로 전달 후 산소는 이들을 슈퍼옥사이드 라디칼로 변환시킨다. 이산화티타늄에 남아 있는 정공은 물과 반응하

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [eklee@cju.ac.kr](mailto:eklee@cju.ac.kr)



**Figure 1.** Antibacterial activity mechanism of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite.<sup>14</sup>

여 수산기 라디칼 형성을 돕는다. 이러한 자유 라디칼은 광촉매 산화 및 박테리아 억제에 효과적이다.<sup>17</sup> 둘째는 도핑된 은 이산화티타늄을 가시광선 영역까지 흡수를 확장시키고 광촉매 효율을 향상시킨다. 또한, 도핑된 은 입자에 의해 광활성을 사용하지 않고도 우수한 항균 특성<sup>18</sup>을 나타낼 수 있다.

이산화티타늄 금속 복합체 합성방법에서는 딥코팅 방법,<sup>19</sup> 마이크로에멀션 방법<sup>19</sup> 및 광증착법<sup>7</sup> 등이 있다. 딥코팅 방법의 경우 입자 크기를 감소시켜 비표면적이 증가되고 이에 촉매 입자의 확산이 증가되므로 대량생산에 적합하다. 마이크로에멀션 방법은 촉매에 합성물질이 잘 분산되며, 입자들 간의 커플링 형성으로 열역학적으로 안정한 항균제 합성이 가능하지만, 광촉매 효율이 떨어지는 편으로 알려져 있다. 그러나 광증착법은 이산화티타늄의 발색단이 빛을 흡수하면서 광여기가 일어나고, 이때 생성된 전자(e<sup>-</sup>)와 정공(h<sup>+</sup>)에 의해 금속을 상온에서 효율적으로 증착시키는 방법으로 알려져 있다.

그러므로 본 연구에서는 실험방법이 비교적 간단하고 상온에서 효율적으로 은을 도핑시킬 수 있는 광증착법(photo-deposition)을 사용하여 전자-정공 분리를 촉진 시키고 가시광 영역에서 효율을 낼 수 있는 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 합성하였다. 이에 질산은의 첨가량과 어닐링 시간을 변화시켜 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 합성하여 입자의 모양과 크기를 확인하기 위해 SEM 분석을 시행했으며 복합체 내의 은 함량 측정을 위해 XPS를 이용하여 분석하였다. 합성된 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 항균 활성을 측정하기 위해 *Bacillus*, *E. coli* 및 *S. aureus*를 사용하여 항균 성능을 분석하였다. 이에 질산은의 첨가량과 어닐링 시간에 따른 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 은 함량과 가시광 조건에서의 항균성을 비교 분석하여 고찰하였다.

## Experimental

### 1. 재료

Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체 합성을 위해 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>, Evonik.

**Table 1.** The Composition of the Ag-TiO<sub>2</sub> Composite

unit (wt%)			
Ingredients	AgNO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Annealing Time
Sample			
Ag1-3	9.1	90.9	3hr
Ag1-6	9.1	90.9	6hr
Ag1-9	9.1	90.9	9hr
Ag5-3	33.3	66.6	3hr
Ag5-6	33.3	66.6	6hr
Ag5-9	33.3	66.6	9hr

Co., 99.0%)를 사용하였고 은 도핑을 위한 전구체로 질산은(AgNO<sub>3</sub>, Daejung. Co., 99.0%)를 사용하였다. pH 조절을 위해 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH, Daejung. Co., 25.0~30.0%)를 사용하였다.

### 2. Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체 합성 방법

은이 도핑된 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 합성하기 위해 증류수에 이산화티타늄을 가해 교반 후 일정량의 질산은을 첨가하여 반응시켰다. 암모니아수를 첨가하여 pH 10으로 고정한 후, 자외선램프를 사용하여 자외선을 조사하였다. 제조된 용액을 여과공정을 통해 수용액과 분말로 분리시키고 100°C/20hr 동안 건조 후, 400°C에서 어닐링을 진행하여 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 얻었다. 이때, 은 도핑 양과 어닐링 시간에 따른 항균성을 비교하기 위해 질산은과 이산화티타늄 첨가비율과 어닐링 시간을 변화시켜 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 합성하였다. Table 1에 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 합성하기 위해 사용한 재료 및 함량을 나타내었다.

### 3. 구조 분석

합성한 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체 입자의 모양과 크기를 확인하기 위해 전자현미경 II (SEM, ULTRA PLUS) 분석을 시행했으며, Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체 내의 원소 함량은 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 측정하였다.

### 4. 항균력 평가

합성한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 항균력 평가를 위해 *Bacillus* (KCCM 12090)와 *E. coli* 1 (KCCM 11591)을 37°C에서 배양시켜 사용했으며 항균성 평가는 디스크 확산법(NCCLS M100-S5)을 통해 분석하였다. LB배지에 각각 배양시킨 *Bacillus*와 *E. coli*를 도포 후, 배지 위에 대조군으로 사용할 이산화티타늄과 실험군으로 쓰일 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 도포한 디스크를 올려준 후 인큐베이터에서 일정 시간 배양시켰다. 또한, 디스크 확산법 결과 항균성이 가장 뛰어난 Ag-TiO<sub>2</sub>를 ASTM E2149에 따라

균 감소율을 분석하였다. *E. coli* 및 *S. aureus* (KCCM 16404)와 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 각각 고체 배지에 도말 후, 24시간 동안 배양시켜 시험균과 대조균의 균 감소율을 다음 식에 의하여 측정하였다.

$$\text{감소율(\%)} = \frac{(B-A)}{B} \times 100$$

A: 시험균의 일정시간 후 생균수(평균)

B: 대조균의 일정시간 후 생균수(평균)

## Results and Discussion

### 1. Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 SEM과 XPS 분석

Figure 2는 이산화티타늄의 SEM 결과를 나타내었으며 입자가 구형에 가까운 모양임을 확인하였다. Figure 3은 질산은 9.1 wt%를 첨가하여 제조한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 어닐링 시간에 따른 SEM 결과를 나타내었으며 Figure 4는 질산은 33.3 wt%를 첨가하여 제조한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 어닐링 시간에 따른 SEM 결과를 각각 나타내었다. Figure 3과 Figure 4에서 나타난 바와 같이 질산은 첨가량과 어닐링 시간 변화에 따라 합성한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 입자는 모두 구형에 가까운 모습이며 입자의 크기도 일정함

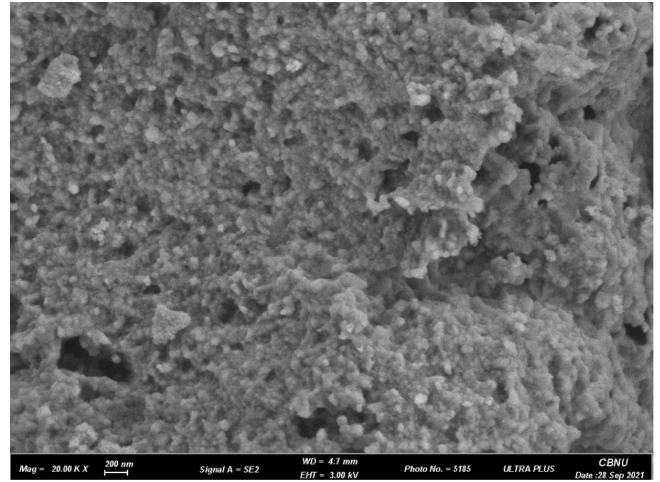


Figure 2. SEM micrograph of the TiO<sub>2</sub> composite.

을 확인할 수 있다. 그러므로 질산은 첨가량과 어닐링 시간은 Ag-TiO<sub>2</sub> 입자 모양과 크기에 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있었고, Figure 3과 Figure 4에서 이산화티타늄 표면에 도핑된 은은 이산화티타늄에 비해 크기가 매우 작아 SEM으로는 관찰할 수 없었다.

그러므로 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 화학적 결합 상태와 은 도핑 분석을 위해 XPS 분석을 하였다. Figure 5는 질산은 9.1 wt%를

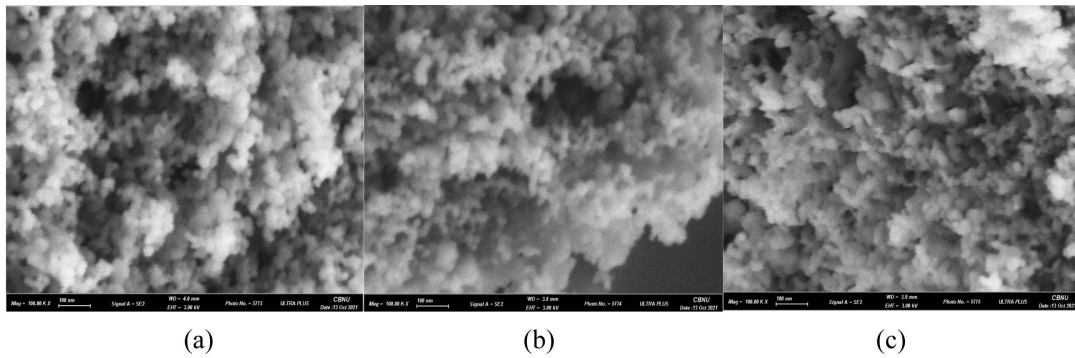


Figure 3. SEM micrographs of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite with AgNO<sub>3</sub> 9.1 wt% addition and annealing time; (a): Ag1-3, (b): Ag1-6, (c): Ag1-9.

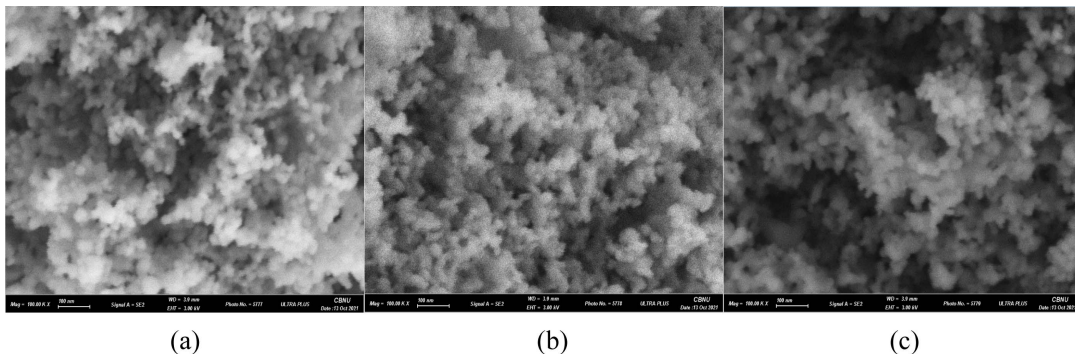
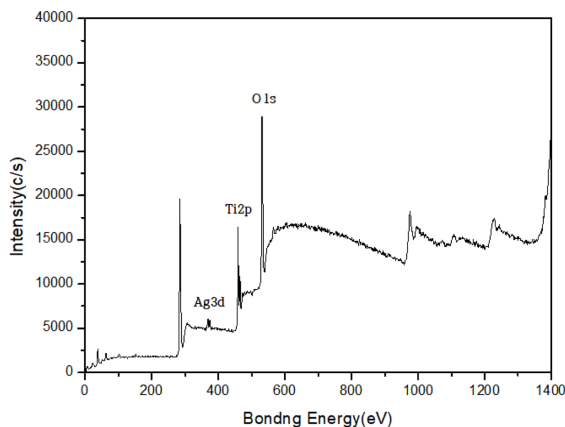
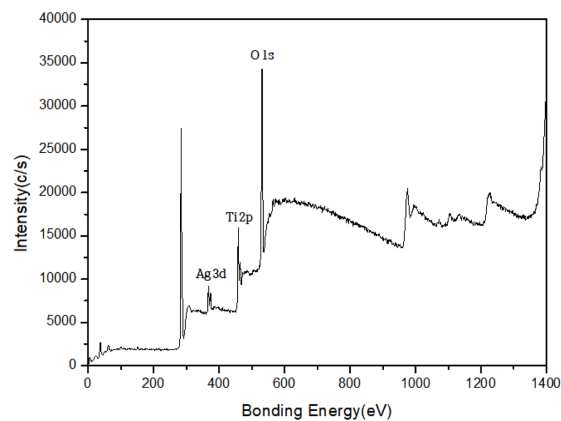


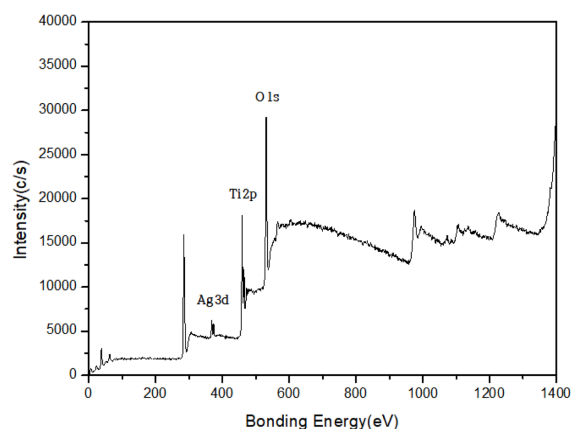
Figure 4. SEM micrographs of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite with AgNO<sub>3</sub> 33.3 wt% addition and annealing time; (a): Ag5-3, (b): Ag5-6, (c): Ag5-9.



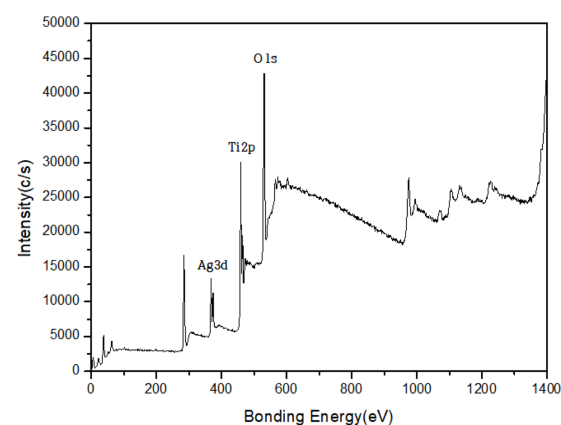
(a)



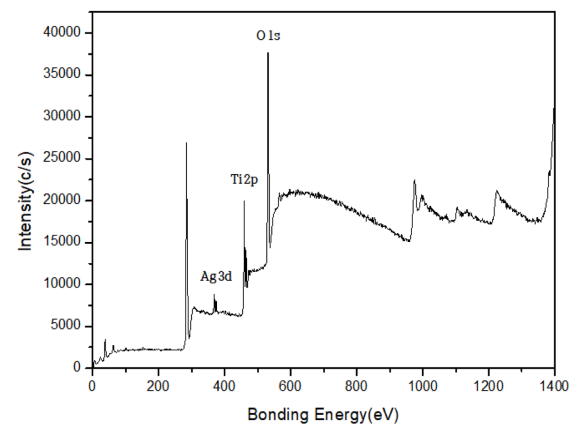
(a)



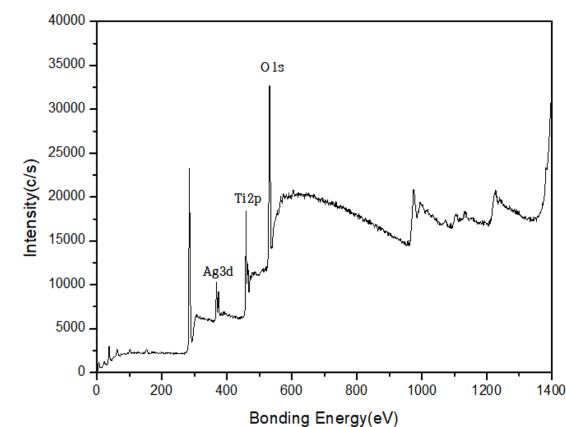
(b)



(b)



(c)



(c)

**Figure 5.** XPS survey spectra of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite with AgNO<sub>3</sub> 9.1 wt% addition and annealing time; (a): Ag1-3, (b): Ag1-6, (c): Ag1-9.

첨가하여 제조한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 XPS 분석결과를 나타내었다. Figure 6은 질산은 33.3 wt%를 첨가하여 제조한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 XPS 분석결과를 나타내었다. Figure 5와 Figure 6에 나타난 바와 같이 본 연구에서 합성한 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체에서 산소, 티타늄, 은의 원소 피크<sup>20</sup>가 주로 관찰되었고, 529 eV에서 산소 1s

**Figure 6.** XPS survey spectra of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite with AgNO<sub>3</sub> 33.3 wt% addition and annealing time; (a): Ag5-3, (b): Ag5-6, (c): Ag5-9.

의 피크, 369 eV에서 은 3d의 피크와 460 eV에서 티타늄 2p의 피크가 각각 관찰되어 Ag-TiO<sub>2</sub>가 합성되었음을 XPS 분석 결과로부터 확인할 수 있었다.

한편, 강도(intensity)는 동일 에너지에서 보유하는 전자의 개수를 나타내며 값이 커질수록 해당 에너지에서 원소의 결



**Table 2.** Ag and Ti Elements Content in the Ag-TiO<sub>2</sub> Composite unit(%)

Sample	Ti	O	Ag
Ag1-3	5.30	30.61	0.29
Ag1-6	7.30	33.71	0.44
Ag1-9	4.81	30.26	0.34
Ag5-3	4.40	29.17	0.59
Ag5-6	11.13	39.88	1.62
Ag5-9	4.79	30.44	0.74

합수가 증가한다.<sup>21</sup> Figure 5에 나타난 바와 같이 질산은 첨가량이 9.1 wt%일 경우 어닐링 시간에 따른 Ag1-3, Ag1-6, Ag1-9의 은 3d 피크 높이 차이가 거의 없으므로 각 원소의 강도 차이가 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 질산은 첨가량이 9.1 wt%일 경우 질산은 첨가량이 미미하여 TiO<sub>2</sub>에 결합된 은의 수가 적다고 판단된다. 그러나 질산은 첨가량이 33.3 wt%일 경우 Figure 6에 나타난 바와 같이 XPS 그래프에서 은 3d 피크의 높이 차이가 명백하며 Ag5-6의 은 3d 피크가 가장 높게 나타났다. 이는 질산은 첨가량이 33.3 wt% 일 경우 TiO<sub>2</sub>에 은이 도핑된 양이 충분하며 이 때, 어닐링 시간 또한 은 도핑에 영향을 주어 6시간 동안 어닐링 한 경우가 높은 은 3d 피크를 보인 결과로 보아 가장 효과적으로 TiO<sub>2</sub>에 도핑된 것으로 판단된다.

또한 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체 내 티타늄, 산소 및 은의 원소 함량을 Table 2에 나타내었다. 질산은 9.1 wt%를 첨가하여 합성한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 경우, 어닐링 시간이 3시간인 Ag1-3의 경우 은 함량이 0.29%, 6시간인 Ag1-6의 경우 0.44%, 9시간인 Ag1-9의 경우 0.34%로 나타났다. 어닐링 6시간인 Ag1-6의 경우 티타늄 함량이 7.30%로 나타났으며 산소의 함량이 33.17%로 나타나 가장 많은 양의 티타늄, 산소, 은이 있음을 확인하였다. 질산은 33.3 wt%를 첨가하여 합성한 Ag-TiO<sub>2</sub>의 경우, 어닐링

시간이 3시간인 Ag5-3의 은 함량이 0.59%, 6시간인 Ag5-6은 1.62%, 9시간인 Ag5-9는 0.74%로 나타났다. 마찬가지로 어닐링 시간이 6시간인 Ag5-6의 경우 티타늄 함량 11.13%와 산소 함량 39.88%로 나타나 가장 많은 티타늄, 산소 및 은이 있음을 확인하였다. 이는 광 조사에 의해 생성된 전자-정공에 사 이로 증착된 Ag가 어닐링 과정을 거치며 Ti-Ag-O 결합형성을 이룰 때 어닐링이 6시간일 경우 Ag의 결합이 가장 많이 이루어지기 때문이며 이는 Figure 6의 결과에서 은 3d 피크가 가장 높게 나타난 결과로도 설명할 수 있다.

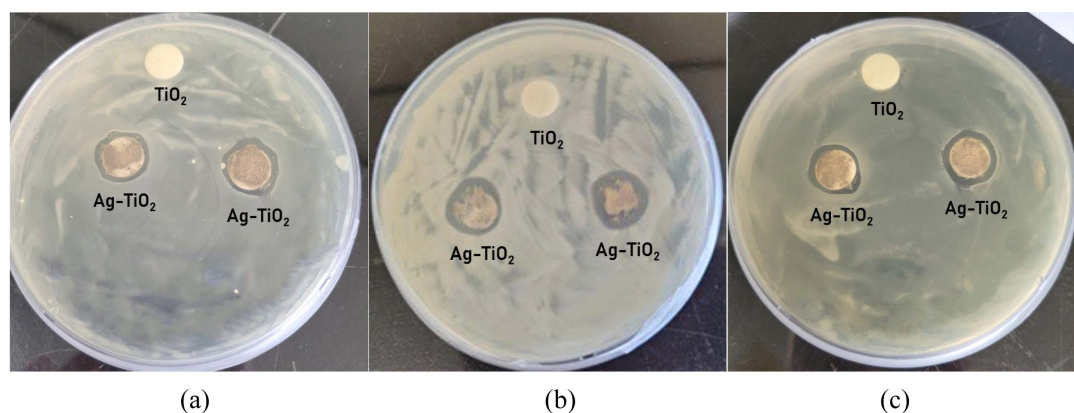
## 2. Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 항균력 측정

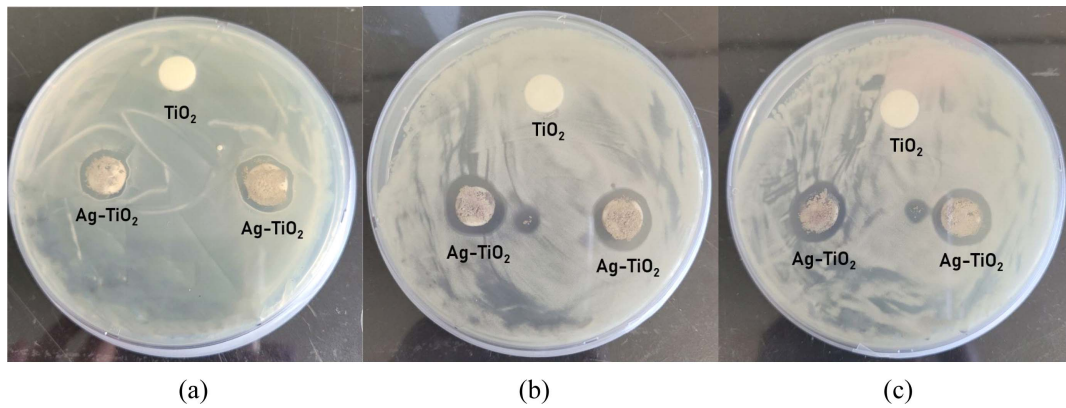
제조한 LB 배지와 *E. coli* 배지에 항균력 측정을 위한 *Bacillus*와 *E. coli*을 각각 도포 후, 가시광 조건에서 디스크 확산법(NCCLS M100-S5)에 의한 억제대의 크기 측정으로 항균력을 평가하였다. 항균성의 정도는 각각 CLS M100 ED30, CLSI M100-S27의 판독기준에 따라 디스크 주변 균의 성장 유무인 억제대의 크기로 확인하였으며 가시광 조건에서의 이산화티타늄과 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 항균성을 비교하였다.

이산화티타늄과 질산은 9.1 wt% 첨가 및 어닐링 시간에 따른 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 각각 *Bacillus*를 통한 항균실험 결과를

**Table 3.** The Results of Inhibition Zone of the Ag-TiO<sub>2</sub> Composites Antibacterial Activity on the *Bacillus* and *E. coli* unit(mm)

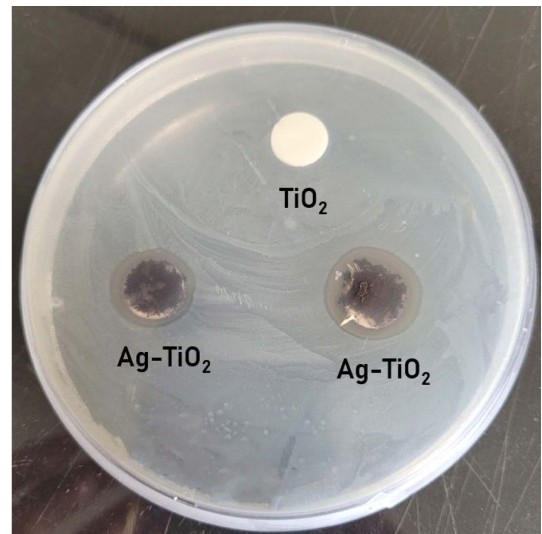
Sample	Stain	<i>Bacillus</i>	<i>E. coli</i>
TiO <sub>2</sub>		0	-
Ag1-3		14	-
Ag1-6		15	-
Ag1-9		15	-
Ag5-3		15	-
Ag5-6		17.5	16
Ag5-9		16	-

**Figure 7.** Antibacterial activity on the *Bacillus* of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite with AgNO<sub>3</sub> 9.1 wt% addition and annealing time; (a): Ag1-3, (b): Ag1-6, (c): Ag1-9.



**Figure 8.** Antibacterial activity on the *Bacillus* of the Ag-TiO<sub>2</sub> composite with AgNO<sub>3</sub> 33.3 wt% addition and annealing time; (a): Ag5-3, (b): Ag5-6, (c): Ag5-9.

Figure 7 및 Table 3에 나타내었다. Figure 7에 제시된 바와 같이 이산화티타늄은 가시광 조건에서 억제대가 나타나지 않았으며 이는 이산화티타늄의 높은 밴드갭 에너지로 인하여 가시광 영역에서는 광촉매 활성이 나타나지 않아 이산화티타늄의 항균 성능이 발현되지 않은 것으로 판단된다. 반면 어닐링 시간이 3시간인 Ag1-3일 경우 14 mm, 어닐링 시간이 6시간인 Ag1-6일 경우 15 mm, 어닐링 시간이 9시간인 Ag1-9일 경우 15 mm의 억제대가 나타났다. Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체는 가시광 조건에서 항균 성능이 나타났지만, 어닐링 시간에 따라 억제대의 크기가 거의 일정하므로 항균 성능 차이가 크지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 XPS의 분석을 통한 은 함량의 결과에서 Table 2에 나타낸 바와 같이 Ag1-3, Ag1-6 및 Ag1-9의 복합체 내 은 함량이 큰 차이가 없었으므로 항균성 또한 큰 차이를 보이지 않는 것으로 판단된다. 이산화티타늄과 질산은 33.3 wt% 첨가 및 어닐링 시간에 따른 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 *Bacillus*를 통한 항균실험 결과를 Figure 8 및 Table 3에 나타내었다. Figure 8에 제시된 바와 같이 이산화티타늄은 가시광 조건에서 억제대가 나타나지 않았고 마찬가지로 이산화티타늄의 높은 밴드갭 에너지로 인해 가시광 영역에서 광촉매 활성이 나타나지 않아 항균특성이 나타나지 않은 것으로 해석된다. 그러나 어닐링 시간이 3시간인 Ag5-3의 경우 억제대가 15 mm, 어닐링 시간이 6시간인 Ag5-6의 경우 17.5 mm, 어닐링 시간이 9시간인 Ag5-9의 경우 16 mm로 나타났다. 특히, Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체는 어닐링 시간이 6시간인 Ag5-6의 경우 억제대의 크기가 가장 큰 값을 보이므로 *Bacillus*에 대한 항균특성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 이는 앞서 XPS 분석 결과인 Figure 4와 Figure 5 및 Table 2의 결과에서 제시한 바와 같이 이산화티타늄 표면에 도핑 되는 은의 양이 충분할 경우 어닐링 시간이 티타늄-은 결합에 영향을 미치며 티타늄-은 결합이 증가함에 따라 Ag-TiO<sub>2</sub>내 은의 함량이 증가하여 항균 활성 또한 높아지는 것으로 판단된다. 그러나 어닐링 시간이 9시간인 Ag6-9에 대해서는 오히려 항균성이 감소

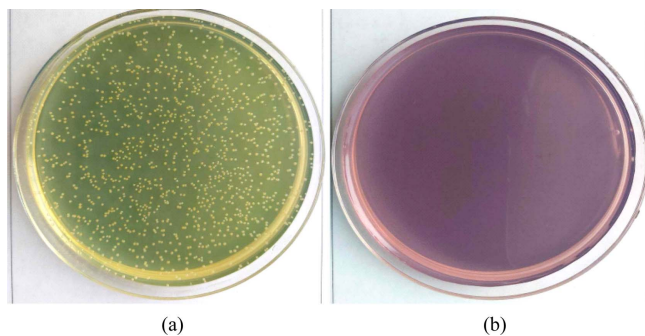


**Figure 9.** Antibacterial activity on the *E. coli* in Ag5-6.

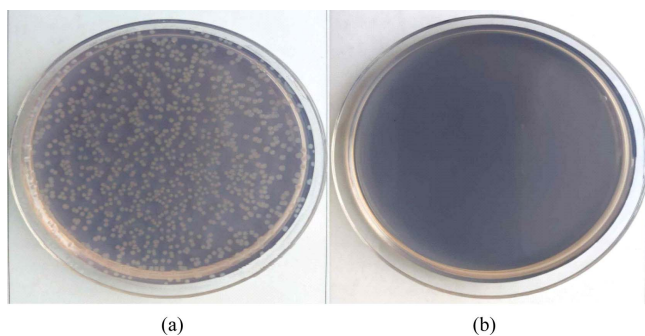
함을 확인할 수 있다. 이는 어닐링 시간이 길어짐에 따라 Ag-TiO<sub>2</sub> 표면의 은 입자가 응집<sup>22,23</sup>되면서 은 입자의 표면적이 감소하여 항균 활성이 감소되는 것으로 판단된다. 따라서 항균 성능이 가장 우수한 복합체인 질산은 첨가량 33.3 wt% 및 어닐링 6시간 복합체인 Ag5-6로 가시광 조건에서 *E. coli*의 항균 테스트를 진행하였다. *E. coli*의 항균 테스트 결과를 Figure 9 및 Table 3에 나타내었으며 억제대가 16 mm로 나타났다. 따라서 본 연구에서 합성된 Ag5-6의 Ag-TiO<sub>2</sub>는 가시광 조건에서 *Bacillus*와 *E. coli* 모두 균에 대한 항균 활성이 높음으로 판단된다.

또한 질산은 첨가량 33.3 wt% 및 어닐링 6시간 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체인 Ag5-6의 *S. aureus*와 *E. coli*에 대한 균 감소율을 ASTM 2149에 따라 분석하였다. Figure 10은 *S. aureus*을 사용하여 항균 활성을 측정한 결과이며 (a)는 대조군으로 *S. aureus* 배양한 결과이며 (b)는 실험군인 *S. aureus*과 Ag5-6을





**Figure 10.** Antibacterial activity on the *S. aureus* in Ag5-6; (a): *S. aureus*, (b): *S. aureus*+Ag5-6.



**Figure 11.** Antibacterial activity on the *E. coli* in Ag5-6; (a): *E. coli*, (b): *E. coli*+Ag5-6.

함께 배양시킨 결과를 나타내었다. 앞서 제시한 균 감소율 계산식에 따라 대조군과 실험군의 생균수를 각각 대입하여 계산한 결과 99.9%의 감소율을 보였다. 또한 Figure 11은 *E. coli*를 사용하여 항균 활성을 측정한 결과이며, 마찬가지로 (a)는 대조군 *E. coli* 배양 결과이며 (b)는 실험군 *E. coli*과 Ag5-6을 함께 배양시킨 결과를 나타내었다. 균 감소율 계산식에 따라 대조군과 실험군의 생균수를 각각 대입하여 계산한 결과 *S. aureus*에 대한 균 감소율도 마찬가지로 99.9%의 감소율을 보였다. 이를 통해 합성된 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체가 *S. aureus*과 *E. coli*에서 우수한 항균 효과를 가지는 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서 합성된 Ag-TiO<sub>2</sub> 항균제가 가시광 조건에서 *Bacillus*, *S. aureus* 및 *E. coli*에 대해 우수한 항균 특성을 보이며 이산화티타늄과 은의 결합이 많이 이루어질수록 항균성이 증가하며, 특히 어닐링 시간이 6시간인 경우에 항균성이 가장 우수하였음을 확인하였다.

## Conclusion

본 연구에서는 광증착법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 표면에 은을 도핑하여 가시광 영역에서도 항균성을 보이는 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체를 합성하여 질산은 첨가량 및 어닐링 시간 변화에 따른 항균 특성을 각각 고찰하였다. SEM를 통해 이산화티타늄과 Ag-

TiO<sub>2</sub> 복합체 입자 모양을 확인한 결과, 모두 구형에 가까운 형상을 보였으며, XPS 분석을 통해 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체 내의 은 함량을 측정된 결과, 질산은 첨가량이 증가함에 따라 복합체 내 은의 함량이 증가하였으며 어닐링 시간이 6시간일 경우 가장 높은 은 함량을 보였다. 질산은 첨가량이 증가할수록 항균 효과는 증가하지만, 어닐링 시간이 길어짐에 따라 오히려 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 항균 효과는 감소하였다. 가시광 조건에서 디스크 확산법에 따른 항균성 측정에서 이산화티타늄은 항균 특성을 보이지 않았고 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체는 *Bacillus*에 대한 항균 특성을 보였다. 본 연구에서 합성된 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체 중 Ag5-6은 가장 우수한 항균 특성을 나타냈으며, *Bacillus* 뿐 아니라 *E. coli*에서도 항균성이 우수한 것으로 나타났다. 또한 균 감소율 측정 결과 *S. aureus*와 *E. coli*에 대해 99.9%의 우수한 균 감소율을 보였다. 그러므로 본 연구에서 합성된 Ag-TiO<sub>2</sub> 복합체의 항균 성능에 영향을 미치는 인자는 은 도핑의 정도 및 어닐링 시간이라는 것을 확인하였다.

## Acknowledgments

이 연구는 2020년도 산업통상자원부 산업기술 평가관리원 (KEIT)의 연구비 지원에 의해 수행되었음 (grant no.: 20010265).

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## References

1. B. Gaur, B. Lochab, V. Choudhary, and I. K. Varma, "Azido Polymers-Energetic Binders for Solid Rocket Propellants", *Macromol. Sci. Part C*, **43**, 505 (2003).
2. S. H. Park, H. G. Lee, J. Y. Lee, J. H. Choi, T. H. Park, S. A. Yang, D. S. Bang, and K. H. Jhee, "Antimicrobial Activity and Flame Retardancy of Polyvinyl Chloride Composite Containing Inorganic Bactericide and Aluminum Trihydroxide", *Polymer*, **42**, 249 (2017).
3. D. R. Monterio, L. F. Gorup, A. S. Takamiya, A. C. Ruvollo-Filho, E. R. de Camarogo, and D. B. Barbosa, "The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver", *J. Antimicrob.*, **34**, 103 (2009).
4. P. Spacciapoli, D. Buxton, D. Rothstein, and P. Friden, "Antimicrobial activity of silver nitrate against periodontal pathogens" *J. Periodontal Res.*, **36**, 108 (2001).
5. H. J. Kwon, J. R. Cha, and M. S. Gong, "Facile Preparation of Antibacterial Plastisol/Ag Composites Based on Silver Carbamate and Their Properties", *Polymer*, **41**, 860 (2017).
6. N. W. Choi, Y. J. Jo, and C. K. Kim, "Polyethersulfone Ultra-filtration Membranes Containing Surface Treated Silica Nanoparticles for Improvement of Antibacterial Activity and

- Hydrophilicity", *Polym. Korea*, **40**, 245 (2016).
7. B. M. Kim and J. S. Kim, "Photocatalytic Properties of the Ag-Doped TiO<sub>2</sub> Prepared by Sol-Gel Process/Photodeposition", *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 73 (2016).
  8. H. Y. Jung and S. W. Lee, "Study on Antibacterial Activity of Ag Nanometal-deposited TiO<sub>2</sub> Prepared by Sonochemical Reduction Method", *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 84 (2014).
  9. B. C. Bai, J. S. Im, J. G. Kim, and Y. S. Lee, "Photo-catalytic Degradation on B-, C-, N-, and F Element co-doped TiO<sub>2</sub> under Visible-light Irradiation", *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 29 (2010).
  10. J. H. Lee, S. J. Heo, J. I. Youn, Y. J. Kim, I. K. Kim, K. W. Jang, and H. J. Oh, "Photocatalytic Characteristics of PbS/ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanotube Composite", *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 10 (2017).
  11. M. C. Kim, "The characteristics of Mn-TiO<sub>2</sub> catalyst for visible-light photocatalyst", *Anal. Sci. & Technol.*, **24**, 493 (2011).
  12. S. W. Cho, Y. I. Lee, L. H. Kim, and D. W. Jung, "Photocatalytic and Antipathogenic Effects of TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>x</sub>O (1 < x < 2)", *Korean Chem. Soc.*, **57**, 4 (2013).
  13. J. Y. Kim, S. E. Kim, J. E. Kim, M. Jo, J. C. Lee, and J. Y. Yoon, "The biocidal activity and mechanism of nano sized silver particles", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**, 771 (2004).
  14. H. Chakhtouna, H. Benzeid, N. Zari1, A. E. K. Qaiss, and R. Bouhfid, "Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors", *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **28**, 44638 (2021).
  15. S. Ahmed, M. Ahmad, B. L. Swami, and S. Ikram, "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise", *J. Adv. Res.*, **7**, 17 (2016).
  16. I. S. Hwang, J. Y. Cho, J. H. Hwang, B. M. Hwang, H. M. Choi, J. Y. Lee, and D. G. Lee, "Antimicrobial Effects and Mechanism(s) of Silver Nanoparticle", *J. Microbiol. Biotechnol.*, **39**, 2 (2011).
  17. R. Khalid and Z. Hussain, "Minireview: Silver-Doped Titanium Dioxide and Silver-Doped Zinc Oxide Photocatalysts", *Nanotechnology*, **5**, 892 (2017).
  18. M. R. Khan, T. W. Chuan, A. Yousuf, M. N. K. Chowdhury, and C. K. Cheng, "Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity", *Catal. Sci. & Technol.*, **5**, 2522 (2015).
  19. S. J. Lee, "Removal of Reactive Orange 16 by the Ag/TiO<sub>2</sub> Composite Produced from Micro-emulsion Method", *J. Geo-Environ. Soc.*, **20**, 6 (2019).
  20. L. Y. Zhang, J. You, Q. W. Li, Z. H. Dong, Y. J. Zhong, Y. L. Han, and Y. H. You, "Preparation and Photocatalytic Property of Ag Modified Titanium Dioxide Exposed High Energy Crystal Plane (001)", *Coatings*, **10**, 27 (2020).
  21. S. Hofmann, "Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science", *Springer*, New York, 2013.
  22. S. M. Kim, J. M. Oh, & S. M. Koo, "Annealing Effect on controlling Self-Organized Ag/Ti Nanoparticles on 4H-SiC Substrat", *Ikeee*, **20**, 177 (2016).
  23. J. H. Son, Y. H. Song, and J. L. Lee, "Structural Analysis of Ag Agglomeration in Ag-based Ohmic Contact to p-type GaN", *KVS*, **20**, 127 (2011).
- 출판자 공지사항:** 한국고무학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.