(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월27일
(11) 등록번호 10-2618221
(24) 등록일자 2023년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 39/16 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 39/1623 (2013.01)
B01D 53/86 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0077214
(22) 출원일자 2021년06월15일
심사청구일자 2021년06월15일
(65) 공개번호 10-2022-0167915
(43) 공개일자 2022년12월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002253964 A*
KR1020080040066 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
정재희
경기도 남양주시 와부읍 덕소로2번길 39, 101동 605호
고현식
서울특별시 성북구 화랑로 114, 401호
신재학
경기도 성남시 분당구 동판교로 91, 409동 501호
(74) 대리인
특허법인이상

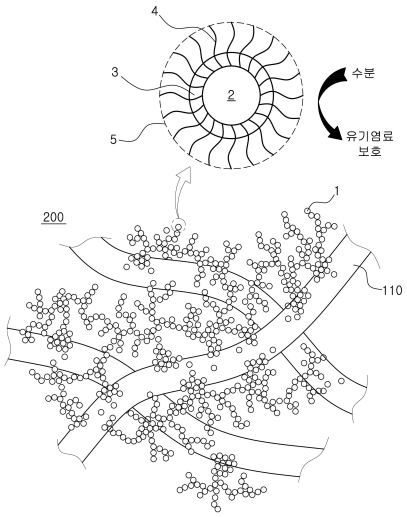
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 손연미

(54) 발명의 명칭 **바이오에어로졸 제거를 위한 항균 필터 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 바이오에어로졸 제거를 위한 항균 필터 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 항균필터는 가시광에 활성화된 광촉매 물질을 포함하는 나노복합체가 필터여재의 표면에 3차원 구조체로 형성된다. 이에, 가시광에 대한 반응 표면적이 극대화되어 낮은 광량에서도 우수한 항균성을 가질 수 있고, 공기 중 부유하는 바이러스, 박테리아, 곰팡이 등을 포함하는 바이오에어로졸을 효과적으로 제거하는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 항균필터는 상기 광촉매 물질이 소수성 분자와 결합되어 우수한 발수성을 가짐에 따라 유기염료의 침출 안정성이 향상된다. 더욱이, 본 발명의 항균필터는 별도의 장비 또는 에너지 소비 없이 우수한 바이오에어로졸 제거성능을 얻을 수 있어, 종래의 항균필터보다 친환경적이면서 경제적인 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 2239/0258 (2013.01)
B01D 2239/0442 (2013.01)
B01D 2239/0492 (2013.01)
B01D 2239/10 (2013.01)
B01D 2255/802 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711108947
과제번호 2019R1A2C2002398
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 바이오미세먼지의 실시간 모니터링을 위한 초고속 마이크로콜로니 탐지 원천 기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

광촉매 물질 및 소수성 물질을 혼합하고, 유기염료를 첨가하여 얻어진 가시광-활성 나노입자가 용매 내에 분산된 가시광-활성 분산액을 에어로졸 발생 장치에 공급하는 단계;

상기 에어로졸 발생 장치에서 에어로졸이 생성되고, 생성된 에어로졸 중 일부는 미세입자 운송부로 이송되고,

상기 에어로졸의 다른 일부는 에어로졸 발생부의 측벽 또는 상부벽과 충돌하며 조대입자로 성장하여 상기 분산액 내로 재공급되는 단계;

상기 미세입자 운송부로 이송된 에어로졸의 용매가 제거되는 단계; 및

상기 용매가 제거된 에어로졸을 필터여재의 표면에 적층시켜 3차원 구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 항균 필터의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 3차원 구조체는 상기 가시광-활성 나노입자 또는 이의 응집체가 연결되어 규칙적인 또는 불규칙한 가지형으로 형성된 나노 구조체인, 항균 필터의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 가지형으로 형성된 나노 구조체는 수지상(dendritic structure), 덴드리머(dendrimer) 또는 프랙탈(fractal) 형태를 포함하는, 항균 필터의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로퓨란(THF), 벤젠, 톨루엔 또는 이들의 조합인, 항균 필터의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 항균 필터에 관한 것으로, 구체적으로, 바이오에어로졸을 제거하기 위한 항균 필터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 바이러스, 박테리아, 곰팡이 등과 같은 미생물은 에어로졸의 형태로 공기 중 부유하는데, 이를 '바이오에어로졸' 또는 '바이오미세먼지'라 일컫는다. 이러한 바이오에어로졸들은 2002년 중증급성호흡기증후군(Severe Acute Respiratory Syndrome, SARS), 2009년 인플루엔자, 2012년 중동호흡기증후군(Middle East Respiratory Syndrome, MERS)과 2019년 코로나바이러스감염증(Coronavirus Disease 2019, COVID-19) 등 대규모 전염병의 주범으로 공중 보건을 지속적으로 위협하고 있다. 특히, 면역력이 약한 환자들에 의한 감염확산 및 의료진의 위험 노출로 이어지는 바이오에어로졸에 의한 병원 등의 의료복지 시설에서의 2차 감염도 매우 심각한 수준으로, 이들 바이오에어로졸을 효과적으로 제거할 수 있는 항균 필터의 개발이 시급한 상황이다.

[0003] 바이오에어로졸을 제거하기 위한 항균 필터로, 종래에 은, 산화구리, 산화아연 등의 무기계 항균소재 또는 키토산 등의 천연 유기계 항균소재가 사용되고 있다. 그러나, 미생물이 항균 처리된 소재의 표면에 직접 접촉하여 살균하는 방식이며, 이 같은 방식은 시간이 흐를수록 퇴적된 미세먼지로 인해 항균 지속력이 떨어진다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 과제는 항균 필터에 직접 접촉하지 않고도 바이오에어로졸을 제거할 수 있고, 외부 환경에 의한 수분 저항성을 가지는 항균 필터 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 고분자 섬유를 포함하는 필터여재; 및 상기 필터여재의 표면에 3차원 구조체로 증착되고, 광촉매 물질, 유기염료 및 소수성 물질을 포함하는 가시광-활성 나노입자;를 포함하는 항균 필터를 제공할 수 있다.

[0007] 상기 가시광-활성 나노입자는, 상기 광촉매 물질의 표면에 상기 유기염료가 코팅된 유기염료 코팅층이 배치되고, 상기 소수성 물질은 상기 광촉매 물질의 표면에 화학적으로 부착되고 상기 유기염료 코팅층 외부로 노출되는 것일 수 있다.

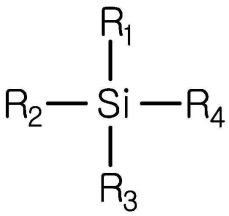
[0008] 상기 3차원 구조체는 상기 가시광-활성 나노입자 또는 이의 응집체가 연결되어 규칙적인 또는 불규칙한 가지형으로 형성된 나노 구조체일 수 있다. 예를 들어, 상기 가지형으로 형성된 나노 구조체는 수지상(dendritic structure), 덴드리머(dendrimer) 또는 프랙탈(fractal) 형태를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0009] 상기 광촉매 물질은 TiO_2, ZnO, ZrO_2, SnO_2, WO_3, $SrTiO_3$, V_2O_2 및 Co_3O_4 중에서 선택되는 1종 또는 2종일 수 있다.

[0010] 상기 유기염료는 가시광선을 흡수하는 양이온성 염료일 수 있다. 구체적으로, 상기 유기염료는 티오닌, 메틸렌 블루, 크리스탈 바이올렛, 메틸 바이올렛 2B, 사프라닌 O, 말라카이트 그린, 톨루이딘 블루 O, 아우라민 O, 로다민 B, 로즈벵갈, 아크리딘 오렌지, 플루오레세인 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0011] 상기 소수성 물질은 하기 화학식 1로 나타나는 실란커플링제 또는 실록산 고분자일 수 있다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] 상기 화학식 1에서, R1 내지 R3는 독립적으로 C1 내지 C3의 알콕시기 또는 할로겐기이고, R4는 1개 이상의 수소가 플루오린으로 치환 또는 비치환된 C5 내지 C15의 알킬기이다.

[0015] 구체적으로, 상기 실란커플링제는 알킬트리메톡시실란, 알킬트리에톡시실란, 퍼플루오로알킬트리알콕시실란, 퍼플루오로옥틸트리메톡시실란, 퍼플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란, 퍼플루오로도데실트리메톡시실란, 퍼플루오로도데실트리에톡시실란, 퍼플루오로알킬트리클로로실란, 퍼플루오로옥틸트리클로로실란, 퍼플루오로데실트리클로로실란, 헵타데카플루오로데실트리클로로실란, 퍼플루오로도데실트리클로로실란 중에서 선택되는 1종 또는 2종일 수 있다.

[0016] 상기 실록산계 고분자는 폴리실록산, 저분자량 변성 폴리실록산, 폴리에테르 실록산 공중합체, 폴리에테르 변성 폴리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산 및 폴리메틸알킬실록산 중에서 선택되는 1종 또는 2종일 수 있다.

[0017] 상기 항균 필터는 그람 양성균 및 그람 음성균에 대해 항균력을 가질 수 있다.

[0018] 상기 그람 양성균은 스타필로코커스 에피데르미스(*Staphylococcus epidermidis*) 또는 바실러스 서브틸리스(*Bacillus subtilis*)일 수 있고, 상기 그람 음성균은 에스케리아 콜라이(*Escherichia coli*) 또는 엔테로박터 아에로제네스(*Enterobacter aerogenes*)일 수 있다.

[0019] 또한, 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은,

[0020] 광촉매 물질 및 소수성 물질을 혼합하고, 유기염료를 첨가하여 얻어진 가시광-활성 나노입자가 용매 내에 분산된 가시광-활성 분산액을 에어로졸 발생 장치에 공급하는 단계; 상기 에어로졸 발생 장치에서 에어로졸이 생성되고, 생성된 에어로졸 중 일부는 미세입자 운송부로 이송되고, 상기 에어로졸의 다른 일부는 에어로졸 발생부의 측벽 또는 상부벽과 충돌하며 조대입자로 성장하여 상기 분산액 내로 재공급되는 단계; 상기 미세입자 운송부로 이송된 에어로졸의 용매가 제거되는 단계; 및 상기 용매가 제거된 에어로졸을 필터여재의 표면에 적층시켜

3차원 나노구조체를 형성하는 단계;를 포함하는 항균 필터의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0021] 상기 3차원 구조체는 상기 가시광-활성 나노입자 또는 이의 응집체가 연결되어 규칙적인 또는 불규칙한 가지형으로 형성된 나노 구조체일 수 있다. 구체적으로, 상기 가지형으로 형성된 나노 구조체는 수지상(dendritic structure), 덴드리머(dendrimer) 또는 프랙탈(fractal) 형태를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로퓨란(THF), 벤젠, 톨루엔 또는 이들의 조합일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 상술한 본 발명에 따르면, 본 발명의 항균필터는 가시광에 활성화된 광촉매 물질을 포함하는 나노복합체가 필터 여재의 표면에 3차원 구조체로 형성된다. 이에, 가시광에 대한 반응 표면적이 극대화되어 낮은 광량에서도 우수한 항균성을 가질 수 있고, 공기 중 부유하는 바이러스, 박테리아, 곰팡이 등을 포함하는 바이오에어로졸을 효과적으로 제거하는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 항균필터는 상기 광촉매 물질이 소수성 분자와 결합되어 우수한 발수성을 가짐에 따라 유기염료의 침출 안정성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 광촉매 물질, 유기염료 및 소수성 물질을 포함하는 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터에 대한 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자가 코팅된 항균필터의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 3a는 본 발명의 일 실시예에 사용된 항균 필터 제조공정에 대한 모식도이다.

도 3b는 본 발명의 일 실시예에 사용된 에어로졸 발생장치에 대한 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자의 크기별 분포 그래프이며, 삽도는 가시광-활성 나노입자에 대한 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 에어로졸 코팅 시간에 따른 나노입자의 양을 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자의 코팅 전/후의 항균필터의 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자의 코팅 전/후의 집진효율을 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터의 발수성을 확인하는 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터의 전면 및 후면의 발수성을 보여주는 사진이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터가 그람 양성균 및 그람 음성균에 대한 항균효율을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0026] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 항균 필터 및 이의 제조방법을 상세히 설명하기로 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0029] 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터

[0030] 본 발명은 상기 가시광-활성 나노입자가 필터여재의 표면에 3차원 구조체로 증착된 항균 필터를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은 광촉매 물질, 유기염료 및 소수성 물질을 포함하는 가시광-활성 나노입자를 제공할 수 있다.

[0031] 도 1은 광촉매 물질, 유기염료 및 소수성 물질을 포함하는 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터에 대한 모식도이다. 그리고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자가 코팅된 항균 필터의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0032] 도 1 및 2를 참조하면, 본 발명의 항균 필터(200)는 필터여재(110) 및 가시광-활성 나노입자(1)를 포함할 수 있다.

[0033] 상기 필터여재(110)는 섬유상의 직물 또는 부직물로 구성될 수 있고, 구체적으로, 상기 부직물로서 수 나노 내지 수 마이크로 직경을 갖는 고분자 섬유를 포함할 수 있다. 상기 고분자 섬유의 종류로는 섬유를 형성할 수 있는 고분자는 모두 사용될 수 있으며, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리에스테르설폰(PES), 폴리스티렌(PS), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리아크릴로나이트릴(PAN), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리우레탄(PU), 폴리이미드(PI), 셀룰로오스 아세테이트, 이의 혼합물 및 이의 공중합체 중 선택되는 적어도 하나 이상이 사용될 수 있다. 일 구체예에서, 상기 필터여재로 폴리우레탄(PU) 섬유가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 상기 가시광-활성 나노입자(1)는 복수개가 응집하여 작은 크기의 응집체, 예컨대, 나노 내지 서브마이크론 크기의 응집체(aggregate) 또는 클러스터(cluster)를 형성할 수 있다. 상기 가시광-활성 나노입자(1) 또는 응집체(또는 클러스터)가 필터여재(110)의 표면에 균일 또는 불균일하게 적층되어 3차원 구조체를 형성할 수 있다. 이때, 상기 고분자 섬유 표면의 일부가 드러날 수 있다.

[0035] 상기 3차원 구조체는 상기 가시광-활성 나노입자들(1) 또는 이의 응집체들이 물리적으로 연결되어 형성된 규칙적인 또는 불규칙한 가지형의 나노 구조체, 예를 들어, 수지상(dendritic structure), 덴드리머(dendrimer), 프랙탈(fractal) 등의 형태를 포함하는 나노 구조체일 수 있다. 이에 따라, 상기 3차원 구조체의 가지들 사이에 공극이 위치하여 다공성을 나타낼 수 있다. 이에, 상기 3차원 구조체는 다공성의 특징을 가지므로 가시광에 대한 반응성 표면적은 극대화되고, 활성산소종(ROS)의 생성 가능 면적은 향상되어, 항균 필터의 항균 활성이 증대될 수 있다.

[0037] 상기 가시광-활성 나노입자(1)는 광촉매 물질(2), 유기염료(3) 및 소수성 물질(4)을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 광촉매 물질(2)은 광촉매 반응을 수행할 수 있는 물질을 의미하는 것으로, 그의 밴드갭 이상의 에너지를 받게 되면 전자(e^-)와 정공(h^+)이 형성되고, 이때 형성된 전자에 의해서 수산화라디칼(·OH), 슈퍼옥사이드($O_2^{\cdot -}$), 과산화수소(H_2O_2) 및 일중항 산소($^1O_2$)를 포함하는 활성산소종(ROS; Reactive oxygen species)이 생성할 수 있다. 광촉매 반응에 기인한 상기 활성산소종은 미생물의 세포막과 DNA를 손상시키므로 강력한 살균제 역할을 할 수 있다. 상기 광촉매 물질(2)은 금속 산화물 나노입자, 예를 들어, TiO_2, ZnO, ZrO_2, SnO_2, WO_3, $SrTiO_3$, V_2O_2, Co_3O_4 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 또한, 상기 광촉매 물질(2)은 광촉매 활성 효과를 증진하기 위해, 추가적으로 질소, 붕소, 황, 탄소, 철, 망간, 백금 등으로 도핑된 것일 수도 있다. 일 구체예에서, 상기 광촉매 물질(2)은 TiO_2일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 상기 광촉매 물질(2)의 밴드갭은 비교적 커서, 자외선 영역의 광 에너지 또는 이보다 큰 광에너지를 받을 때 전자와 정공을 생성할 수 있다.

[0039] 상기 광촉매 물질 즉, 광촉매 입자(2)의 표면 상에 상기 유기염료(3)가 위치할 수 있다. 상기 유기염료(3)은 상기 광촉매 입자(2)의 표면 상에 코팅되어 상기 광촉매 입자(2)와 상기 유기염료층(3)은 코어-쉘 형태를 가질 수 있다. 상기 유기염료(3)는 상기 광촉매 입자(2)에 비해 밴드갭이 작아 가시광에 의해 전자(e-)와 정공(h+)을 형성할 수 있다. 이 때, 생성된 전자는 상기 광촉매 입자(2)로 전달되고 상기 광촉매 입자(2)로 전달된 전자는 활성산소종(ROS; Reactive oxygen species)을 생성하여, 주변의 바이오 에어로졸을 제거할 수 있다. 따라서, 광촉매 입자(2) 및 상기 광촉매 입자(2)의 표면 상에 위치하는 상기 유기염료(3)를 구비하는 상기 나노입자(1)는 가시광-활성을 가질 수 있어 가시광-활성 나노입자로 명명된다.

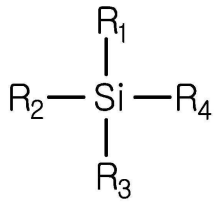
[0040] 상기 유기염료(3)는 양이온 하전을 띄는 양이온성 염료일 수 있고, 상기 광촉매 입자(2) 즉, 금속 산화물은 표면 상에 노출된 산소 원자로 인해 표면에 음이온 하전을 띌 수 있으므로, 상기 유기염료(3)는 상기 광촉매 물질

(2)상에 정전기적 인력으로 코팅될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기염료(3)는 티오닌, 메틸렌 블루, 크리스탈 바이올렛, 메틸 바이올렛 2B, 사프라닌 O, 말라카이트 그린, 톨루이딘 블루 O, 아우라민 O, 로다민 B, 로즈벵갈, 아크리딘 오렌지, 플루오레세인 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 자세하게는, 상기 유기염료는 크리스탈 바이올렛일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 소수성 물질(4)은 상기 광촉매 입자(2)로부터 방사상으로 배치되면서, 상기 유기염료(3)를 구비하는 층 외부로 노출될 수 있다. 이에 따라, 상기 소수성 물질(4)은 상기 광촉매 물질(2)상에 화학적으로 부착되어 소수성 보호막(5)을 형성하고, 외부 수분 자극에 대하여 유기염료(3)의 침출을 막고, 항균 필터를 보호하는 역할을 할 수 있다. 상기 3차원 구조체에서 서로 인접하는 가시광-활성 나노입자들(1)은 이들의 표면 상에 위치하는 상기 소수성 물질(4)들 사이의 반데르발스 힘에 의해 서로 결합되어 상기 3차원 구조체를 형성할 가능성도 있다.

[0042] 표면에 하이드록시기를 갖는 상기 광촉매 입자, 구체적으로 금속 산화물 입자와 상기 소수성 물질(4)의 일측 단부는 화학반응(예를 들어, silanization reaction)하여 화학결합을 할 수 있다. 일 예로서, 상기 소수성 물질(4)은 발수성을 가지는 실란커플링제일 수 있다. 구체적으로, 상기 소수성 물질(4)는 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

[0043] [화학식 1]

[0044] 

[0045] 여기서, R1 내지 R3는 독립적으로 C1 내지 C3의 알콕시기 또는 할로겐기이고, R4는 1개 이상의 수소가 플루오린으로 치환 또는 비치환된 C5 내지 C15의 알킬기일 수 있다.

[0046] 상기 실란커플링제는 비제한적 예로서, 알킬트리메톡시실란, 알킬트리에톡시실란, 퍼플루오로알킬트리알콕시실란(예컨대, 퍼플루오로옥틸트리메톡시실란, 퍼플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란, 퍼플루오로도데실트리메톡시실란, 퍼플루오로도데실트리에톡시실란 등), 퍼플루오로알킬트리클로로실란(예컨대, 퍼플루오로옥틸트리클로로실란, 퍼플루오로데실트리클로로실란, 헵타데카플루오로데실트리클로로실란, 퍼플루오로도데실트리클로로실란 등) 등이 사용될 수 있으며, 이들은 1종류 단독으로 사용할 수 있고, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0047] 다른 예에서, 상기 소수성 물질(4)은 발수성을 가지는 실록산계 고분자일 수 있다.

[0048] 상기 실록산계 고분자는, 예를 들어, 폴리실록산, 저분자량 변성 폴리실록산, 폴리에테르 실록산 공중합체, 폴리에테르 변성 폴리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, 폴리메틸알킬실록산 등이 사용될 수 있다. 상기 소수성 물질은 1종류 단독으로 사용할 수 있고, 2종류 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0049] 자세하게는, 상기 소수성 물질(4)로서 상기 실란커플링제는 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸트리에톡시실란(PFOTES)일 수 있고, 상기 실록산계 고분자는 폴리디메틸실록산(PDMS)일 수 있다. 일 구체예에서, 상기 소수성 물질은 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸트리에톡시실란(PFOTES)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0051] 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터의 제조방법

[0052] 도 3a는 본 발명의 일 실시예에 사용된 항균 필터 제조 공정에 대한 모식도이고, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 사용된 에어로졸 발생장치에 대한 모식도이다.

[0053] 도 3a 및 3b를 참조하면, 광촉매 물질 및 소수성 물질을 혼합하고, 유기염료를 첨가하여 얻어진 가시광-활성 나노입자(1)가 용매 내에 분산된 가시광-활성 분산액(100)을 에어로졸 발생 장치에 공급할 수 있다.

[0054] 상기 용매는 일반적인 휘발성 유기용매로서, 예를 들어, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 아세톤, 헥산, 테트라히드로퓨란(THF), 벤젠, 톨루엔 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 이후, 상기 에어로졸 발생 장치(12)에, 에어(10)를 MFC(Mass Flow Controller, 11)를 통해 공급할 수 있다.

[0056] 상기 에어로졸 발생 장치(12)는 모세관 힘에 의하여 용액 모세관 공급관(20)으로 공급된 상기 분산액(100)과,

동시에 운반기체 공급관(21)을 통해 공급된 에어플로우의 혼합물이, 입자 고속분출부(23)의 제트노즐을 통과하면서 에어로졸 발생부(28) 내로 분사되어 에어로졸을 형성하는 원리로 구동된다. 상기 입자 고속분출부(23)의 제트-오리피스(24)를 조절하여 에어로졸의 유량을 조절할 수 있다.

[0057] 상기 입자 고속분출부(23)를 통과하여 생성된 에어로졸 중 일부는 에어로졸 발생부의 측벽(25)과 충돌하고, 1차 조대입자는 낙하하여 상기 분산액(100) 내로 재공급 될 수 있다. 이때, 상기 1차 조대입자는 상기 에어로졸 발생부의 측벽(25)으로 연속하여 공급되는 에어로졸이 충돌 및 통합되어 성장한 것일 수 있다. 상기 1차 조대입자의 크기는, 에어로졸 입자가 성장하여 중력의 영향을 받아 낙하하기에 충분한 크기, 예를 들어 10 내지 1000㎛일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 이후, 상기 입자 고속분출부(23)를 통과하여 생성된 에어로졸 중 다른 일부, 즉, 상기 1차 조대입자가 제거된 미세 에어로졸은 상단의 미세입자 운송부(27)로 이송될 수 있다.

[0059] 상기 미세입자 운송부(27)는 상기 에어로졸 발생부(28) 대비 좁은 직경을 가진 통로로서, 상기 미세입자 운송부(27)의 양측에 상기 에어로졸 발생부의 상부벽(26)이 위치한다.

[0060] 상기 미세입자 운송부(27)는, 상기 1차 조대입자가 제거된 미세 에어로졸 중 상기 상부벽(26)과 충돌하지 않는 초미세 에어로졸을 통과시킬 수 있다. 동시에, 에어로졸 발생부의 상부벽(26)와 충돌한 2차 조대입자는 낙하하여 상기 분산액(100) 내로 재공급될 수 있다. 이때, 2차 조대입자는 상기 에어로졸 발생부의 상부벽(26)로 연속하여 공급되는 상기 미세 에어로졸이 충돌 및 통합되어 성장한 것일 수 있다. 상기 2차 조대입자의 크기는, 초미세 에어로졸이 성장하여 중력의 영향을 받아 낙하하기에 충분한 크기, 예를 들어, 3 내지 1000㎛일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 상기 두 단계의 조대입자 제거 단계를 통해 나노입자가 개별적으로 분산된 초미세 에어로졸이 생성될 수 있다. 또한, 상기 에어로졸 발생 장치(12)에 의해 조대입자가 제거되고, 상기 분산액(100)으로 재공급되는 과정이 반복됨에 따라, 에어로졸 내에 분산된 나노입자는 응집이 최소화되고, 각각 수십 나노 크기로 균일하게 분리되어, 단분산 나노입자로 제조될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 에어로졸 발생 장치(12)에 의해 형성된 초미세 에어로졸의 크기는 3㎛ 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 초미세 에어로졸의 크기는 상기 가시광-활성 나노입자(1)와 용매를 포함하는 크기일 수도 있다.

[0062] 그 후, 상기 초미세 에어로졸의 용매가 제거될 수 있다. 상기 에어로졸에 포함된 용매가 제거되기 위해, 상기 에어로졸을 확산 건조기(13)에 통과시킬 수 있다.

[0063] 상기 확산 건조기(13)는 상기 에어로졸 용매를 제거하기 위한 장치로서, 상기 확산 건조기(13)를 통과하여 건조한 상태의 에어로졸 입자가 제조될 수 있다. 상기 확산 건조기(13)는 실리카겔 또는 활성탄을 사용한 흡착 반응을 통해 유기용매를 제거할 수 있다. 또한, 상기 건조 과정에서 상기 에어로졸 입자의 크기가 더욱 균일하고 나노화되어, 응집이 최소화되고, 각각 수십 나노 크기의 균일한 입자 분포, 즉, 단분산 나노입자를 포함하는 에어로졸을 형성할 수 있다. 즉, 본 발명의 에어로졸 발생 장치(12)에 의해 형성되고 용매가 제거된 입자의 크기는 10nm 내지 100nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 입자 크기는 가시광-활성 나노입자(1) 자체의 크기일 수 있고, 또는 상기 나노입자가 응집하여 형성한 응집체(또는 클러스터)의 크기일 수도 있다.

[0064] 이후, 용매가 제거된 상기 가시광-활성 나노입자 에어로졸을 필터여재의 표면에 증착시킬 수 있다. 필터 고정장치(14)에 필터여재(110)를 고정시킨 후, 용매가 제거된 상기 가시광-활성 나노입자 에어로졸을 통과시키고, 필터여재(110)의 표면에 나노입자를 증착시킬 수 있다. 상기 가시광-활성 나노입자는 반데르발스 힘에 의하여 상기 필터여재(110)의 표면에 부착될 수 있다.

[0066] <실시예: 가시광 활성 나노입자(visible-light-activated nanoparticles: VLA)를 포함하는 항균 필터의 제조>

[0067] 1g의 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane(PFOTES)를 99g의 에탄올에 분산시켜 10분간 혼합하였다. 다음으로, 4g의 이산화티타늄(TiO_2) 나노입자(99.5%)와 40mL의 상기 PFOTES 용액을 혼합하였다. 이어서, 40mg의 크리스탈바이올렛(CV; $C_{25}N_3H_{30}Cl$)을 첨가하고 5분간 초음파처리하여, 가시광-활성 나노입자 용액(TiO_2@PFOTES-CV)을 제조하였다.

[0068] 에어로졸 공정을 위해, 30mL의 가시광-활성 나노입자 (TiO_2@PFOTES-CV) 용액을 2%(w/w)의 농도로 에탄올에 희석하였다. 상기 희석용액을 six-jet Collison Nebulizer(BGI Inc., USA)에 로드하였다. 고효율 미립자 공기 필터를 통해 여과된 5L/min의 에어플로우를 1psig의 압력에서 질량 유량 조절기(GMC1200, Atovac, Korea)를 사용하

여 네뷸라이저(Nebulizer)에 공급하였다. 에어로졸화 된 가시광-활성 나노입자(TiO_2@PFOTES-CV) 에 남아있는 용매인 에탄올을 제거하기 위해 확산 건조기를 통과하였다. 필터 고정장치에 직경 1인치의 폴리우레탄 섬유 필터를 고정시키고, 에어로졸 입자 하전 중화기(aerosol neutralizer; 4530, HCT, Korea)를 통과한 에어로졸이 필터여재를 1, 3, 5 및 7분 동안 통과하여 가시광-활성 나노입자를 증착시켰다.

[0070] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자의 크기별 분포 그래프이며, 삽도는 가시광-활성 나노입자에 대한 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

[0071] 에어로졸 제조방법으로 생성된 가시광-활성 나노입자의 입도분석을 위해, 입자 크기 분석기(model 3080, TSI Inc., USA)를 사용하였다.

[0072] 도 4를 참조하면, 본 발명의 에어로졸 제조공정에 의해 제조된 가시광-활성 나노입자의 입도 분포를 확인할 수 있다. 상기 그래프에서, 발생 입자의 개수농도가 가장 큰 곳의 입자 크기 최빈값(Mode)은 29.4nm를 나타내었다. 상기 입자 크기는 나노입자 자체의 크기일 수 있고, 또는 상기 나노입자가 응집하여 형성한 응집체(또는 클러스터)의 크기일 수도 있다. 또한, 본 발명의 에어로졸 방법으로 제조된 입자의 크기는 단분산 분포를 나타내고, 100nm 이상의 크기를 갖는 입자는 거의 존재하지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조공정에 의해 생성된 에어로졸은 응집이 최소화되고 균일한 입도 분포를 갖는 나노입자를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 에어로졸 코팅 시간에 따른 나노입자의 양을 나타내는 그래프이다.

[0075] 도 5를 참조하면, 코팅 시간에 따라 나노입자가 증착된 필터여재의 무게가 선형적으로 증가함을 보아, 에어로졸 공정에 의한 나노입자의 코팅이 균일하고, 연속적으로 이루어짐을 알 수 있다.

[0077] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자의 코팅 전/후의 항균필터의 사진이다.

[0078] 도 6을 참조하면, 가시광-활성 나노입자의 코팅 후 항균 필터는 크리스탈 바이올렛 유기염료로 인해 보라색을 나타내었다.

[0080] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자의 코팅 전/후의 집진효율을 나타내는 그래프이다.

[0081] 본 발명의 항균 필터의 여과 성능을 평가하기 위해, 집진 테스트 장치를 이용하여 여과 효율을 측정하였다. 바이오에어로졸 액적은 유량 5 L/min, 1 psig의 압력조건에서 에어로졸화되고, 수분은 제거되었다. 바이오에어로졸 입자의 크기는 공기역학적 입도 측정기(APS; model 3321, TSI Inc.)를 사용하여 측정하였다. 상기 여과 효율(η)은 하기의 식 1에 의하여 도출되었다.

[0082] [식 1]

[0083] $$\eta = 1-(C_{outlet}/C_{inlet})$$

[0084] 여기서, 상기 η는 여과 효율이고, 상기 C_{outlet} 및 C_{inlet}은 각각 필터 홀더의 출구 및 입구에서 측정된 입자 농도(입자/cm^3)이다.

[0085] 도 7을 참조하면, 본 발명의 가시광-활성 나노입자가 코팅된 항균 필터는 2㎛ 이내의 작은 크기의 바이오에어로졸 입자에서도 99.9%의 필터 효율을 보임을 알 수 있다. 이에 반해, 코팅 전의 필터는 작은 크기의 바이오에어로졸 입자에 대해서는 75~95%의 낮은 여과효율을 나타냄을 확인할 수 있다. 이의 결과는, 본 발명의 항균 필터가 표면적이 증대된 3차원 구조체를 포함함으로써 필터 기공이 작아지므로, 필터 섬유 부근에 충돌가능한 바이오에어로졸의 양이 증가할 수 있다. 또는, 본 발명의 항균 필터가 표면적이 증대된 3차원 구조체를 포함함으로써, 나노입자 표면의 정전기로 인해 항균필터에 흡착되는 바이오에어로졸의 양이 증가할 수 있다. 따라서, 본 발명의 가시광-활성 나노입자가 코팅된 항균 필터는 작은 크기의 미세먼지 입자에 대하여 코팅 전과 비교하여 여과효율이 급격하게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0086] 또한, 상기 집진 테스트 장치에서 일정 유량 이상의 공기 흐름을 가하였음에도, 코팅된 에어로졸이 필터 표면에 탈착되지 않았다. 이에, 본 발명의 항균 필터 상에 코팅된 가시광-활성 나노입자와 필터 간 접착 안정성(adhesion stability)이 확보되었음을 유추할 수 있다.

[0088] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터의 발수성을 확인하는 사진이다.

[0089] 도 8을 참고하면, 기존 유기염료 코팅의 경우, 친수성을 가져 접촉각이 0° 로 측정되는 반면, 본 발명의 가시광

-활성 나노입자가 코팅된 항균 필터는 접촉각이 140.7° 로, 향상된 발수성(소수성)이 확인된다. 따라서, 소수성 물질과 복합화하여 발수성을 갖는 본 발명의 항균 필터는 외부환경의 수분과 유기염료와의 직접적인 접촉을 방지하여 향상된 수분 저항성을 가질 수 있다.

[0091] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터의 전면 및 후면의 발수성을 보여주는 사진이다.

[0092] 도 9를 참조하면, 기존의 유기염료 코팅방식을 적용한 항균 필터의 경우, 수분과 접촉하였을 시 유기염료가 침출되어 필터의 후면까지 유기염료가 묻어나오는 현상이 확인되었다. 그러나, 본 발명의 항균 필터의 경우, 우수한 수분 저항성으로 인해 필터 후면의 염료 침출이 확인되지 않았다. 이에, 본 발명의 항균 필터는 외부환경의 수분과 유기염료와의 직접적인 접촉을 방지하여 향상된 수분 저항성을 가질 수 있음을 확인하였다.

[0094] 항균력 평가

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 항균 필터는 그람 양성균 및 그람 음성균에 대하여 항균력을 가질 수 있다.

[0096] 상기 그람 양성균은 스타필로코커스 속(*Staphylococcus sp.*), 바실러스 속(*Bacillus sp.*), 스트렙토코커스 속(*Streptococcus sp.*) 또는 엔테로코커스 속(*Enterococcus sp.*) 균일 수 있다. 예를 들어, 상기 그람 양성균은 스타필로코커스 에피데르미스(*Staphylococcus epidermidis*) 또는 바실러스 서브틸리스(*Bacillus subtilis*)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0097] 상기 그람 음성균은 살모넬라 속(*Salmonella sp.*), 아시네토박터 속(*Acinetobacter sp.*), 에스케리아 속(*Escherichia sp.*), 슈도모나스 속(*Pseudomonas sp.*), 엔테로박터 속 (*Enterobacter sp.*) 또는 크렙시엘라 속(*Klebsiella sp.*) 균일 수 있다. 예를 들어, 상기 그람 음성균은 에스케리아 콜라이(*Escherichia coli*) 또는 엔테로박터 아에로제네스(*Enterobacter aerogenes*)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0099] <실험예: 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터의 항균력 평가>

[0100] 가시광-활성 나노입자(TiO_2@PFOTES-CV)의 항균성능을 평가하기 위해 Korea Collection for Type Cultures(KCTC)에서 얻은 4가지 균주를 사용하였다. 그람 양성균으로는 *S. epidermidis* (KCTC 1917) 및 *B. subtilis* (KCTC 2189)을 사용하였고, 그람 음성균으로는 *E. coli* (KCTC 1039) 및 *E. aerogenes* (KCTC 2190)을 사용하였다. 그람 양성균 *B. subtilis* (KCTC 2189)은 30℃의 NB배지(Nutrient Broth; beef extract 0.3% 및 peptone 0.5%)에서 배양되고, 나머지 3개의 박테리아는 37℃의 NB배지에서 2000rpm으로 배양되었다. 박테리아 배지가 600nm 파장에서 광학 밀도(Optical Density)가 0.6에 도달하면 원심분리(4000G, 15분)로 수확하고, 탈이온수를 사용하여 3회 세척하였다. 그 후, 박테리아 현탁액 1mL를 탈 이온수 19mL와 혼합하고, 바이오에어로졸 생성을 위해 24 jet-collison 네뷸라이저에 적재하였다.

[0101] 생성된 바이오에어로졸은 호흡기 보호장비 규정 42 CFR part 84 테스트 프로토콜에 의한 30.0L/min의 표준 흡입 기류 속도로 10분 동안 항균 필터에 침착되었다. 그 후, 바이오에어로졸이 침착된 항균 필터는 습도가 유지된 상태에서 멸균 슬라이드 유리로 덮이고, 실내조명(2.9mW/cm^2)에 노출되었다. 빛에 노출된 샘플을 0.01% Tween 80을 함유하는 15mL의 인산염 완충 식염수(PBS)에 넣고 5분 동안 혼합하여 박테리아 입자를 필터에서 PBS 용액으로 옮겼다. 테스트 필터에서 얻은 박테리아 현탁액을 영양 한천 플레이트(0.3% 쇠고기 추출물 및 0.5% 펩톤; Becton Dickinson)에 연속 희석하고 37℃에서 24시간 동안 배양하였다.

[0102]

[0103] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터가 그람 양성균 및 그람 음성균에 대한 항균효율을 나타내는 그래프이다.

[0104] 도 10을 참조하면, 본 발명의 가시광-활성 나노입자를 포함하는 항균 필터는 그람 양성균 및 그람 음성균에 대하여 99.9% 이상의 항균효율을 나타냄을 확인하였다.

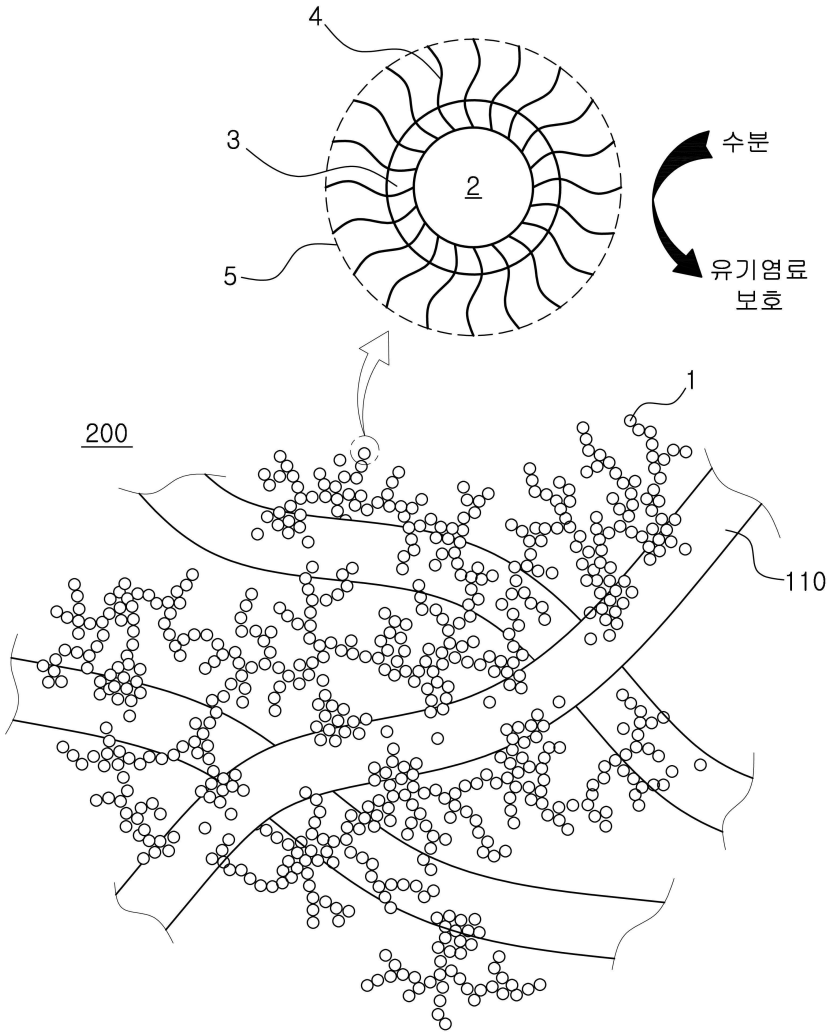
부호의 설명

[0106] 1: 가시광-활성 나노입자, 2: 광촉매 물질, 3: 유기염료, 4: 소수성 물질, 5: 소수성보호막, 10: 에어콤프레셔, 11: 질량유량조절기(MFC), 12: 에어로졸 발생장치(네뷸라이저), 13: 확산 건조기, 14: 필터 고정장치, 20: 용액 모세관 공급관(Capillary feeding tube), 21: 운반기체 공급관, 23: 입자 고속분출부(Jet-expansion), 24: 제트-오리피스, 25: 에어로졸 발생부의 측벽(Baffle), 26: 에어로졸 발생부의 상부벽

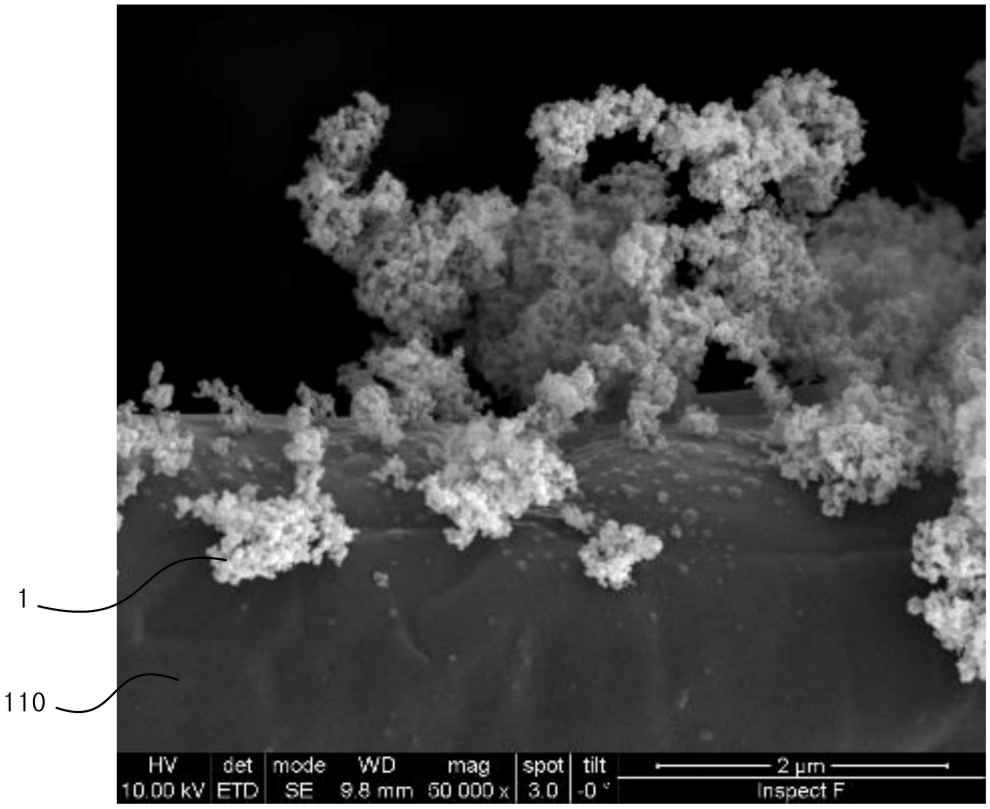
(Baffle), 27: 미세입자 운송부, 28: 에어로졸 발생부, 100: 분산액, 110: 필터여재, 200: 항균 필터

도면

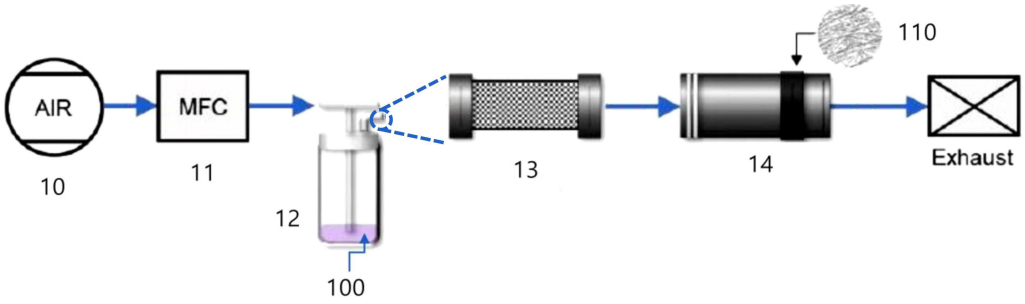
도면1



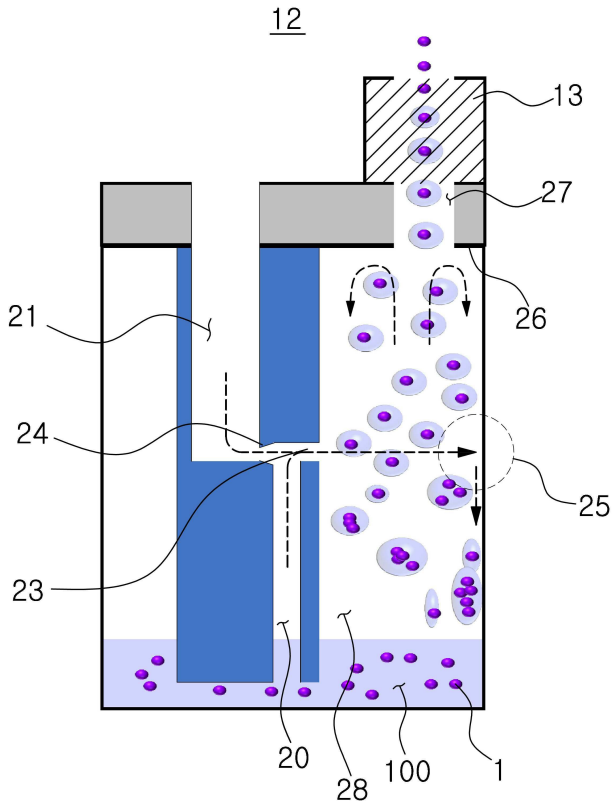
도면2


1
110
HV
10.00 kV
det
ETD
mode
SE
WD
9.8 mm
mag
50 000 x
spot
3.0
tilt
-0 °
2 µm
Inspect F

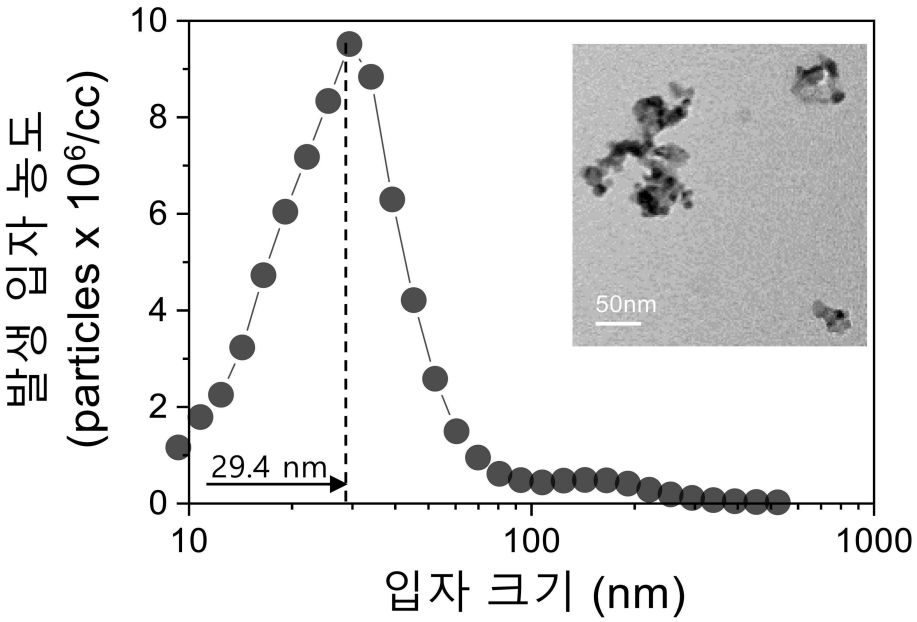
도면3a


AIR
10
MFC
11
12
100
13
14
110
Exhaust

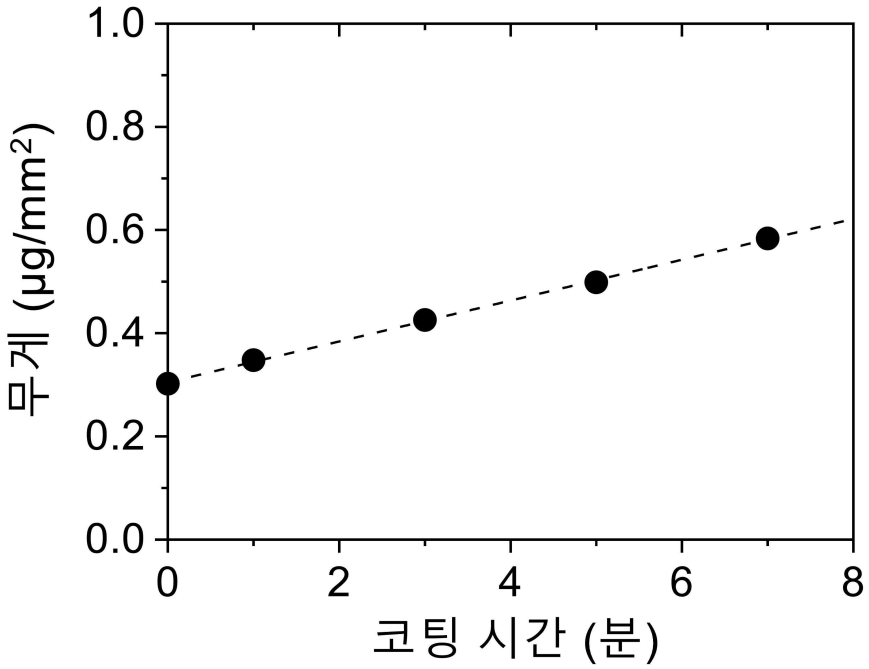
도면3b


12
13
27
26
21
24
25
23
20
28
100
1

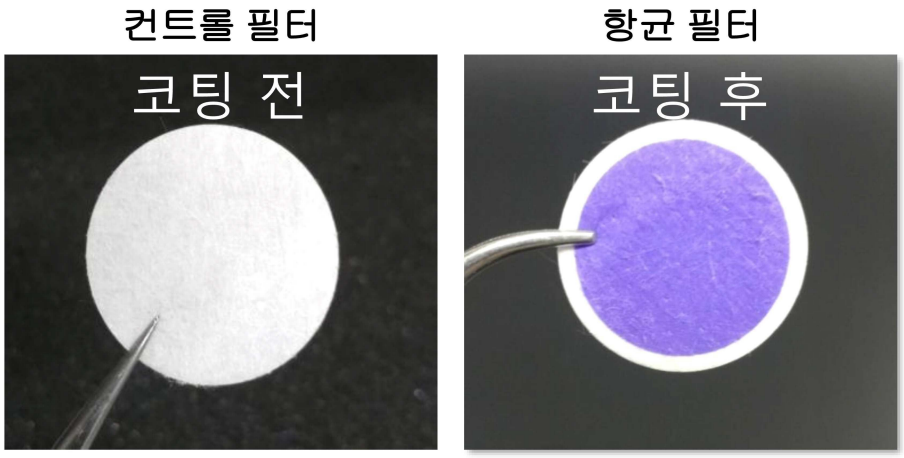
도면4


발생 입자 농도
(particles x 10⁶/cc)
10
8
6
4
2
0
29.4 nm
10
100
1000
입자 크기 (nm)
50nm

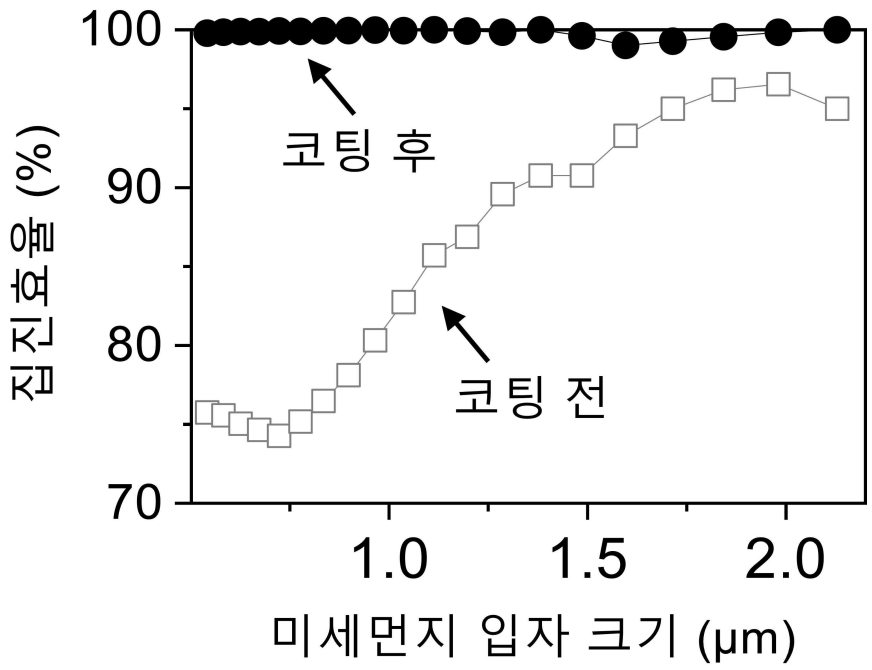
도면5



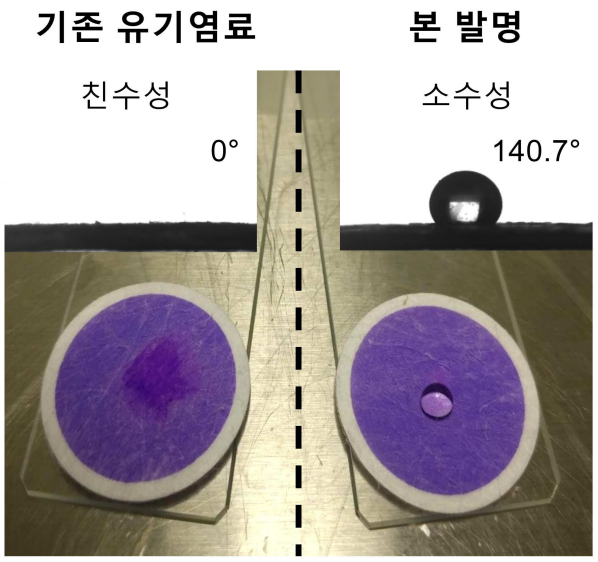
도면6



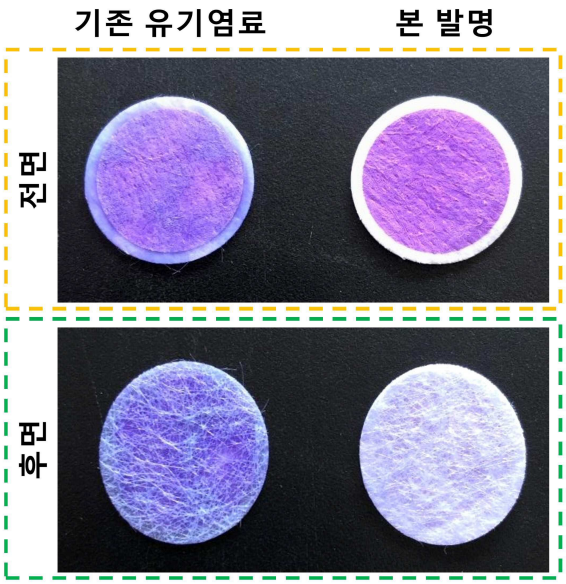
도면7


100
90
80
70
집진효율 (%)
코팅 후
코팅 전
1.0
1.5
2.0
미세먼지 입자 크기 (μm)

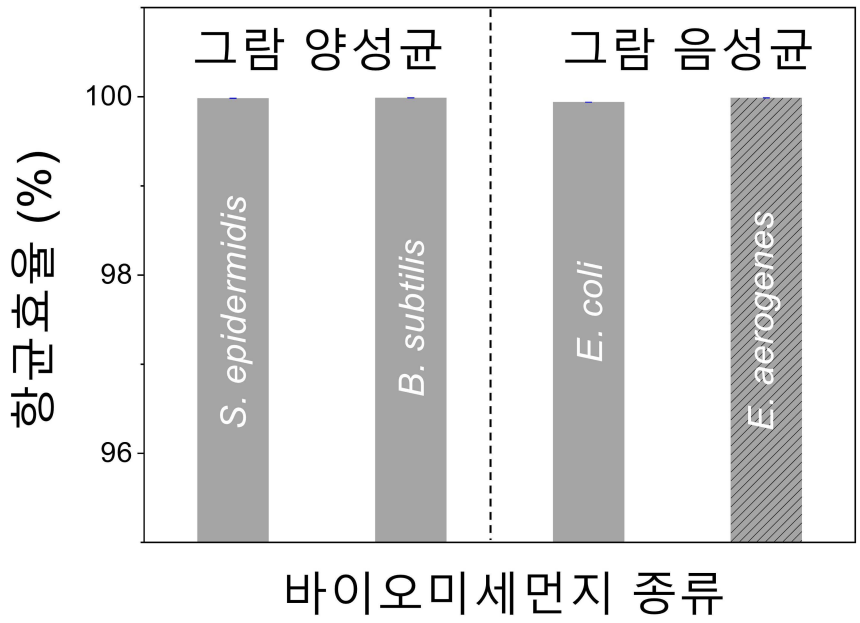
도면8


기존 유기염료
본 발명
친수성
소수성
0°
140.7°

도면9


기존 유기염료
본 발명
전면
후면

도면10


그람 양성균
그람 음성균
100
98
96
항균효율 (%)
S. epidermidis
B. subtilis
E. coli
E. aerogenes
바이오미세먼지 종류