



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월09일
(11) 등록번호 10-1055664
(24) 등록일자 2011년08월03일

(51) Int. Cl.
A61L 2/14 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
A61L 101/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0033608
(22) 출원일자 2009년04월17일
심사청구일자 2009년04월17일
(65) 공개번호 10-2010-0115080
(43) 공개일자 2010년10월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000313962 A
JP2005515843 A
KR200422046 Y1
KR100718182 B1

(73) 특허권자
국방과학연구소
대전 유성구 수남동 111번지
(72) 발명자
최원호
대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트
102-903
정희수
전라남도 광양시 진상면 지원리 창원마을 997번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 2 항

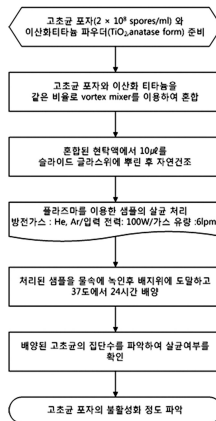
심사관 : 현승훈

(54) 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 및 제독 방법

(57) 요약

본 발명은 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 및 제독방법에 관한 것으로서, 좀더 상세하게는 플라즈마 방전영역 후반부에서 금속산화물 촉매를 처리할 물질과 혼합하거나 혹은 처리할 물질의 표면 또는 주변에 살포한 후 플라즈마 처리를 하므로써, 살균 및 독성 화학물질의 분해 효율을 향상시키는 것을 특징으로 하는 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 및 제독방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김단비

서울특별시 서초구 방배동 현대 101-1603

권보미

서울특별시 서초구 잠원2동 신반포 한신2차
113-902

문세연

대전광역시 서구 월평3동 황실아파트 113-1303

류삼곤

대전광역시 대덕구 범동 영진아파트 105-103

특허청구의 범위

청구항 1

플라즈마 장치내의 플라즈마 방전영역 후반부에서 TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 중에서 선택되는 금속산화물 촉매를 처리할 물질과 금속산화물 촉매:처리할 물질=1:1~10의 중량비로 혼합하거나 혹은 처리할 물질의 표면 또는 주변에 살포한 후 플라즈마를 이용하여 처리하고, 상기 처리할 물질은 유기인계 화합물, 황 또는 질소 함유 화합물, 시안계 화합물, 염소 또는 불소 함유 화합물, 박테리아 또는 바이러스, 또는 독소들을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 또는 제독방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 플라즈마 장치는 발생된 플라즈마를 장치 외부로 방출시킬 수 있는 제트 형식인 것을 특징으로 하는 살균 또는 제독방법.

청구항 4

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 및 제독방법에 관한 것으로서, 좀더 상세하게는 플라즈마 방전영역 후반부에서 금속산화물 촉매를 처리할 물질과 혼합하거나 혹은 처리할 물질의 표면 또는 주변에 살포한 후 플라즈마 처리를 하므로써, 살균 및 독성 화학물질의 분해 효율을 향상시키는 것을 특징으로 하는 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 및 제독방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 미생물 및 박테리아의 살균과 독성 유기화학 물질의 효과적인 분해 방법은 음식, 의료 산업과 환경뿐만 아니라 군사적인 목적으로도 응용이 가능하다. 특히 미국이나 일본에서 발생된 탄저균이나 사린가스를 이용한 테러 공격에 미생물이나 화학 가스를 신속하게 불활성화시키는 살균 및 분해 기술은 군사작전을 수행함에 있어서 가장 필요한 사항이다.

[0003] 하지만 군사작전에 사용되는 종래의 제독방법은 제독시간이 상대적으로 오래 걸리고, 제독제가 유해하며, 환경오염을 야기하는 등의 문제가 있어서 대체 기술이 요구되고 있는 실정이다.

[0004] 미생물 살균 및 유독 화학물질의 분해를 위한 종래의 방법으로는, 부식성이 강한 화학약품을 사용하는 습식방법과, 산화성 가스를 활용하는 살균방법 등이 있고, 최근에는 열, 자외선, 하전입자, 화학활성종 등을 이용하는 건식 살균 및 제독방법들이 제안되고 있다. 또한 이산화티타늄(TiO_2) 등과 같은 광촉매의 산화작용에 의한 살균 및 제독 방법도 보고되고 있다.

[0005] 그러나 이상의 방법들, 특히 습식방법과 열에 의한 방법은 처리 대상에 따라서 적용이 어려울 수 있고, TiO_2 광촉매를 이용하는 경우도 처리시간이 수시간에 이르는 등 실용적이지 못하다는 단점이 있었다.

[0006] 저온 플라즈마를 이용한 미생물 살균 및 화학물질 분해는 습식방법을 적용하기 곤란한 정밀장비 등에 활용가능하며, 열, 자외선, 염소 화학제와 비교하여 산업적 응용성과 편리성 등에 있어 효율이 탁월한 것으로 보고되고 있다. 상기 방법에 있어서 플라즈마는 공기 중에서 방전되었을 때 활성화된 산소종들(oxygen radicals)이 살균 및 분해에서 지배적 역할을 한다고 알려져 있다.

[0007] 종래의 기술은 플라즈마의 입력주파수나 전력의 증가로 방전기체를 제어하여 플라즈마의 특성을 변화시킴으로써

살균 및 화학물질 분해 효과를 증대시키는 방법과, 산소 활성종 함량을 증가시키기 위한 기술로 미량의 산소를 섞는 방법 등이 있다.

[0008] 하지만 플라즈마를 사용한 방법에 있어서, 플라즈마는 미량의 산소를 섞을 경우에 플라즈마 전리전압이 올라가고, 플라즈마 기체온도가 상승하는 등 플라즈마 특성이 원하지 않는 방향으로 변하는 문제가 있었다.

[0009] 또한, 산소를 사용한 방법에 있어서는, 산소의 음전기적 특성으로 플라즈마 밀도가 감소하고, 공간적 균일도가 감소되는 문제가 있어서, 산소를 섞음으로 인해 증대된 살균 및 분해 효과는 얻을 수 있지만 플라즈마의 특성이 변하는 문제가 있었다.

[0010] 따라서 살균 및 화학물질 분해 효율을 향상시키기 위해서는 플라즈마에 산소를 섞지 않고도 활성 산소종의 농도를 증대시키는 기술이 필요하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 플라즈마 방전영역 후반부에서 금속산화물 촉매를 처리할 물질과 혼합하거나 혹은 처리할 물질의 표면 또는 주변에 살포한 후 플라즈마를 이용하여 처리함으로써 살균 및 독성 화학물질의 분해 효율을 향상시킬 수 있는, 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 및 제독방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0012] 본 발명의 금속산화물 촉매와 플라즈마를 이용한 살균 및 제독방법은, 플라즈마 처리 장치의 플라즈마 방전영역 후반부에서 금속산화물 촉매를 처리할 물질과 혼합하거나 혹은 처리할 물질의 표면 또는 주변에 살포한 후 플라즈마 처리를 하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 처리할 물질들의 예로는, 전쟁용 화학작용제나 산업용 유독가스 등을 들 수 있고, 이 들에는 유기인계 화합물, 황 또는 질소 함유 화합물, 시안계 화합물, 염소 또는 불소 함유 화합물, 생물무기로 사용될 수 있는 박테리아나 바이러스 및 독소들이 포함되고, 특히 생화학무기로 사용되는 탄저균의 모사체인 고초균 포자(*Bacillus subtilis* spore)와 사린가스의 모사체인 말라치온이 포함된다.

[0014] 일반적으로 미생물은 포자의 경우가 열과 자외선의 내성이 가장 강한 것으로 보고되므로, 포자를 실험 대상으로 살균실험을 하여 살균효과를 관찰하면, 다른 여타의 미생물 또한 효과적으로 살균될 것으로 예상되고, 또한 말라치온에 대한 제독 실험에서 제독 효과가 월등히 뛰어나다면, 여타의 다른 화학물질에도 활용이 가능할 것으로 예상된다.

[0015] 본 발명은 플라즈마를 이용하는 모든 경우에 가능하며, 사용되는 플라즈마 소스의 종류와 상관없이 모두 적용이 가능하다. 따라서 본 발명에서 사용되는 플라즈마 처리장치로는, 통상의 것들을 제한없이 사용할 수 있으나, 발생된 플라즈마를 장치 외부로 방출시킬 수 있는 제트 형식의 저온 플라즈마 발생 시스템이 바람직하다. 일반적인 플라즈마 장치의 개략도를 도 6에 나타내었다. 본 발명에서 플라즈마 방전영역 후반부라함은 플라즈마 방전부의 아래쪽을 의미한다.

[0016] 본 발명에서 사용되는 금속산화물 촉매로는, 광촉매로 사용가능한 TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 등의 반도체 금속산화물 중에서 선택되는 어느 하나를 들 수 있다. 그 중에서도 특히 활성 산소종의 농도를 크게 증대시킬 수 있는 반도체 화합물인 TiO_2 를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 TiO_2 는 약 3.2eV의 밴드갭을 가지고 있는 금속 산화물로서, 외부에서 자외선 파장의 광자 에너지를 받을 경우 가전자대에서는 정공이 발생됨으로써 밴드구조가 바뀌게 된다. 이때 발생된 전자-정공은 대기중의 물과 산소를 활성화시킴으로써 활성 산소종들($\cdot O_2^-$, $\cdot OH$)의 양을 증대시킨다.

[0017] 상기 금속산화물 촉매는 분말 형태로 사용되는 것이 바람직한데, 이 경우 입자 크기는 30~200nm, 바람직하게는 30~50nm인 것이 바람직하고, 입자크기가 작을수록 더 우수한 효과를 기대할 수 있다.

[0018] 본 발명에 있어서, 금속산화물 촉매를 처리할 물질과 혼합할 경우, 그 혼합비는 중량비로 금속산화물 촉매:처리할 물질=1:1~1:10인 것이 바람직하고, 처리할 물질이 미생물 포자인 경우의 혼합비는 1:1~1:2인 경우가 가장 바람직한데, 상기 금속산화물 촉매량이 상기 비율보다 많을 경우 금속산화물 촉매가 처리할 물질을 덮을 수 있기 때문에 바람직하지 않고, 금속산화물 촉매량이 상기 비율보다 적을 경우 충분한 효과를 기대할 수 없어 바람직

하지 않다.

[0019] 본 발명에 있어서, 금속산화물 촉매를 처리할 물질의 표면 또는 주변에 살포할 경우, 살포방법에 특별히 제한이 없지만, 처리 대상의 표면에 균일하게 살포하는 것이 바람직하다. 또한 처리 대상에 따라 적절한 살포량이 존재하는데, 고초균 포자(약 10^8 spores/ml)의 농도에서 금속산화물 촉매의 살포량은 $10\mu\text{l}$ (약 10^6 spores/ml)포자 처리시 1m^2 당 100mg~1g을 균일하게 살포하는 것이 바람직하다.

효 과

[0020] 본 발명에 따른 살균 및 제독방법을 사용하면, 종래의 플라즈마 자체를 이용하여 살균처리하거나 혹은 플라즈마의 산소 활성종을 높이기 위해 산소기체를 섞어서 살균하는 방법에 비해 플라즈마의 자체 특성을 변화시키지 않고, 저전력으로 보다 효율적으로 살균을 할 수 있는 장점이 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 살균 및 제독방법을 사용하는 경우, 음식물의 살균은 물론 유해가스의 정화에도 효과적이다. 또한 군사작전을 수행하는 상황에서 생화학무기로 오염된 물질의 표면 및 인체를 저온의 플라즈마와 금속산화물 촉매를 이용하여 보다 효과적이고 빠른 시간 내에 제거하거나 불활성화시키는 제독작전을 수행할 수 있다. 뿐만 아니라 종래에 금속산화물 촉매를 이용한 생물이나 화학물질 등의 제독에서 직접 생화학물질과 반응하여 제독효과를 보는 기술과 달리, 촉매와 직접 접촉을 하지 않은 상태에서도 플라즈마와 금속산화물 촉매의 효과를 이용하여 효과적으로 생화학물질 등을 분해하는 이점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예들은 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 실시예 1

[0024] 본 실시예에서는 플라즈마로서, 무선주파수(radio frequency)를 발생하는 파워 소스를 이용하여 헬륨 또는 아르곤을 방전하였으며, 가스의 유량은 6lpm으로 고정하였고, 플라즈마 토출구의 단면은 $110 \times 15\text{mm}$ 로 직사각형이었다. 금속산화물 촉매로는 이산화티타늄 촉매를 사용하였다.

[0025] 도 1에 나타난 살균실험의 순서에 따라, 각각 일정량(0mg, 0.5mg, 1mg, 2mg, 10mg)의 이산화티타늄 분말을 고초균 포자(2×10^8 spores/ml)가 녹아 있는 물 1ml에 혼합하고, 혼합된 현탁액 $10\mu\text{l}$ 가량을 슬라이드 글라스 위에 산포한 후 자연건조시킨 다음, 방전된 플라즈마 아래쪽(플라즈마 방전영역 후반부)에 플라즈마가 닿을 수 있는 높이에 위치시켜, 헬륨 플라즈마 또는 아르곤 플라즈마를 이용하여 살균 처리하였다. 이때, 고초균 포자의 경우 2mm 간격에서 실험을 수행하였으며, 처리시간은 최대 2분 이내로 하였다. 실험을 수행한 플라즈마의 입력 전력은 75W와 100W로 하였다. 플라즈마 방전에 이용되는 가스의 종류에 따라 플라즈마의 특성이 달라지므로 위에서 언급한 헬륨(He)과 아르곤(Ar)을 이용하여 촉매의 활성화 정도도 함께 비교하였다. 처리 결과는 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0026] 도 2의 결과에 의하면, 헬륨 플라즈마에 비해 아르곤 플라즈마에 의한 살균 효율이 훨씬 우수하고, 플라즈마의 입력전력이 증가할수록 살균 효율 또한 증가됨을 알 수 있다.

[0027] 또한, 도 3의 결과에 의하면, 플라즈마와 이산화티타늄을 함께 적용할 경우 플라즈마만을 이용하여 살균하는 경우보다 훨씬 효율이 좋아짐을 확인할 수 있고, 특히 고초균 포자와 이산화티타늄의 양이 동일한 경우 살균효과가 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0028] 실시예 2

[0029] 본 실시예에서는, 자외선, 열 및 플라즈마에 의한 이산화티타늄 촉매의 활성도를 측정하였다. 플라즈마에서 방출되는 자외선에 의한 살균 정도를 알아보기 위하여, 발생된 플라즈마가 플라즈마 토출구 앞의 석영 유리관을 통과하도록 하여 자외선만의 효과를 확인할 수 있었으며, 석영 유리관을 통과한 자외선의 세기가 변함이 없음을 분광기를 통해 알 수 있었다.

[0030] 또한, 180℃의 가열 오븐을 이용하여, 열에 의한 살균 정도를 측정하였다. 자외선, 열 및 플라즈마에 의한 살균 실험의 결과를 도 4에 나타내었다.

[0031] 도 4의 결과에 의하면, 플라즈마에서 방출되는 자외선만에 의한 살균효과는 거의 없고, 또한 180℃ 온도의 열에

의한 살균효과는 조금 있었으나, 이 온도는 실제 플라즈마를 이용하여 처리하는 동안의 기체온도인 100℃ 이하보다 훨씬 높은 온도이므로, 플라즈마에서 발생하는 기체온도에 의한 살균효과는 이보다 훨씬 적을 것으로 판단된다. 따라서, 이산화티타늄 촉매의 활성화도는 플라즈마에 의한 경우가 자외선 및 열에 의한 다른 방법들에 비해서 그 효율이 월등히 높음을 알 수 있다.

[0032] **실시예 3**

[0033] 다음과 같은 조건하에서 제독실험을 수행하였다. 제독실험에 사용된 화학물질은 말라치온이었고, 실험 조건은 아르곤 플라즈마 100W, 가스의 유량은 6lpm, 전극간격은 2mm로 고정하였다.

[0034] 말라치온을 플라즈마 단독으로 10분간 처리했을 때에는 약 99.07%, 15분간 처리했을 때에는 약 99.96%가 제독된 반면에, 말라치온 주변에 이산화티타늄을 살포하고, 플라즈마를 10분 동안 처리한 후에는 99.99%가 제독되었다. 이 결과를 도 5에 나타내었다.

[0035] 도 5의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이산화티타늄이 없는 경우(플라즈마 단독처리)와 비교하여 이산화티타늄과 플라즈마의 조합 처리시 대략 100배 정도 더 많이 제독되는 것을 확인할 수 있다.

[0036] 도 5에서 대조군은 플라즈마와 이산화티타늄이 없이 동일유량의 가스만 흘려보낸 경우, 10분 후 잔류농도에 해당한다.

[0037] 본 실시예의 결과는 플라즈마에 TiO₂가 추가되는 것으로 인하여 말라치온과 같은 유기인제 화합물의 제독효과가 월등함을 나타내고 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 플라즈마와 금속산화물 촉매를 이용한 고초균 포자의 살균실험 순서도이고,

[0039] 도 2는 플라즈마 특성에 따른 고초균 포자의 살균도의 실험결과를 나타내는 그래프이고,

[0040] 도 3은 이산화티타늄 양에 따른 고초균 포자의 살균효과를 나타내는 그래프이고,

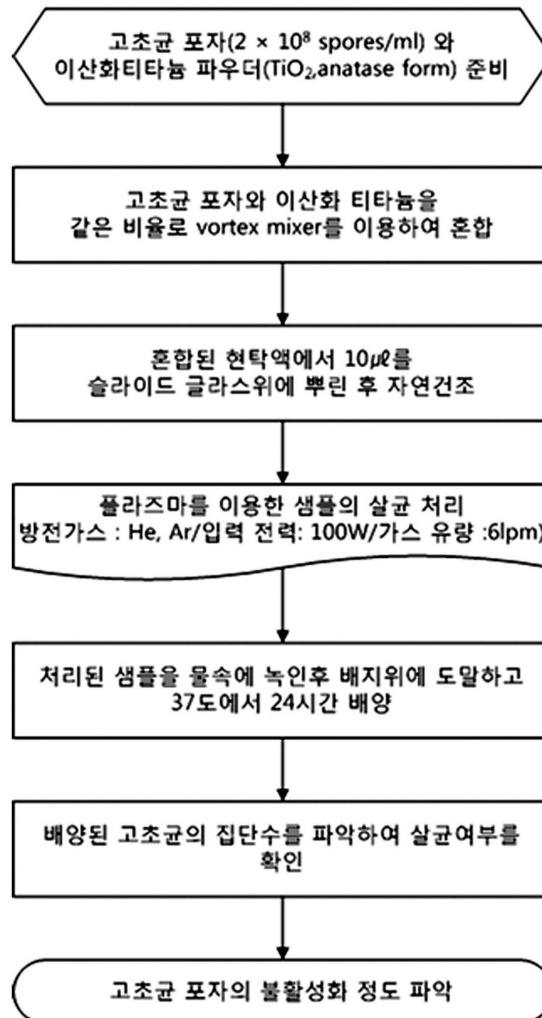
[0041] 도 4는 고초균 포자의 살균정도를 통한 자외선, 열 및 플라즈마에 의한 이산화티타늄 촉매의 활성화도를 나타내는 그래프이고,

[0042] 도 5는 말라치온 제독에 있어서의 플라즈마-이산화티타늄의 효과를 나타내는 그래프이고,

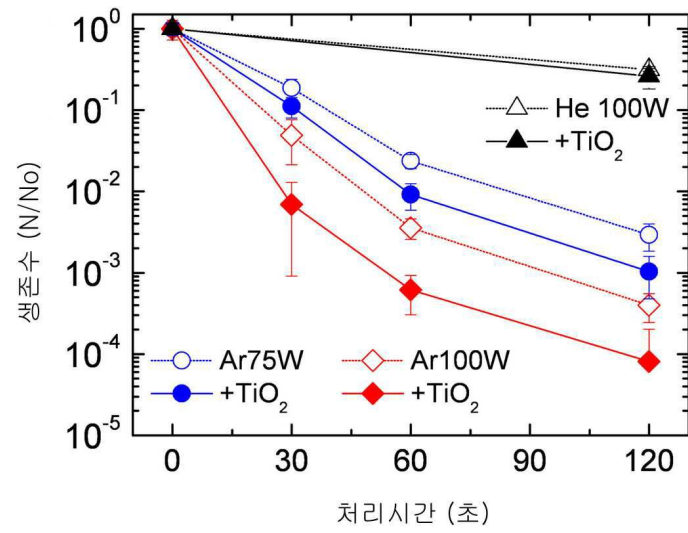
[0043] 도 6은 플라즈마 장치의 개략도이다.

도면

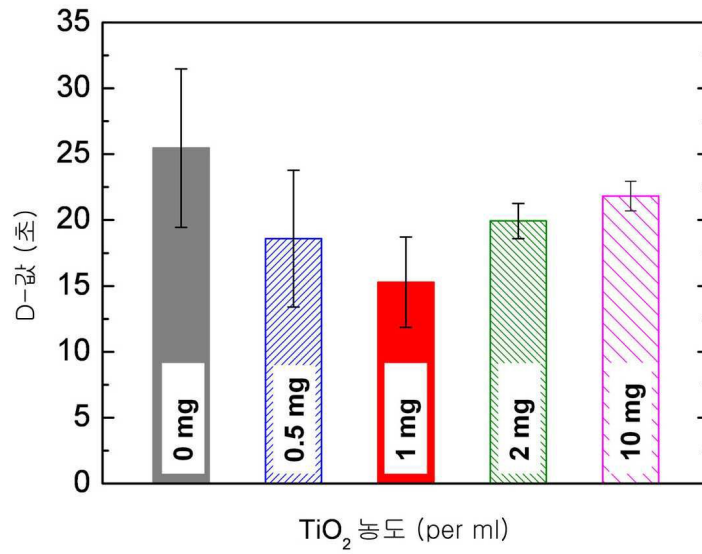
도면1



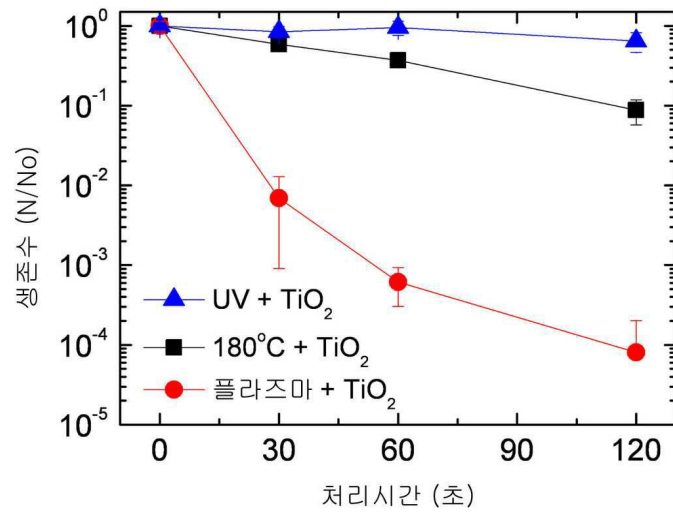
도면2



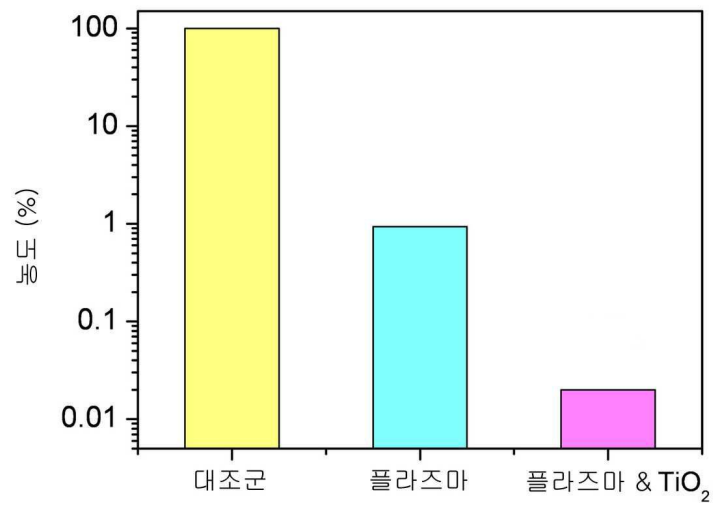
도면3



도면4



도면5



도면6

