



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월22일
(11) 등록번호 10-1870257
(24) 등록일자 2018년06월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) B01J 20/02 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3214 (2013.01)
B01J 19/081 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0044288
(22) 출원일자 2017년04월05일
심사청구일자 2017년04월05일
(56) 선행기술조사문헌
Wu-Jun Liu 외 6, Environ. Sci.: Nano, Vol.3,
pp.745-753(2016.06.29.)
N. Sangeetha 외 3, India, Current
Nanoscience, Vol. 8, No.5, pp.1-6(2012.10.)
Zhongping Zhang 외 4, Polymer, Vol.42,
pp.8315-8318(2001.09.)
JP2005139223 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
바이오지이티(주)
대전광역시 유성구 테크노로 11-3, 엔에이치05
호(관평동, 배재대학교 대덕밸리캠퍼스)
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
우승한
대전광역시 서구 둔산북로 175 (둔산동, 햇님아파
트) 2-506호
정환수
대전광역시 서구 청사로 253 (둔산동, 꿈나무아파
트) 203-1106
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 은나노입자가 담지된 바이오차 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 a) 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은 전구체용액을 혼합한 후 광조사하여 환원시켜 은나노입자를 제조하는 단계 및 b) 상기 은나노입자를 바이오차에 함침시키는 단계를 포함하는 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 은나노입자가 담지된 바이오차에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/0233 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

B01J 20/3236 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ACC-2016-DDI-00869

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구개발특구진흥재단

연구사업명 2016년 기술이전사업화 사업

연구과제명 고효율 친환경 버섯 스마트팜을 위한 자원순환형 은나노 바이오차 솔루션 사업화

기 여 율 1/1

주관기관 바이오지이티(주)

연구기간 2016.04.08 ~ 2018.04.07

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은 전구체용액을 혼합한 후 광조사하여 환원시켜 은나노입자를 제조하는 단계 및
- b) 상기 은나노입자를 바이오매스를 열분해시킨 바이오차에 함침시키는 단계를 포함하는 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 생물유래환원제는 알긴산 나트륨 및 알긴산 칼륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 광조사는 형광환경에서 광조사하는 것인 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
상기 형광환경의 광조사는 5,000 내지 10,000K의 색온도로 조사하는 것인 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 광조사는 10 내지 40W 전력으로 조사하는 것인 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법.

청구항 6

생물유래환원제와 결합된 은나노입자가 바이오매스를 열분해시킨 바이오차 내에 담지되어 있는 은나노입자가 담지된 바이오차.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 은나노입자가 담지된 바이오차(bio-char) 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 생물유래환원제로 광조사하여 환원된 은나노입자를 바이오차에 함침시킨 은나노입자가 담지된 바이오차 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 은나노입자는 소독용 살균수, 무좀약, 아토피 치료제, 기능성 향균치약, 향균연고 등과 같은 의약품, 양말, 셔츠, 스포츠 의류, 작업복, 환자복, 담요, 커튼, 부직포 등과 같은 섬유류의 향균 처리, 스킨, 로션, 에센스, 아이크림, 영양크림, 립스틱 등과 같은 화장품류, 물티슈, 생리대, 기저귀, 젖병 및 세정제, 여성 청결제 등과 같은 위생용품, 주방용품, 욕실용품, 물병, 물컵 등의 가정용품, 휴대폰, 노트북, 정수기, 냉장고, 에어컨, 전화기, 에어컨리너 등과 같은 가전제품의 내외장재, 타일, 벽지, 인조대리석, 외장용 도료 등과 같은 건축제품, 토양살균제, 무농약 살균수 등과 같은 농업용품, 향균 배관, 살균 정수처리시스템 등과 같은 산업용품에 이르기까지

매우 다양한 분야에서 사용되고 있다.

- [0003] 이러한 은나노입자는 종래의 벌크 재료 제조방법으로는 제조될 수 없기 때문에, 화학적인 방법으로서 은나노입자의 원료가 되는 질산은을 용해한 수용액에, 분산제, 소포제, 환원제 등을 함께 첨가하여 환원제에 의한 은의 환원작용을 유도하여 미세한 나노입자를 얻는 방법이 알려져 있다. 그러나 이러한 방법은 그 과정이 복잡하며, 여러가지 재료가 다량 사용되기 때문에 부산물이 다량 발생할 뿐만 아니라 고비용이며 비효율적이라는 단점이 있다.
- [0004] 본래의 은 이온을 이용한 은 나노입자 합성법은 다양한 방법들이 있다. 은 나노입자를 합성하려면 은 이온에서 은 나노입자로 환원시켜줄 수 있는 환원제와 합성된 은 나노입자를 안정하게 분산되도록 하는 안정제가 사용되는데, 이렇게 환원제와 안정제를 어떻게 사용하느냐에 따라 은 나노입자의 합성방법도 달라지게 된다.
- [0005] 가장 일반적인 은나노입자의 합성방법은 NaBH_4 , 시트레이트, 하이드라진 및 하이드록실아민 하이드로클로라이드 등의 환원제를 이용하여 은전구체용액을 화학적 환원하는 방법이다. 상기 NaBH_4 와 같이 강한 환원제를 사용하는 경우, 독성을 강하여 환원제가 잔류하면 환경에 유해한 단점이 있고, 또한, 이를 안정하게 분산되도록 안정제를 필요로 하는 2단계의 환원 과정이 시도되어왔다. 상대적으로 약한 환원제인 시트레이트를 사용하는 경우에도 환경에 유해하다는 문제점이 제기되어 온 바, 이에 따라 친환경적으로 은 나노입자를 제조할 수 있는 기술에 대한 연구가 필요한 실정이다.
- [0006] 이와 같은 은나노입자의 유해 세균을 살균하는 항균성을 이용하여 은 나노입자를 고형화된 소재에 나노복합체로 제조하여 사용하고자 하는 연구개발이 최근 진행되고 있으며, 이를 바탕으로 일부 제품이 제조되고 있는 실정이다. 그러나 이미 딱딱하게 고형화된 고체의 내부에 포함된 은 나노입자가 표면으로 용출되어 항균성 작용을 하기에는 그 효율에 한계가 있다.
- [0007] 이러한 한계를 극복하기 위하여 항균성 은나노입자를 특정 용액에 희석하여 물체의 표면에 도포하는 기술이 고려되었다. 그러나 물체의 표면에 항균성 은나노입자를 도포하기 위해서 은나노입자를 어떤 용액 내에 잘 분산시킨 후에 도포하더라도 도포하는 과정 중이나 도포한 후에 은나노입자들이 스스로 뭉침(self-assembly)으로써 은나노입자가 갖는 높은 항균 효율이 현저히 저하될 수 있다. 즉, 항균성 은나노입자를 특정 용액에 분산시켜 물체의 표면에 도포를 잘 하더라도 도포 후에 용매가 증발하는 과정에서 은나노입자의 서로 간의 응집과 농도 불균형 등으로 인해서 결과적으로 은나노입자의 분포가 고르지 않는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 은나노입자가 균일하게 바이오차 내에 함침함에 따라 유해물질의 흡착성이 현저히 향상되어 항균성이 우수한 은나노입자가 담지된 바이오차를 제공하고자 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 환경무해한 생물유래환원제로 은나노 입자를 환원함으로써, 환원제 잔류문제 및 추가 안정제투입을 필요로 하지 않는 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 은나노 입자를 균일하게 바이오차 내에 분산시켜 결합되어 현저히 향상된 항균성을 갖는 바이오차를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법은 a) 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은 전구체용액을 혼합한 후 광조사하여 환원시켜 은나노입자를 제조하는 단계 및 b) 상기 은나노입자를 바이오차에 함침시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0012] 상기 생물유래환원제는 알긴산 나트륨 및 알긴산 칼륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0013] 상기 광조사는 형광환경에서 광조사하는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 형광환경의 광조사는 5,000 내지 10,000K의 색온도로 조사하는 것일 수 있다.
- [0015] 상기 광조사는 10 내지 40W 전력으로 조사하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차는 상술한 제조방법으로 제조되며, 생물유래환원제와 결합된 은나노입자가 바이오차 내에 담지되어 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 은나노입자가 담지된 바이오차는 은나노입자가 균일하게 바이오차 내에 함침되어 유해물질의 흡착성이 현저히 향상시킬 수 있어 항균성이 우수하다는 장점이 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차는 생물유래환원제로 은나노 입자를 환원함으로써, 독성 강한 환원제 잔류문제에 따른 환경문제를 해결할 수 있고, 추가 안정제투입을 하지 않고도 바이오차 내에 안정적으로 결합되어 균일하게 분산될 수 있다는 장점이 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 생물유래환원제로 환원된 은나노 입자는 균일하게 바이오차 깊숙한 내부까지 분산되어 은나노 입자와 바이오차가 결합되어 현저히 향상된 항균성 및 은나노입자가 유출되지 않아 장기적으로 항균성을 가질 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 은나노입자가 담지된 바이오차 생산 개념도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 은나노입자가 담지된 바이오차의 주사전자현미경 관찰사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 은나노입자가 담지된 바이오차의 항균성 실험 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 은나노입자가 담지된 바이오차의 방미도 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 은나노입자가 담지된 바이오차 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 참조일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현 될 수 있다.

[0022] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0023] 본 명세서에서, “바이오차(Biochar)”는 바이오매스(Biomass)를 무산소 또는 저산소 환경에서 약 200 내지 1,000℃ 정도 범위의 고온에서 열분해하여 얻어진 고형물을 의미하며, 예컨대 숯으로도 잘 알려져 있는 물질이다. 상기 바이오차 제조의 원료가 되는 바이오매스로는 크게 나무, 톱밥 등을 포함하는 육상 바이오매스와 해조류 등을 포함하는 해양 바이오매스로 구분할 수 있다.

[0024] 본 발명은 은나노입자가 담지된 바이오차 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0025] 본 발명을 구체적으로 설명하면, 하기와 같다.

[0026] 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차의 제조방법은 a) 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은 전구체용액을 혼합한 후 광조사하여 환원시켜 은나노입자를 제조하는 단계 및 b) 상기 은나노입자를 바이오차에 함침시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0027] 일반적인 NaBH_4 , 시트레이트, 하이드라진 및 하이드록실아민 하이드로클로라이드 등의 환원제를 사용하여 은나노입자를 제조하면, 독성이 강하여 환원제가 잔류할 경우 환경오염 및 인체유해한 물질을 제공하는 문제점이 있었다. 또한, 환원제의 잔류없이 은나노 입자를 제조하더라도 추가적으로 안정적 분산을 위하여 안정제가 필요한 복잡한 공정을 가지고, 균일한 분산 및 도포가 어려워 균일한 항균성을 가질 수 있는 제품에 응용되기 위해서는 산업적 응용 가능성에도 불구하고 사용에 한계가 있었다.

[0028] 이에 본 발명에서는 은나노입자가 균일하게 바이오차 내에 함침되어 세균 또는 유해물질의 흡착성이 현저히 향상시킬 수 있어 항균성이 우수한 은나노입자가 담지된 바이오차를 제조하였다. 본 발명의 생물유래환원제를 이용하여 광조사하여 환원된 은나노입자가 담지된 바이오차의 구성은 은나노입자와 바이오차의 상호결합력 및 분산성이 우수하여 바이오차 깊숙한 내부까지 균일하게 은나노입자가 분포되어 결합되어 우수한 항균성을 나타내고, 바이오차와의 결합으로 은나노입자가 유출되지 않아 장기적으로 항균성을 나타낸다. 이는 은나노입자가 생물

유래환원제인 알긴산염을 사용함에 따라 은나노입자를 알긴산염이 반델반스 상호작용에 의하여 바이오차 내부까지 이동할 수 있도록 유도하여, 놀랍게도 현저히 향상되는 항균성을 갖는다.

[0029] 또한, 상기 은나노입자는 환원제로 생물유래환원제를 사용함으로써, 독성이 강한 환원제의 잔류문제에 따른 환경문제를 해결할 수 있고, 추가 안정제투입을 하지 않고도 바이오차 내에 안정적으로 결합되어 균일하게 분산될 수 있다. 이에 따라, 은나노입자와 바이오차의 안정적인 결합으로 은나노입자의 유출을 방지하고, 지속적인 항균성을 갖는 바이오차를 제공할 수 있음을 발견하였다.

[0030] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 생물유래환원제는 식물추출물, 미생물 등에서 유래된 환원제일 수 있다. 구체적으로는 알긴산염일 수 있다. 예를 들어, 상기 알긴산염은 알긴산 나트륨 및 알긴산 칼륨에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 알긴산염은 생물유래환원제로써, 용액화한 후 은전구체 용액과 혼합하여 은을 환원시킬 수 있으며, 추가적으로 안정제를 투입하지 않고도 안정적으로 분산된 상태로 은나노입자를 제공할 수 있어 바람직하다.

[0031] 상기 알긴산염은 일 양태에 따라 시중에서 판매되는 제품을 이용하거나, 미역이나 다시마와 같은 갈조류로부터 공지의 방법을 이용하여 추출하여 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 알긴산염은 분자량이 1,000 내지 250,000 Da일 수 있다. 바람직하게는 1,000 내지 50,000 Da일 수 있고, 더 바람직하게는 1,000 내지 10,000 Da일 수 있다. 상기 분자량을 가진 알긴산염을 사용할 경우 은나노입자를 입자화시킨 후 은나노입자와의 결합력이 우수하여 은나노입자를 바이오차 깊숙이 내부 전체에 분산될 수 있도록 유도하여 더욱 우수한 항균성 및 장기적으로 항균성을 발현할 수 있어 바람직하다.

[0033] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 생물유래환원제를 포함하는 용액은 구체적인 예를 들어, 상기 준비된 생물유래환원제를 용매에 용해시켜 생물유래환원제를 포함하는 용액으로 제조할 수 있다. 상기 생물유래환원제를 포함하는 용액은 전체 총 중량에 대하여 생물유래환원제를 0.1 내지 10중량% 포함하도록 제조할 수 있다. 상기 범위의 생물유래환원제를 포함하는 용액으로 제조할 경우 은나노입자를 입자화하면서 환원시킬뿐만 아니라 은나노입자와의 결합력으로 바이오차 내에 균일한 분산시켜 바이오차와의 결합을 유도하여 항균성을 더욱 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0034] 또한, 본 발명의 은나노입자는 생물유래환원제인 알긴산염을 포함하여 환원시켜 제조될 경우 고분자인 알긴산염이 은나노입자의 계면에 결합되어 은나노입자를 바이오차의 기공 내로 깊숙이까지 이동하도록 유도하여 바이오차 전체에 균일하게 은나노입자가 분산결합되어 정확한 메카니즘은 알 수 없지만 현저히 향상된 항균성 및 은나노입자의 유출을 방지하여 장기적으로 항균성을 나타낸다.

[0035] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 은 전구체 용액은 산화은, 수산화은, 유기은 염, 및 무기은염을 포함하는 용액일 수 있다. 구체적인 예를 들어, 질산은, 아질산은, 황산은, 염화은과 같은 할로겐화은, 탄산은, 인산은, 테트라플루오로붕소산은, 술폰산은, 카르복실산은, 예컨대, 포름산은, 아세트산은, 프로피온산은, 부탄산은, 트리플루오로아세트산은, 아세토아세트산은, 젖산은, 구연산은, 글리콜산은, 토실산은 및 트리스(디메틸피라졸)붕산은 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 용액일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 은 전구체 용액은 생물유래환원제를 포함하는 용액과 혼합하여 은으로 환원되어 은나노입자를 생성할 수 있다. 상기 은전구체 용액은 전체 총 중량에 대하여 은전구체를 0.001 내지 1중량% 포함할 수 있다. 상기 범위의 용액으로 제조할 경우 균일한 형상의 은나노입자가 제조되어 바이오차 내에서 우수한 항균성을 발현시킬 수 있어 바람직하다. 상기 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은전구체 용액의 용매는 증류수, 정제수 등의 물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은전구체 용액의 혼합물은 용매를 제외한 생물유래환원제 10 내지 99.9중량%와 은전구체 0.1 내지 90중량%를 포함할 수 있다. 바람직하게는 생물유래환원제 50 내지 99.9중량%와 은전구체 0.1 내지 50중량%를 포함할 수 있다. 상기과 같이 포함하여 은나노입자를 제조할 경우 바이오 차 내에 균일하게 분산되어 결합되는 은나노 입자가 제조되어 은나노입자가 담지된 바이오차의 항균성이 증대되어 바람직하다.

[0037] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 은나노입자의 평균직경은 제한되지 않지만, 1 내지 1,000nm 일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 100nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다 상기 평균직경의 은나노입자는 동일 함량으로 바이오차에 담지되는 다른 크기의 입자와 비교하면, 은나노입자의 넓은 표면적으로 항균성을 극대화 할 수 있어 바람직하다.

[0038] 또한, 본 발명의 일 양태에 따라 은나노입자의 형태에 대하여 특별히 제한되는 것은 아니나, 구형, 삼각형, 육

각형, 타원형 및 막대형 등의 형태와 같은 다양한 형상으로 제조하여 제공될 수 있다.

- [0039] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 은나노입자를 환원하기 위한 상기 광조사는 형광환경에서 광조사하는 것일 수 있다. 상기 광조사는 형광을 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은전구체 용액의 혼합물에 노출하여 은나노입자의 환원반응을 조성하는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 광조사는 형광환경에서 조사할 경우 은나노입자의 항균성 및 안정성을 향상시켜 바이오차와의 결합력을 더욱 향상시켜 균일하게 은나노입자를 바이오차 내에 담지시킬 수 있으며, 제조된 은나노입자가 담지된 바이오차의 항균성을 극대화시킬 수 있어 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 형광환경의 광조사는 5,000 내지 10,000K의 색온도로 조사하는 것일 수 있다. 바람직하게는 6,000 내지 8,000K의 색온도로 조사하는 것일 수 있다. 상기 색온도로 광조사할 경우 은나노입자의 환원반응이 원활하고, 은나노 입자의 변질을 방지하여 더욱 향상된 항균성을 가질 수 있어 바람직하다. 상기와 같이 제조된 은나노입자를 바이오차에 담지할 경우 현저한 항균성을 발현할 수 있어 바람직하다.
- [0042] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 광조사는 제한되지는 않지만, 10 내지 100W 전력으로 조사하는 것일 수 있다. 바람직하게는 10 내지 50W 전력으로 조사하는 것일 수 있다. 상기 전력으로 조사할 경우 은나노입자의 환원반응을 촉진시키고, 은나노입자의 변질을 방지하여 더욱 향상된 항균성을 가질 수 있어 바람직하다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 은나노입자가 담지되는 상기 바이오차는 바이오매스(Biomass)를 무산소 또는 저산소 환경에서 200 내지 1,000℃ 정도 범위의 고온에서 열분해하여 얻어진 고형물로써, 상기 바이오매스는 나무, 톱밥 등을 포함하는 육상 바이오매스와 해조류 등을 포함하는 해양 바이오매스를 포함하여 제조된 바이오차를 제공할 수 있다.
- [0044] 구체적인 예를 들어, a) 해조류 건조물, 해조류 추출액 또는 이들의 혼합물을 포함하는 해조류 유래 바이오매스 및 버섯배지 유래 바이오매스를 혼합하는 단계 및 b) 상기 혼합된 혼합물을 열분해하여 활성 바이오차를 제조하는 단계를 포함하여 제조된 바이오차를 사용할 수 있다. 상기 바이오차에 은나노입자를 담지할 경우 세균 또는 유해물질의 흡착성이 현저히 증가되어 우수한 항균성을 가질 수 있어 바람직하다.
- [0045] 바람직하게는 상기 해조류 유래 바이오매스는 해조류 추출액일 수 있다. 상기 해조류 유래 바이오매스가 해조류 추출액일 경우, 제조된 바이오차는 흡착 특성이 50% 이상 현저히 증가될 수 있어 바람직하다. 구체적인 예를 들어, 해조류 유래 바이오매스는 육상 바이오매스에 비해 회분 함량이 매우 높음에 따라 무기물의 산화물 농도가 높다. 따라서 해조류 유래 바이오매스로 제조된 바이오차는 이온성 유기물에 대한 흡착 특성이 우수한 것으로 알려져 있으나, 실질적으로 상업화에 적용이 어려운 한계가 있었다. 그러나 본 발명의 바이오차는 해조류 추출액인 해조류 유래 바이오매스가 버섯배지 유래 바이오매스의 10 내지 20 중량%로 소량 사용된 경우의 흡착 특성은 해조류 유래 바이오매스가 100 중량%로 사용된 경우의 흡착 특성의 현저한 효과가 나타날 수 있어 바람직하다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 바이오차는 크기 및 형태에 대하여 특별히 제한되는 것은 아니나, 파우더, 펠렛 또는 케이크 등의 형태도 다양한 형상으로 제조하여 제공될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 바이오차는 입자크기에 대하여 특별히 제한되는 것은 아니나, 4 내지 400 mesh ASTM에 의거한 입자크기일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 200 mesh ASTM에 의거한 입자크기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 입자크기를 만족할 경우 은나노입자와의 결합되어 항균성을 향상시킬 수 있으며, 세균 또는 유해물질의 흡착특성이 우수하여 바람직하다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 바이오차는 기공률이 40 내지 80 %이고, 기공크기가 0.01 내지 2 μ m이고, 흡착공극부피가 0.001 내지 0.5 cm³/g일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기과 같은 범위의 기공특성을 가질 경우 은나노 입자가 균일하게 담지되면서, 바이오차의 흡착특성이 극대화되고 항균성이 현저히 향상될 수 있어 바람직하다.
- [0049] 또한, 본 발명의 일 양태에 따라 상기 b)단계에서 은나노입자를 바이오차에 함침하는 방법은 은나노입자를 분산시킨 용액에 바이오차를 투입하여 은나노입자가 담지될 수 있도록 함침시키는 방법 또는 바이오차를 분산시킨 용액에 은나노입자를 투입하여 은나노입자가 담지될 수 있도록 함침시키는 방법 등 다양하게 함침시키는 방법을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상술한 제조방법을 통해 제조된 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차는 생물유래환원제와 결합된 은나노 입자가 바이오차 내에 담지되어 있다. 상기 생물유래환원제 및 바이오차의 종류는 상술한 바와 같으므로

생략한다.

- [0051] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 은나노입자가 담지된 바이오차의 전체 총 중량에 대하여, 상기 은나노 입자는 0.001 내지 1중량% 담지될 수 있다. 바람직하게는 0.002 내지 0.1중량% 담지될 수 있다. 상기와 같이 은나노입자가 담지된 바이오차는 은나노 입자가 균일하게 분산되어 담지될 뿐만 아니라, 은나노입자와 바이오차의 결합력이 향상되어 은나노입자의 유출을 방지할 수 있어 장기적으로 항균성을 유지할 수 있고, 항균성을 극대화할 수 있어 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 일 양태에 따라 은나노입자가 담지된 바이오차는 바이오차 표면, 내부 또는 전체에 도포 및 담지되어 제조될 수 있다. 바람직하게는 우수한 항균성을 위하여 전체에 균일하게 도포 및 담지된 것일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 생물유래환원제를 이용하여 광조사하여 환원된 은나노입자가 담지된 바이오차의 구성은 은나노입자와 바이오차의 상호결합력 및 분산성이 우수하면서도, 정확한 메카니즘은 알 수 없으나, 놀랍게도 현저히 향상되는 항균성을 갖는다.
- [0054] 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차는 우수한 항균성을 가짐에 따라 정수기, 의류, 신발, 냉장고, 싱크대, 화장실, 차량, 식품보존, 스마트팜 재배 등의 항균제로서 포함될 수 있는 등, 다양한 응용분야에서 항균제로서 적용될 수 있다.
- [0055] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 은나노입자가 담지된 바이오차 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0056] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0057] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0059] [실시예 1]
- [0060] - 은나노입자 제조.
- [0061] 500ml 삼각플라스크에 탈이온수 270ml와 알긴산 나트륨(Sigma Aldrich) 2.7g을 투입한 후, 30℃의 진탕배양기(Vision Scientific VS-8480SF)에서 150rpm으로 24시간동안 혼합하여 균일하게 용해된 생물유래환원제를 포함하는 용액을 얻었다.
- [0062] 70ml 초차에 30ml 탈이온수와 질산은(AgNO₃, Sigma Aldrich (>99.8%)) 38.4mg을 투입한 후 혼합하여 균일하게 용해된 은전구체 용액을 얻었다.
- [0063] 500ml 삼각플라스크에 상기 생물유래환원제를 포함하는 용액과 은전구체 용액을 투입하여 교반하였다. 상기 교반된 혼합물을 6,500K의 형광(Philips Fluotone super 80, 30W)환경에서 24시간동안 환원반응을 진행하여 은나노입자를 수득하였다. 수득된 은나노입자의 크기는 8.5nm이었다.
- [0065] - 바이오차 제조
- [0066] 소나무 유래의 버섯폐배지를 105℃에서 24 시간 동안 건조하고 적절한 크기로 분쇄하여 건조 버섯폐배지를 준비하였으며, 다시마를 증류수로 세척한 후 105℃에서 24 시간 동안 건조하고 적절한 크기로 분쇄하여 건조 다시마를 준비하였다. 상기 건조 다시마 4 g과 증류수 32 ml를 잔탕 교반기에 투입하고, 30℃에서 2 시간 30 분 동안 200 rpm으로 추출하였다. 이후, 여과 과정을 통해, 다시마 고형물과 다시마 추출액을 분리하여 다시마 추출액을 수득하였다.
- [0067] 상기 다시마 추출액 15 ml, 상기 건조 버섯폐배지 16 g 및 증류수 33 ml를 혼합하여 반응기에 투입하였다. 이어서 상기 반응기를 1 시간 동안 상온에서 방치한 후, 105℃에서 24 시간 동안 건조하였다. 그리고 상기 반응기를 비산소 분위기에서 10℃/min의 속도로 500℃까지 승온시킨 후 30 분 동안 500℃로 유지하여 열분해를 수행하였다. 그리고 상기 반응기를 다시 상온으로 자연 냉각시켜, 바이오차를 수득하였다. 수득된 바이오차의 기공률이 49.3%이고, 평균기공크기가 0.3 μ m이고, 흡착공극부피가 0.002cm³/g였다.
- [0069] - 은나노 입자가 담지된 바이오차 제조.

- [0070] 상기 0.008중량% 은나노 입자 수용액 300ml에 상기 바이오차 240g을 투입하여 3시간동안 교반시켜 은나노 입자를 담지시켰다. 상기 은나노입자가 담지된 바이오차를 105℃ 오븐에서 24시간동안 건조시켰다.
- [0071] [실시예 2]
- [0072] 상기 실시예 1에서 형광환경에서 환원반응을 수행하는 것을 대신하여 자연광에서 환원반응을 수행하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0073] [실시예 3]
- [0074] 상기 실시예 1에서 알긴산 나트륨을 대신하여 알긴산 칼륨을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0075] [실시예 4]
- [0076] 상기 실시예 1에서 알긴산 나트륨을 대신하여 시트르산 나트륨을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0077] [비교예 1]
- [0078] 실시예 1에서 은나노 입자 제조방법은 하기와 같이 실시한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0079] - 은나노 입자 제조.
- [0080] 500ml 삼각플라스크에 30 ml 소듐 보로하이드라이드 수용액(sodium borohydride, NaBH₄, 0.002M)을 투입한 후 0℃에서 20분 동안 교반시켰다. 2 ml 질산은 수용액(AgNO₃, 0.001M)을 상기 소듐 보로하이드라이드 수용액에 천천히 첨가하여 환원반응이 일어나도록 하였다. 상기 환원반응된 용액에 0.3 중량%의 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone)과 4 중량% 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)을 추가투입하였다. 균질한 혼합을 위해 천천히 온도를 올리면서 15,000rpm 으로 교반시키고, 30분 동안 50℃의 진공오븐에서 증발 및 건조시켜 은나노 입자를 수득하였다.
- [0081] [비교예 2]
- [0082] 실시예 1의 은나노 입자만을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0083] [비교예 3]
- [0084] 실시예 1의 은나노 입자를 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0085] [비교예 4]
- [0086] 실시예 1의 바이오차를 대신하여 실리카를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0088] [실험예 1]
- [0089] 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, hitachi S 4800)으로 실시예 1의 은나노 입자가 담지된 바이오차를 관찰하여 바이오차 내에 은나노 입자가 균일하게 분산되었는지 확인하였다. 도 2에 도시된 바와 같이 바이오차의 기공에 균일하게 은나노 입자가 분산되어 담지된 것을 확인하였다. 또한, 도 2에 도시된 바와 같이 에너지분산형 분광분석법(EDS, Philips, XL30)를 통하여 은나노 입자가 담지된 바이오차의 표면을 관찰하였을 때, 주사전자현미경으로 관찰한 바이오차의 표면 및 기공 내의 입자가 은나노 입자임을 확인하였고, 상기 은나노 입자가 바이오차 기공 및 표면에 균일하게 분포된 것을 확인하였다. 이는 은나노 입자가 담지된 바이오차의 균일한 항균성을 나타낼 수 있고, 은나노 입자가 바이오차와 결합되어 제조됨에 따라 은나노 입자만을 사용한 비교예 2의 경우와 같이 은나노 입자로 항균성을 발현할 때, 은나노 입자의 유출 등의 문제점을 방지할 수 있다.
- [0091] [실험예 2] 은나노 입자가 담지된 바이오차의 항균성 실험.(ASTM E2149-1)
- [0092] 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예 1 내지 4를 공시균으로 접종 및 배양시킨 후 일정량의 액체 속에 진탕시켜 배양된 세균을 추출시키고, 이 액체 속에 존재하는 세균의 수를 측정하여 항균성이 있는 실험군에서의 세균 감소율을 계산하였다. 대조군으로는 멸균 생리 식염수를 사용한 것이다.
- [0093] 세균 감소율[%] = [(B-A)/B] × 100
- [0094] A: 공시균으로 접종 후 일정 접촉시간(24시간)을 통하여 배양된 실험군으로부터 재생된 세균 수
- [0095] B: 공시균으로 접종 후 일정 접촉시간(24시간)을 통하여 배양된 대조군으로부터 재생된 세균 수

[0096] 상기 공시균은 대장균은 Escherishia coli ATCC 25922, 포도상 구균은 Staphylococcus aureus ATCC 6538, 폐렴균은 Klebsiella pneumoniae ATCC 4352이다.

표 1

[0097]

	대조군	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
대장균 배양 전 잔존 생균수 (CFU/ml)	2.3×10^5	2.3×10^5	2.3×10^5	2.3×10^5	2.3×10^5	2.3×10^5	2.3×10^5	2.3×10^5	2.3×10^5
대장균 배양 24시간 후 잔존 생균수 (CFU/ml)	1.2×10^5	<30	<100	<40	<500	1.2×10^3	<700	1.1×10^4	4.3×10^3
대장균 감소율 (%)	-	99.97	99.91	99.96	99.58	99.00	99.41	90.80	96.41
포도상 구균 배양 전 잔존 생균수 (CFU/ml)	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5
포도상 구균 배양 24시간 후 잔존 생균수 (CFU/ml)	1.1×10^5	<30	<100	<40	<600	1.3×10^3	<800	1.1×10^4	4.5×10^3
포도상 구균 감소율 (%)	-	99.97	99.91	99.96	99.45	98.81	99.27	90.00	95.90
폐렴균 배양 전 잔존 생균수 (CFU/ml)	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5
폐렴균 배양 24시간 후 잔존 생균수 (CFU/ml)	1.0×10^5	<30	<100	<40	<500	1.0×10^3	<800	1.0×10^4	4.1×10^3
폐렴균 감소율 (%)	-	99.97	99.91	99.96	99.50	99.00	99.20	90.00	95.90

[0099] [실험예 3] 은나노 입자가 담지된 바이오차의 항곰팡이성 실험.(ASTM G 21-2015)

[0100] 흑곰팡이(Aspergillus niger ATCC 9642), 토양곰팡이 Chaetomium globosum ATCC 6205), 푸른곰팡이(Penicillium pinophilum ATCC 11797), 진균(Gliocladium virens ATCC 9645) 및 흑효모균(Aureobasidium pullulans ATCC 15233)의 5대 표준 공시 균주에 대해 FITI 시험연구원에 의뢰하여 진행하였다. 대조군으로는 멸균 생리 식염수를 사용한 것이다.

표 2

[0102]

	대조군	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
방미도 등급	4	1	2	1	3	4	3	4	4

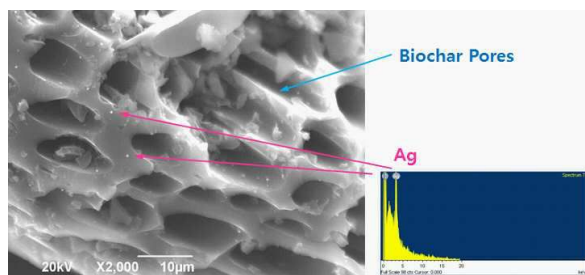
- [0103] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차는 99.9%이상의 대장균, 포도상 구균 및 폐렴균의 감소율을 나타내면서 우수한 항균성을 가지는 것을 확인하였다. 이는 도 3에 도시된 바를 통하여 확인할 수 있다.
- [0104] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차는 우수한 항곰팡이성을 가지는 것을 확인하였다. 이는 도 4에 도시된 바를 통하여 확인할 수 있다.
- [0105] 또한, 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차는 자연광에서 환원된 은나노입자보다 형광환경에서 광조사하여 환원된 은나노입자의 경우 바이오차와의 결합력이 더욱 우수하여 항균성 및 항곰팡이성이 더욱 향상되고, 장기적으로도 동일한 수준의 항균성 및 항곰팡이성을 갖는 것을 확인하였다.
- [0106] 또한, 본 발명의 실시예 1과 실시예 4를 비교하면, 실시예 1과 같이 생물유래환원제 중 고분자인 알긴산나트륨을 사용하여 환원시킨 은나노입자를 바이오차에 함침하여 담지시킨 본 발명의 은나노입자가 담지된 바이오차의 항균성 및 항곰팡이성이 더욱 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0107] 또한, 상기 실시예 4는 은나노입자의 유사한 구조를 갖는 생물유래환원제를 사용하였지만, 실시예 4는 단분자인 시트르산을 사용함에 따라 은나노입자 및 바이오차와의 결합력이 알긴산나트륨에 대비하여 낮아 항균성 및 항곰팡이성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 정확한 이유는 알 수 없지만 고분자인 알긴산나트륨이 은나노입자 및 바이오차와의 결합력이 우수하여 바이오차의 깊은 내부까지 은나노입자의 분산을 유도하여 더욱 향상된 항균성 및 항곰팡이성을 나타내는 것으로 추정된다.
- [0108] 비교예 1의 경우 환원제로 독성이 강한 소듐 보로하이드라이드를 사용함에 따라, 추가 분산안정제를 사용하여야 하며, 바이오차에 대한 결합력이 약해 은나노 입자가 균일하게 담지되지 못하여 항균성 및 항곰팡이성이 저하되는 것을 확인하였다. 또한, 잔류 환원제에 따라 은나노입자 및 바이오차의 변질을 유발하여 항균성이 저하되는 것을 확인하였다. 비교예 2의 경우 은나노입자만을 사용함에 따라 입자의 침전 및 보관에 따른 변질에 의하여 항균효과가 저하되는 것을 확인하였다. 비교예 3의 경우 바이오차에 흡착되어 잔존 생균수가 감소하지만 탁월한 항균효과를 나타내지 못하였다. 비교예 4의 경우 실리카에 담지되어 은나노입자가 균일하게 담지되지 않고, 생균의 흡착성이 약해 항균성 및 항곰팡이성이 저하되는 것을 확인하였다.
- [0109] 본 발명의 생물유래환원제를 이용하여 광조사하여 환원된 은나노 입자가 담지된 바이오차의 구성은 은나노 입자와 바이오차의 상호결합력 및 분산성이 우수하면서도, 정확한 메카니즘은 알 수 없으나, 놀랍게도 현저히 향상되는 항균성 및 항곰팡이성을 가짐을 알 수 있었다.
- [0110] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 은나노입자가 담지된 바이오차 및 이의 제조 방법이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0111] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

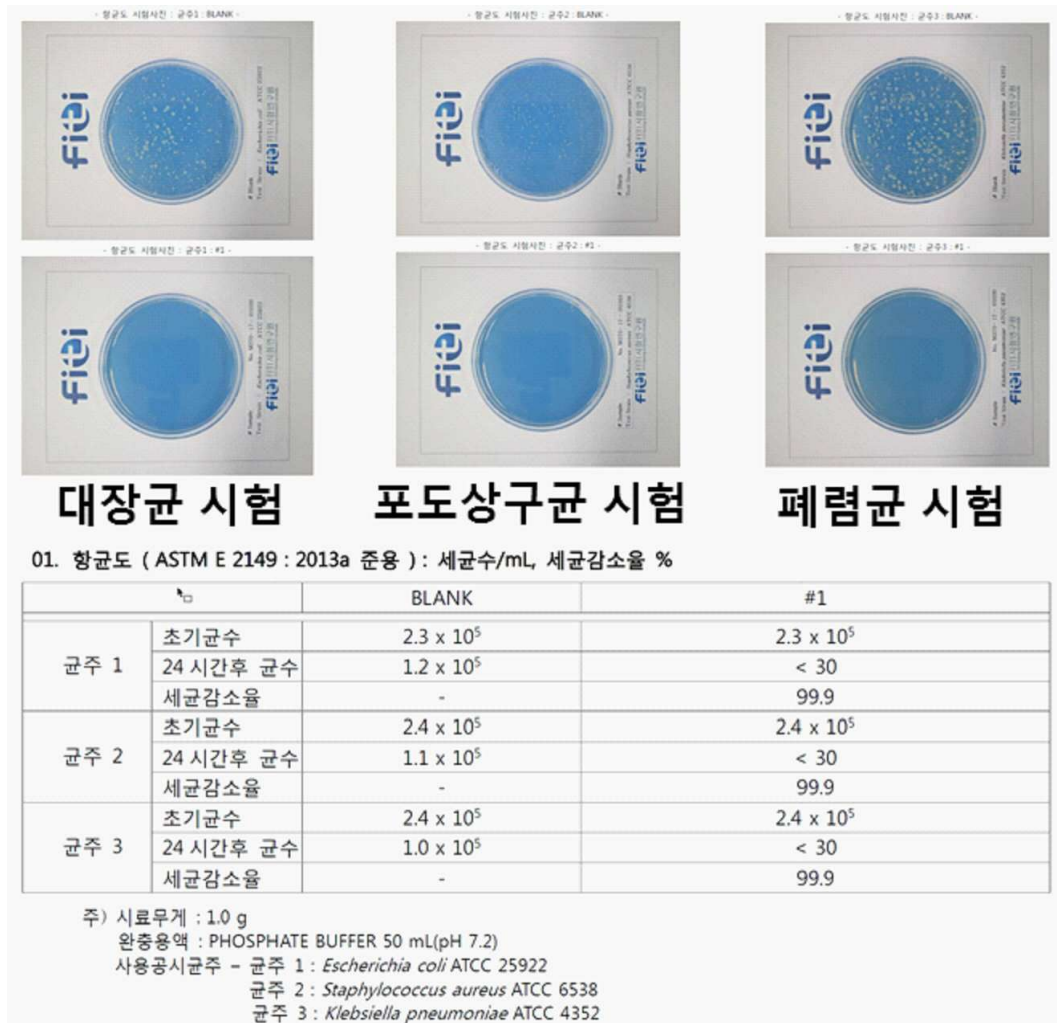
도면1



도면2



도면3



도면4

