



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094856
(43) 공개일자 2017년08월22일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C02F 1/28</i> (2006.01) <i>B01J 20/02</i> (2006.01)
 <i>C02F 1/30</i> (2006.01) <i>C02F 1/58</i> (2006.01)
 <i>C02F 1/66</i> (2006.01) <i>C02F 101/30</i> (2006.01)
 <i>C02F 103/00</i> (2006.01) <i>C02F 103/06</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C02F 1/281</i> (2013.01)
 <i>B01J 20/0211</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0016100
 (22) 출원일자 2016년02월12일
 심사청구일자 2016년02월12일</p> | <p>(71) 출원인
 한림대학교 산학협력단
 강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)</p> <p>(72) 발명자
 김정원
 강원도 춘천시 칠전서길 45 부영아파트 103동 1102호
 나즈물 하산
 강원도 춘천시 한림대학길 1, 대학원 교학팀
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 강성혜</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 7 항

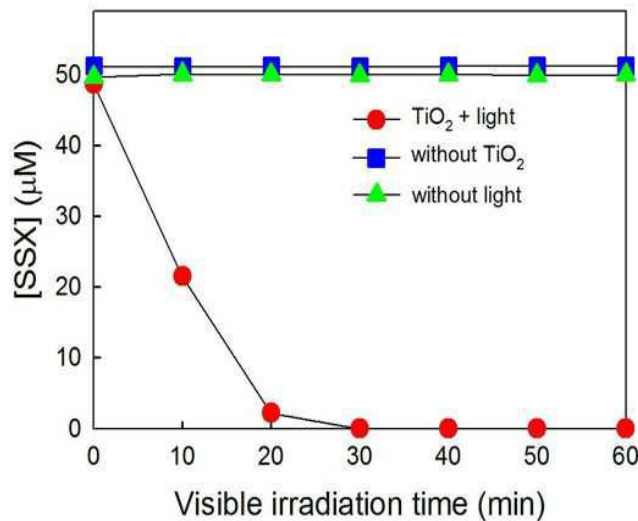
(54) 발명의 명칭 **가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법**

(57) 요약

과제 : 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 간단하고 효과적인 약물질 분해 방법을 제공하는 것.

해결수단 : 본 발명은 a) 이산화티타늄 (TiO_2)을 용매 내에 분산시켜 이산화티타늄 용액을 제조하는 단계; b) 약물질 용액을 상기 이산화티타늄 용액에 넣고 pH를 3~6으로 조절하는 단계; 및 c) 상기 pH가 조절된, 약물질과 이산화티타늄이 함유된 용액에 가시광선을 조사하는 단계;를 포함하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법으로 공정이 간단하고 약물질이 효과적으로 제거됨을 확인하였다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C02F 1/30 (2013.01)
C02F 1/58 (2013.01)
C02F 1/66 (2013.01)
C02F 2101/305 (2013.01)
C02F 2101/40 (2013.01)
C02F 2103/007 (2013.01)
C02F 2103/06 (2013.01)

김재성

서울특별시 강북구 도봉로 53길 24-4 (미아동)

(72) 발명자

박지수

서울시 노원구 노원로 34길 34 성원아파트 101동
 1707호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2013R1A 1A1007312

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구지원사업

연구과제명 폐수처리와 수소생산의 동시 달성을 위한 광활성 나노소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2014M1A 3A3A02034875

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 우주핵심기술개발사업

연구과제명 국제우주정거장에서 물 재이용을 위한 태양광 기반 하이브리드 수처리 장치 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 이산화티타늄 (TiO_2)을 용매 내에 분산시켜 이산화티타늄 용액을 제조하는 단계;
- b) 약물질 용액을 상기 이산화티타늄 용액에 넣고 pH를 3~6으로 조절하는 단계;
- c) 상기 pH가 조절된, 약물질과 이산화티타늄이 함유된 용액에 가시광선을 조사하는 단계;를 포함하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 이산화티타늄은 표면적이 $30\sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 약물질의 농도는 $1\sim 1000 \mu\text{M}$ 인 것을 특징으로 하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 약물질 용액은 약물질이 함유된 하천수, 호소수, 지하수, 생활 하수, 또는 공장 폐수인 것을 특징으로 하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 조사하는 가시광선의 파장은 $420\sim 475\text{nm}$ 인 것을 특징으로 하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 약물질은 황 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 황 성분을 포함한 약물질은 설피속사졸인 것을 특징으로 하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질

분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 약물질 (pharmaceuticals)은 최근 들어 그 독성 및 수계에 미치는 영향 등이 밝혀지면서 오염물질로 취급되고 있는 신종 오염물질이다. 약물질을 섭취한 수계 생물들은 활동성 및 번식력이 감소하고, 신경 및 호르몬의 이상 증상을 나타낸다. 그러나, 기존의 수처리 시스템에서는 약물질의 제거가 제한적이기 때문에 약물질로 인하여 생태계의 위험성이 높다.

[0003] 또한, 이산화티타늄 (TiO_2)은 전도대와 가전자대의 밴드 갭 (band gap)이 3.2eV로, 자외선은 흡수할 수 있지만 가시광선은 흡수하지 못한다. 태양광 중 자외선이 차지하는 비율은 3%이고, 가시광선이 차지하는 비율은 43%이기 때문에 태양광 하에서 이산화티타늄을 이용한 오염물질 분해는 그 효율이 매우 낮다. 따라서 대부분의 이산화티타늄을 이용한 오염물질 분해에서는 밴드 갭 이상의 빛, 즉 인공 자외선을 사용하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하고 약물질의 효율적인 분해 방법을 제공하려는 것을 목표로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 약물질을 분해할 수 있는 효과적인 방법을 확립하여 본 발명을 완성하였다.

[0007] 본 발명은

[0008] a) 이산화티타늄 (TiO_2)을 용매 내에 분산시켜 이산화티타늄 용액을 제조하는 단계;

[0009] b) 약물질 용액을 상기 이산화티타늄 용액에 넣고 pH를 3~6으로 조절하는 단계;

[0010] c) 상기 pH가 조절된, 약물질과 이산화티타늄이 함유된 용액에 가시광선을 조사하는 단계;를 포함하는 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법에 관한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 이산화티타늄의 표면적이 $30\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 약물질의 농도가 $1\sim1000\text{ }\mu\text{M}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 약물질 용액이 약물질이 함유된 하천수, 호소수, 지하수, 생활 하수, 또는 공장 폐수인 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 조사하는 가시광선의 파장이 $420\sim475\text{nm}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 약물질이 황 성분을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 황 성분을 포함한 약물질이 설피속사줄인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법을 좀 더 자세히 설명하면, 먼저 이산화티타늄을 증류수에 넣고 초음파로 처리하여 분산시킨다. 이때 이산화티타늄으로는 표면적이 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 약물질을

충분히 흡착할 수 있어 바람직하며, 좀 더 한정하면 표면적 $30\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ 의 것을 사용한다.

[0019] 또한, 이산화티타늄 용액에 약물질 용액을 넣고 pH 조절제를 투입하여 초기 pH를 설정한다. 이때 pH 조절제는 과염소산 (HClO_4) 및/또는 수산화나트륨 (NaOH)을 사용하고, 초기 pH는 6 이하로 한다. 바람직하게는 pH 3 내지 pH 5이다. 용액의 초기 pH를 6 이하로 조절하였을 때 설피속사졸의 분해가 효과적으로 일어나며, pH 3 내지 pH 5 범위에서 좀 더 효과적인 분해가 일어난다.

[0020] 상기 약물질의 농도에 특별한 제한은 없으나, $1\sim1000\text{ }\mu\text{M}$ 범위에서 분해가 좀 더 효과적이다.

[0021] 다음으로, 상기 pH가 조절된 약물질과 이산화티타늄이 함유된 용액에 가시광선을 조사한다. 가시광선은 420nm 내지 475nm 이다. 상기 범위를 만족하는 경우 설피속사졸의 분해가 효과적으로 일어날 수 있게 된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 가시광선과 이산화티타늄을 이용한 약물질 분해 방법을 이용하는 경우, 간단한 방법으로 효과적으로 약물질을 분해할 수 있으므로, 약물질 용액이나 약물질을 포함하는 오염수의 정화에 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 이산화티타늄 및 가시광선 조사 유무에 따른 설피속사졸 (SSX) 분해를 나타내는 그래프이다 (실험 조건: $\text{TiO}_2=15\text{mg}$, 설피속사졸= $50\text{ }\mu\text{M}$, 초기 pH=4.0, 가시광선의 파장= 420 nm 이상).

도 2는 이산화티타늄 및 설피속사졸의 유무에 따른 가시광선 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 3은 조사한 가시광선의 파장에 따른 설피속사졸의 분해 속도를 나타내는 그래프이다 (실험 조건: $\text{TiO}_2=15\text{mg}$, 설피속사졸= $50\text{ }\mu\text{M}$, 초기 pH=4.0).

도 4는 초기 pH에 따른 설피속사졸의 분해 속도와 이산화티타늄에 흡착된 설피속사졸의 농도를 나타내는 그래프이다 (실험 조건: $\text{TiO}_2=15\text{mg}$, 설피속사졸= $50\text{ }\mu\text{M}$, 가시광선의 파장= 420 nm 이상).

도 5는 이산화티타늄의 종류에 따른 설피속사졸의 분해 속도를 나타내는 그래프이다 (실험 조건: $\text{TiO}_2=15\text{mg}$, 설피속사졸= $50\text{ }\mu\text{M}$, 초기 pH=4.0, 가시광선의 파장= 420 nm 이상).

도 6은 약물질의 종류에 따른 분해 속도와 이산화티타늄에 흡착된 약물질의 농도를 나타내는 그래프이다 (실험 조건: $\text{TiO}_2=15\text{mg}$, 약물질= $50\text{ }\mu\text{M}$, 초기 pH=4.0, 가시광선의 파장= 420 nm 이상).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명 범위가 실시예의 기재에 의해 제한되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

재료 및 화학약품

[0027] 이산화티타늄 (TiO_2)은 P-25 (Degussa), ST-01 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), PC-100 (Millennium Inorganic Chemicals), rutile (Aldrich), anatase (Aldrich), junsei (Junsei Chemical Co., Ltd), Hombikat UV100 (HK, Sachtleben Chemie GmbH)을 사용하였다. 약물질은 설피속사졸 (sulfisoxazole, SSX, Sigma), 설파디아졸 (sulfathiazole, STZ, Fluka), 설파메톡사졸 (sulfamethoxazole, SMX, Fluka), 설파메티졸 (sulfamethizole, SMZ, Fluka), 설파모졸 (sulfamoxole, SML, Fluka)을 사용하였다. 본 실험에서 물은 이온이 제거된 초고순수 ($18.3\text{M}\Omega$)를 사용하였고, 이는 Human-Power I+ 초고순수 제조 장치 (Human corporation)에 의해 제조되었다.

실험 방법

[0030] 이산화티타늄 (주로 Hombikat UV100) 15mg 을 증류수에 넣고, 초음파 발생장치에서 1분간 초음파 처리하여 분산시켰다. 고농도의 약물질 용액을 이산화티타늄이 분산된 용액에 넣어 약물질의 초기 농도를 설정하였다. 약물질

의 초기 농도는 50 μ M이 되게 하였다. 초기 pH는 과염소산 (HClO_4) 또는 수산화나트륨 (NaOH)을 이용하여 조절하였다. 최종적으로 만들어진 용액의 부피는 30mL로 하였다. 이산화티타늄 표면에 약물질이 흡착 평형을 이룰 때까지 빛이 차단된 상태에서 30분간 교반하였다. 300-W 제논 아크 램프 (Xe arc lamp, Oriel)를 광원으로 사용하였다. 광원에서 발생한 빛은 5cm의 적외선 물 필터 (IR water filter)에 의해 열을 발생하는 적외선이 차단되었으며, 빛 차단 필터 (cutoff filter)를 이용하여 420nm 이상의 빛 ($\lambda > 420 \text{ nm}$)만 투과시켰다. 투과된 빛의 초점이 석영 반응기로 향하게 하였다. 빛이 조사되는 중 계속 교반하였고, 산소가 고갈되지 않도록 반응기의 뚜껑을 열어두었다.

[0032] 약물질의 농도 분석

[0033] 약물질의 농도는 고속액체 크로마토그래피 (HPLC; high performance liquid chromatography, Agilent 1120)를 이용하여 분석하였다. 이때 자외선-가시광선 검출기 (UV-visible detector)가 사용되었으며, 265nm에서의 흡광도를 측정하여 농도를 산정하였다. 컬럼은 ZORBAX 300SB C-18 컬럼 (4.6mm $\times$ 150mm)을 이용하였으며, 용리액은 0.1% 인산 용액 (phosphoric acid solution)과 아세토나이트릴 (acetonitrile)을 80:20의 부피비로 사용하였다.

[0035] 이산화티타늄 및 설피속사졸의 유무에 따른 가시광선 흡수 스펙트럼

[0036] 이산화티타늄, 설피속사졸, 이산화티타늄에 흡착된 설피속사졸의 가시광선 흡수 스펙트럼은 자외선-가시광선 분광광도계 (UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-2600)를 이용하여 얻었다.

[0038] 결과 1: 이산화티타늄 및 가시광선 조사 유무에 따른 설피속사졸의 분해

[0039] 이산화티타늄 및 가시광선 조사 유무에 따른 설피속사졸의 분해를 나타낸 결과이다. 이산화티타늄을 넣고 가시광선을 조사를 하지 않은 경우에는 설피속사졸이 분해되지 않았다. 또한, 이산화티타늄을 넣지 않고 가시광선만 조사한 경우에도 설피속사졸이 분해되지 않았다. 하지만, 이산화티타늄을 넣고 가시광선을 조사한 경우 설피속사졸의 분해가 빠르게 진행되었다. 이는 설피속사졸과 이산화티타늄 각각은 가시광선을 흡수하지 못하지만, 설피속사졸과 이산화티타늄이 함께 존재할 때 설피속사졸은 이산화티타늄 표면에 흡착되고, 이산화티타늄 표면에 흡착된 설피속사졸은 가시광선을 흡수할 수 있게 된다. 따라서, 가시광선 조사에 의해 이산화티타늄에 흡착된 설피속사졸에서 이산화티타늄의 전도대로 전자가 전달 (LMCT, ligand to metal charge transfer) 됨으로써 설피속사졸의 분해가 가능하게 된다.

[0041] 결과 2: 이산화티타늄 및 설피속사졸의 유무에 따른 가시광선 흡수 스펙트럼

[0042] 이산화티타늄 및 설피속사졸의 유무에 따른 가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸 결과이다. 설피속사졸과 이산화티타늄 각각은 가시광선을 흡수하지 못하지만 설피속사졸과 이산화티타늄이 함께 존재할 때에는 420nm 이상의 가시광선을 흡수하였다.

[0044] 결과 3: 조사한 가시광선의 파장에 따른 설피속사졸의 분해 속도

[0045] 이산화티타늄과 설피속사졸을 함께 처리하였을 때 조사한 가시광선의 파장에 따른 설피속사졸의 분해 속도를 나타낸 결과이다. 파장이 길어질수록, 즉 빛의 세기가 작아질수록 설피속사졸의 분해 속도가 느려졌다. 하지만, 550nm 이상의 가시광선을 조사한 경우에도 느리게나마 설피속사졸이 분해되었다.

[0047] 결과 4: 초기 pH에 따른 설피속사졸의 분해 속도와 이산화티타늄에 흡착된 설피속사졸의 농도

[0048] 이산화티타늄과 설피속사졸을 함께 처리하였을 때 초기 pH에 따른 설피속사졸의 분해 속도와 이산화티타늄에 흡착된 설피속사졸의 농도를 나타낸 결과이다. 초기 pH가 낮아질수록 설피속사졸의 분해 속도가 빨라졌다. 이는 pH가 낮을수록 이산화티타늄 표면에 흡착하는 설피속사졸의 농도가 높아지고, 그로 인해 가시광선 조사하 이산

화티타늄에 흡착된 설피속사졸에서 이산화티타늄의 전도대로 전자가 더욱 잘 전달되기 때문이다.

[0050] **결과 5: 이산화티타늄의 종류에 따른 설피속사졸의 분해 속도**

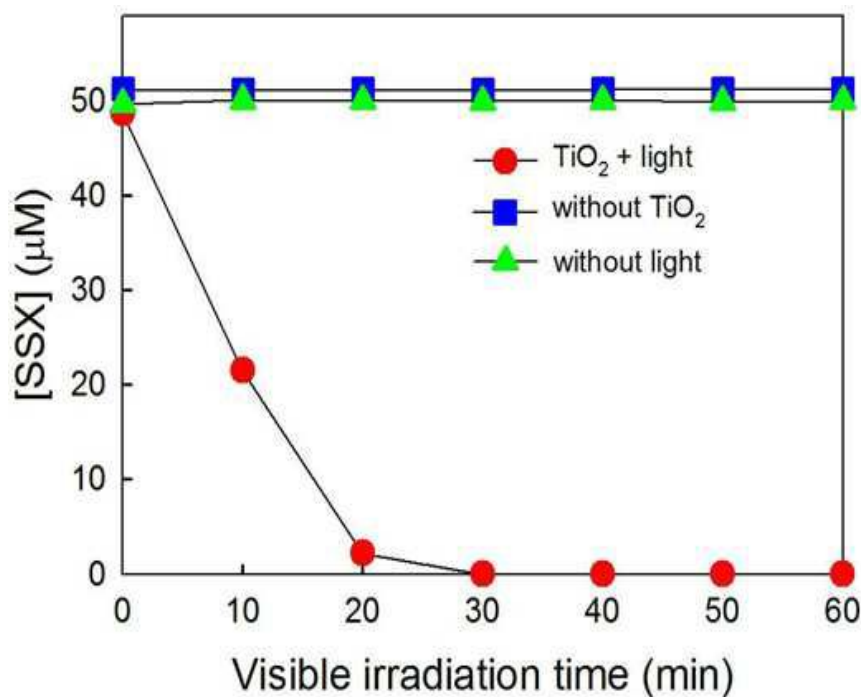
[0051] 이산화티타늄과 설피속사졸을 함께 처리하였을 때 이산화티타늄의 종류에 따른 설피속사졸의 분해 속도를 나타낸 결과이다. 일반적으로 표면적이 큰 이산화티타늄에서 설피속사졸의 분해가 빠르게 진행되었다. 이는 이산화티타늄의 표면적이 클수록 이산화티타늄 표면에 흡착된 설피속사졸의 농도가 높아지기 때문이다. 하지만, P-25의 경우 표면적 대비 분해 속도가 매우 빨랐다. 이는 P-25는 아나타제와 루틸의 복합 구조로 되어 있기 때문에 가시광선 조사에 의해 이산화티타늄에 흡착된 설피속사졸에서 아나타제의 전도대로, 이후 아나타제의 전도대로부터 루틸의 전도대로 전자가 빠르게 전달되기 때문이다.

[0053] **결과 6: 약물질의 종류에 따른 분해 속도와 이산화티타늄에 흡착된 약물질의 농도**

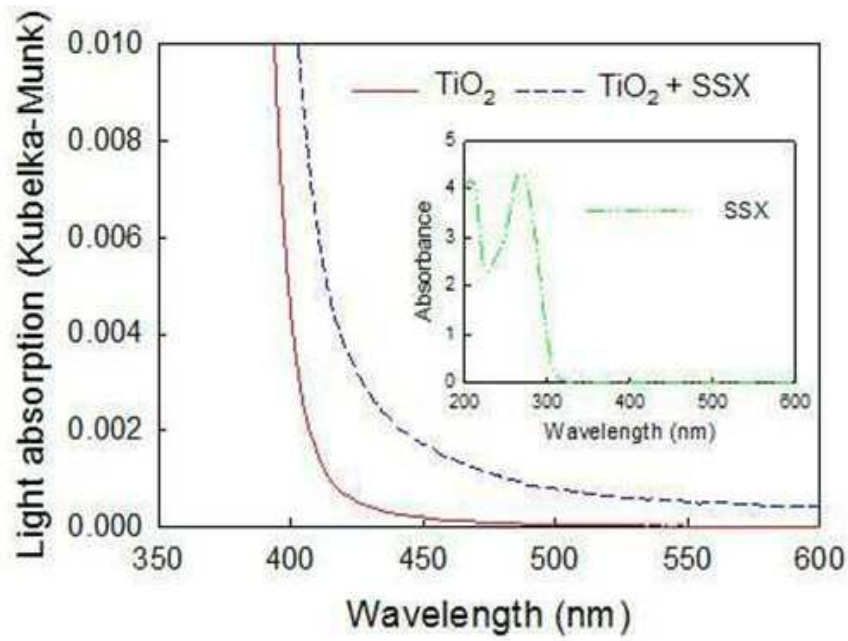
[0054] 이산화티타늄과 설피속사졸을 함께 처리하였을 때 약물질의 종류에 따른 약물질의 분해 속도와 이산화티타늄에 흡착된 약물질의 농도를 나타낸 결과이다. 이산화티타늄 표면에 잘 흡착하는 약물질일수록 그 분해 속도가 빨랐다.

도면

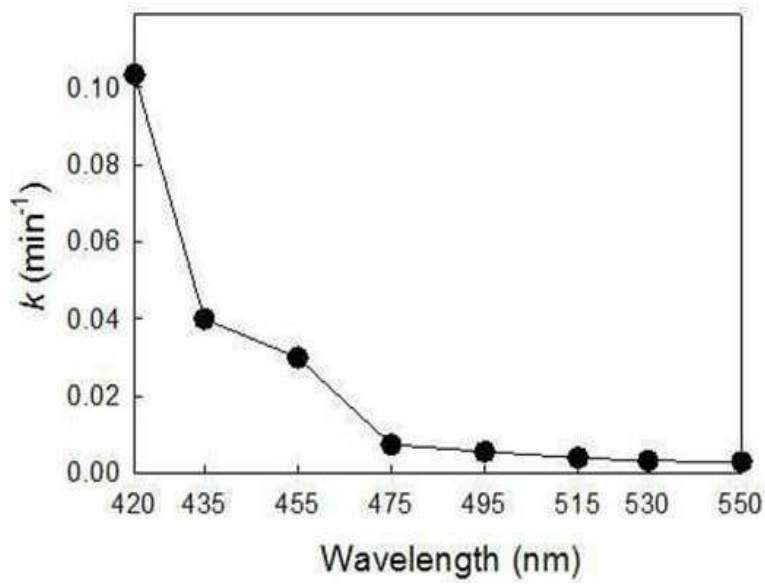
도면1



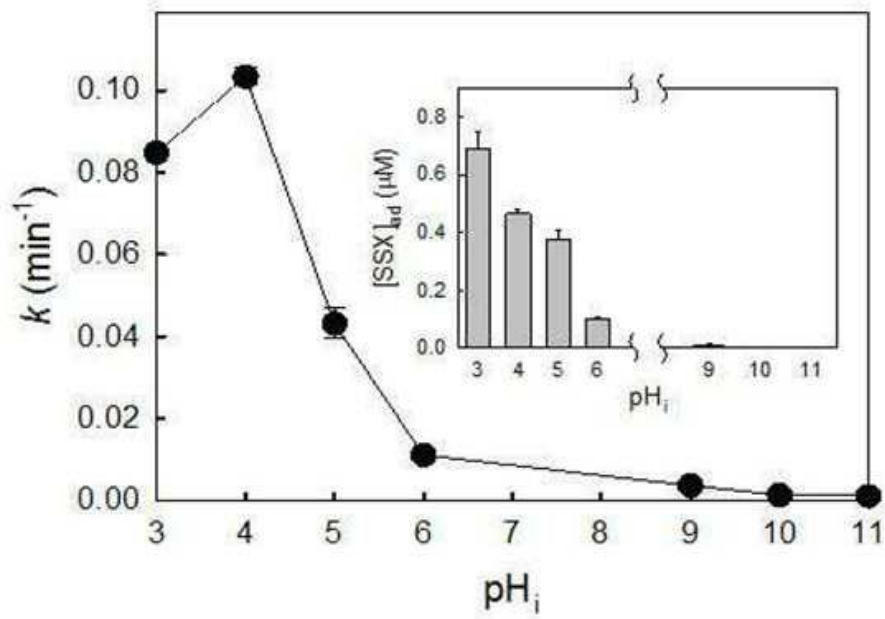
도면2



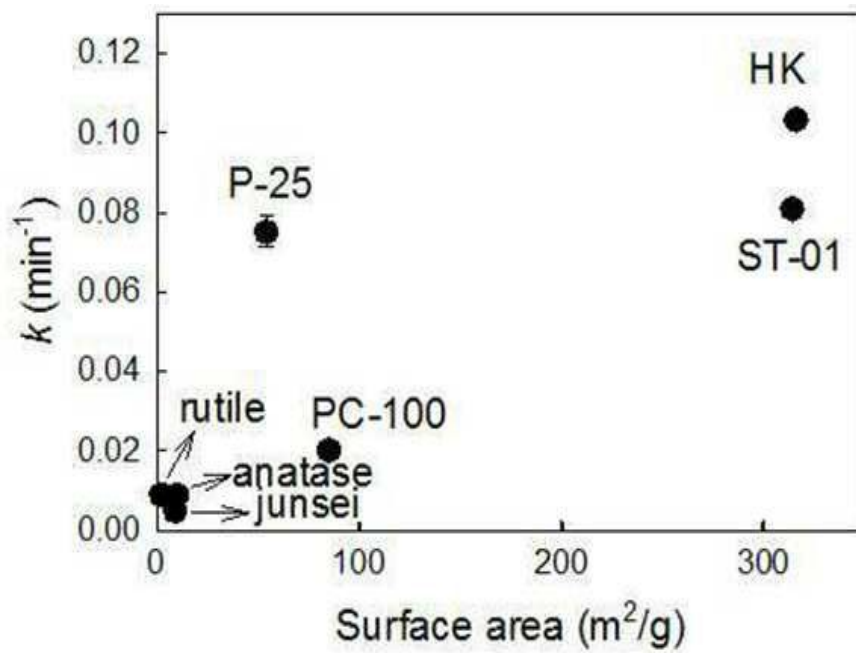
도면3



도면4



도면5



도면6

