



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0083664
(43) 공개일자 2015년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/06 (2006.01) B01J 21/16 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0003484

(22) 출원일자 2014년01월10일

심사청구일자 2014년01월10일

기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93

(72) 발명자

이병규

울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 건설환경 공학부

팜탄동

울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 건설환경 공학

(74) 대리인

위병갑

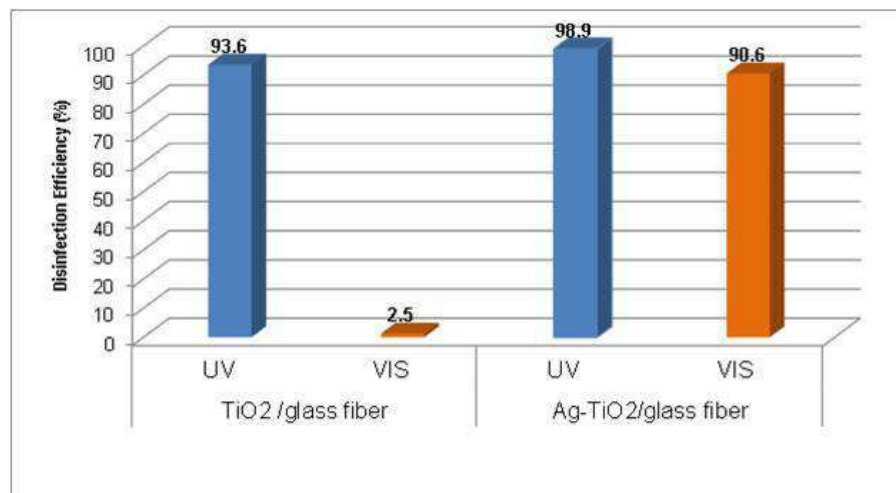
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 가시광선 감응형 은-도핑된 아나타제 이산화티타늄 광촉매, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 기중미생물의 제거 방법

(57) 요약

본 발명은 가시광선 감응형 광촉매에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 특정 함량의 은(Ag)이 도핑된 아나타제 이산화티타늄 광촉매 및 이의 제조 방법 및 이를 이용한 기중미생물의 제거 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막은 졸-겔 법으로 제조하므로 제조 공정이 간단하고, Ag을 특정 함량으로 도핑하여 아나타제 이산화티타늄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매활성을 나타내어, 실내의 형광등이나 램프 등의 약한 가시광선에도 활성화될 수 있으며, 상대 습도(RH) 60% 내외의 중간 습도에서 공기 중의 95% 이상의 대장균 살균 효능을 나타냄으로써 실내 공기 정화에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도12



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-0486

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 핵심연구지원사업

연구과제명 금속 도핑 이산화티타늄 / 폴리우레탄 흡착-광촉매의 개발과 병원 실내공기 중 유해성 오염물질 제거 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

은(Ag)이 박막 내 5-10%의 중량 분율로 도핑된 것을 특징으로 하는, Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 은(Ag)이 박막 내 7.5%의 중량 분율로 도핑됨을 특징으로 하는 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막.

청구항 3

(a) TiO_2 의 콜로이드 용액을 제조하는 단계;

(b) 유리 섬유를 상기 TiO_2 의 콜로이드 용액에 함침시키고 건조시키는 과정을 2회 이상 반복하여 유리 섬유 상에 TiO_2 층을 형성시켜 TiO_2 /유리 섬유 물질을 제조하는 단계;

(c) Ag를 Ag/ TiO_2 내에서 5-10% Ag의 중량 분율로 상기 단계 (b)에서 제조된 TiO_2 /유리 섬유 물질 상에 증착시켜 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 제조하는 단계;

(d) 상기 단계 (c)에서 제조된 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 하소시키는 단계를 포함하는,

제1항의 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막의 제조 방법.

청구항 4

(a) TiO_2 의 콜로이드 용액을 제조하는 단계;

(b) 유리 섬유를 상기 TiO_2 의 콜로이드 용액에 함침시키고 건조시키는 과정을 2회 이상 반복하여 유리 섬유 상에 TiO_2 층을 형성시켜 TiO_2 /유리 섬유 물질을 제조하는 단계;

(c) Ag를 Ag/ TiO_2 내에서 7.5% Ag의 중량 분율로 상기 단계 (b)에서 제조된 TiO_2 /유리 섬유 물질 상에 졸-겔 법으로 증착시켜 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 제조하는 단계;

(d) 상기 단계 (c)에서 제조된 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 하소시키는 단계를 포함하는,

제2항의 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막의 제조 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 단계 (b)의 건조는 60-100℃ 에서 6-8 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막의 제조 방법.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 단계 (d)의 하소는 200-250℃ 에서 1-3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항의 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막을 가시광선의 존재 하에서 기중미생물과 접촉시키는 단계를 포함하는 기중미생물의 제거 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 방법은 상대 습도(RH)가 $60 \pm 5\%$ 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 기중미생물의 제거 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 기중미생물은 대장균인 것을 특징으로 하는 기중미생물의 제거 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 가시광선 감응형 광촉매에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 특정 함량의 은(Ag)이 도핑된 아나타제 이산화티타늄 광촉매 및 이의 제조 방법 및 이를 이용한 기중미생물의 제거 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

현대 사회에서 사람들은 실내에서 대부분의 시간들을 보내며, 다양한 실내 공기 오염에 노출되어 있다 (Lee et al., 2002). 실내 환경은 많은 요인들, 예컨대 실내 온도, 상대 습도 (RH), 환기율, 풍속, 환기, 실내 공기 오염도 (SO_x , NO_x , O_3 , CO, VOCs, 및 입자), 및 바이오 미세입자 등에 의해 영향을 받는다 (Sung et al., 2011; Yu et al., 2009). 바이오 미세입자는 주변의 어느 곳이나 존재하고, 바이러스, 세균, 곰팡이, 꽃가루, 식물 또는 동물 잔류물, 뿐만 아니라 이들 생물의 파편 및 산물을 포함한다. 최근, 기중미생물(airborne microorganisms)이 이들의 잠재적인 건강 영향, 뿐만 아니라 생물테러(bioterrorism)의 위협 때문에 상당한 관심을 끌고 있다 (Wu et al., 2007). 바이오 미세입자는 많은 유해한 건강 영향과 관련될 수 있어서 걱정이 늘어나고 있다. 세 가지 주요 질환군이 바이오 미세입자 노출과 관련되고, 이러한 질환으로는 호흡기질환, 암, 및 감염 질환을 들 수 있다 (Douwes et al., 2003). 또한, 알레르기 및 천식과 같이, 손상된 면역 또는 호흡기관 상태를 가진 사람들은, 바이오 미세입자 및 이들의 유도체에 대한 증가된 노출의 위험에 처해 있다(Nasir et al., 2012). 천식 및 호흡기 질환의 발생이 증가하고 실내 공기의 질이 악화되는 것을 고려할 때, 바이오 미세입자의 노출을 조절하는 것에 대한 필요성이 최근 증가하고 있다. 바이오 미세입자 노출로부터 건강 위험을 줄이기 위해, 이 오염물에 대한 많은 제어 기술, 예컨대 여과, 전기 집진, 오존 발생기, 자외선 살균(UV), 공기의 음이온화, 및 광촉매적 산화 등이 공기 오염에 대해 조사되어 왔다 (Sung et al., 2011). 이러한 종래 정화 시스템은 무생물 공기 매개 오염물질을 제거하는 데에는 유용하나, 세균 살균에는 전혀 유용하지 않았다. 따라서, 세균 처리를 위한 공기 정화 시스템, 장치, 또는 방법의 개발이 필요하게 되었다.

[0003]

광촉매란 가시광선이나 자외선 등의 빛이 조사되는 경우, 표면의 화학적 상태가 변화됨으로써 화학반응을 촉진시키는 촉매 기능을 하는 물질을 말한다. 빛이 광촉매의 표면에 조사되면 히드록시 라디칼, 슈퍼 옥사이드 음이온 등의 라디칼 물질이 생성되며, 이렇게 생성된 라디칼 물질은 여러 가지 유해물질의 제거, 살균, 멸균 등에 탁월한 효과가 있는 것으로 나타났다.

[0004]

광촉매로 사용되는 대표적인 것은 이산화티타늄(TiO_2), 산화주석(SnO_2), 산화철(Fe_2O_3), 산화텅스텐(WO_3), 산화아연(ZnO), 황화카드뮴(CdS) 등이 있다. 이와 같은 많은 산화물이 광촉매로서 이용 가능하지만, 산화아연(ZnO)과 황화카드뮴(CdS)은 촉매 자체가 빛에 의해 분해되어 유해한 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 이온을 발생하는 단점을 갖고 있고, 산화텅스텐(WO_3)은 특정 물질에 대해서만 광촉매로서의 효율이 우수하며, 산화주석(SnO_2)과 산화철(Fe_2O_3)은 광촉매로서의 효율면에서 문제점을 가지고 있다.

[0005]

상기 언급한 물질들 중에서 이산화티타늄(TiO_2)은 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으로 사용이 가능하며, 모든 유기물을 산화시켜 이산화탄소와 물로 분해시킴으로서 광촉매로 가장 각광받고 있다.

- [0006] 이산화티타늄(TiO_2)의 결정구조를 살펴보면 크게 루타일 구조와 아나타제 구조로 나눌 수 있다. 상기 루타일 결정구조를 갖는 이산화티타늄은 고온에서 안정성을 보이며, 굴절율, 경도, 유전율이 좋아 산업용 페인트의 백색 안료, 화장품, 식용첨가제 등으로 널리 사용되고 있다. 아나타제 결정구조를 갖는 이산화티타늄은 루타일 결정구조를 갖는 이산화티타늄에 비하여 보다 강한 산화 에너지를 가지며, 이러한 특성으로 인하여 광촉매로 사용하기 위하여는 아나타제 결정구조를 갖는 이산화티타늄이 보다 유리하며, 사용시 루타일 결정구조로의 전이가 적을수록 유리하다.
- [0007] 아나타제 이산화티타늄(TiO_2)의 에너지 밴드 갭은 3.2eV 정도로 약 380nm의 파장 또는 이보다 짧은 파장을 갖는 자외선 영역에서 반응한다. 즉, 아나타제 이산화티타늄은 자외선 조건하에서만 광분해능을 발휘한다. 즉, 아나타제 이산화티타늄, 그 자체는 태양광선의 대부분을 차지하는 가시광선 영역에서 반응하지 않으며, 자외선 램프 등의 특수한 광원으로 자외선을 조사하여야만 광분해능을 발휘하게 된다. 따라서 태양광선의 대부분을 차지하는 가시광선 영역에서 반응할 수 있는 아나타제 이산화티타늄에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0008] 아나타제 이산화티타늄을 가시광선 영역에서 반응할 수 있도록 하는 대표적인 방법은 아나타제 이산화티타늄에 Fe, V, Pt와 같은 금속의 이온을 도핑하는 방법이다(일본 공개특허공보 1997-192496호, 2007-0083259호, 한국 공개 특허공보 2002-0082633호). 그러나 상기와 같이 금속 이온을 도핑하였을 경우에는 빛에 의한 분해반응 및 전하 불균형으로 인해 여러 가지 결함이 발생하며, 그 성능 또한 충분하지 않다는 문제점을 가지고 있다. 또 다른 방법으로는, 아나타제 이산화티타늄에 C, N 등의 비금속 이온 또는 음이온(X)을 도핑하여 $\text{TiO}_2\text{-X}$ 형태로 만드는 것이다(일본 공개특허공보 1999-333302호, 2001-205103호, 2002-095976호, 2005-213123호). 이 경우에도 촉매 활성이 그다지 높지 않다는 문제점이 있으며, 특히 그 제조과정에서 전기로와 같은 고가의 장비가 필요하고, 또한 반응성을 우수하게 하기 위한 반응온도 및 제어조건이 까다로워 제조상에 많은 어려움이 있다.
- [0009] 따라서 가시광선 영역에서 우수한 광분해능을 발휘하면서, 용이하게 제조할 수 있는 이산화티타늄 촉매의 제조 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다.
- [0010] 이에, 본 발명자들은 자외선 보다 에너지가 낮은 가시광선을 받아도 광촉매 작용을 할 수 있게 되어 광촉매 효율을 증진시킬 수 있고, 세균 등의 바이오 미세입자에 대하여 살균 효능이 높은 새로운 이산화티타늄 광촉매를 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 졸-겔법을 이용하여 특정 함량의 은(Ag)을 이산화티타늄에 도핑시킨 제조한 광촉매가 대장균 등의 세균에 대하여 90% 이상의 높은 살균 효능을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본공개특허2010-148999

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 이산화티타늄에 특정 함량의 은(Ag)을 도핑시켜 가시광선에서 감응하며 기중미생물의 살균 효능이 높은, 은이 도핑된 이산화티타늄 광촉매를 제공하는데 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 은이 도핑된 이산화티타늄 광촉매의 제조 방법을 제공하는데 있다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 은이 도핑된 이산화티타늄 광촉매를 이용하여 특정 습도 조건에서 최대 효율로 기중미생물을 제거하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 은(Ag)이 박막 내 5-10%의 중량 분율로 도핑됨을 특징으로 하는, Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은

- [0017] (a) TiO_2 의 콜로이드 용액을 제조하는 단계;
- [0018] (b) 유리 섬유를 상기 TiO_2 의 콜로이드 용액에 함침시키고 건조시키는 과정을 2회 이상 반복하여 유리 섬유 상에 TiO_2 층을 형성시켜 TiO_2 /유리 섬유 물질을 제조하는 단계;
- [0019] (c) Ag를 Ag/ TiO_2 내에서 5-10% Ag의 중량 분율로 상기 단계 (b)에서 제조된 TiO_2 /유리 섬유 물질 상에 졸-겔법으로 증착시켜 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 제조하는 단계;
- [0020] (d) 상기 단계 (c)에서 제조된 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 하소시키는 단계를 포함하는 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 나아가, 본 발명은 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막을 가시광선의 존재 하에서 기중미생물과 접촉시키는 단계를 포함하는 기중미생물의 제거 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막은 졸-겔 법으로 제조하므로 제조 공정이 간단하고, Ag를 특정 함량으로 도핑하여 아나타제 이산화티타늄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매활성을 나타내어, 실내의 형광등이나 램프 등의 약한 가시광선에도 활성화될 수 있으며, 상대 습도 (RH) 60% 내외의 중간 습도에서 공기 중의 95% 이상의 대장균 살균 효능을 나타냄으로써 실내 공기 정화에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 은(Ag)-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 광촉매의 살균 효능을 알아보기 위한, 광촉매 시스템에 의한 살균용 모델의 개략도이다.
- 도 2는 (a) 유리 섬유, (b) 및 광촉매 TiO_2 /유리 섬유 및 (c) 본 발명의 일 실시예에 따른 Ag- TiO_2 /유리 섬유의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 비교예에 따른 순수한 유리 섬유의 원소 조성을 나타내는 스펙트럼이다..
- 도 4는 본 발명의 일 비교예에 따른 TiO_2 /유리 섬유의 원소 조성을 나타내는 스펙트럼이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 Ag- TiO_2 /유리 섬유의 원소 조성을 나타내는 스펙트럼이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 Ag- TiO_2 /유리 섬유의 (a) Ti, (b) Ag 및 (c) Ti, Si, 및 Ag의 혼합물의 EDX 맵핑을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명의 일 비교예에 따른 (a) TiO_2 /유리 섬유, (b) TiO_2 및 (c) 본 발명의 일 실시예에 따른 Ag- TiO_2 의 XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 8은 본 발명의 일 비교예에 따른 TiO_2 /유리 섬유 및 본 발명의 일 실시예에 따른 Ag- TiO_2 /유리 섬유의 UV-가시광선 흡수 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 9는 Ag 및 TiO_2 의 전위 에너지 준위를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 유리 섬유 상에서 계수된 대장균 및 대장균 투입량 간의 상관관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 11은 광촉매 없이 UV 또는 가시광선 하에서 필터 상에 확인된 대장균의 수를 나타내는 그래프이다.
- 도 12는 UV 및 가시광선 하에서 광촉매 TiO_2 /유리 섬유 및 Ag- TiO_2 /유리 섬유의 대장균 살균 효능을 나타내는 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따른 0 (a), 1 (b), 2.5 (c), 5 (d), 7.5 (e) 및 10% (f) Ag- TiO_2 /유리 섬유의 SEM 사진을 나타낸다.

도 14는 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따른 TiO_2 및 1, 2.5, 5, 7.5, 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 15는 $20-30^\circ$ 의 2θ 범위에서 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따른 TiO_2 및 1, 2.5, 5, 7.5, 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 의 XRD 패턴을 나타낸다. .

도 16은 $30-70^\circ$ 의 2θ 범위에서 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따른 TiO_2 및 1, 2.5, 5, 7.5, 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 의 XRD 패턴을 나타낸다. .

도 17은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따른 TiO_2 /유리 섬유 및 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유의 UV-가시광선 확산 반사 스펙트럼이다.

도 18은 본 발명의 일 비교예 및 일 실시예에 따른 TiO_2 /유리 섬유 및 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유의 Ti 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 X% Ag- TiO_2 /유리 섬유의 Ti 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예에 따른 10% Ag- TiO_2 /유리 섬유의 Ag 3d의 XPS 스펙트럼이다.

도 21은 상이한 대장균 투입량에서 본 발명의 일 실시예에 따른 7.5% Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매에 의한 대장균의 살균 용량을 나타내는 그래프이다.

도 22는 상이한 투입량에서 본 발명의 일 실시예에 따른 7.5% Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매에 의한 대장균의 살균 실험 후에 남아있는 대장균의 수를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 명세서에서 '기중미생물'은 공기 중에 부유하는 살아있는 미생물을 말하며, 일반적으로 박테리아의 세균, 병원균, 진균 등을 포함한다. 본 명세서에서 상기 '기중미생물'은 '세균'과 상호 교환적으로 사용된다. 또한, 본 명세서에서 '기중미생물의 제거'는 '살균'과 상호 교환적으로 사용된다.

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명은 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막을 제공한다.

[0027] Ag는 세균의 막, 효소, 핵산, 및 기타 세포의 구성성분에 대한 이의 복합체 형성 때문에 항미생물제로서 널리 사용되어 왔다 (Slawson et al., 1994). 또한, Bragg et al.(1974)은 은(Ag)이 대장균 호흡연쇄를 억제하여 에너지 생산을 저해하였다고 보고하였다. 이온성 은(Ag)은 필수적인 효소의 티올 기 및 단백질 내의 설프하이드릴기와 강하게 상호작용하여 이들을 불활성화시킨다 (Rogers et al., 1972; Singh et al., 2008). 나아가, 본 발명에 따른 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매에 있어서, 상기 은(Ag)은 광촉매의 밴드갭을 좁히고 전하 운반자의 빠른 재결합을 방지함으로써 가시광선 하에서도 광촉매적 효과가 일어나 대장균 살균 또는 제거를 위한 살균제로서 실현가능하도록 작용한다.

[0028] 이때, Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막에 있어서, 은(Ag)이 박막 내 5-10%의 중량 분율로 도핑되는 것이 바람직하며, 은(Ag)이 박막 내 7.5 중량 분율로 도핑되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위 내에서 증가된 은 도입은 많은 수의 라디칼을 생성하고, 이는 증가된 전자-정공 분리 및 원자가대로부터 수용체(O_2 기체)로의 전자의 이동을 용이하게 하는 중간체 매체의 더 많은 형성을 통해 대장균 살균을 증가시킬 수 있다. 그러나 상기 범위를 벗어나 너무 많은 양의 은 도입은 오히려 광촉매적 살균 효능을 감소시키는데, 왜냐하면 TiO_2 층상의 너무 많은 은이 TiO_2 및 H_2O 간 뿐만 아니라 대장균 및 산화종 간의 유효한 접촉을 막기 때문이다.

[0029] 본 발명에 따른 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막에 있어서, 유리 섬유는 기관 또는 지지체의 역할을 담당하며, 상기 유리 섬유 이외에도 통상적으로 이산화티타늄 박막을 증착할 수 있는 기관을 사용할 수 있다.

- [0030] 또한, 본 발명은
- [0031] (a) TiO_2 의 콜로이드 용액을 제조하는 단계;
- [0032] (b) 유리 섬유를 상기 TiO_2 의 콜로이드 용액에 함침시키고 건조시키는 과정을 2회 이상 반복하여 유리 섬유 상에 TiO_2 층을 형성시켜 TiO_2 /유리 섬유 물질을 제조하는 단계;
- [0033] (c) Ag를 Ag/ TiO_2 내에서 5-10% Ag의 중량 비율로 상기 단계 (b)에서 제조된 TiO_2 /유리 섬유 물질 상에 졸-겔 법으로 증착시켜 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 제조하는 단계;
- [0034] (d) 상기 단계 (c)에서 제조된 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 하소시키는 단계를 포함하는 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 먼저, 단계 (a)는 TiO_2 의 콜로이드 용액을 제조하는 단계이다.
- [0036] 상기 단계에서, TiO_2 의 콜로이드 용액은 시판되는 것을 사용하거나, 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법에 의해 제조될 수 있다. 일 구현예에 있어서, 상기 TiO_2 의 콜로이드 용액은 증류수 내에서 테트라이소프로필 오르토티타네이트(TIOT) 및 질산(HNO_3)을 8 시간 동안 교반시키면서 용해시켜 맑은 TiO_2 용액을 제조한 다음, 상기 맑은 용액을 60°C 에서 8 시간 동안 방치하여 얻을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 다음으로, 단계 (b)는 유리 섬유 상에 TiO_2 층을 형성시켜 TiO_2 /유리 섬유 물질을 제조하는 단계이다.
- [0038] 상기 단계에서 TiO_2 층의 형성은 유리 섬유를 상기 TiO_2 의 콜로이드 용액에 함침시키고 건조시키는 과정을 2회 이상 반복하여 수행할 수 있으며, 상기 건조는 일 구현예에 있어서 $60\text{--}100^\circ\text{C}$ 에서 6-8 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0039] 다음으로, 단계 (c)는 Ag를 상기 단계 (b)에서 제조된 TiO_2 /유리 섬유 물질 상에 증착시켜 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 제조하는 단계이다.
- [0040] 상기 단계에서 Ag의 증착은 졸-겔 법을 이용하여 수행하며, 이때 도핑되는 Ag의 양은 우수한 광촉매적 살균 효능을 위하여 Ag/ TiO_2 내에서 5-10% Ag의 중량 비율로 도핑되는 것이 바람직하며, 7.5% Ag의 중량 비율로 도핑되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위를 벗어나는 경우에는 광촉매적 살균 효능이 저하되는 문제가 있다.
- [0041] 다음으로, 단계 (d)는 상기 단계 (c)에서 제조된 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 하소시키는 단계이다.
- [0042] 상기 단계에서 하소는 일 구현예에 있어서 $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 에서 1-3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0043] 이렇게 제조된 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막은 졸-겔 법으로 제조하므로 제조 공정이 간단하고, Ag를 특정 함량으로 도핑하여 아나타제 이산화티타늄의 밴드갭 에너지를 낮추어 가시광선 영역에서도 우수한 광촉매활성을 나타내어, 실내의 형광등이나 램프 등의 약한 가시광선에도 활성화될 수 있으며, 상대 습도 (RH) 60% 내외의 중간 습도에서 공기 중의 95% 이상의 대장균 살균 효능을 나타냄으로써 실내 공기 정화에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명은 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막을 기중미생물과 접촉시키는 단계를 포함하는

기중미생물의 제거 방법을 제공한다.

[0045] 상기 기중미생물의 제거 방법은 본 발명에 따른 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막을 이용한 것에 특징에 있으며, 양 발명의 공통된 내용은 반복 기재에 따른 명세서의 과도한 복잡성을 피하기 위하여, 그 기재를 생략한다.

[0046] 이때, 상기 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막의 살균 효능은 상대 습도에 의해 영향을 받을 수 있다. 건조한 조건 ($40 \pm 5\%$ RH)에서는 수산화기 라디칼을 생성하기 위해 이용가능한 H_2O 의 부족 때문에 광촉매적 살균 효능이 저하되고, 높은 습도 조건 ($80 \pm 5\%$ RH)에서는 너무 많은 H_2O 에 의해 기중미생물과 라디칼 간의 유효한 접촉이 저해되어 광촉매적 살균 효능이 저하될 수 있다. 따라서, 효과적인 살균을 위하여 최적 습도에서 본 발명에 따른 Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 박막을 사용하는 것이 바람직하며, 특히 상대 습도 (RH)가 $60 \pm 5\%$ 에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0047] 실험 결과, 대장균의 살균을 위한 확인된 최적 은(Ag) 도핑량 및 습도 조건은 각각 Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 광촉매 내의 7.5% Ag 중량 분율; 및 $60 \pm 5\%$ RH이다. 최적의 은 도입량 및 습도 조건 하에서 대장균의 광촉매적 살균 용량은 6,250 CFU/s 또는 26 CFU/s.cm^2 인 것으로 나타났다(도 22 참조).

[0048] 본 발명에 따른 기중미생물의 제거 방법에 있어서, 상기 기중미생물은 살아있는 미생물을 말하며, 일반적으로 박테리아의 세균, 병원균, 진균 등을 포함한다. 바람직하게는 상기 기중미생물은 대장균일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0050] **<실시예 1>**

[0051] **Ag-도핑된 이산화티타늄/유리 섬유 광촉매 제조**

[0052] 증류수 내에서 테트라이소프로필 오르토티타네이트(TIOT) 및 질산(HNO_3)을 8 시간 동안 교반시키면서 용해시켜 맑은 TiO_2 용액을 제조하였다. 이후, 상기 맑은 용액을 60°C 에서 8 시간 동안 방치하여 티타니아의 콜로이드 용액을 제조하였고, 이를 유리 섬유 상에 TiO_2 코팅하는 데에 사용하였다. 구체적으로, 상기 유리 섬유를 상기 콜로이드 용액에 함침시켰고, 이후 TiO_2 -코팅된 유리 섬유를 꺼내어 100°C 에서 8 시간 동안 건조시켰다. 함침-건조 과정을 여러 번 반복하여 특정 TiO_2 층 두께를 생성시켰다. 이 연구에 사용된 TiO_2 /유리 섬유 촉매 내에서 TiO_2 의 중량 분율은 3%였다. Ag-함침된 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 제조하기 위해, 0.05-M $AgNO_3$ 용액을 3% TiO_2 /유리 섬유 물질 상에 증착시켰다. 이때, 첨가된 $AgNO_3$ 용액의 부피는 Ag/ TiO_2 내에서 5% Ag의 중량 분율을 유지하도록 계산되었다. 이후, 제조된 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 200°C 에서 2 시간 동안 하소하였다.

[0053] **<비교예 1>**

[0054] **TiO_2 /유리 섬유 촉매의 제조**

[0055] $AgNO_3$ 용액을 이용하여 Ag를 도핑하는 과정을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 TiO_2 /유리 섬유 촉매를 제조하였다.

[0056] **<비교예 2>**

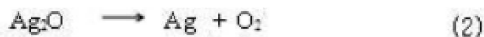
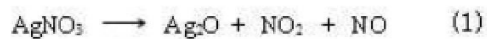
[0057] 순수한 유리 섬유를 그대로 사용하였다.

- [0058] <실험예 1>
- [0059] Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매의 특성 분석
- [0060] X-선 회절(XRD) 패턴은 Cu-K α 방사선 조사 (λ = 1.5418 Å)를 사용하여 10-80° 의 2 θ 범위에서 Bruker AXN 상에 기록되었다. 0.02° 간격의 회절 데이터를 실온(T=296 K)에서 수집하였다. 가속 전압 및 적용된 전류는 각각 40 kV 및 30 mA이었다. 반-정량적 분석 및 맵핑을 Hitachi S-4700 주사 전자 현미경 (SEM)에 연결된 에너지-확산 X-선 (EDX) 분광계 상에서 수행하였다. 자외선-가시광선(UV-visible) 스펙트럼은 기준 물질로서 폴리테트라플루오로에틸렌을 사용하여, 통합 구형 집합체가 구비된 Scan UV-VIS-NIR 분광광도계 (Varian Cary 500)를 이용하여 얻었다.
- [0061] <1-1> SEM 관찰
- [0062] 도 2는 유리 섬유, TiO₂/유리 섬유, 및 Ag-TiO₂/유리 섬유의 SEM 이미지를 나타낸다. 도 2에 나타난 바와 같이, 순수한 유리 섬유는 매끄러운 표면을 가지고 있으며, 섬유 직경은 약 14 μ m이었다. TiO₂/유리 섬유 내의 TiO₂는 유리 섬유의 표면 상에 평평하게 증착되었으며, 이는 TiO₂가 성공적으로 표면에 코팅되어 있음을 나타낸다.
- [0063] Ag-TiO₂/유리 섬유의 SEM 사진 분석에서, Ag는 TiO₂ 층 상에 흩어져서 코팅되어 있고, 작은 응집된 입자들로 이루어진 거친 표면 morphology가 나타났으며, 이는 Ag-TiO₂/유리 섬유의 특정 표면 영역이 순수한 유리 섬유 또는 TiO₂/유리 섬유의 표면 영역보다 더 크게 분포함을 나타낸다. 따라서, Ag-TiO₂/유리 섬유는 활성 사이트 또는 세균의 흡착 또는 살균이 가능한 표면을 더 많이 가지고 있음을 알 수 있다.
- [0064] <1-2> 원소 조성 및 물질 맵핑
- [0065] EDX 분석에 의한 순수한 유리 섬유의 원소적 중량 조성은 50.68% O, 42% Si, 4.82% Na, 및 2.5% Ca였다(도 3). 원자 조성 비는 64.12% O, 30.37% Si, 4.24% Na, 및 1.27% Ca였다. 이들 결과는 순수한 유리 섬유가 SiO₂, Na₂O, 및 CaO를 포함하는 세 가지 산화물로 이루어져 있으며, 중량비는 각각 90%, 6.5%, 및 3.5%로 이루어져 있음을 암시한다.
- [0066] EDX 스펙트럼에 의한 TiO₂/유리 섬유의 원소 분석 결과(도 4)는 O, Si, Na, 및 Ca 외에 부가적인 Ti 피크의 발생을 나타내었다. 상기 물질의 원소적 중량 조성은 50.41% O, 40.83% Si, 4.60% Na, 2.36% Ca, 및 1.8% Ti이었다. 원자 조성은 64.23% O, 29.73% Si, 4.08% Na, 1.20% Ca, 및 0.76% Ti이었다. 상기 원소들의 중량 및 원자 조성에 대하여 백분율을 기초로 하여, TiO₂/유리 섬유 내의 네 가지 산화물은 87.5% SiO₂, 6.2% Na₂O, 3.3% CaO, 및 3% TiO₂로서 배출되었다. TiO₂/유리 섬유 시료 내의 TiO₂의 백분율은 코팅 과정 전후에 유리 섬유의 중량 증가분과 전적으로 일치하였다.
- [0067] Ag-TiO₂/유리 섬유의 EDX 스펙트럼은 Si, O, Na, Ca, 및 Ti 피크 외에 약 3 keV의 부가적인 Ag 피크의 발생을 나타내었다(도 5). Ag-TiO₂/유리 섬유의 원소 조성은 50.35% O, 40.82% Si, 4.54% Na, 2.28% Ca, 1.80% Ti, 및 0.21% Ag였다. Ag-TiO₂/유리 섬유의 원자 조성은 64.24% O, 29.76% Si, 4.03% Na, 1.16% Ca, 0.77% Ti, 및 0.04% Ag였다. 이들 결과는 Ag-TiO₂/유리 섬유 내의 SiO₂, Na₂O, CaO, TiO₂, 및 Ag의 중량 비가 각각 87.48%, 6.12%, 3/19%, 3% 및 0.21%였음을 암시한다. Ag-TiO₂/유리 섬유 내의 금속적 Ag의 존재는 XRD 스펙트럼에 의해 확인되었다.
- [0068] 도 6은 Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매의 Ti 및 Ag의 EDX 맵핑을 나타낸다. 도 5에 나타난 Ag에서 Ti까지의 원자비 정보는, EDX 맵핑(도 6a 및 6b)에 나타난 Ti 및 Ag의 원소적 농도 정보(흰색 부분)를 비교함으로써 또한 확인되었다. Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매 원소의 EDX 맵핑에서, Si, Ti, 및 Ag는 광촉매 표면에 걸쳐 거의 균일하게 분포되어 있는 것으로 나타났다 (도 6c). 유리 섬유 표면 상의 Ti 및 Ag의 이러한 균일한 분포는 Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매의 표면 상의 흡착 또는 세균 살균 효능을 향상시킴에 기여할 수 있다.

[0069] <1-3> XRD 분석

[0070] 도 7은 TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유, 및 $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유의 XRD 패턴을 나타낸다. 유리 섬유 상에 코팅된 TiO_2 의 X-선 회절 피크의 강도는 도 7(a)에 나타난 바와 같이 코팅된 TiO_2 입자의 한정된 양 때문에 상 분석에는 강도가 약했다. 유리 섬유 상의 TiO_2 및 Ag-TiO_2 의 결정 상을 측정하기 위해, TiO_2 및 Ag-TiO_2 분말을 또한 유리 섬유의 부가 없이 동일한 증착 용액으로부터 제조하였다. 도 7 (b 및 c)에 나타난 바와 같이 TiO_2 및 Ag-TiO_2 X-선 회절 피크 모두에서 TiO_2 의 아나타제 상만이 확인되었다. Ag-TiO_2 아나타제 상의 피크 강도는 TiO_2 와 비교시 약간 감소하였고, 이는 아마도 TiO_2 입자의 표면 상에 증착된 Ag^+ 이온이 TiO_2 아나타제 상의 결정화를 억제한다는 사실 때문인 것 같다(Chao et al., 2003). 아나타제 결정 입계 내의 Ti^{4+} 및 O^{2-} 이온의 확산 및 재배열은 고 밀도로 상기 아나타제 결정 상에 퍼지는 Ag^+ 이온에 의해 매우 방해될 수 있으며, 이는 아나타제 피크의 감소를 유발한다(He et al., 2002). 도 7(c)에 나타난 바와 같이, Ag-TiO_2 의 XRD는 아나타제 상에 해당되는 명확한 회절 피크를 나타내며, 여기서 $2\theta = 38.3^\circ$ 및 44.5° 에 나타난 아나타제 피크는 순수한 TiO_2 와 비교하여 관찰되었다. 금속 Ag의 존재는 하기의 화학식 1에 의해 설명될 수 있다:

화학식 1



[0071]

[0072] Ag-O 결합은 Ti-O 및 Ag-Ag 결합보다 더욱 약하다(He et al., 2002). 또한, 화학식 1 - (1) 및 (2)에 나타난 바와 같이, 원자화 과정을 위해, Ag는 TiO_2 분자화 과정($\text{TiOT} \rightarrow \text{TiO}_2$)보다 더 많은 에너지가 필요하였다. 따라서, Ag 원자는 하소 과정에서 TiO_2 매트릭스 상에서 입자 또는 클러스터로 응집되는 경향이 있다(He et al., 2002).

[0073] <1-4> 자외선-가시광선(UV-visible) 스펙트럼

[0074] $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 및 $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유의 광학적 흡수 특성을 도 8에 나타내었다. $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유와 비교해 볼때, $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유는 가시광선 영역 (400-700 nm)에서 광 흡수의 유의적인 향상을 가진다. 이러한 특성은 TiO_2 층 내로 분산된 Ag 입자의 플라즈몬 공명에 의한 것이고, 따라서 가시광선 흡수에 효율적일 수 있는 전자-정공 생성을 용이하게 하는 전기장을 증가시킬 수 있다(Seery et al., 2007). 벌크(bulk) Ag의 일 함수에 대한 문헌 값은 -4.64 eV이고, 이는 TiO_2 밴드갭 (원자가 밴드의 상위 ≈ -7.6 eV, 전도대의 하위 ≈ -4.4 eV) 안에 위치한다(Menga et al 2009). 따라서, Ag는 TiO_2 의 원자가 밴드에서 수용체(O_2 기체)로의 광-발생 전자의 이동을 위한 중간 매체로서 작용한다(도 9). Ag 클러스터로의 광-발생 전자의 이동 때문에 정자 및 정공의 재결합 또한 제한되며, 따라서 $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유의 가시광선 흡수 효율이 증가한다. 상기 물질의 광학 특성을 기반으로, $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유는 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유보다 세균 또는 대장균의 살균에 대한 더욱 우수한 능력을 가질 것으로 예측된다.

[0075] <실험예 2>

[0076]

Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매의 살균 효능 실험

[0077]

<2-1> 살균 모델 설계

[0078]

본 발명에 따라 제조된 Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매의 살균 효능을 시험하기 위하여 도 1에 나타난 바와 같은 실험적 모델을 설계하였다. 상기 모델은 두 개의 파이프에 의해 반응 챔버에 연결되는 세균 원료 통(bacterial source cask)이 구비되어 있다. 상기 세균 원료 통에는, 살균 시험을 위한 균일한 환경이 생성되도록 팬(fan)이 중앙 천장에 위치되어 있다. 살균 실험을 위한 세균 원료가 생성되도록 세균이 통 바닥의 중앙에 위치되어 있다. 동일한 크기(또는 거의 동일한 작업 용량)의 두 개의 파이프는 세균 원료 통의 바닥 및 측면으로부터 동일한 높이 및 거리에 위치되어 있다. 반응 챔버 내에서 각각의 파이프는 내부에 두 개의 칸이 있다. 한 파이프 시스템은 광촉매를 포함하고, 상기 광촉매는 각각의 칸에 배치되어 있다. 다른 파이프 시스템은 칸에 광촉매 없이 유리 섬유만 있다. 모든 파이프 및 칸은 석영으로 제작하여 실험 광이 이를 통해 쉽게 지나가도록 하였다. 반응 챔버는 통의 내부 외부 광이 분리되도록 어두운 커버가 구비되어 있다. 따라서, 외부 광은 챔버의 내부로 통과될 수 없어서, 광촉매적 반응에 간섭하는 것을 방지할 수 있다. 광촉매적 살균 실험을 위한 UV 또는 가시광선을 발생시키기 위해 반응 챔버의 상단에 전구를 배치하였다. 조사 파장은 전구를 교체함으로써 조정할 수 있었다. 살균 과정 후에 여전히 살아있는 세균을 수집하기 위해 각각의 파이프 말단에 필터를 배치하였다.

[0079]

<2-2> 대장균의 살균 실험

[0080]

세균 제거 효능 시험을 위해 대장균 TOP10 (한국, 울산 대학교의 환경 생명공학 실험실로부터 수득함)을 사용하였다. 이 연구에서 대장균의 배양을 위해 박토 트립톤(bacto tryptone) (10 g/l), 박토 효모 추출물(bacto yeast extract) (5 g/l), 및 NaCl (5 g/l)을 함유하는 Luria-Bertani 배양액을 사용하였다. 세균은 회전 교반기 상에서 37°C에서 12 시간 동안 배양시켰다. 배양액을 5000 rpm에서 10 분 동안 원심분리하였다. 다음으로, 원심분리된 배양액을 먼 위에 코팅하였고, 이를 살균 실험을 위한 세균 원료로서 사용하였다. 필터에서 시험 용액으로 대장균을 이동시키기 위해 pH 7.5에 있는 0.15-M NaCl 및 0.05 M Tris-HCl의 혼합물인, 트리스 완충 염수(Tris-buffered saline) (TBS) 용액을 사용하였다. 이후, 상기 용액을 염수로 희석하고 한천 플레이트 상에 뿌렸다. 세균 성장을 위해 상기 한천 플레이트를 37°C에서 8 시간 동안 유지시킨 다음, 결과로 나타난 세균 집락을 계수하였다. 상기 한천 플레이트에 포함된 세균의 계수를 용이하게 하기 위해 희석률을 계산하는 것이 필요하다. 살균 실험 후의 세균의 살균 효능 평가를 위한 기준으로서 파이프 말단 내에 위치한 필터 내에 함유된 세균의 수가 사용되었다.

[0081]

살균 모델의 두 파이프 시스템에서, 유리 섬유를 한 파이프(비-광촉매작용 파이프)의 칸막이 상에 배치하였고, 광촉매를 또다른 파이프 (광촉매작용 파이프)의 칸막이 상에 놓았다. 살균 실험을 수행하기 전에 유리 섬유 및 광촉매 물질 (TiO₂/유리 섬유 또는 Ag-TiO₂/유리 섬유) 상의 대장균 흡착도를 측정하였다. 광 조사 없이, 비-광촉매작용 파이프(NPP) 내의 유리 섬유 및 필터 상에서 계수된 대장균을 비교하여 유리 섬유 상의 대장균 흡착도를 측정하였다. 유리 섬유 상의 대장균 흡착도는 하기 수학적 식에 의해 계산되었다.

수학적 식 1

$$\text{유리 섬유 상에서의 대장균 흡착도} = \frac{\text{유리 섬유 상에서의 대장균}}{\text{대장균 투입량}} \times 100\%$$

[0082]

[0083]

여기서 대장균 투입량은 NPP 내에서 유리 섬유 상의 대장균 및 필터 상의 대장균의 합이다. 적절한 모델 설계 배열을 위하여, 대장균 투입량은 두 파이프 내에서 동일하였다. 그러므로, 광 조사 없이 광촉매작용 파이프의 도달한 (광촉매적 살균 활성 없이), 광촉매작용 파이프(PP)를 사용하여 광촉매작용 물질 상에 흡착된 대장균은

하기 수학적 2에 의해 계산되었다:

수학적 2

광촉매작용 물질 상에 흡착된 대장균 = 대장균 투입량-PP의 필터 상에서의 대장균

[0084]

[0085]

UV 및 가시광선 원 하에서 두 개의 상이한 광촉매의 대장균 살균 효능을 수행하였다. 네 개의 실험 (EX1, EX2, EX3, 및 EX4)을 각각 UV 및 가시광선 원과 TiO_2 및 Ag-TiO_2 유리 섬유를 가지고 수행하였다. 살균 과정 동안, 실험적 모델 시스템 안에서 온도 (25°C) 및 RH (60%)를 일정하게 하였다. UV 조사 ($\lambda_{\text{max}}=352 \text{ nm}$) 및 가시광선을 얻기 위해 각각 검정 및 흰색 광 램프 (20W)가 광원으로 사용되었다.

[0086]

그 결과를 표 1, 표 2 및 도 10-12에 나타내었다.

표 1

비-광촉매작용 파이프 내 유리 섬유 및 필터 상에서 계수된 대장균

계수된 대장균 (CFU)			유리 섬유 상에서의
유리 섬유 상에서	필터 상에서	투입량 ¹	흡착도 (%)
1.12E+03	6.20E+03	7.32E+03	15.30
2.80E+03	3.70E+04	3.98E+04	7.04
4.80E+03	1.11E+05	1.16E+05	4.15
7.40E+03	2.86E+05	2.93E+05	2.52
8.40E+03	4.08E+05	4.16E+05	2.02
9.60E+03	5.50E+05	5.60E+05	1.72
1.10E+04	1.75E+06	1.76E+06	0.62
1.21E+04	7.26E+06	7.27E+06	0.17
1.30E+04	1.07E+07	1.07E+07	0.12
1.25E+04	1.46E+07	1.46E+07	0.09
1.31E+04	1.76E+07	1.76E+07	0.07
1.37E+04	2.54E+07	2.54E+07	0.05

¹투입량 = 유리 섬유 상에서 계수된 대장균 + 필터 상에서 계수된 대장균

[0087]

[0088]

표 1은 조정된 대장균 투입량을 갖는 비-광촉매작용 파이프의 유리 섬유 및 필터 상에서 계수된 대장균을 요약한 것이다. 표 1에 나타난 바와 같이, 대장균 투입이 증가함에 따라 ($>1.8 \times 10^6 \text{ CFU}$), 유리 섬유 상의 흡착은 감소하였다($\sim 1\%$). 도 10은 유리 섬유 상에 계수된 대장균과 대장균 투입량 간의 상관관계를 나타낸다. 유리 섬유 상의 대장균 흡착 용량은 최대 14000 CFU까지 계수되는 것으로 관찰되었다. 광촉매적 살균 실험에서, 유리 섬유 상에 흡착된 또는 코팅된 대장균에 의해 야기되는 오차를 제거하기 위해 약 $1 \times 10^7 \text{ CFU}$ 의 대장균 투입량이 적용되었다. 광촉매작용 물질 (TiO_2 /유리 섬유 및 Ag-TiO_2 /유리 섬유) 상에서 계산된 대장균량을 표 2에 요약하였다.

표 2

두 광촉매 시스템 상에서의 대장균 흡착수 및 흡착도

TiO ₂ /유리 섬유 시스템			Ag-TiO ₂ /유리 섬유 시스템		
투입된 대장균 (CFU)	흡착된 대장균 (CFU)	흡착도 (%)	투입된 대장균 (CFU)	흡착된 대장균 (CFU)	흡착도 (%)
7.32E+03	1.34E+03	18.31	7.53E+03	1.52E+03	20.19
3.98E+04	4.10E+03	10.30	4.18E+04	4.60E+03	11.00
1.16E+05	5.50E+03	4.75	1.04E+05	5.90E+03	5.68
2.93E+05	8.10E+03	2.76	2.87E+05	8.80E+03	3.06
4.16E+05	8.90E+03	2.14	4.21E+05	1.03E+04	2.44
5.60E+05	1.03E+04	1.84	5.53E+05	1.12E+04	2.02
1.76E+06	1.15E+04	0.65	1.74E+06	1.26E+04	0.73
7.27E+06	1.31E+04	0.18	7.32E+06	1.38E+04	0.19
1.07E+07	1.39E+04	0.13	1.06E+07	1.50E+04	0.14
1.46E+07	1.42E+04	0.10	1.47E+07	1.45E+04	0.10
1.76E+07	1.39E+04	0.08	1.77E+07	1.51E+04	0.09
2.54E+07	1.45E+04	0.06	2.55E+07	1.49E+04	0.06

[0089]

[0090]

표 2에 나타난 바와 같이, 광촉매작용 물질 상의 대장균 흡착도 또한 1×10^7 (CFU) 이상의 대장균 투입량에 대하여 1% 미만인 것으로 관찰되었다. 따라서, 광촉매작용의 살균 효능의 계산에 있어서, 광촉매 상의 대장균 흡착으로부터의 오차는 무시할 정도인 것으로 고려되었다. 다음으로, 비-광촉매작용 파이프 필터 상의 대장균 수를 광촉매작용 파이프의 세균 투입량(CC_0)으로서 여겼고, 광촉매작용 파이프 필터 상의 대장균 수를 광촉매적 살균 실험의 대장균 배출량(CC_t)으로서 여겼다. 대장균 유속 및 대장균 제거 효능을 각각 수학적 3 및 4에 의해 계산하였다:

수학적 3

$$\text{대장균 유속} = \frac{CC_0}{\text{반응 시간 (s)}}$$

[0091]

수학적 4

$$\text{대장균 제거 효능} = \frac{CC_0 - CC_t}{CC_0} \times 100\%$$

[0092]

[0093]

광촉매적 살균 실험에서, 대장균 투입은 약 2×10^7 CFU로 유지하였고, 대장균 제거 효능을 1 시간의 반응 시간

하에서 비교하였다. UV 조사 또는 가시광선 하에서 TiO_2 /유리 섬유 및 Ag-TiO_2 /유리 섬유의 광촉매적 활성에 의한 대장균 살균 결과를 하기 표 3에 요약하였다. 또한, 광촉매 없이, 또는 TiO_2 /유리 섬유 및 Ag-TiO_2 /유리 섬유의 광촉매 존재 하에서, UV 조사 또는 가시광선 하에서의 대장균 살균 효능을 측정하여 각각 도 11 및 도 12에 나타내었다.

표 3

두 광촉매 시스템 하에서의 대장균 살균

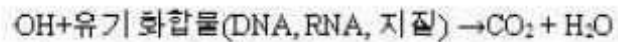
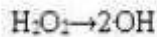
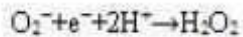
광촉매	필터 상의 대장균 수 및 살균 효능			
	TiO_2 /유리 섬유		Ag-TiO_2 /유리 섬유	
	UV	가시광선	UV	가시광선
NPP의 필터 상의 대장균*(CFU)	2.31×10^7	2.37×10^7	2.41×10^7	2.34×10^7
PP의 필터 상의 대장균*(CFU)	1.48×10^6	2.31×10^7	2.69×10^5	2.18×10^6
대장균 유속 (CFU/s)	6.42×10^3	6.58×10^3	6.69×10^3	6.50×10^3
살균 효능 (%)	93.6	2.5	98.9	90.6

* NPP 및 PP는 각각 비-광촉매작용(non-photocatalysis) 파이프 및 광촉매작용(photocatalysis) 파이프를 나타낸다.

도 11에 나타낸 바와 같이, UV 조사 또는 가시광선은 광촉매 없이 광 적용 전후에 필터 상의 대장균량을 변화시키지 못했다. 따라서, 광촉매적 활성의 도움 없이 UV 조사 또는 가시광선 단독 적용은 대장균 살균을 할 수 없음을 알 수 있다. UV 조사 ($\lambda=352 \text{ nm}$) 및 가시광선은 데옥시리보핵산 (DNA) 및 리보핵산 (RNA) 손상을 야기할만큼 충분한 광장 용량이 되지 못한다. DNA는 생명체의 발달 및 기능에 사용되는 유전적 지시사항을 포함하고, RNA는 DNA로부터 단백질 산물로 유전 정보를 전사하는 과정에서 상당히 중요한 역할을 한다. 이러한 관찰은 Yu et al. (2008)에 의해 도달된 결론과 일치한다. 문헌에 따르면, 강력한 UV 조사 [UV-C (200-280 nm) 및 UV-B (220-320 nm)] 만이 세균에 대한 살균 효과를 나타낼 수 있다 (Witschel et al., 2011).

또한, 표 3에 나타낸 바와 같이, 가시광선 하에서의 TiO_2 /유리 섬유 광촉매의 대장균 살균 효능은 2.5% 정도인 것으로 나타났으며, 이는 대장균 살균을 위해서는 아주 효과적이지는 않다. 그러나, UV (UV-A) 조사 하에서, TiO_2 /유리 섬유 광촉매는 93.6%의 매우 높은 대장균 살균 효능을 보였다. UV 조사 하에서의 TiO_2 /유리 섬유 광촉매의 매우 증가된 대장균 살균 효과는 TiO_2 의 광촉매적 반응에 의해 생성된 수산화기 라디칼의 형성 때문이다. Fujishima et al. (2000)에 의해 보고된 TiO_2 의 광촉매작용 원리에 따르면, TiO_2 가 UV 광에 의해 들뜰 때 전자-정공 쌍이 생성될 수 있다. 원자가 밴드 내의 정공은 물과 반응하여 수산화기 라디칼 ($\text{OH}^\cdot$)을 생성한다. TiO_2 의 표면에 확산되어 널리 퍼진 전자는 TiO_2 표면 상에서 흡착된 산소 분자와 반응하여, O_2 및 H_2O_2 과 같은 반응성 종 또는 라디칼을 생성한다. 이들 반응성 종 또는 라디칼은 추가적으로 환원 및 산화 반응에 참여하여 TiO_2 상에 흡착된 유기 화합물을 유해한 화합물로 산화 또는 환원시킨다. 유기물의 제거 또는 유기물의 살균에 대하여 관련된 반응 과정 또는 메커니즘은 하기의 반응을 포함하는 것으로 보고되고 있다 (Xu et al., 2005):

화학식 2



[0097]

[0098]

살균 과정에서, 수산화기 라디칼은 거대분자, 예컨대 대장균 세포의 중요 구성성분인 DNA 및 RNA를 불활성화시킬 수 있고, 이는 대장균의 사멸을 야기한다. UV 광에 의해 조사된 TiO_2 광촉매작용으로부터 생성된 수산화기 또는 과산화물 라디칼은 또한 대장균 내의 지질의 산화를 유발할 수 있다. Maness et al. (1999)은 지질 과산화 반응이 대장균의 사멸을 야기할 수 있음을 보고하였다.

[0099]

반면, 본 발명에 따른 Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매는 표 3에 나타낸 바와 같이, UV 조사 및 가시광선 하에서 모두 매우 높은 대장균 살균 효능을 나타내었다. 먼저, 첫번째 경우에서, Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매의 적용과 함께 UV 조사 하에서, 시험된 세균의 98.9% 이상이 살균 또는 제거되었다. 초기 살균은 여전히 TiO_2 광촉매적 효과에 의해 대장균 내의 DNA, RNA, 및 지질과 같은 유기 화합물의 분해 물질로서 사용된 수산화기 라디칼의 형성으로 수행되었다. 막 지질의 과산화와 함께 세포 막의 파괴는, TiO_2 의 광촉매적 활동으로부터 발생된 활성 산소 종에 의해 수행되었고, 이는 또한 대장균의 사멸을 유발했다 (Xu et al., 2005). TiO_2 와 함께, Ag는 또한 대장균 살균에서 중요한 역할을 한다. Ag는 세균의 막, 효소, 핵산, 및 기타 세포의 구성성분에 대한 이의 복합체 형성 때문에 항미생물제로서 널리 사용되어 왔다 (Slawson et al., 1994). Bragg et al.(1974)은 은(Ag)이 대장균 호흡연쇄를 억제하여 에너지 생산을 저해하였다고 보고하였다. 이온성 은(Ag)은 필수적인 효소의 티올 기 및 단백질 내의 설프히드릴 기와 강하게 상호작용하여 이들을 불활성화시킨다 (Rogers et al., 1972; Singh et al., 2008).

[0100]

두번째 경우의 가시광선 하에서, 본 발명에 따른 Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매는 90.6%의 유의적인 대장균 살균 효과를 나타내었다. 이러한 결과는 Ag-TiO₂/유리 섬유의 광촉매적 효과가 가시광선 하에서 대장균 살균 또는 제거를 위한 살균제로서 실현가능하도록 적용될 수 있음을 가리킨다. 이 경우에서, 살균 효과는 광촉매의 밴드갭을 좁히고 전하 운반자의 빠른 재결합을 방지하는 은의 역할 때문이고, 이는 결국 광촉매적 활동을 증가시킨다. Sokmen et al. (2001)은 TiO_2 의 아나타제 형태에 Ag의 부가가 광촉매적 활동을 향상시켜 대장균의 사멸을 유발한다고 보고하였다. 도 9에 나타낸 바와 같이, Ag의 페르미 준위(Fermi level)가 TiO_2 보다 낮기 때문에(Hou et al., 2009), TiO_2 의 전도대 전자 및 원자가 밴드로부터 들뜬 전자는 TiO_2 의 표면 상에 증착된 Ag 종으로 전이될 수 있고, 이는 전자 및 정공의 낮은 재결합율을 유발한다. 따라서, 가시광선 하에서, Ag-TiO₂/유리 섬유의 전자를 발생시키기 위해 필요한 전자는 TiO_2 /유리 섬유보다 낮다. 게다가, 은 입자에 의해 유발되는 플라즈몬 공명은, 지역 전기장을 생성시킬 수 있고, 이는 TiO_2 의 전자 들뜸을 촉진시키고 광발생 전자-정공 쌍 분리를 향상시키며

이들의 재결합을 억제한다 (Seery et al., 2007). 따라서, 전하 분리 효율은 증가할 것이고 광발생 전하 운반자의 수명은 연장될 것이다. 상대적으로 더 많은 양의 광발생 전자는 TiO_2 층의 바깥 영역에 도달할 수 있고, 더욱 높은 밀도의 H_2O_2 , OH, 및 H_2O_2 와 같은 반응성 종 및 라디칼을 생성할 수 있다. 광촉매적 산화는 대부분 광발생 전자-정공 쌍의 환원 및 산화를 통해 반응성 라디칼의 발생에 의해 진행된다. 반대로, Ag는 여전히 대장균 살균에 대한 이의 능력을 유지한다. TiO_2 광촉매적 살균의 지지와 Ag의 살균 능력의 조합은 Ag- TiO_2 /유리 섬유 물질의 살균 효율을 촉진시킨다. 도 12에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 Ag- TiO_2 /유리 섬유 광촉매는 UV 광과 비교할 때 적은 에너지를 요구하는 가시광선 하에서조차 작동될 수 있고, 대장균의 살균에 사용될 수 있어, 세균 제거를 위한 에너지를 절약하는 데에 기여할 수 있다.

[0101]

<실험예 3>

[0102]

TiO_2 /유리 섬유에 도핑된 Ag의 최적 함량 측정

[0103]

본 발명에 따른 Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 광촉매에 있어서, TiO_2 /유리 섬유 상에 도핑된 Ag의 최적 함량을 조사하기 위해 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 광촉매를 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 제조하여 광촉매 특성 분석 및 대장균의 광촉매작용 살균 효율을 비교하였다.

[0104]

<3-1> SEM 관찰

[0105]

도 13은 0, 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 광촉매의 SEM 이미지를 나타낸다. 유리 섬유를 TiO_2 증착을 위한 기판으로서 사용하였다. TiO_2 /유리 섬유 내의 TiO_2 는 유리 섬유의 표면 상에 평평하게 증착되었다 (도 13a). 도 13에서 어떤 은 입자는 TiO_2 층의 표면 상에 골고루 퍼진 상태로 증착되었으나, 다른 은 입자는 TiO_2 층 위에 약간 겹쳐졌다. 상기 은 입자 크기는 은 함량이 증가함에 따라 일제히 증가하였다. 높은 Ag-도핑에서 Ag가 TiO_2 층 상에서 큰 입자로 응집되었다. 너무 많은 양의 Ag은 큰 입자로 뭉쳐져서 부정적인 영향을 일으킬 수 있는데, 예컨대 은 입자와 TiO_2 에 의한 광 가림, 및 TiO_2 층 상의 은(Ag)의 고르지 못한 분포 등은 광촉매적 활성의 감소를 유발한다. 낮은 은 도핑 (1% 및 2.5% Ag- TiO_2 /유리 섬유)에서는, 은과 TiO_2 간의 상호작용이 거의 없어 TiO_2 의 광촉매적 활성을 향상시키기에 충분하지 못하다. TiO_2 상에 도핑된 은의 최적 비율을 XRD, UV-VIS 및 XPS 뿐만 아니라 대장균 광촉매적 살균 효율 및 용량과 같은 특성 분석 방법을 기초로 하여 결정하였다.

[0106]

<3-2> XRD 분석

[0107]

Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 촉매 시스템에서, 유리 섬유 상에 코팅된 TiO_2 입자의 제한된 이용가능성 때문에, 유리 섬유 상에 코팅된 TiO_2 의 X-선 회절 피크의 강도는 상 분석을 위하여는 너무 약했다. XRD 피크 분석을 이용하여 TiO_2 및 TiO_2 상에 도핑된 Ag의 결정 상을 측정하기 위하여, 유리 섬유의 함침 없이 TiO_2 의 콜로이드 용액으로부터 TiO_2 분말 및 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 분말을 제조하였다. 도 14는 TiO_2 및 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 의 XRD 패턴에서 TiO_2 의 아나타제 상이 확인되었음을 나타낸다.

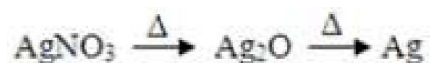
[0108]

TiO_2 의 아나타제 피크의 X-선 피크 강도에서의 변화를 도핑된 Ag의 양의 함수로서 분석하기 위해, TiO_2 및 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag-도핑된 TiO_2 의 XRD 패턴을 $20-30^\circ$ 의 2θ 범위로 축소시켰다 (도 15). XRD 패턴에서, 26° 의 2θ 에서 나타난 회절 각은 TiO_2 의 아나타제 (101) 피크에 해당한다. Ag 도핑이 증가함에 따라 Ag-도핑된 TiO_2 시료 내에서의 TiO_2 의 아나타제 피크 강도는 순수한 TiO_2 시료와 비교할 때 감소하고 피크 모양은 퍼졌다. 이는 아마도 Ag^+ 이온이 TiO_2 입자의 표면 상에 증착된다는 사실 때문일 것이다. 또한, Ag-도핑된 TiO_2 시료에서

아나타제 (101) 피크의 더 작은 회절 각으로의 약간의 이동이 기록되었다. 이는 Ag^+ 가 TiO_2 의 결정 구조 내에 들어가서 그 결과 TiO_2 의 결정 격자 내에 틀림이 유발되기 때문이다. Liu et al.는 TiO_2 의 격자 사이트 내로의 이온의 치환이 0 공백 또는 Ti^{4+} 의 결핍을 유발하기 때문에 은이 TiO_2 의 격자를 이탈할 수 있음을 보고하였다. TiO_2 격자에서, Ti^{4+} 이온 반경은 68Å이다. 그러나, Ag^+ 이온의 이온 반경은 126Å이다. 이와 같이, TiO_2 격자 내에서 Ti^{4+} 이온에 대한 Ag^+ 이온의 치환 또는 대체는 높은 에너지를 필요로 하고, 따라서 소량의 Ag^+ 이온만이 TiO_2 격자로 들어갈 수 있고, 격자 구조를 변형시킬 수 있다. 더 많은 양의 Ag 이 TiO_2 상에 도핑되면, TiO_2 격자 내에 더 많은 변형이 일어나며, 이는 피크 두께를 더 많이 넓히고, 더 낮은 각으로의 이동을 증가시키며, 아나타제 피크 강도를 더 많이 감소시키는 결과를 낳는다.

[0109]

도 16은 30-70°의 2θ 범위에서의 TiO_2 및 1, 2.5, 5, 7.5, 및 10% Ag -도핑된 TiO_2 XRD 패턴을 나타낸다. Ag -도핑된 TiO_2 시료 내에서 Ag 금속 피크가 44.4°에서 관찰되었다. Ag 함량이 5%까지 증가하면, 하나 이상의 약한 Ag 금속 피크가 64.5°에서 발생한다. 또한 Ag -도핑된 TiO_2 시료에서 Ag 함량이 5%에서 10%로 증가함에 따라 Ag_2O 피크가 33.1°에서 뚜렷이 관찰된다. 시료 내에서 소량의 은 산화물 (Ag_2O)의 존재는, 약 200°C의 하소 온도에서, Ag_2O 를 통한 Ag 금속으로의 주요 분해 과정에서 AgNO_3 의 Ag_2O 로의 열적 분해가 관찰되었다는 것을 암시한다. Gao et al.은 Ag_2O 상의 Ag 및 산소 원자로의 열적 분해는 $T_a \geq 200^\circ\text{C}$ 에서 일어나는 것으로 보고하였다 [Gao et al., Thin Solid Films. 519 (2011) 6620-6623]. 그럼에도 불구하고, 200°C에서 Ag_2O 내의 Ag-O 결합은 Ag 격자 내의 Ag-Ag 결합보다 더욱 약하므로, AgNO_3 의 분해로부터 남아있는 소량의 Ag_2O 의 가능성이 있다. AgNO_3 의 열적 분해로부터 생성되는 Ag 및 Ag_2O 는 하기 반응식에 의해 설명된다:



[0110]

[0111]

<3-3> UV-가시광선 스펙트럼

[0112]

도 17은 TiO_2 /유리 섬유 및 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag -도핑된 TiO_2 /유리 섬유의 광학 흡수 특성을 나타낸다. Ag -도핑된 TiO_2 /유리 섬유 시료는 흡수 띠의 명백한 적색-이동을 나타내었고 300-800 nm의 영역에서 광 흡수의 유의적 증가를 나타내었다.

[0113]

Ag 함량이 7.5%까지 증가함에 따라 Ag-TiO_2 /유리 섬유의 가시광선 흡수는 증가하였으며, Ag 함량이 10%까지 증가할 때에는 가시광선 흡수가 낮아지기 시작했다. Ag 함량의 증가와 함께 Ag-TiO_2 /유리 섬유의 가시광선 흡수는 비례적으로 증가하였다. Ag 함량이 증가할수록 TiO_2 층 내에 퍼져 있는 Ag 입자의 플라즈몬 공명이 증가되었다. 플라즈몬 공명의 증가는 전기장을 증가시킬 수 있고, 이는 전자-정공 생성을 용이하게 하여 증가된 가시광선의 흡수를 유발한다. 그러나, Ag 함량이 너무 높은 경우, 예컨대 Ag-TiO_2 /유리 섬유 내에 10%인 경우, 플라즈몬 공명은 TiO_2 의 전자-정공 분리를 저해하여, 감소된 가시광선 흡수를 유발한다. 높은 은 도핑량에서는, 은 클러스터의 크기가 너무 커지게 되고, 따라서 TiO_2 표면에 도달하는 광선을 차단한다. 따라서, TiO_2 층에 도달하는 가시광선의 기회가 감소하여 광촉매로 흡수되는 가시광선이 적어지는 결과를 낳게 된다.

[0114]

<3-4> XPS 분석

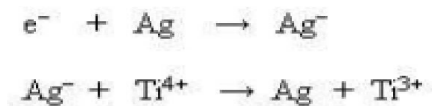
[0115]

도 18은 TiO_2 /유리 섬유 및 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag -도핑된 TiO_2 /유리 섬유 내의 티타늄(Ti)의 고해상 XPS 스펙트럼을 나타낸다. TiO_2 /유리 섬유 시료 내의 TiO_2 의 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 피크 및 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 피크는 각각 459.18 eV 및 465.18 eV의 결합 에너지에서 나타났다. $\text{Ti } 2p$ 피크의 이중항 분할 에너지는 6.0 eV이었고, 이는 티타늄의 격자

내의 Ti^{4+} 때문이다. TiO_2 /유리 섬유의 XPS 스펙트럼에서의 Ti 2p의 좁고 날카로운 피크는 TiO_2 내의 모든 Ti 이온이 Ti^{4+} 상태로 존재한다는 것을 나타낸다. 도 18은 Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 물질에서의 TiO_2 의 Ti 2p 피크의 피크 퍼짐 및 낮은 결합 에너지로의 이동을 보여준다. Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유에서의 Ti 2p_{1/2} 및 Ti 2p_{3/2}의 피크 퍼짐은 Ag- TiO_2 /유리 섬유 내의 티타늄의 이온 상태가 Ti^{4+} 만은 아님을 암시한다.

[0116]

Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유에서의 TiO_2 의 Ti 2p 피크를 맞추기 위해 가우시안(Gaussian) 다중피크 형태가 적용되었다 (도 19). Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유 광촉매작용의 XPS 스펙트럼은 Ti^{3+} 및 Ti^{4+} 와 매칭되는 두 피크의 존재를 나타낸다. Ti^{3+} 은 TiO_2 층을 제조하기 위한 소결 과정(테트라 이소프로필 오르토 티아네이트(TIOT)의 산화)동안 Ag 또는 Ag^+ 이온의 도움으로 형성되었을 것이다. Ag 또는 Ag^+ 이온은 소결 과정 동안 이소프로필 라디칼(C_3H_7)로부터 추출될 수 있고, 이후 추출된 전자는 Ti^{4+} 로 이동하여 Ti^{3+} 을 형성한다. 이들 반응은 하기 식과 같이 요약된다:



[0117]

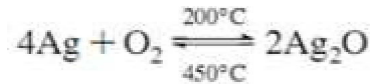
[0118]

소결 과정 동안 TIOT로부터 Ti^{4+} 및 O^{2-} 는 재배열을 겪어 TiO_2 를 생성한다. 상기 재배열은 Ag^+ 에 의해 변형되어 TiO_2 격자 내에서 변화를 야기할 수 있다. 격자 사이트 내에서 Ag 이온이 Ti^{4+} 이온을 대체할 때, TiO_2 격자 내에서는 O 공백 또는 Ti^{4+} 의 부족이 유발되어, Ti^{4+} 이온이 Ti^{3+} 이온으로 일부 변화게 된다. XRD 분석 부문에서 설명된 바와 같이, Ag^+ (126 Å)의 반경은 Ti^{4+} (68 Å)보다 더욱 크다. TiO_2 격자 내에서 Ag^+ 의 치환은 에너지를 필요로 하고 따라서 적은 분율의 Ti^{4+} 만이 Ag^+ 에 의해 치환되어 소량의 Ti^{3+} 만이 발생된다. 이는 TiO_2 격자 내의 Ti^{4+} 의 비율이 Ti^{3+} 에 비해 우세하고 따라서 Ti^{4+} 의 피크 강도가 Ti^{3+} 보다 훨씬 높음을 시사한다(도 19). TiO_2 격자 내에 은 도핑량이 증가할수록 Ti^{4+} 및 Ti^{3+} 피크 위치 또한 더 낮은 결합 에너지 필드로 이동하였다(도 19). 은의 플라즈몬 공명은 티타늄 이온 반경을 확장시켜 티타늄 핵으로부터 멀리 전자를 이동시킬 수 있고; 따라서, Ti 2p의 피크를 더 낮은 결합 에너지로 이동시킬 수 있다. 은의 플라즈몬 공명의 증가는 은 함량의 증가와 비례하였다. 티타늄 이온의 외부상에 존재하는 Ag^+ 는 티타늄 핵 주위의 전자 구름의 확대에 기여하여 이에 의해 티타늄 반경의 증가 및 전자의 추가적인 방출에 기여할 수 있다. 이러한 현상은 Ti 2p 피크가 더 낮은 결합 에너지로 이동함을 통해 관찰된다(도 19). Ti^{4+} 보다 하나 이상의 전자를 함유하는 Ti^{3+} 의 존재는, Ag- TiO_2 광촉매가 광조사에 의해 들뜰 때, TiO_2 로부터 전자 생성을 촉진시킬 것이다. TiO_2 격자 내의 Ag는 티타늄 이온 반경의 확장에 영향을 미칠 것이고, 이는 Ti^{3+} 및 Ti^{4+} 피크가 더 낮은 결합 에너지로 이동하는 것에 의해 입증된다(도 19). 따라서, TiO_2 로부터 전자-정공 쌍의 쉽게 발달된 전하 분리는 광반응을 위한 들뜸에 도달하기 위해 상대적으로 적은 에너지를 필요로 할 수 있다. 이것이 광촉매적 활성이 가시광선에서도차 일어날 수 있는 이유이다. 은 함량이 너무 높은 경우, 즉 10%인 경우, 은 이온은 티타늄 주위에 더 많은 복합체를 만들 수 있다. 만일 은 이온이 티타늄 분자의 반대쪽 사이트에 존재할 경우, 전자 구름은 반대쪽으로 발달될 것이며, 따라서 티타늄 상에 척력이 발달될 것이다. 이런 종류의 플라즈몬 공명은 티타늄 반경의 확장력을 감소시킬 수 있다. 따라서, 10% 은-도핑의 Ti 2p 피크는 7.5% 은-도핑에 비해 더 높은 결합 에너지 필드로 약간 이동한다.

[0119]

도 20은 10% Ag-도핑된 TiO_2 /유리 섬유의 Ag 3d의 XPS 결과를 나타낸다. 가우시안 다중 피크 형태는 Ag 3d XPS

피크가 Ag_2O 및 Ag 금속의 두 피크로 분해되었음을 나타냈다. Ag -도핑된 TiO_2 내의 Ag 및 Ag_2O 의 동시 존재가 또한 Zhang et al. 에 의해 보고되었다[H. Zhang, et al., Chem Mater. 20 (2008) 6543-6549]. 약 200°C 의 하소 온도에서, AgNO_3 은 AgO 및 Ag^+ 간의 상호 전환 때문에 Ag 뿐만 아니라 Ag_2O 로 존재한다. 이러한 전환은 하기 반응에 의해 설명된다:



따라서, $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유는 필수적으로 Ag 및 Ag_2O 를 포함하고, Ag 및 Ag_2O 는 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 상에 증착된다. 그러나, Ag 금속 및 Ag_2O 둘다 이들의 플라즈몬 공명에 의한 감작을 통해 TiO_2 의 광촉매적 활성을 증가시킬 수 있다.

<3-5> 대장균의 살균 실험

본 발명에 따른 Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 광촉매에 있어서, $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 상에 도핑된 Ag 의 최적 함량을 조사하기 위해 1, 2.5, 5, 7.5 및 10% Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 광촉매에 대하여 대장균의 광촉매작용 살균 효능을 비교하여, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 내의 상이한 Ag 도핑량에 따른 대장균 살균 결과

TiO_2 내의 도핑된 Ag (%)	1	2.5	5	7.5	10
대장균 투입량(CFU)	2.32E+07	2.33E+07	2.36E+07	2.38E+07	2.40E+07
대장균 산출량(CFU)	5.20E+06	3.58E+06	2.21E+06	1.54E+06	1.96E+06
살균 효능(%)	77.59	84.64	90.64	93.53	91.83

표 4는 상이한 양의 은이 도핑된, Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 광촉매에 의한 대장균의 살균 효능을 나타낸다. 표 4에 나타난 바와 같이, Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 물질 내의 Ag 함량이 증가할수록 살균 효능은 점진적으로 증가하였다. 가장 높은 살균 효능은 7.5% Ag 도핑량으로 Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유에서 93.53%이었다. 그러나, 은 함량이 10%를 초과하도록 증가하면, 살균 효능은 저하되기 시작하였다. 은 함량이 너무 높으면, TiO_2 표면 상의 Ag 가 빛의 양을 제한하여 H_2O 및 O_2 가 TiO_2 층에 도달하는 것을 제한하여, 결국 대장균 살균의 주요한 인자인 수산화기 라디칼 생성을 감소시키게 되기 때문이다. 10% $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유를 이용한 광촉매적 시스템에서 Ti 2p의 높은 결합 에너지로의 피크 이동으로 볼 때, 티타늄 이온의 영역이 감소한 것이 명백하였다. 이러한 결과는 10% $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유가 7.5% $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유와 비교할 때 전자-정공 쌍을 생성하는 것이 상대적으로 어려움을 시사한다. 이는 또한 10% $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유의 대장균의 광촉매적 살균 능력이 7.5% $\text{Ag-TiO}_2/\text{유리}$ 섬유보다 낮을 것임을 의미한다.

따라서, 본 발명에 따른 Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 광촉매에 있어서, TiO_2 내에 도핑된 Ag 함량은 중량분율로 5~10%일 때 90% 이상의 높은 대장균 살균 효과를 나타내며, 특히 7.5%일 때, 93.53%의 가장 높은 대장균 살균 효과를 나타내었다. 이로부터 본 발명에 따른 Ag -도핑된 $\text{TiO}_2/\text{유리}$ 섬유 광촉매는 도핑되는 Ag 의 양을 조절하여

대장균 살균에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있으며, 가장 대장균 살균 효과가 높은 7.5% Ag-TiO₂/유리 섬유를 다음 실험에 사용하였다.

<실험예 4>

TiO₂/유리 섬유의 광촉매적 살균 효능에 대한 습도의 영향 측정

광촉매적 살균에 대한 습도의 영향을 측정하기 위해 상이한 상대 습도 (RH) 조건(40±5%, 60±5%, 80±5%) 하에서 7.5% Ag-TiO₂/유리 섬유를 이용하여 대장균의 광촉매작용 살균 효능을 비교하였다. 그 결과를 표 5에 나타내었다.

표 5

대장균의 광촉매적 살균 효능에 대한 상대 습도의 영향

상대 습도(%)	40±5	60±5	80±5
대장균 투입량(CFU)	2.32E+07	2.38E+07	2.40E+07
대장균 산출량(CFU)	4.84E+06	1.54E+06	2.96E+06
살균 효능(%)	79.14	93.53	87.67

표 5에 나타난 바와 같이, 세 가지의 시험된 상대 습도 (RH) 조건 중에서, RH 60±5%에서 95.53%의 가장 높은 살균 효능이 관찰되었다. 건조한 습도 조건 (40±5% RH)하에서, 살균 효능은 79.49%였다. 건조한 습도 조건 하에서 살균 효능의 감소는 광촉매적 반응에 의한 수산화기 생성을 위해 이용가능한 H₂O 분자의 부족 때문이다. 수산화기 라디칼 생성 또는 이용가능성은 세균 살균에 영향을 미치는 주요한 인자이다. 따라서, 수산화기의 부족은 살균 효능을 크게 감소시킬 것이다. 습한 조건에서(80±5% RH), 대장균의 살균 효능은 87.67%였다. 이는 건조한 조건보다는 살균 효능이 높으나, 중간 습도 조건(60±5%)보다는 낮다. 이러한 현상에 대하여 Li et al에 의한 설명에 따르면, 높은 습도는 생물의 재활성화를 유발할 수 있거나, 물이 대부분의 TiO₂ 사이트를 차지할 수 있기 때문에 미생물의 살균 또는 흡착을 위해 이용가능한 사이트가 더욱 적어지게 된다. 특정 습도 수준에서, 수증기의 존재는 수산화기 라디칼 형성을 촉진시킬 수 있으나, 라디칼 형성은 수증기의 증가에 따라 항상 증가하는 것은 아니다. 때때로, 상기 라디칼은 TiO₂ 표면 상의 흡착 사이트의 점유 때문에 심지어 감소될 수도 있고, 이는 높은 습도 조건에서 감소된 살균 효능을 야기한다. Peccia et al.은 세포 또는 단백질 구조 내부의 생물 고분자 물질이 특정 수준의 상대 습도에서 변할 수 있음을 보고하였다. 상기 단백질 구조 변화는 세포 벽 특성을 포함하는 DNA 보수(repair) 효소에 영향을 미칠 수 있고, 따라서 미생물을 수산화기 라디칼에 의한 산화로부터 보고할 수 있다. 따라서, 미생물들은 습도가 높을 때 더욱 살아남을 수 있고, 이는 대장균의 살균 효능에 있어서 약간의 감소를 야기한다.

<실험예 5>

TiO₂/유리 섬유 광촉매의 살균 용량 측정

본 발명에 따른 TiO₂/유리 섬유 광촉매의 살균 용량을 측정하기 위하여 대장균의 상이한 투입량의 영향을 분석하였다. 대장균 광촉매적 살균 효능은 하기 수식식 5에 의해 계산되었다:

수학식 5

$$\text{광촉매적 살균 효율} = \frac{\text{대장균 투입량} - \text{대장균 배출량}}{\text{대장균 투입량}} \times 100\%$$

[0135]

[0136] 대장균 살균 용량은 3600 초의 살균 시간 (t) 및 240 cm²의 광촉매 면적 (S)과 함께 하기 수학식 6을 사용하여 계산하였다:

수학식 6

$$\text{대장균 살균 용량} = \frac{\text{대장균 투입량} - \text{대장균 배출량}}{\text{광촉매 표면적} \times \text{살균 시간}}$$

[0137]

[0138] 계산 결과를 표 6 및 도 13-14에 나타내었다.

표 6

상이한 대장균 투입량에 따른 7.5% Ag-TiO₂/유리 섬유의 살균 용량

대장균 투입량(CFU)	대장균 산출량 (CFU)	살균 용량		남아있는 대장균 (CFU/s)
		CFU.s ⁻¹	CFU.s ⁻¹ .cm ⁻²	
1.65E+07	1.22E+06	4244	18	339
1.83E+07	1.34E+06	4711	20	372
2.04E+07	1.38E+06	5283	22	383
2.22E+07	1.47E+06	5758	24	408
2.38E+07	1.54E+06	6183	26	428
2.56E+07	3.16E+06	6233	26	878
2.75E+07	5.00E+06	6250	26	1389
2.93E+07	6.73E+06	6269	26	1869

[0139]

[0140] 표 6은 대장균 투입량이 1.65×10⁷ 내지 2.93×10⁷ (CFU)의 범위일 때 가시광선 하에서 7.5% Ag-TiO₂/유리 섬유 광촉매에 의한 대장균의 살균 용량을 나타낸다. 살균 용량은 CFU s⁻¹ 뿐만 아니라 CFU s⁻¹.cm⁻²로 계산되었다. 표 6에 나타난 바와 같이, 대장균 투입량이 증가함에 따라 광촉매작용의 살균 용량이 증가하였다. 대장균 투입량이 2.56×10⁷ (CFU) 이상일 때, 살균 용량은 거의 한계에 도달하였다. 대장균 투입량이 1.65×10⁷에서 2.93×10⁷ (CFU)로 증가할 때, 살균 용량은 4,244 (CFU.s⁻¹)에서 6,269 (CFU.s⁻¹)로 증가하였다. 살균 용량은 약 6200 CFU s⁻¹으로 안정한 것으로 보인다. 따라서 대장균 투입량을 더욱 증가시키더라도 살균 없이 남아있는 대장균이 상당히 증가할 뿐 살균 효율은 약간만 증가하였다. 이는 광촉매적 활성화에 의해 조당 생성되는 이용가능한 수산화기 라디칼이 한정된 수이기 때문이며, 따라서 미처리된 대장균, 즉, 상기 광촉매적 시스템에 의해 살균되지 않은

대장균이 증가하게 된다. 살균 용량이 6,200 CFU/s를 지나 약간 증가했다 하더라도, CFU/s.cm² 단위의 살균 용량은 26 CFU/s.cm²에 도달한 후 더 증가하지 않았다(도 21).

[0141]

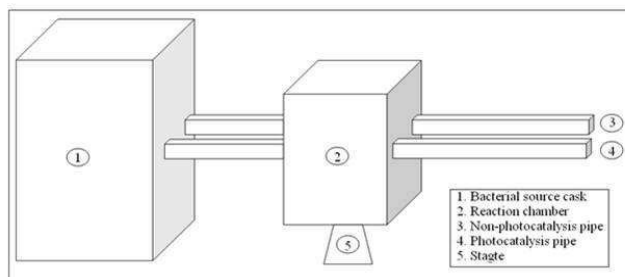
도 22는 살균 실험 후에 필터 상에 여전히 살아있는 대장균 수를 나타낸다. 대장균 투입량이 1.65×10^7 에서 2.38×10^7 (CFU)로 변화할 때, 살균 실험 후에 필터 상에 남아있는 대장균은 339 (CFU)에서 428 (CFU)로 증가하였고, 이는 단지 소량의 증가이다. 이러한 약간의 증가는 광촉매의 표면 상에 이용가능한 수산화기 라디칼에 의해 영향을 받지 않는 소량의 대장균 투입량이었음을 시사한다. 그러나, 대장균 투입량이 2.38×10^7 (CFU)에서 2.93×10^7 (CFU)로 증가함에 따라 광촉매적 살균 이후 필터 상에 여전히 살아 있는 대장균이 크게 증가하였다. 이는 많은 양의 대장균이 광촉매의 표면으로부터 생성된 수산화기 라디칼로 조차 살균되지 않고 단지 광촉매적 파이프를 통과하였음을 의미한다. 이는 또한 제공된 광촉매적 시스템 하에서 살균에 이용가능한 생성된 수산화기 라디칼의 수가 한정됨을 시사한다.

[0142]

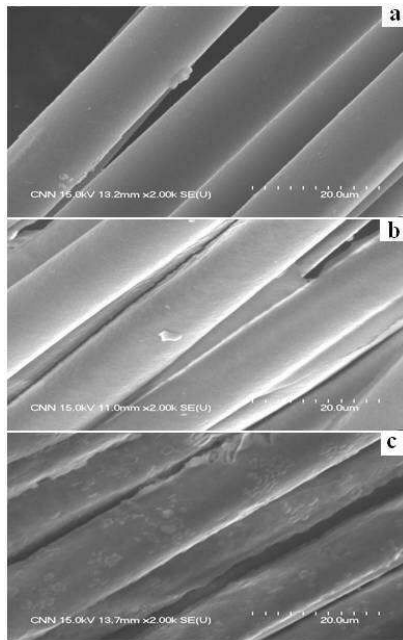
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

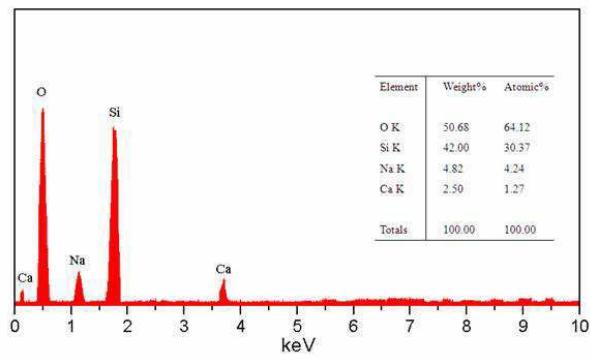
도면1



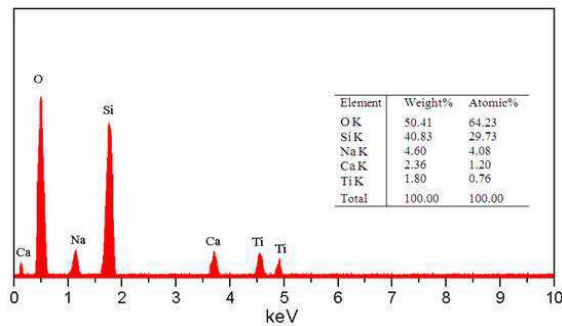
도면2



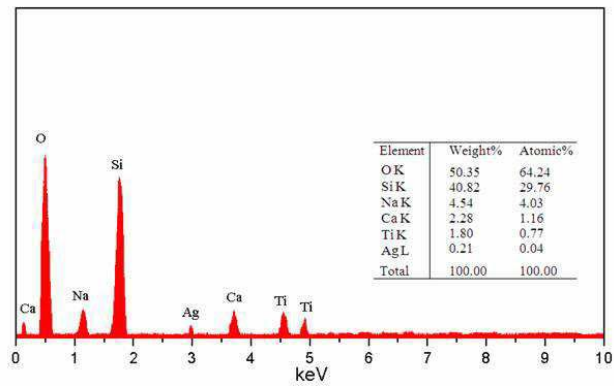
도면3



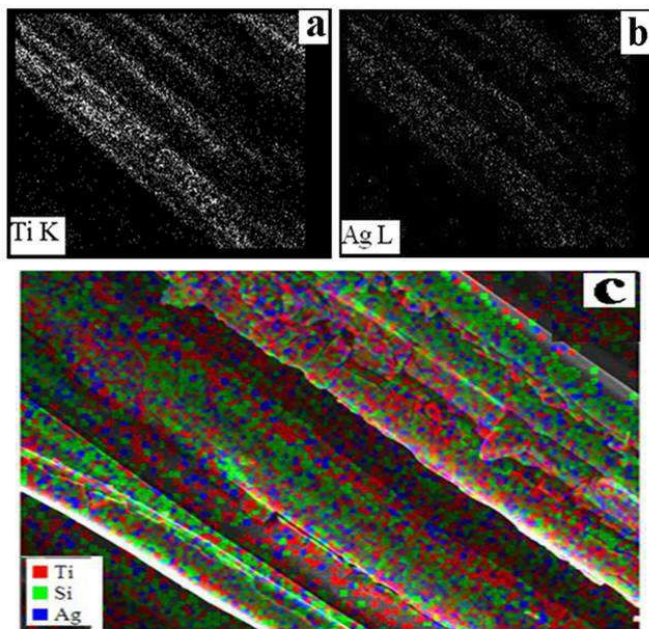
도면4



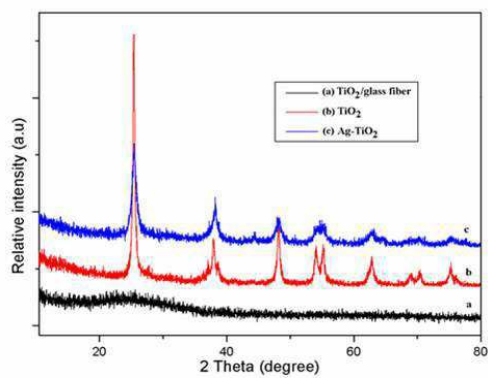
도면5



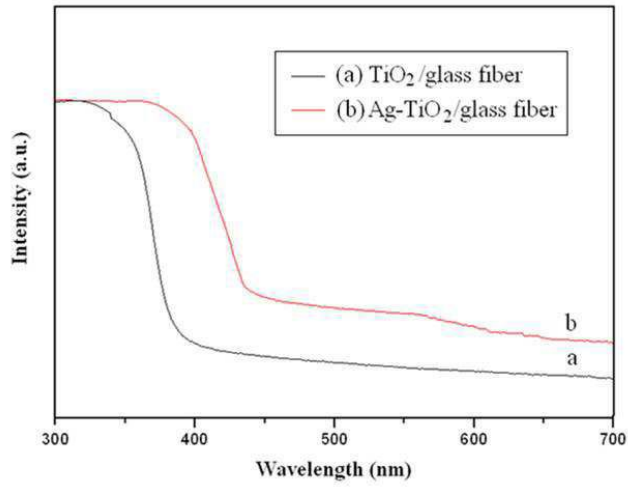
도면6



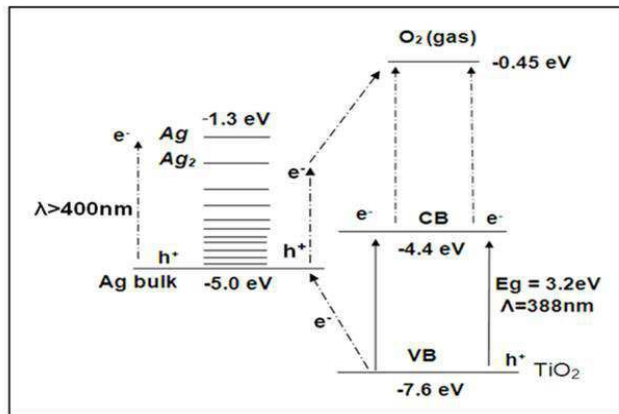
도면7



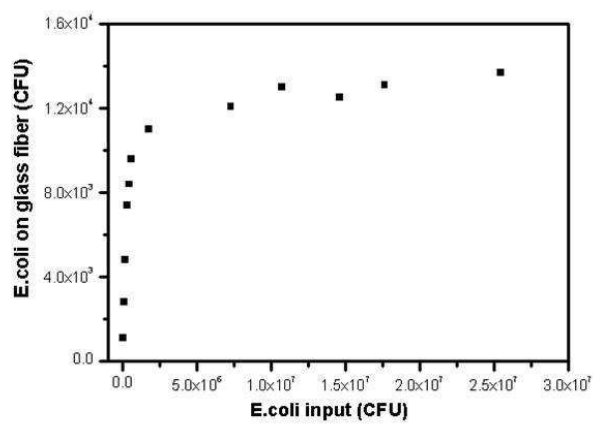
도면8



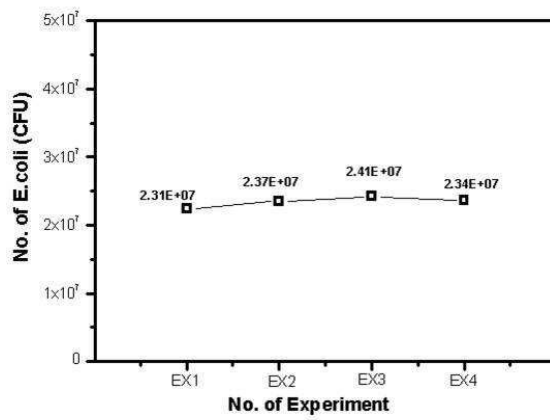
도면9



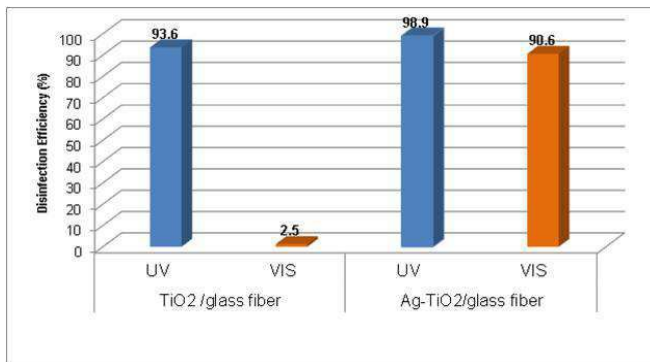
도면10



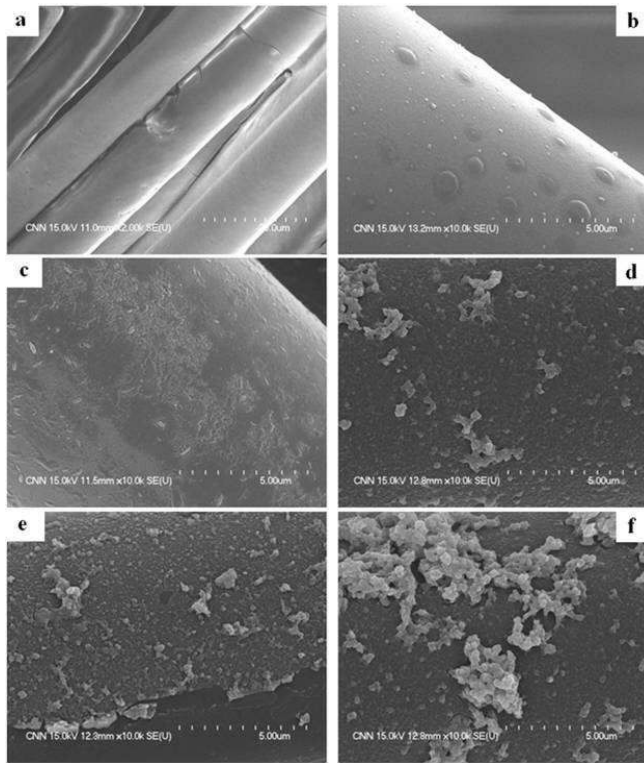
도면11



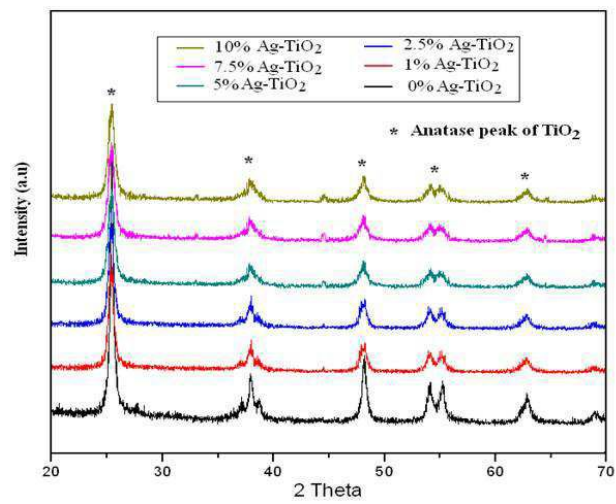
도면12



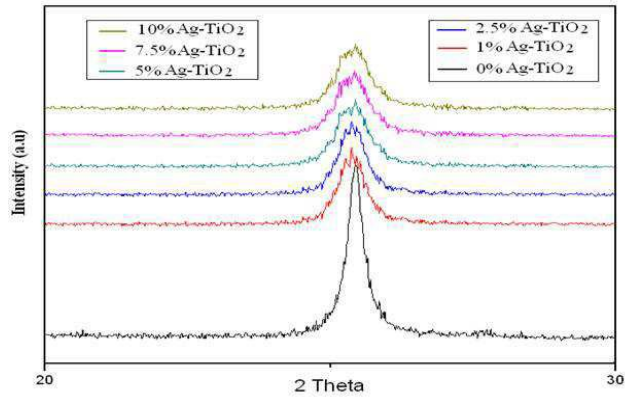
도면13



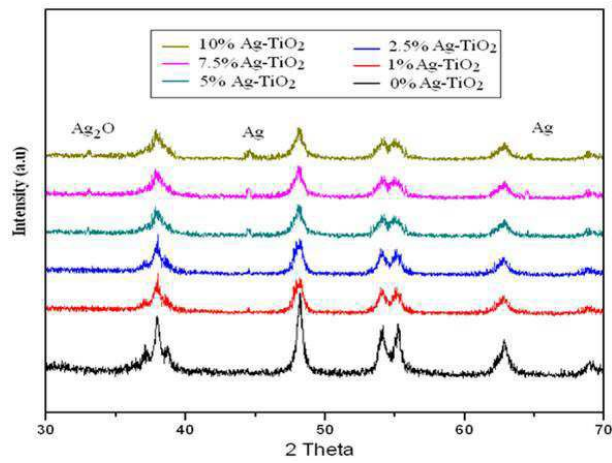
도면14



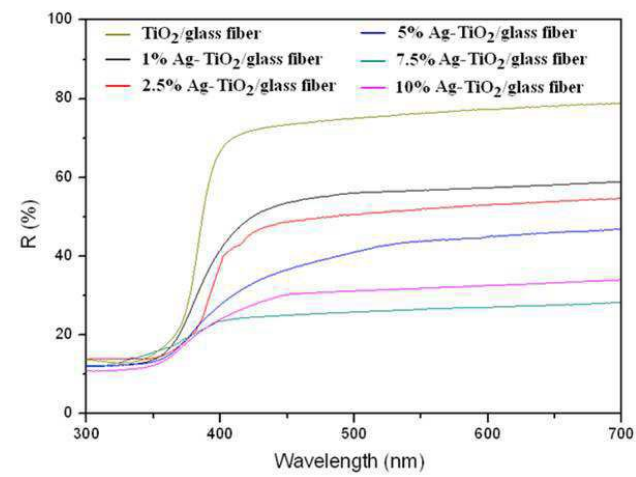
도면15



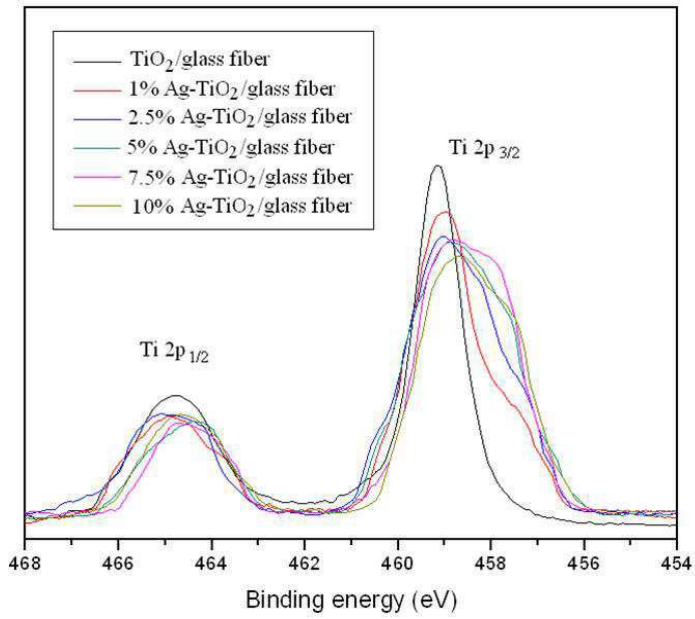
도면16



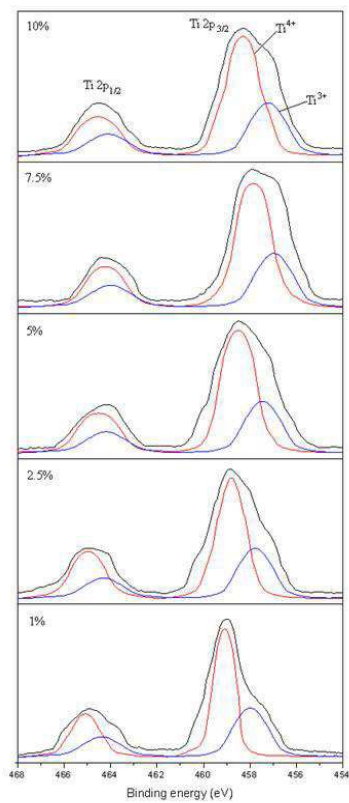
도면17



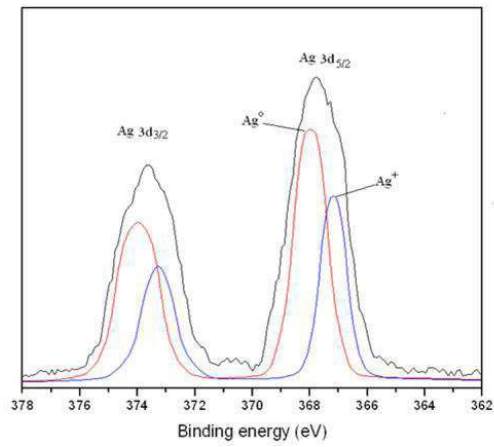
도면18



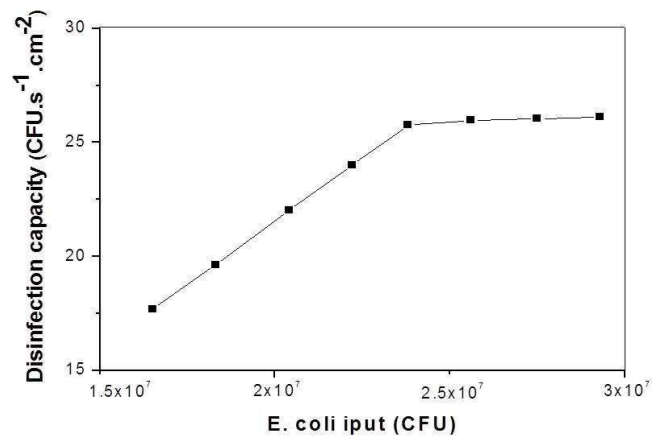
도면19



도면20



도면21



도면22

