(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
B01D 53/38

(45) 공고일자 2001년09월17일
(11) 등록번호 10-0293040
(24) 등록일자 2001년03월29일

(21) 출원번호 10-1994-0702335
(22) 출원일자 1994년07월06일
번역문 제출일자 1994년07월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1993/01598
(86) 국제출원출원일자 1993년11월05일

(65) 공개번호 특1994-0703710
(43) 공개일자 1994년12월12일
(87) 국제공개번호 WO 1994/11092
(87) 국제공개일자 1994년05월26일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 헝가리, 일본, 대한민국, 스리랑카, 마다가스카르, 몽고, 노르웨이, 폴란드, 루마니아, 우크라이나, 미국, 뉴질랜드,
AP ARIPO특허: 말라위, 수단,
EA 유라시아특허: 러시아,
EP 유럽특허: 핀랜드,

(30) 우선권주장 92-324800 1992년11월10일 일본(JP)

(73) 특허권자
도토기키 가부시키가이샤
시게후치 마사토시
일본 후쿠오카켄 기타큐슈시 고쿠라키타쿠 나카시마 2초메1반 1고

(72) 발명자
와타나베도시야
일본국후쿠오카켄기타큐슈시고쿠라키타쿠나카시마2초메1-1토토리미티드내
기타무라아쓰시
일본국후쿠오카켄기타큐슈시고쿠라키타쿠니카시마2초메1-1토토리미티드내
고지마에이이치
일본국후쿠오카켄기타큐슈시고쿠라키타쿠니카시마2초메1-1토토리미티드내
하시모토가즈히로
일본국가나가와켄요코하마시사카에쿠고스가야초2 -10-2-506
후지시마아키라
일본국가나가와켄가와사키시나카하라쿠나카마루코710-5

(74) 대리인 황의만

심사관 : 장정숙

(54) 실내조명하에서의광촉매에의한공기처리방법

요약

세균으로 오염된 병실이나 악취물질이 부유하는 실내 환경을 광촉매로 처리하는 방법이다. 병실이나 거주공간의 내벽에는 이산화 티타늄 등의 반도체로 이루어진 광촉매의 박막이 설치되고, 광촉매 박막은 형광등과 같은 일반 조명용의 광원에 의해 조사되어, 형광등의 빛에 포함된 미량의 자외선으로 광여기된다. 형광등의 와트수 및 광촉매 박막과 형광등 거리는, 광촉매의 밴드갭 에너지 이상의 에너지의 자외선의 강도가 0.001 1 mW/㎠, 바람직하게는, 0.01 0.1 mW/㎠이 되도록 선정된다. 광여기된 박막에 부착한 세균이나 화합물은 광분해된다.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

실내 조명하에서의 광촉매에 의한 공기처리방법

[기술분야]

본 발명은 세균이나 물질로 오염된 옥내 환경을 광촉매에 의해 처리하는 방법에 관한 것이다.

[배경기술]

주택이나 사무실과 같은 거주공간에는, 유화수소나 메틸메르캅탄과 같은 유황화합물, 암모니아와 같은 질소화합물, 지방산, 기타 악취물질이 부유하고 있다. 쾌적한 거주공간을 실현하기 위해, 오염된 공기를 처리하여 이들 악취물질을 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 의료환경에서는, 항생물질의 사용에 따른 항생물질에 대한 대항성(對抗性)을 갖는 세균이 발생하여, 예를 들어, 메티시린 내성(耐性) 황색 포도 구균(MRSA)에 의한 병원내 감염은 심각한 문제를 불러일으킨다.

세균이나 물질로 오염된 환경을 처리하기 위해, 반도체 광촉매를 이용하는 것이 주목되고 있다.

본 발명의 발명자중 한 사람과 그 공동 연구자에 의해, 이산화 티타늄(TiO_2)의 루틸형 단결정으로 이루어지는 반도체의 전극과 백금의 대극(對極)을 이용한 광전기화학 셀(cell)에서의 물의 광전해 프로세스(혼다 후지시마효과로 알려져 있다)에 대한 연구(Nature, vol. 238(1972), 37-38)가 발표된 이래, 반도체 광촉매에 의한 각종 매체의 처리에 대해 많은 연구가 이루어져 왔다.

광전기화학 셀에서의 광촉매 프로세스의 원리를 제 1 도에 의거하여 간단히 설명하면, 반도체 광촉매에 빛이 조사(照射)되어, 반도체가 그의 밴드갭 에너지(Eg)보다 높은 광에너지($h\nu$)를 흡수하면, 가전자대(價電子帶)의 전자는 전도대에 광여기(光勵起)되어, 반도체의 표면층에는 전자 · 정공대(正孔對)(e^- - h^+)가 생성된다.

$$h\nu \rightarrow e^- + h^+$$

생성된 전자와 정공이 물의 광전해 프로세스에 기여하기 위해서는, 각각이 서로 떨어진 산화 사이트 및 환원 사이트로 이끌리지 않으면 안된다(전하분리). 그렇지 않으면, 전자와 정공은 재결합하여 산화환원반응에 공헌하지 않고 열에너지로 변한다.

반도체와 전해액이 접촉하는 광전기화학 셀에서는, 전하분리는 다음과 같이 행해진다. 즉, 반도체와 전해액을 접촉시키면, 양쪽의 페르미 준위가 같아질 때까지 전하가 이동한다. 전하이동의 결과, TiO_2와 같은 n형 반도체의 경우에는 반도체의 표면은 정(正)으로 대전하고, 그의 전계에 의해 반도체 표면 근방의 공간전하층에는 제 1 도에 나타내는 바와 같이 밴드의 구부러짐이 생긴다. 전도대의 전자와 가전자대의 정공은 밴드의 구부러짐에 의해 전하분리되고, 전자(e^-)는 벌크(bulk)로 이동하고, 정공(h^+)은 반도체 표면으로 이동한다. 표면으로 이동한 정공(h^+)은 물을 산화시켜 산소를 발생하고,

$$2h^+ + H_2O \rightarrow 1/2\ O_2 + 2H^+$$

도선을 통해 금속대극으로 이동한 전자(e^-)는 물을 환원시켜 수소를 발생한다.

$$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$$

광전기화학 셀에서의 물의 광전해가 발표된 후, 에이. 제이. 바드(A. J. Bard)는 단결정 반도체의 전극으로 이루어지는 광전기화학 셀 뿐만 아니라, 백금으로 입혀진 TiO_2 분말도 광전기화학 셀로서 작용하는 것을 보고하고 있다(Journal of Photochemistry, 10(1979), 59-75). 에이. 제이. 바드는, 백금으로 입혀진 TiO_2 분말은 단락된 광전기화학 셀을 구성한다고 생각하고 있다.

그후, 순수한 TiO_2 분말도 광촉매 작용을 나타낸다는 것이 알려지고, TiO_2 분말계에서의 암모니아, 카르본산, 페놀, 기타 화합물의 광분해에 대해 많은 연구가 이루어졌다(예를 들어, H. Kawaguchi, Environmental Technology Letters, Vol. 5, pp 471-474).

광촉매에 의한 화합물의 광분해는 광여기(光勵起)에 의해 생성된 정공(h^+)과 전자 (e^-)가 표면 수산기(水酸基) 및 표면 산소를 각각 산화환원시켜 OH 라디칼(·OH) 및 수퍼옥사이드 이온(O_2^-)을 생성하고,

$$OH^- + h^+ \rightarrow \cdot OH$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

높은 활성을 갖은 이들 활성종이 화합물의 산화환원(redox) 반응을 초래하는 것으로 생각되어지고 있다. 화합물의 광분해는 다전자(多電子) 프로세스이고, 화합물 종(種)은 복수의 중간생성물을 거쳐 최종생성물이 된다.

종래 기술에서는, 광촉매를 광여기하여 광촉매 프로세스를 일으키는데에는 높은 광에너지의 자외선을 가능한한 강한 강도로 조사하는 것이 바람직하다고 생각되었다. 예를 들어, 일본국 공개특허공보 평2-280818호에는, 광촉매를 여기하여 공기를 탈취하는데 있어 파장 250 nm에서 자외선 강도가 2 mW/㎠ 이상인 자외선을 광촉매에 조사하는 것이 제안되어 있다. 또한, 일본국 공개특허공보 소63-267876호에는, 살균 램프로부터 방사(放射)되는 파장 250 nm의 자외선을 광촉매에 조사하도록 된 탈취장치가 개시되어 있다. 파장 250 nm의 자외선은 인체에 유해하여, 조사하에서는 방호안경을 착용할 필요가 있기 때문에, 이와 같은 조사방법은 거주공간에는 그대로 적용할 수가 없다. 따라서, 광원을 거주공간으로부터 차폐하여야 한다. 또한, 자외선 강도를 강하게 하기 위해서는, 광원을 광촉매에 충분히 접근시켜야 하므로, 조사면적이 제한된다. 더욱이, 파장 250 nm의 자외선을 투과할 수 있는 석영 유리로 형성된 고가의 살균 램프가 필요해진다.

일본국 공개특허공보 평4-307066호에는, 광촉매를 구비한 패널에 파장 410 nm 이하의 자외선을 조사하도록 된 탈취장치가 개시되어 있다. 이 장치에서도, 자외선 강도가 높기 때문에, 실내로부터 광원을 차폐하도록 설계되어 있다. 이 때문에, 병실의 내벽과 같이 사람들이 접촉할 우려가 있는 장소의 살균에 적용할 수가 없다. 또한, 광촉매를 조사하기 위한 전용의 광원을 별도로 설치하지 않으면 안된다.

[발명의 개시]

본 발명의 목적은, 세균이나 입자형 혹은 휘발성의 부유물질로 오염된 실내 환경을 처리할 수 있으며, 인체에 유해한 광원을 이용하지 않고 실시할 수 있는 광촉매식 처리방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은, 병실과 같은 거주공간의 내벽을 효과적으로 살균하는데 적합한 광촉매식 처리방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은, 광촉매를 여기하기 위한 전용의 광원을 필요로 하지 않는 광촉매식 처리방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 최소한의 소비전력으로 소망의 광촉매 작용을 발휘시킬 수 있는 광촉매식 처리방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 방에서의 일상 사용시 또는 외관이나 장식에 지장을 주는 일이 없는 광촉매식 처리방법을 제공하는 것이다.

본 발명은, 세균이나 입자형 물질 및 휘발물질로 오염된 옥내환경이나 공기를 광촉매 작용에 의해 처리하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 광촉매식 처리방법의 제 1 특징은, 고체 반도체재료로 이루어진 박막형 광촉매를 옥내공간 내벽의 적어도 일부에 설치하여, 내벽 · 자체를 광촉매 작용의 반응면으로서 이용한 것이다. 광여기된 광촉매 박막에 세균이나 부유물질이 접촉하면, 그들은 그 장소(in situ)에서 광분해된다.

이와 같이 옥내공간의 내벽에 광촉매 박막을 붙여, 내벽면 자체를 반응면으로서 작용시키도록 했기 때문에, 광촉매 박막은 실내로 노출되게 된다. 이것은 본 발명의 처리방법을 살균의 목적에 응용하는 경우에는 특히 유리하다. 즉, 광촉매 박막이 붙여진 벽면에 부착한 세균은 광촉매 작용에 의해 그 장소에서 사멸하기 때문에, 벽면 접촉에 의한 세균 감염이 방지된다.

또한, 광촉매 박막이 붙여진 방은, 그 자체가 일종의 광촉매 리액터(reactor)로서 작용한다. 따라서, 광촉매 분해에 필요한 넓은 면적의 광촉매 반응면을 확보 할 수 있어, 충분한 양의 광촉매 반응을 일으킬 수 있다. 더욱이, 박막계(系)에서는, 현탁입자계의 경우와 같이 유통(流通)장치나 교반(攪拌)장치를 갖춘 반응용기를 별도로 설치하는 것을 필요로 하지 않기 때문에, 광촉매 박막을 옥내 공간의 내벽에 쉽게 설치할 수 있다.

본 발명의 처리방법의 제 2 특징은, 실내에 설치된 형광등과 같은 일반 조명용의 전등을 이용하여 광촉매를 여기하는 것이다. 이 때문에, 광촉매 박막은 일반 조명용 전등의 조사 영역내에 배치된다. 시판되는 일반 조명용 전등은, 본래 300 nm 이하의 파장을 갖는 유해한 자외선을 차단하도록 설계되어 있기 때문에, 안전하고 무해하다. 예를 들어, 형광등과 같은 일반 조명용의 저압 수은등은 방전에 의해 여기된 수은이 방사하는 파장 약 254 nm의 유해한 자외선을 형광물질인 포토루미네슨스(photoluminescence)에 의해 가시광으로 변환하도록 되어 있다. 그러나, 형광등과 같은 일반 조명용 전등으로부터 방사되는 광에는, 반도체 광촉매의 밴드갭 에너지보다 높은 에너지의 파장대역(波長帶域)의 적어도 미량의 자외선이 포함되어 있기 때문에, 실내조명의 목적에 덧붙여 광촉매를 광여기한다라는 목적에 이용할 수 있다.

이와 같이, 광촉매는 일반 조명용 전등으로 된 광원에 의해 광여기되기 때문에 광촉매를 여기하기 위한 전용의 자외선을 광원을 별도로 설치할 필요가 없다. 이 광원은 실내 조명과 광촉매 여기의 쌍방을 위해 효과적으로 이용된다. 또한, 일반 조명용 전등의 빛은 유해한 자외선을 포함하지 않기 때문에, 종래 기술과 같이 거주 영역을 광원으로부터 차폐할 필요가 없다. 따라서, 상술한 바와 같이 살균의 목적을 위해 광촉매 박막을 실내에 노출시킬 수 있어, 사람들이 접촉할 우려가 있는 어떠한 장소의 벽면에도 광촉매 박막을 배치할 수 있다.

본 발명의 제 3 특징은, 반도체 광촉매에 흡수되는 광에너지의 양자수량(量子收量)(광촉매에 흡수된 광양자(photon)수와 광전화학반응(光電化學反應)을 일으킨 분자수와의 비)에 관련한 것이다. 본 발명에 따르면, 일반 조명용 전등의 와트수 및 박막과 전등 사이의 거리는, 반도체 광촉매에 입사하는 밴드갭 에너지 이상의 자외선의 합계 조도(照度)가 0.001 1 mW/㎠, 바람직하게는, 0.01 0.1 mW/㎠이 되도록 설정된다.

이 특징은, 박막형의 광촉매를 이용한 고상(固相)/기상(氣相)접촉의 반응계에 있어서는, 자외선 조도(照度)가 적어질수록 광에너지의 양자수량이 높아진다는 발견에 근거한 것이다. 즉, 보다 자세하게는, 도면에 의거하여 후술하는 바와 같이, 본 발명자가 시험한 결과, 박막계에서는 광촉매에 흡수된 광에너지의 양자효율(量子效率)은 자외선 조도가 적어짐에 따라 증가하는 것이 발견되었다. 그 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 아마 다음과 같이 설명할 수 있을 것이다. 즉, 광촉매에 의한 물질의 분해는 다전자 프로세스이고, 분해속도는 율속단계(律速段階)에 의해 지배된다. 표면적이 큰 분말계와는 달리, 박막계는 표면적이 작기 때문에, 광여기에 의해 생성한 전자와 정공이 그의 수명내에 박막 표면의 반응 사이트에 도달하는 확률이 적다. 이 때문에, 박막계에서의 광분해 프로세스는 율속단계에 의한 제한을 상당히 받기 쉽다. 광전기화학반응의 율속단계가 정상 상태에 달하면, 광촉매의 여기에 의해 생성된 과잉의 전자와 정공은 반도체 표면의 반응 사이트에 있어서 산화환원반응을 일으키기 전에 재결합하고, 열로 변환될 것이다. 이와 같은 이유에서, 자외선조도(광양자 밀도)가 적을수록, 각 광양자의 양자효율이 좋아지는 것으로 생각된다.

이와 같이, 본 발명의 방법에서는, 박막형의 광촉매가 사용되고, 박막형상의 광촉매는 자외선 강도가 적을수록 높은 양자수량을 나타내기 때문에, 광촉매 박막을 광여기하기 위해 형광등과 같은 자외선 강도가 적은 일반 조명용 전등을 유리하게 사용할 수 있다.

그런데, 상술한 바와 같이, 광촉매 박막이 붙여져 조사된 방은 내벽이 광촉매 반응면이 된 배치(batch)식의 광촉매 반응기라고 생각할 수 있다. 소정의 출력의 광원에 대해 반응용기의 사이즈와 반응면의 총면적과 조도의 관계를 검토하면, 용기 사이즈를 크게 함으로써 광원과 광촉매 반응면과의 사이의 거리가 커지면, 광촉매 박막의 설치에 이용할 수 있는 벽면의 총면적은 거리에 비례하여 증가하지만, 박막의 단위 면적당 조도는 거리의 2승에 반비례하여 감소한다고 생각할 수 있다. 반대로, 반응용기의 사이즈를 작게 하면, 반응면의 면적은 감소하지만, 조도는 거리의 2승에 반비례하여 증가한다고 생각된다. 전자와 정공의 재결합을 일으키지 않고 광촉매 프로세스에 효과적으로 기여하는 광양자의 수는, 양자수량과 조도(광양자 밀도)와 박막면적과의 곱에 비례한다. 광촉매 박막에 흡수된 광에너지의 양자효율은 조도의 저하에 따라 증가한다는 본 발명자의 발견에 따르면, 좁은 면적의 광촉매 박막에 강한 자외선 에너지를 조사하는 것보다도, 오히려 넓은 면적의 박막에 미약한 자외선을 조사하는 편이 반응용기 전체의 반응수량이 높아진다. 그러나, 조도는 거리의 2승에 반비례하여 감소하기 때문에 광원과 광촉매와의 사이의 거리를 지나치게 크게 하면, 반응용기 전체의 반응수량은 감소한다. 자외선 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 광원의 와트수 및 박막과 광원 사이의 거리를 설정함으로써, 광촉매 반응용기로서의 방 전체의 광촉매 반응수량을 최대로 할 수 있다.

자외선 조도가 1 mW/㎠ 이상이 되도록 광원의 출력 및 거리를 설정한 경우에는, 전자와 정공의 재결합 확률이 증가하기 때문에, 광촉매 여기 효율에서 보면 전력이 낭비되며, 또한, 가시광선의 조도와 발열이 과잉으로 된다. 조도를 0.001 mW/㎠ 이하로 하면, 방 전체의 분해 수량(收量)이 부족할 것이다.

이와 같이, 박막계에서는 자외선 강도가 오히려 작은 광원을 사용하는 편이 높은 효율을 실현한다. 따라서, 본 발명에 따르면, 형광등과 같은 일반 조명용 전등이 방사하는 미약한 자외선 에너지로 광촉매가 효과적으로 광여기되며, 최소한의 전력으로 효율 좋게 광촉매 반응이 일어난다.

광촉매 박막은, 바람직하게는 이산화티타늄(TiO_2)의 분말을 이용하여 형성한다. TiO_2는 인체에 있어서 무해무독하고 화학적으로 안정한 재료이며, 더욱이 물질의 산화환원에 알맞은 밴드 특성과 높은 광촉매 활성을 갖는다. TiO_2는 아나타제(anatase)형인 것이 바람직하지만, 구리, 은, 백금, 기타 금속을 입힌 루틸형 TiO_2를 사용하여도 좋다. 또한, WO_3, CdS, $SrTiO_3$, MoS_2와 같은 반도체로 광촉매 박막을 형성하는 것도 가능하다.

TiO_2 광촉매 박막은 타일과 같은 세라믹 기판에 부착될 수 있다. 이 경우에는, 유약을 바른 타일에 TiO_2 졸을 도포하고, 유약의 연화점 이상의 온도에서 소성하면, TiO_2 분말은 소결하는 동시에 유약에 접합하여, 내마모성이 우수하고 강고한 TiO_2 의 소결 박막을 얻을 수 있다. 이와 같이 TiO_2, 박막을 지닌 타일은, 쉽게 방내벽에 부착할 수 있다. 박막의 두께는 0.3 10㎛ 로 하는 것이 바람직하다. 박막을 이것보다 두껍게 하면, 소성시의 수축에 의해 막 강도가 저하하고 박리하기 쉬어진다. 막 두께를 0.3 ㎛보다 얇게 하면, 광촉매 활성이 불충분해진다.

또한, 광촉매 박막은, TiO_2 분말을 물유리(water glass)나 알콕사이드(alkoxide) 등의 무기 바인더나 불소수지 등의 유기 바인더에 의해 세라믹, 목재, 금속, 플라스틱, 기타 소재로 된 기판에 고정할 수 있다.

광촉매 박막을 광여기하기 위한 광원은, 소망의 가시광선 강도와 자외선 강도에 따라 시판되는 각종 일반 조명용 전등 중에서 선택할 수 있다. 낮은 조도의 자외선으로 광촉매 박막을 광여기하는 데에는, 백색 형광등이나 분홍색 형광등 또는 백열 램프가 적당하다. 청색 형광등을 이용하면, 보다 강한 자외선을 얻을 수 있다. 자외선 강도를 더욱 증강시키고자 하는 경우에는, 350 360 nm의 주파장을 가지는 블랙 라이트 형광등이나 블랙 라이트 · 블루 형광등을 사용할 수 있다. 가시광선 강도를 증가시키고자 하는 경우에는, 할로겐화 금속 램프 등의 고휘도(高輝度) 램프(HID)를 사용할 수 있다.

본 발명의 광촉매에 의한 처리방법은, 병원의 병실이나 수술실과 같은 의료 시설의 살균 및 살균처리, 주택이나 사무실과 같은 생활공간의 항균 처리나 탈취, 식품처리 공장 및 요리 주문 배달 공장의 살균이나 항균 처리, 화장실의 바닥이나 부엌의 오손방지(汚損防止)에 적용할 수 있다.

본 발명의 상기 원리와 특징 및 기타 특징은 첨부도면을 참조로 한 이하의 기제에 따라 다시 명확해질 것이다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 반도체 광촉매의 원리를 나타내는 모식도.

제2도 제5도는 조명용 광원과 광촉매의 여러 가지 구성을 나타낸다.

제6도는 광촉매 박막이 형성된 타일의 일부를 현미경적 스케일로 확대한 단면도.

제7a도 제7d도는 시관되는 여러 가지 형광등의 스펙트럼 분포를 나타낸다.

제8도는 실시예에서 이용한 장치의 모식적 단면도.

제9도는 광분해에 의한 메틸메르캅탄의 농도변화를 나타내는 그래프.

제10도는 다른 자외선 강도에서의 메틸메르캅탄의 분해속도를 나타내는 그래프로서, 가로축은 로그(대수) 눈금으로 나타낸다.

제11도는 다른 자외선 강도에서의 광양자의 양자효율을 나타내는 그래프로서, 마찬가지로 가로축은 로그 눈금으로 나타낸다.

제12도는 제11도와 유사한 그래프로서, 제11도의 가로축의 자외선 강도를 광양자 밀도를 환산하여 나타낸 것이다.

제13도는 다른 자외선 강도에서의 유효 광양자 밀도를 나타내는 그래프로서, 마찬가지로 가로축은 로그 눈금으로 나타낸다.

제14도는 리액터의 모델을 나타내는 모식도.

제15도는 제14도의 모델에서 리액터의 반지름을 바꾼 경우의 유효 광양자수의 변화를 나타내는 그래프.

제16도는 제14도의 모델에서 광원의 와트수를 바꾼 경우의 조명효율과 유효 광양자수의 변화를 나타내는 그래프.

제17도는 제16도의 그래프로 나타낸 조명효율과 유효 광양자수의 곱의 변화를 나타내는 그래프.

제18도는 광분해에 의한 대장균의 생존율을 나타내는 그래프.

제19도는 다른 자외선 강도에서의 대장균의 살균속도를 나타내는 그래프로서, 횡축은 로그 눈금으로 나타낸다.

제20도는 다른 자외선 강도에서의 대장균의 살균효율을 나타내는 그래프로서, 횡축은 마찬가지로 로그 눈금으로 나타낸다.

제21도는 제14도의 모델에서 리액터의 반지름을 바꾼 경우의 살균능력의 변화를 나타내는 그래프이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

제 2 도 제 5 도에는, 조명용 광원 및 광촉매의 여러 가지 구성이 예시되어있다. 제 2 도의 구성에서는, 방의 측벽(10)에는 광촉매 박막을 가진 패널(12)이 배치되어 있고, 천정(14)에는 시판되는 실내조명용 형광등(16)이 설치되어 있으며, 광촉매 패널(12)을 조사하여 광촉매를 여기(勵起)함으로써 실내의 공기를 탈취하거나 측벽을 항균처리하도록 되어 있다.

제 3 도는 광촉매를 일정한 조도(照度)로 조사(照射)하도록 된 구성을 나타낸다. 이 구성에서는, 방의 한쪽 측벽(18)에는 형광등(도시하지 않음)을 내장한 3세트의 조명구(20A 20C)가 끼워 넣어져 있고, 대향 측벽(22)에는 광촉매 패널(도시하지 않음)이 설치되어 있다. 중앙의 조명구(20A)는 거의 수평으로, 위쪽의 조명구(20B)는 천정을 따라, 그리고, 아래쪽의 조명구(20C)는 바닥을 따라 각각 지향(指向)되어 있다. 제 3 도에는, 또한 각각의 조명구로부터 얻어지는 조도 분포가 점(○,□,△)으로 플롯되어 있다. 흑점으로 플롯된 커브에서 알수 있듯이, 이 구성에 의하면 3세트의 조명구(20A 20C)에 의한 조도의 총합은 측벽을 따라 일정해진다.

제 4 도는, 본 발명의 방법에 의해 병실의 측벽 및 실내 공기를 살균하기 위한 구성을 나타낸다. 병실의 측벽은 광촉매 박막을 지닌 타일(24)로 피복되어 있고, 병실 천정에는 형광등으로 된 종래형의 조명장치(26)가 배치되어 있다.

제 5 도는, 예를 들어, 화장실과 같은 오염되기 쉬운 환경에서 악취물질이나 비산(飛散)한 오염물질을 분해하여 환경을 청정화하기 위한 구성을 나타낸다. 소변기(28) 근방의 측벽 및 바닥에 붙인 타일(30)은 광촉매 박막으로 피복되어 있고, 종래형의 조명기구(도시하지 않음)로부터 자외선이 조사되도록 되어 있다. 소변기(28)나 양변기 및 세면기 등의 위생도기 자체를 광촉매 박막으로 피복하여, 이들을 살균하거나 더러움을 방지할 수도 있다.

반도체 광촉매의 박막을 지닌 패널(12, 24) 및 타일(30)은 종래형의 유약칠된 타일에 TiO_2 분말을 고정함으로써 제조할 수 있다. TiO_2 분말로서는, 약 3.2 eV의 밴드갭 에너지를 가지고, 약 387 nm보다 짧은 파장의 자외선에 의해 광여기하는 것이 가능한 아나타제(anatase)형 TiO_2 분말을 이용하는 것이 바람직하다. 바람직한 아나타제형 TiO_2 분말로서는, 가부시키가이샤 다키카가쿠(효고켄 가코가와시)에서 시판되고 있는 TiO_2 졸(4% 암모니아 수용액, 평균 입경(粒經) 10 nm)을 사용할 수 있다. TiO_2 의 박막은, 미리 제조된 유약칠된 종래형의 타일에 TiO_2 졸을 스프레이 도포하고, TiO_2 의 블룩카이트(또는 루틸) 변태점보다 약간 낮은 약 780℃의 온도로 소성(燒成)함으로써 형성할 수 있다. 이 온도로 소성하면, 제 6 도에 나타낸 바와 같이, 아나타제 TiO_2 입자(32)는 서로 소결하는 동시에, 타일 기초재료(34)의 표면의 용융한 유약(36)에 접합하고, 냉각후에는 강고한 박막(38)을 형성한다. 소변기(28)등의 위생도기 자체를 광촉매 박막으로 피복하는 경우도, 마찬가지로 미리 제조된 유약칠된 위생도기에 TiO_2 졸을 스프레이 도포하여 소성할 수 있다.

광촉매의 광여기 및 실내 조명에 사용되는 광원은, 필요로 하는 가시광 광도(光度)와 자외선 광도에 따라 시판되는 여러 가지 종류의 일반 조명용 전등으로부터 선정할 수 있다. 제 7a 도 제 7d 도에, 본 발명에 이용가능한 종래형의 블랙 라이트 블루(BLB) 형광등, 청색 형광등, 분홍색 형광등, 백색 형광등의 스펙트럼 분포를 각각 나타낸다. 어느 형광의 빛도, 수은의 휘선(輝線) 스펙트럼인 파장 313 nm 및 365 nm의 미량의 자외선을 포함하고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나, 인체에 유해한 300 nm 이하의 자외선은 전혀 또는 거의 포함하고 있지 않다. 파장 313 nm 및 365 nm의 자외선은 아나타제의 밴드갭 에너지(파장 약 387 nm)보다 높은고 에너지를 갖기 때문에, 아나타제형 TiO_2로 이루어지는 광촉매의 광여기에 이용할 수 있다. BLB 형광등은 주파장 352 nm의 자외선을 다량으로 방사하기 때문에, 자외선 강도를 증강시키고자 하는 경우에 바람직하게 사용할 수 있다. 분홍색 형광등 및 백색 형광등은, 자외선 강도가 적기 때문에 실내 조명용으로 가시광 강도를 증강시키고자 하는 경우에 적합하다. 청색 형광등에는, 아나타제의 밴드갭 에너지보다 높은 에너지의 자외선이 상당히 포함되어 있다. 각 종류의 형광등은 단독으로 사용해도 좋고, 다른 종류의 형광등이나 전등과 편성하여 사용해도 좋다.

제 2 도 제 5 도에 나타낸 여러 가지 종류의 구성을 통해, 조명장치와 광촉매 박막과의 사이의 거리 및 조명장치의 와트수는, 광촉매의 밴드갭 에너지보다 높은 에너지의 자외선 조도가 0.001 1 mW/㎠, 바람직하게는, 0.01 0.1 mW/㎠이 되도록 설정된다. 낮동안 실내에 입사하는 태양광선의 자외선 에너지를 고려하여 광촉매 여기용의 실내 조명 전등의 강도를 설정할 수 있다.

광원이 점등되고, 광촉매 박막(38)이 자외선에 의해 광여기되면, 생성된 전자와 정공의 레독스(redox) 작용으로 표면 수산 이온은 산화되어 OH 라디칼(·OH)이 되고, 표면 산소는 환원되어 수퍼옥사이드 이온(O_2^-)이 된다. 이들 종(種)은 매우 활성이 높기 때문에, 박막(38)의 표면에 접촉한 물질을 분해하거나, 또는 세균을 사멸시킨다. 대장균이나 녹농균(錄膿菌) 및 포도구균과 같은 세균은, 세포막을 형성하는 단백질이 이들 활성종에 의해 화학적으로 분해되어, 세포막이 물리적으로 파괴됨으로써 사멸하는 것으로 생각된다.

[실시예 1]

니혼 카바이드사 제품인 순도 약 96%의 알루미늄 기판(약 10×10 cm)에 , 상술한 다키카가쿠사 제품인 TiO_2졸을 스프레이 도포하고 780℃의 온도로 소성하여, 약 1㎛ 두께의 아나타제형 TiO_2박막이 형성된 타일을 제작하였다. TiO_2 박막의 기공률(氣孔率)은 약 40%, 비표면적(比表面積)은 17.5 ㎡/g 이었다.

이 타일(40)을, 제 8 도에 나타내는 바와 같이, 자외선 투과가 가능한 석영 유리제품인 용적 11ℓ의 데시케이터(desiccator)(42)내에 배치하고, 여러 가지 종류의 광원에 의해 다른 조도의 자외선으로 광여기하면서, 악취물질인 메틸메르캅탄(CH_3SH)의 분해능력을 시험하였다. 각각의 런(run)마다 100 ppm의 메틸메르캅탄을 함유하는 질소가스 약 0.5ℓ 또는 2ℓ를 데시케이터에 주입하였다. 데시케이터 안의 메틸메르캅탄 농도는 약 3 5 ppm 또는 약 20 ppm 이었다. 데시케이터 안 또는 밖에, 20 W 분홍색 형광등(도시바 제품, FL20SPK), 20 W 백색 형광등(도시바 제품, FL20SW), 20W 청색 형광등(도시바 제품, FL20SB), 4 W의 BLB 형광등(산쿄덴키 제품, FL4BLB)을 300 390 nm의 파장대역(波長帶域)의 자외선 조도가 각각 8㎼/㎠, 11㎼/㎠, 48㎼/㎠, 295㎼/㎠이 되도록 배치하였다. 또한, 2 20 mW/㎠의 자외선 조도에 대해서는 200 W의 수은 크세논 램프(야마시타 덴소 제품, SUNCURE 202)의 조도를 바꾸면서 사용하였다. 정기적으로 데시케이터내의 가스를 채취하여, 가스 크로마토 그래프로 메틸메르캅탄 농도를 측정하였다.

제 9 도의 그래프에는, 분홍색 형광등(자외선 조도 8㎼/㎠), 청색 형광등(48㎼/㎠), BLB 형광등(295㎼/㎠)으로 조사한 경우 및 자외선을 조사하지 않은 경우의 메틸메르캅탄의 농도 변화를 나타낸다. 조사하지 않은 경우에도 농도가 감소하는 것은, TiO_2박막에 물리적으로 흡착되는 것에 의한 것이라고 생각된다. 제 9 도의 그래프에서, 파장 300 390 nm 대역의 자외선 강도가 높을수록 메틸메르캅탄의 광분해 수량(光分解收量)이 높다는 것을 알 수 있다.

각각의 런(run)에서 측정된 메틸메르캅탄의 농도변화에 기초하여, 메틸메르캅탄의 분해속도를 계산하였다. 제 10 도의 그래프에 그 결과를 나타낸다. 이 그래프에서, 자외선 조도가 증가함에 따라 메틸메르캅탄의 분해속도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 그러나, 조도가 2 mW/㎠을 넘어도, 분해속도가 그다지 증가하지 않는 것처럼 생각되었다. 이것은 조도를 증가시키는 만큼 반응수량(收量)이 증가한다는 종래의 상식에 어긋나는 것이다.

그 원인을 분석하기 위해, 본 발명자는 광촉매에 흡수된 광양자(photon)의 양자효율을 계산하였다. 메틸메르캅탄의 분해에 몇 개의 전자가 관여하고 있는가는 명확히 알려져 있지 않지만, 6 전자 프로세스라고 가정하여, 다음 식으로부터 양자효율(%)을 구했다.

분해한 메틸메르캅탄의 총분자수

양자효율 = ---------- × 6 × 100 (%)

광촉매가 흡수한 광양자수

계산결과를 제 11 도의 그래프에 플롯한다. 이 그래프에서 알 수 있는 바와 같이, 자외선 조도가 감소함에 따라 양자효율이 증가한다는 것이 발견되었다. 자외선 조도 8㎼W/㎠에서는, 약 36%라는 매우 높은 양자효율이 실현된다.

광촉매에 흡수된 광양자중 어느 정도가 실제로 메틸메르캅탄의 분해에 유효하게 이용된 것인가를 알기 위해, 먼저 매초 광양자 밀도를 계산하고, 그 다음에 이것을 기초로 하여 유효 광양자 밀도(양자효율과 매초 광양자 밀도의 곱이며, 실제로 광분해에 기여한 단위 면적당 광양자수를 나타낸다)를 계산하였다. 제 12 도의 그래프는, 제 11 도의 그래프의 가로축의 자외선 조도를 매초 광양자 밀도로 환산하여 플롯한 것이며, 제 13 도의 그래프는, 유효 광양자 밀도를 조도에 따라 플롯한 것이다. 제 13 도의 그래프는, 아나타제형 TiO_2의 박막으로 이루어지는 광촉매에 있어서는, 조도가 2 mW/㎠이 되면 유효 광양자 밀도는 최대값 4×10^{13} (광양자/㎠·초)에 달하고, 그 이상 조도를 증가시켜도 생성된 과잉의 전자와 정공은 메틸메르캅탄의 분해에 기여하지 않고 재결합하는 것을 나타내고 있다.

분말계와 비교하기 위해, 아나타제형 TiO_2분말을 퇴적시킨 세라믹 기판을 데시케이터(42)내에 배치하고, 3 5 ppm의 메틸메르캅탄을 함유하는 질소가스를 유통시키면서 메틸메르캅탄의 광분해를 시험한 결과, 다음 표와 같은 결과가 얻어졌다.

광 원	자외선 강도 (mW/cm^2)	양자효율 (%)	유효 광양자 밀도 (개/초·cm^2)
백색 형광등	51.4	24.4	2.3×10^{14}
BLB 형광등	1690	1.7	5.3×10^{14}

이 표에서 알 수 있는 바와 같이, 분말계에서는 유효 광양자 밀도는 10^{14} 의 정도이며, 박막계에 비해 1자리수 높은 수치를 나타낸다. 이것은 분말계에서는 높은 자외선 강도로 광촉매 반응을 진행하는 것이 바람직하다는 것을 나타내고 있다.

그 다음으로, 제 13 도의 그래프에 나타낸 유효 광양자 밀도를 기초로 하여 최적의 자외선 조도 범위를 검토한다. 광촉매 박막이 붙여진 방은 광촉매 리액터라고 생각할 수 있으므로, 제 14 도에 나타낸 바와 같은 원통형의 리액터 모델을 상정한다. 리액터는 반지름(r) 및 높이(H)(H = 1 m)를 가지며, 중앙에는 광원이 배치되고, 원통형 내벽에 광촉매가 배치되는 것으로 한다. 광원의 출력을 일정하게 하고, 리액터의 반지름(r)을 바꾸면, 광촉매 박막의 표면적은 반지름에 비례하여 증가하지만, 자외선 조도는 거의 거리의 2승에 반비례하여 감소할 것이다. 리액터 전체의 광촉매 반응에 실제로 기여하는 유효 광양자 수는 유효 광양자 밀도와 박막 표면적의 곱이며(유효 광양자 수 = 유효 광양자 밀도 × 박막 표면적), 유효 광양자 밀도는, 제 13 도의 그래프에 나타낸 바와 같이 조도에 따라 변화한다. 광원으로서 40W의 BLB 형광등 2개를 사용한다고 가정하고, 리액터의 반지름(r)의 변화에 의거하는 유효 광양자 수의 변동을 제 13 도의 그래프의 유효 광양자 밀도를 기초로 하여 계산하였다. 그 결과를 제 15 도의 그래프에 나타낸다. 이 그래프에서 알 수 있는 바와 같이, 조도가 과잉이 되면 유효 광양자 수(이것은 리액터 전체로서의 반응수량을 나타낸다)는 감소한다. 이것은, 조도의 증가에 따라 광양자의 양자효율이 저하하는 것에 기인하고 있다. 제 15 도의 그래프는, 높은 리액터 반응수량을 얻는데 가장 효율이 높은 자외선 강도 범위는 0.001 1 mW/㎠, 바람직하게는, 0.01 0.1 mW/㎠인 것을 나타내고 있다.

다음에, 제 14 도의 모델에서의 반응수량과 소비전력과의 관계를 검토한다.

제 14 도의 모델에서 반지름(r)을 1 m로 하고, 광원 형광등의 와트수를 바꾸는 것으로 가정하여, 형광등의 조명 효율을 다음 식으로 계산하였다.

유효 광양자 수

조명 효율 = -

형광등의 소비전력

그 결과를 제 16 도의 그래프에 커브(A)로 나타낸다. 이 커브에서 알 수 있는 바와 같이, 형광등 1와트당 유효 광양자수는 조도의 증대에 따라 저하한다. 또한, 제 16 도에는 유효 광양자 수를 커브(B)로 나타낸다. 조명 효율과 유효 광양자수의 곱을 구하여, 제 17 도의 그래프에 나타내었다. 제 17 도의 특성은, 제 15 도의 특성에 거의 일치하는 것으로, 최소의 전력으로 최대의 리액터 반응수량을 얻기 위해서는, 조도는 0.001 1 mW/㎠, 바람직하게는, 0.01~0.1 mW/㎠으로 선정하는 것이 좋다는 것을 나타내고 있다.

[실시예 2]

실시예 1에 이용한 것과 유사한 아나타제형 TiO_2 박막이 형성된 타일을 이용하여 대장균(Escherichia coli W3110주(株))에 대한 살균효과를 시험하였다. 하루밤 진탕배양(shake culture)한 배양액을 원심 세정하고, 멸균 증류수로 1만배로 희석하여 균액(菌液)으로 하였다. 미리 70% 에탄올로 살균한 광촉매 타일에 균액 0.15㎖(1 5×10^{4} CFU)를 적하(適下)하고, 유리판(10×10 cm)을 얹어 타일에 밀착시켜, 시료로 하였다.

각각의 런(run)에는 2개의 시료를 이용하고, 한쪽의 시료에는 다른 조도로 광을 조사하고, 다른쪽 시료는 비교를 위해 차광 조건하에 유지시켜다. 조명은 300 390 nm의 자외선 조도가 각각 0.8 μW/㎠, 1.7 μW/㎠, 2.7 μW/㎠, 13 μW/㎠, 350 μW/㎠, 10 mW/㎠, 20 mW/㎠이 되도록 설정하였다. 13 μW/㎠ 이하의 조사에는 20 W 백색 형광등(도시바 제품, FL20SW), 350 μW/㎠의 조사에는 20 W BLB 형광등(산쿄덴키 제품, FL20BLB)을, 10 mW/㎠ 이상의 조사에는 200 W 수은 크세논 램프(야마시타덴소 제품, SUNCURE 202)를 사용하였다.

소정 시간 조사한 후, 조사한 시료와 차광 조건하에 유지한 시료의 균액을 멸균 가제로 닦아 없애고 생리 식염수 10㎖로 회수하였다. 회수한 균액을 보통 한천배지(寒天培地)(일수제약 또는 데소키시코레이트 배지(일수제약)에 도포한 후, 37℃에서 1일간 배양하였다. 배지상의 대장균 집단수를 계측하고, 균수(CFU)를 구했다. 조사한 시료의 균수와 차광 조건하에 유지한 시료의 균수의 비로부터, 대장균의 생존율을 구하였다. 그 결과를 제 18 도의 그래프에 나타낸다. 이 그래프는, 0.8 μW/㎠이라는 미약한 자외선 조도에서도 4시간 동안에 대장균이 약 10분의 1로 감소하는 것을 나타내며, 광촉매가 실용상 충분한 살균 능력을 갖는다는 것을 나타내고 있다.

그 다음에, 얻어진 데이터로부터 타일 1장당 살균 속도를 다른 조도 마다 계산하였다. 결과를 제 19 도의 그래프에 나타낸다. 이 그래프로부터, 자외선 조도의 증가에 따른 살균 속도가 정상 상태에 달한다는 것을 알 수 있다. 또한, 다른 조도에 대해 다음 식에 따라 광양자당 살균 효율을 구하였다.

광조사에 의해 사멸한 대장균 수

살균 효율 = -

광촉매가 흡수한 광양자 수

제 20 도의 그래프에 결과를 나타낸다. 이 그래프는, 메틸메르캅탄의 광분해의 양자수량을 나타내는 제 11 도의 그래프에 각각 일치하는 것으로, 자외선 조도가 적어질수록 광양자당 사멸균수가 증대하는 것을 나타내고 있다.

그 다음에, 얻어진 살균 효울에 기초하여, 제 14 도의 모델에서 광원의 출력을 일정(40 W 백색 형광등 2개)하게 하고 리액터의 반지름(r)을 바꾼 경우의 리액터 전체의 매초 사멸 균수를 계산하였다. 그 결과를 제 21 도에 나타낸다. 이 그래프로부터, 자외선 조도 0.01 0.1 mW/㎠의 영역 및 그 근방에서, 리액터의 높은 살균 능력을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

실내공간내의 오염공기를 광촉매에 의해 처리하는 방법으로서,

a) 상기 공간을 조명하기 위해 적어도 하나의 전등을 배치하는 단계와,

b) 상기 공간의 내측 표면의 적어도 일부에 고체 반도체 재료로 된 광촉매 박막을 상기 전등으로부터의 광을 받는 관계로 설치하는 단계, 및

c) 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기(光勵起)시키는 단계로 이루어지고,

상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사(放射)할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 nm의 파장과 상기 반도체 재료의 밴드갭 에너지에 대응하는 파장 사이의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 상기 전등 사이의 거리는, 상기 전등의 점등시에 상기 박막에 입사하는 상기 파장 대역내의 자외선의 합계 조도(照度)가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기 처리방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 반도체 재료는 이산화 티타늄이고, 상기 박막은 이산화 티타늄의 분말을 소결하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기 처리방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 박막은 상기 공간의 내측 표면에 부착시킨 세라믹 기판에 보유되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 세라믹 기판은 유약칠된 타일이고, 이산화 티타늄의 분말이 유약에 접합하여 있는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 광촉매 박막은 이산화 티타늄의 분말을 바인더에 의해 기판에 고정하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막의 두께는 0.3 10㎛인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 반도체 재료는 아나타제형 이산화 티타늄인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 반도체 재료는 금속이 입혀진 루틸형 이산화 티타늄인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 합계 조도는 0.1 0.01 mW/㎠인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 전등은 파장이 313 nm 및 365 nm인 자외선을 포함하는 광을 방사하는 저압 수은 형광등인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 전등은 주파장이 350 360 nm인 자외선을 방사하는 저압 수은 형광등인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 상기 전등은 고휘도 방전 램프인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 고휘도 방전 램프는 할로겐화 금속 램프인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 전등은 백열전구인 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기처리방법.

청구항 15.

세균이 부유하는 벽이 있는 환경을 광촉매에 의해 살균하는 방법으로서,

상기 벽의 적어도 일부에 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막을 붙이고, 상기 박막에 대해 광을 조사하는 관계로 적어도 하나의 일반 조명용 전등을 배치하고, 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기시키는 것으로 이루어지고, 상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 390 nm의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 상기 전등 사이의 거리는, 300 390 n

m의 파장 대역내의 자외선의 박막 단위 면적당 합계 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 살균방법.

청구항 16.

세균으로 오염된 의료시설내의 공기를 광촉매에 의해 살균하는 방법으로서, 상기 의료시설의 내측 표면의 적어도 일부를 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막으로 피복하고, 상기 박막에 대해 광을 조사하는 관계로 적어도 하나의 일반 조명용 전등을 배치하고, 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기시키는 것으로 이루어지고, 상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 390 nm의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 전등 사이의 거리는, 300 390 nm의 파장 대역내의 자외선의 박막 단위 면적당 합계 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기살균방법.

청구항 17.

벽을 구비한 거주환경을 광촉매에 의해 항균처리하는 방법으로서, 상기 벽의 적어도 일부에 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막을 붙이고, 상기 박막에 대해 광을 조사하는 관계로 적어도 하나의 일반 조명 전등을 배치하고, 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기시키는 것으로 이루어지고, 상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 390 nm의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 상기 전등 사이의 거리는, 300 390 nm의 파장 대역내의 자외선의 박막 단위 면적당 합계 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 항균처리방법.

청구항 18.

벽을 구비한 식품처리 환경을 광촉매에 의해 항균처리하는 방법으로서, 상기 벽의 적어도 일부에 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막을 붙이고, 상기 박막에 대해 광을 조사하는 관계로 적어도 하나의 일반 조명용 전등을 배치하고, 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기시키는 것으로 이루어지고, 상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 390 nm의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 상기 전등 사이의 거리는, 300 390 nm의 파장 대역내의 자외선의 박막 단위 면적당 합계 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 항균처리방법.

청구항 19.

벽을 구비한 거주환경내의 오염된 공기를 광촉매에 의해 탈취하는 방법으로서, 상기 벽의 적어도 일부에 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막을 붙이고, 상기 박막에 대해 광을 조사하는 관계로 적어도 하나의 일반 조명용 전등을 배치하고, 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기시키는 것으로 이루어지고, 상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 390 nm의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 상기 전등 사이의 거리는, 300 390 nm의 파장 대역내의 자외선의 박막 단위 면적당 합계 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 공기탈취방법.

청구항 20.

벽을 구비한 거주환경내의 부유오염물질을 광촉매에 의해 분해하는 방법으로서, 상기 벽의 적어도 일부에 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막을 붙이고, 상기 박막에 대해 광을 조사하는 관계로 적어도 하나의 일반 조명용 전등을 배치하고, 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기시키는 것으로 이루어지고, 상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 390 nm의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 상기 전등 사이의 거리는, 300 390 nm의 파장 대역내의 자외선의 박막 단위 면적당 합계 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 부유오염물질 분해방법.

청구항 21.

실내 공간의 벽을 오염하는 퇴적물을 광촉매에 의해 분해하는 방법으로서, 상기 벽의 적어도 일부에 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막을 붙이고, 상기 박막에 대해 광을 조사하는 관계로 적어도 하나의 일반 조명용 전등을 배치하고, 상기 전등을 점등하여 상기 광촉매 박막을 광여기시키는 것으로 이루어지고, 상기 전등은 300 nm 이상의 파장의 광을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 390 nm의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하고, 상기 전등의 와트수 및 상기 박막과 상기 전등 사이의 거리는, 300 390 nm의 파장 대역내의 자외선의 박막 단위 면적당 합계 조도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 오염물질 분해방법.

청구항 22.

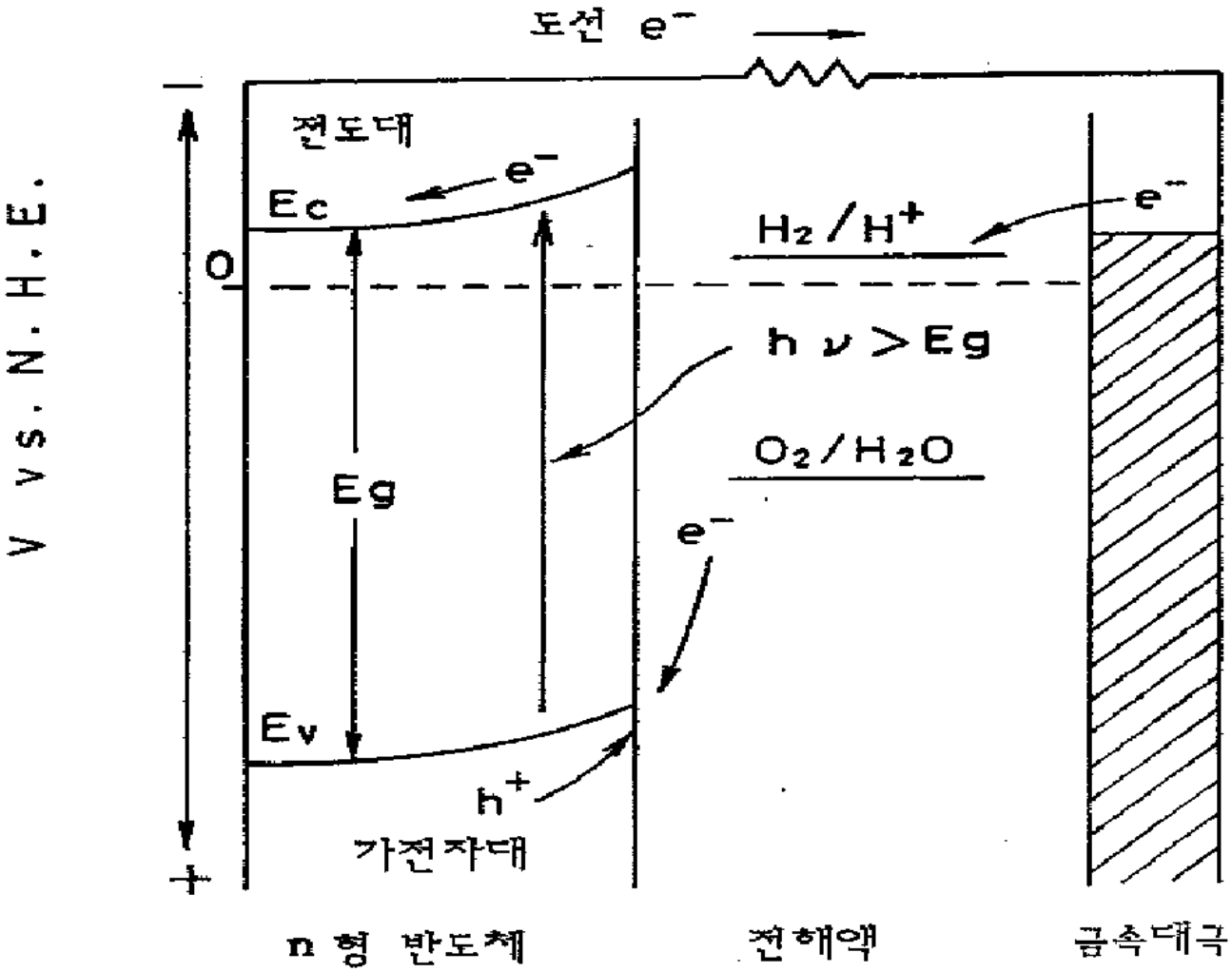
광촉매에 의해 위생도기의 표면을 살균하거나 그 표면에 부착된 오염물질을 분해하는 방법으로서, 상기 위생도기의 표면의 적어도 일부에 이산화 티타늄 분말을 소결하여 된 광촉매 박막을 형성하고, 일반 조명용 전등에 의해 300 390 nm의 파장 대역내의 자외선의 합계 강도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 상기 위생도기를 조사(照射)하는 것으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광촉매에 의한 위생도기 표면의 살균방법.

청구항 23.

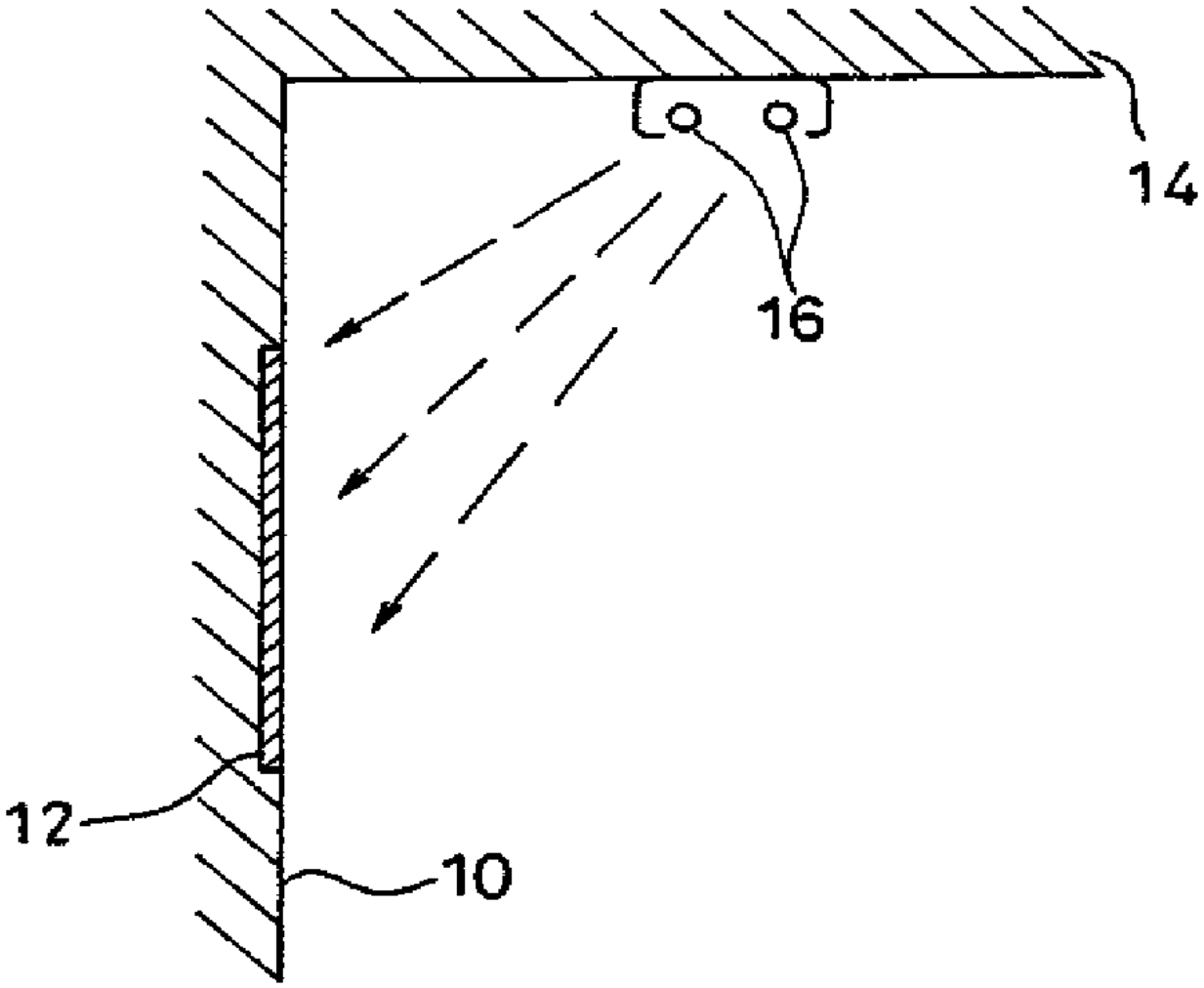
적어도 하나의 전등과, 실내를 형성하는 건축재료의 표면의 적어도 일부에 상기 전등으로부터의 광을 받는 관계로 설치된 고체 반도체 재료로 된 광촉매 박막을 포함하고, 상기 전등은 가시광선을 방사할 수 있는 일반 조명용 전등으로서, 300 nm의 파장과 상기 반도체 재료의 밴드갭 에너지에 대응하는 파장 사이의 파장 대역내의 적어도 미량의 자외선을 방사하는 전등이고, 상기 전등의 와트수 및 상기 반도체 재료와 상기 전등 사이의 거리는, 상기 전등의 점등시에 상기 반도체 재료에 입사하는 상기 파장 대역내의 자외선의 합계 강도가 0.001 1 mW/㎠이 되도록 선정되는 것을 특징으로 하는 광촉매 기능을 가진 룸(room).

도면

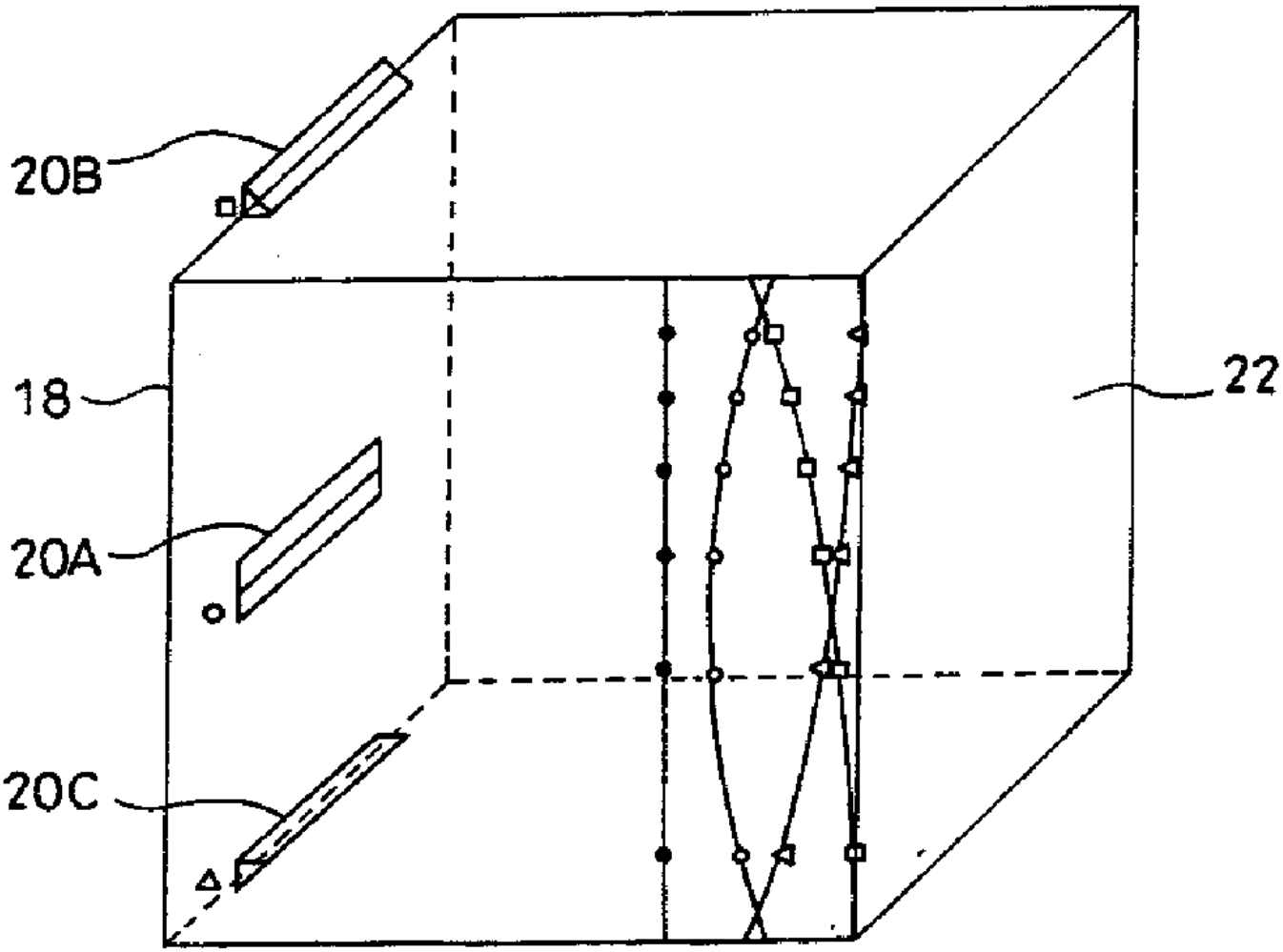
도면 1


도선 e⁻
V vs. N.H.E.
전도대
e⁻
Ec
O
H₂/H⁺
e⁻
hν>Eg
O₂/H₂O
Eg
e⁻
Ev
h⁺
가전자대
n 형 반도체
전해액
금속대극

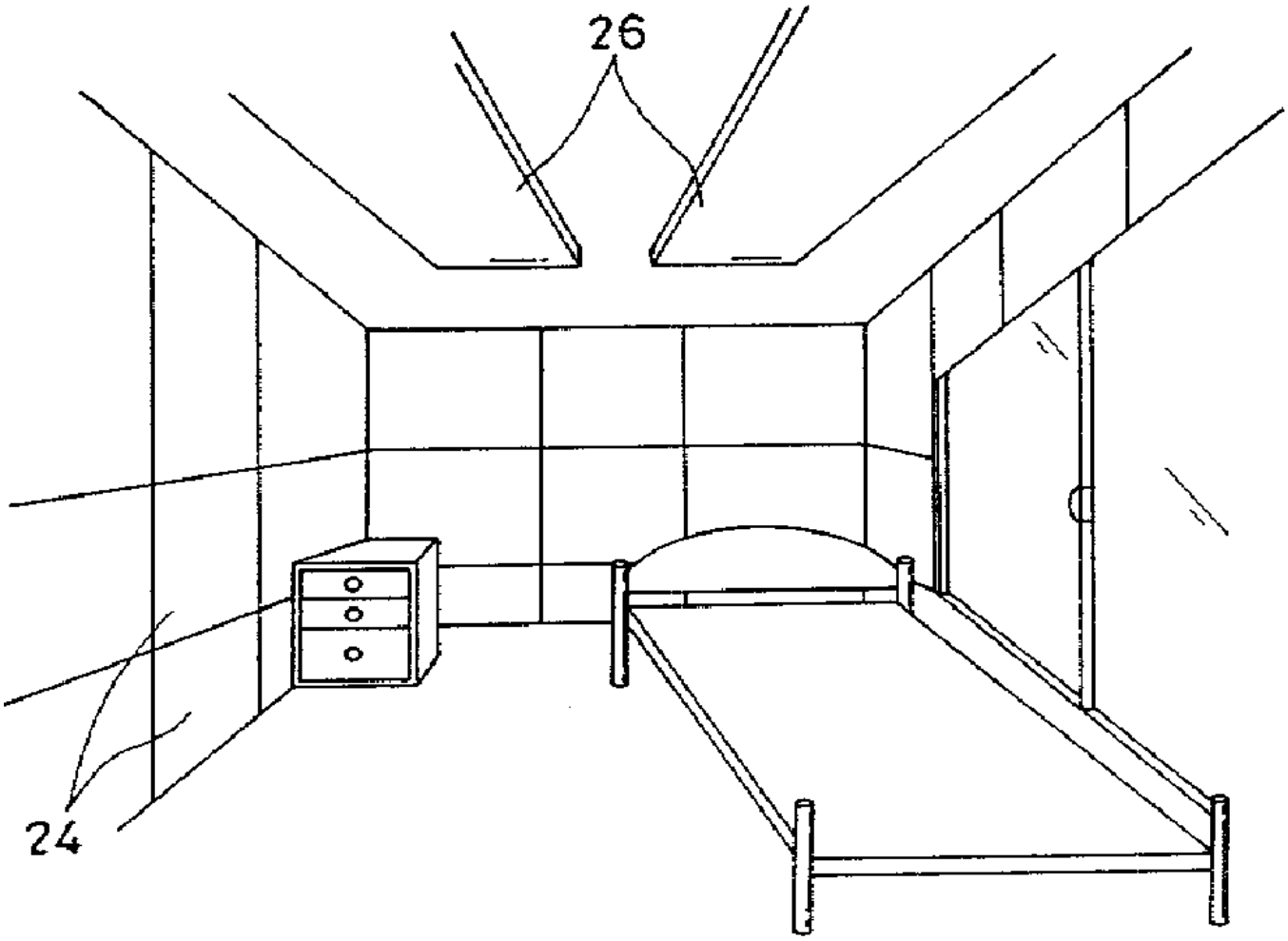
도면 2



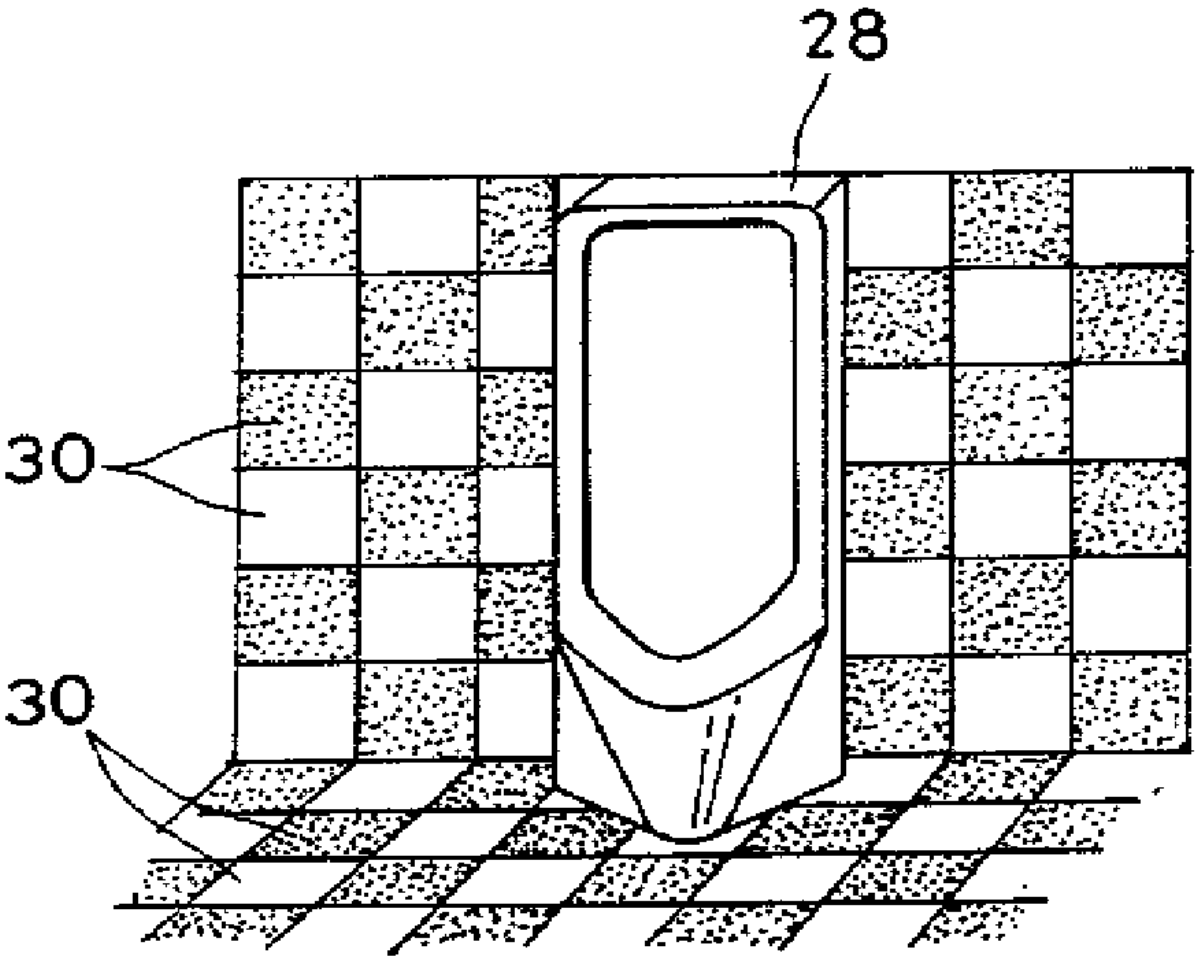
도면 3



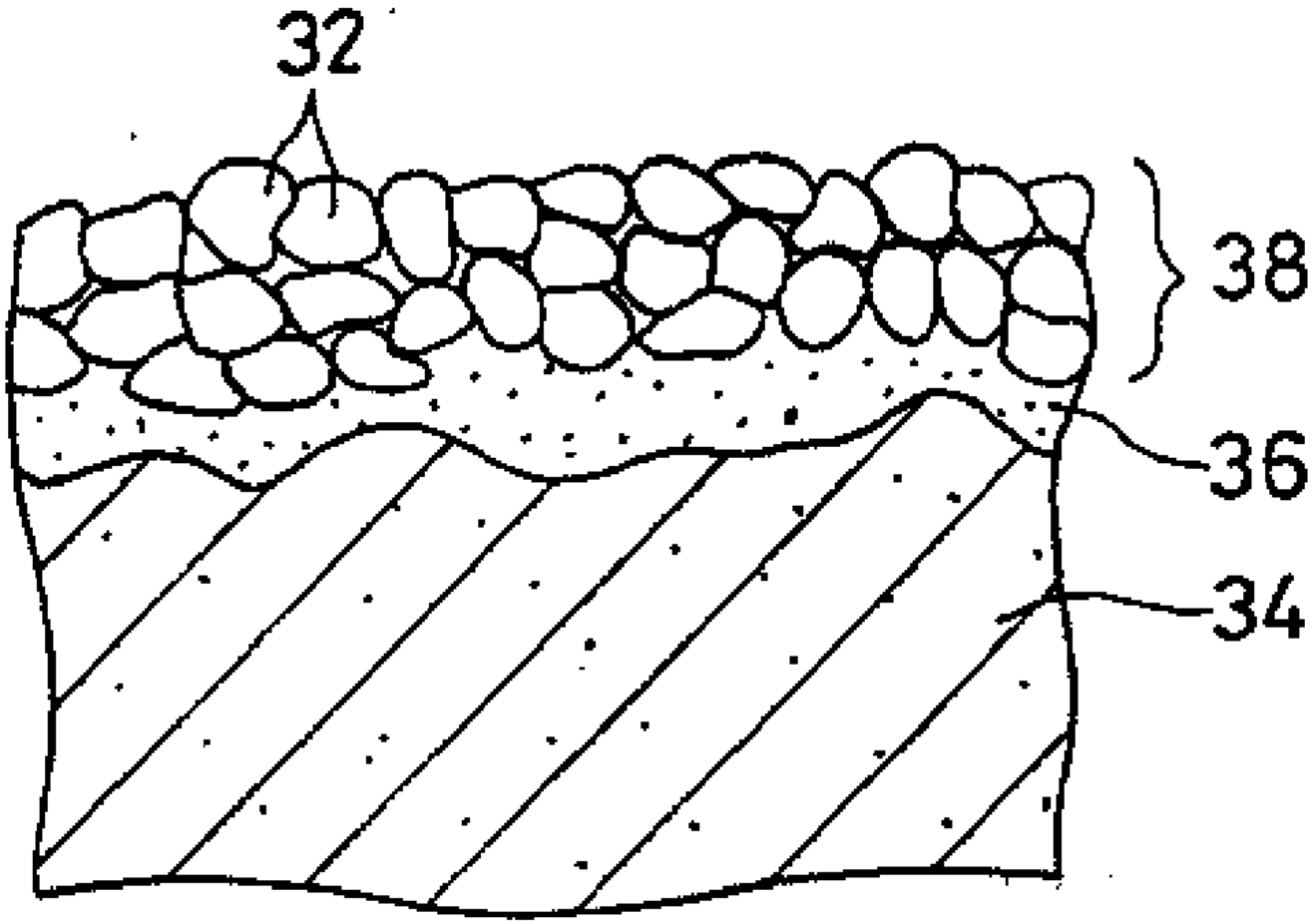
도면 4



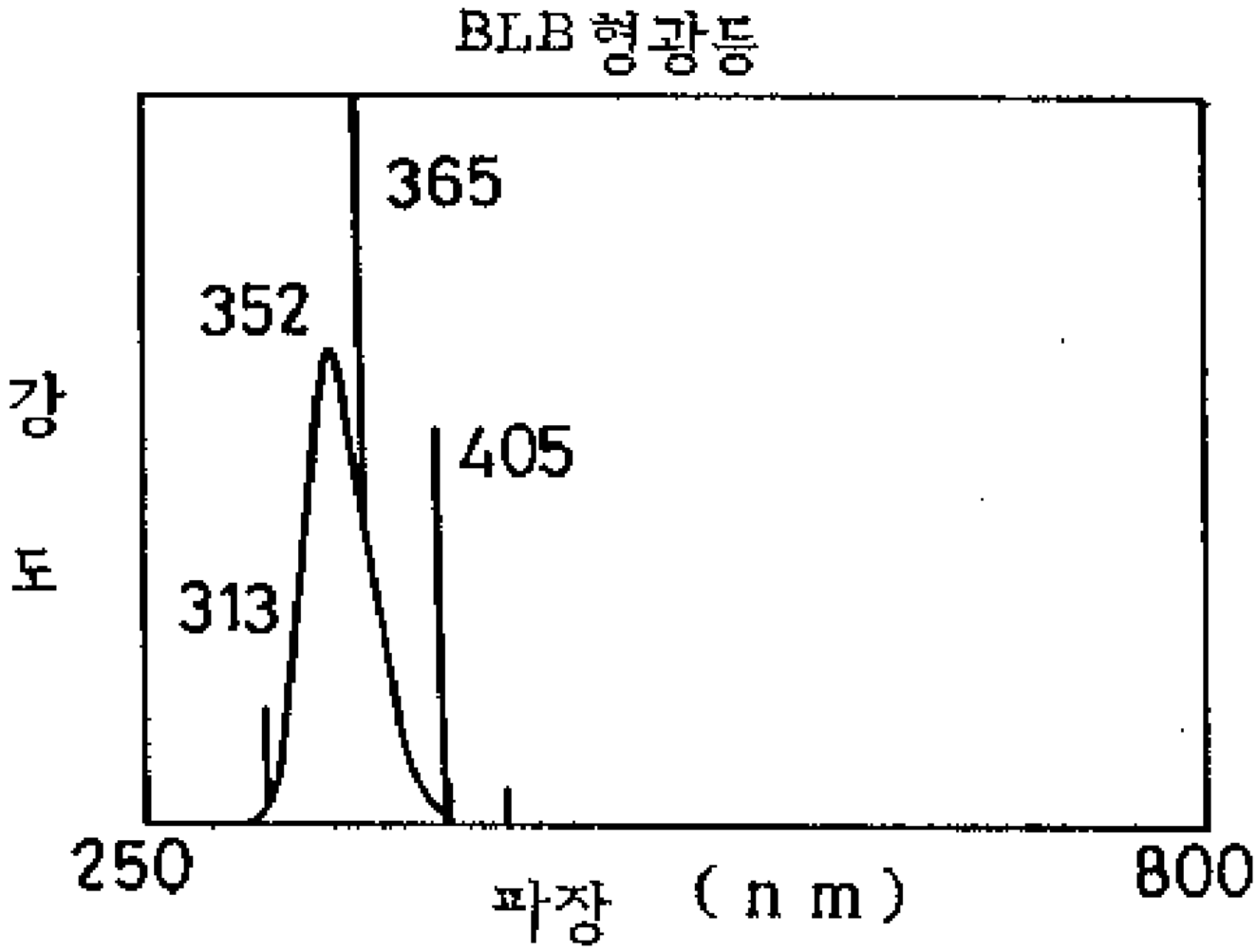
도면 5



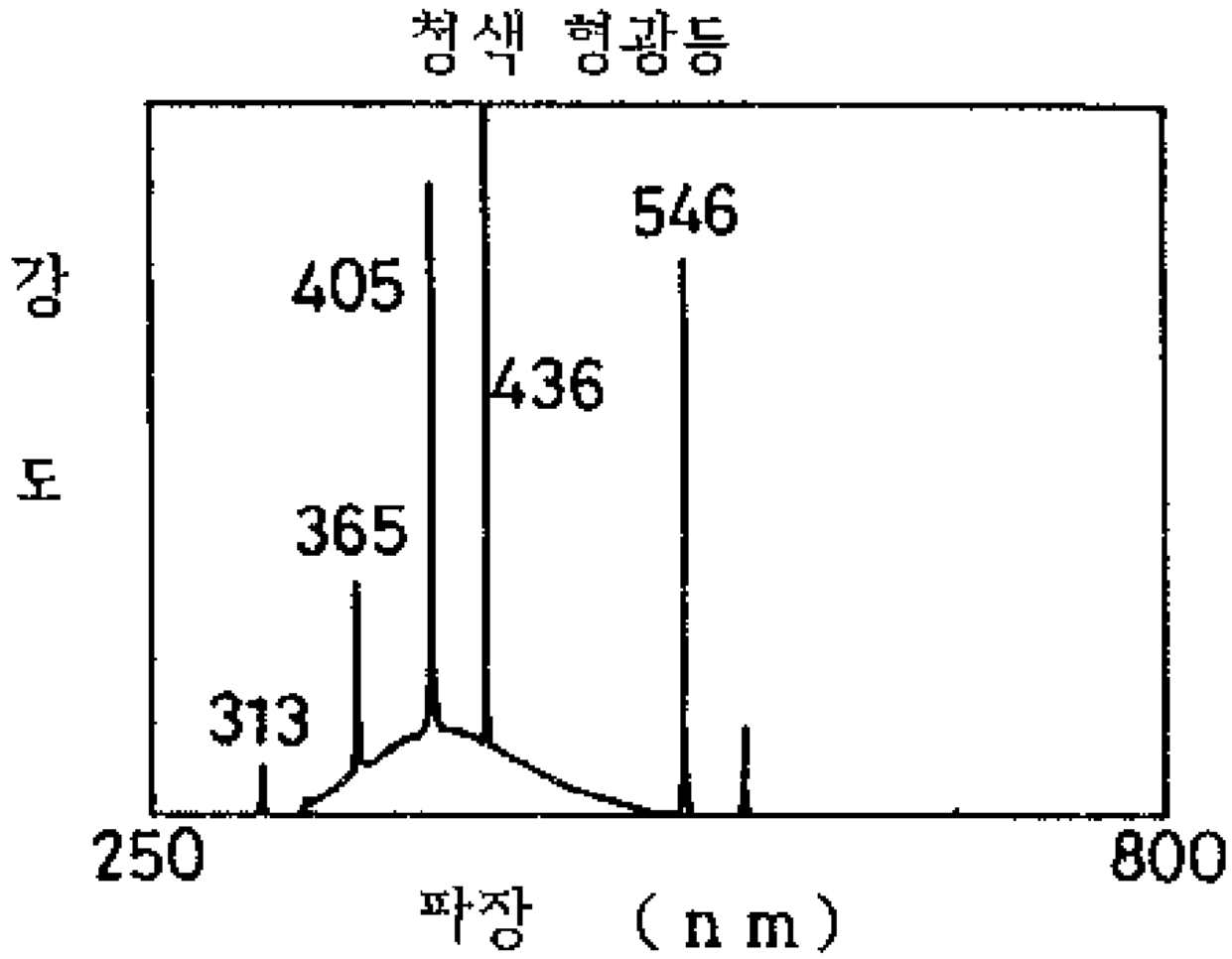
도면 6



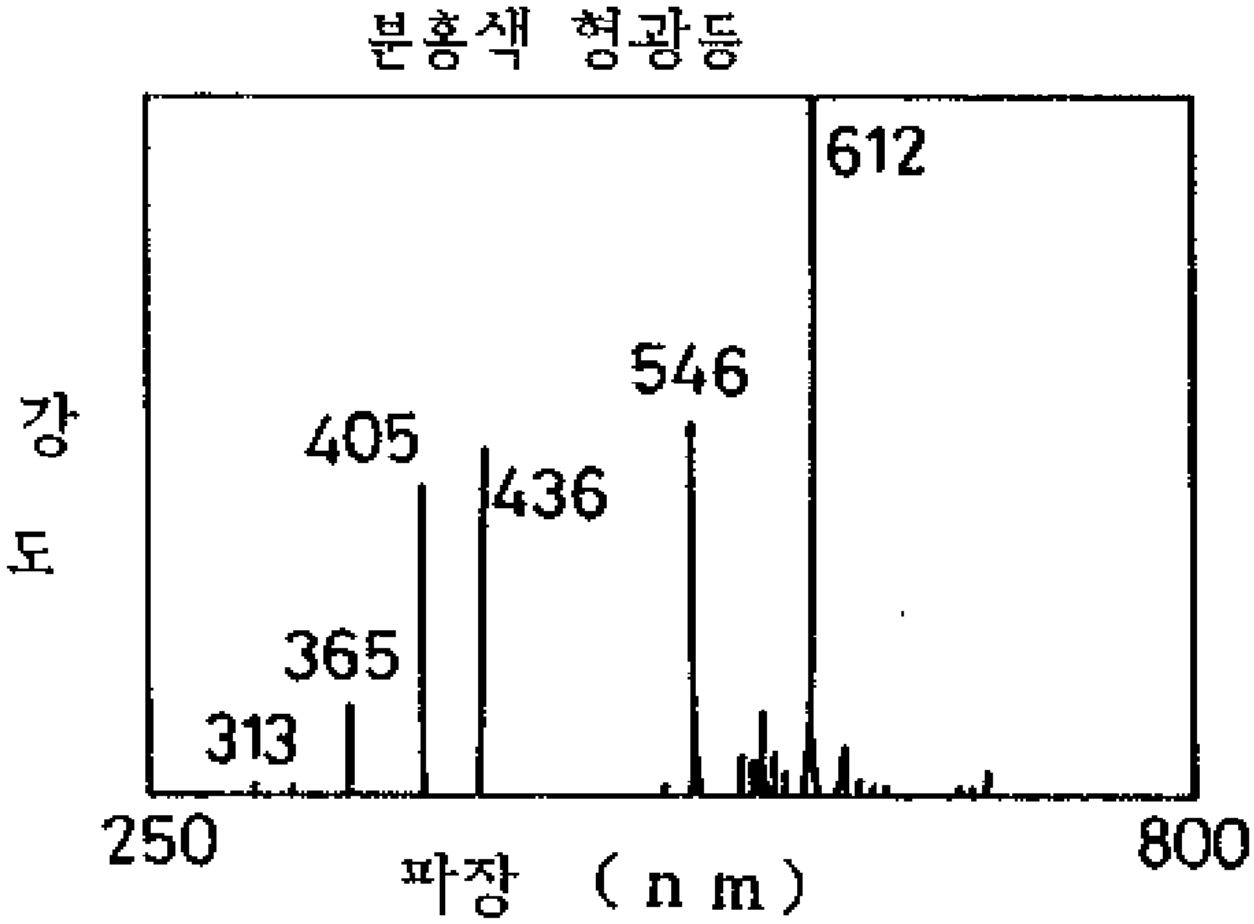
도면 7a



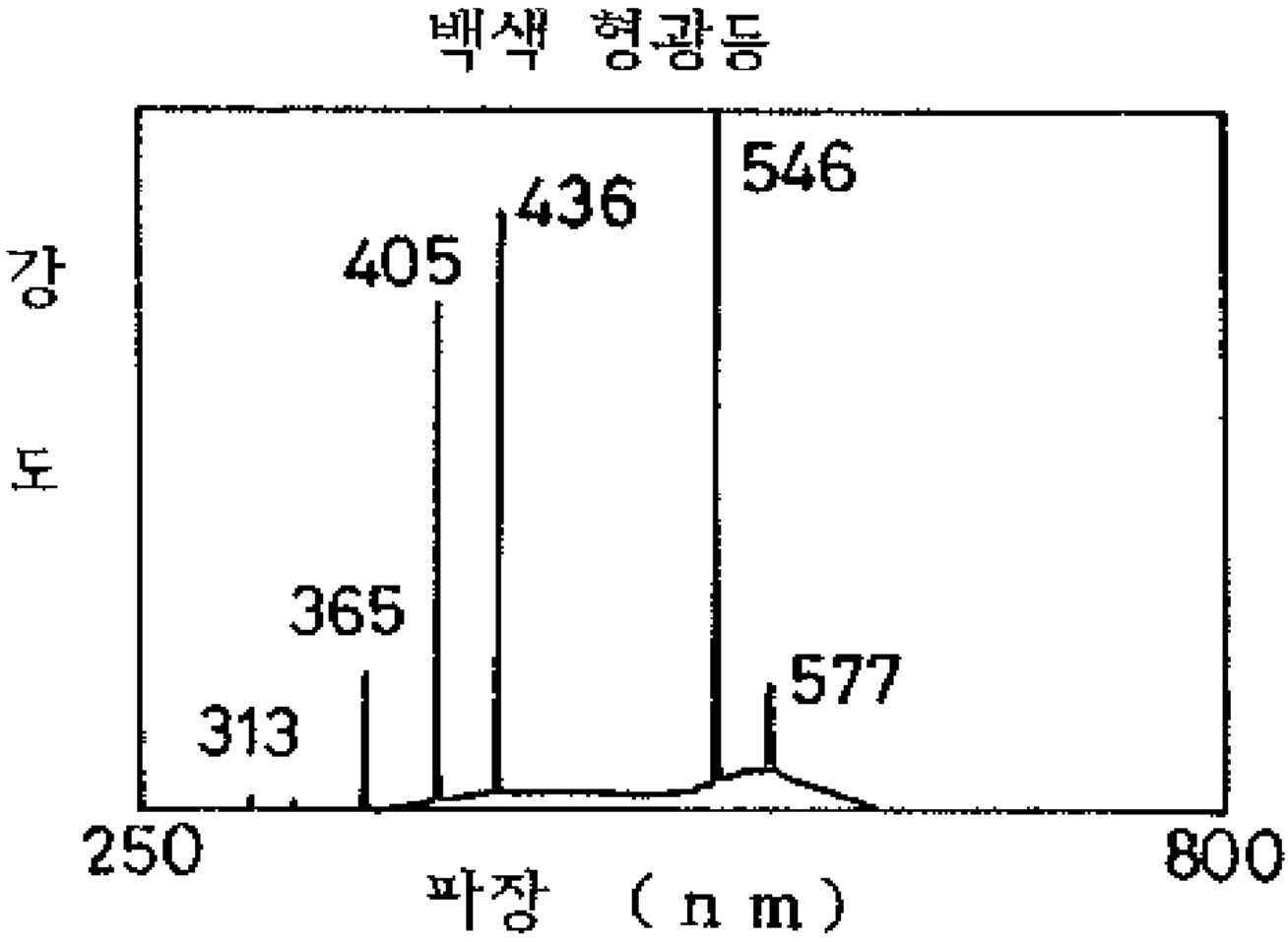
도면 7b



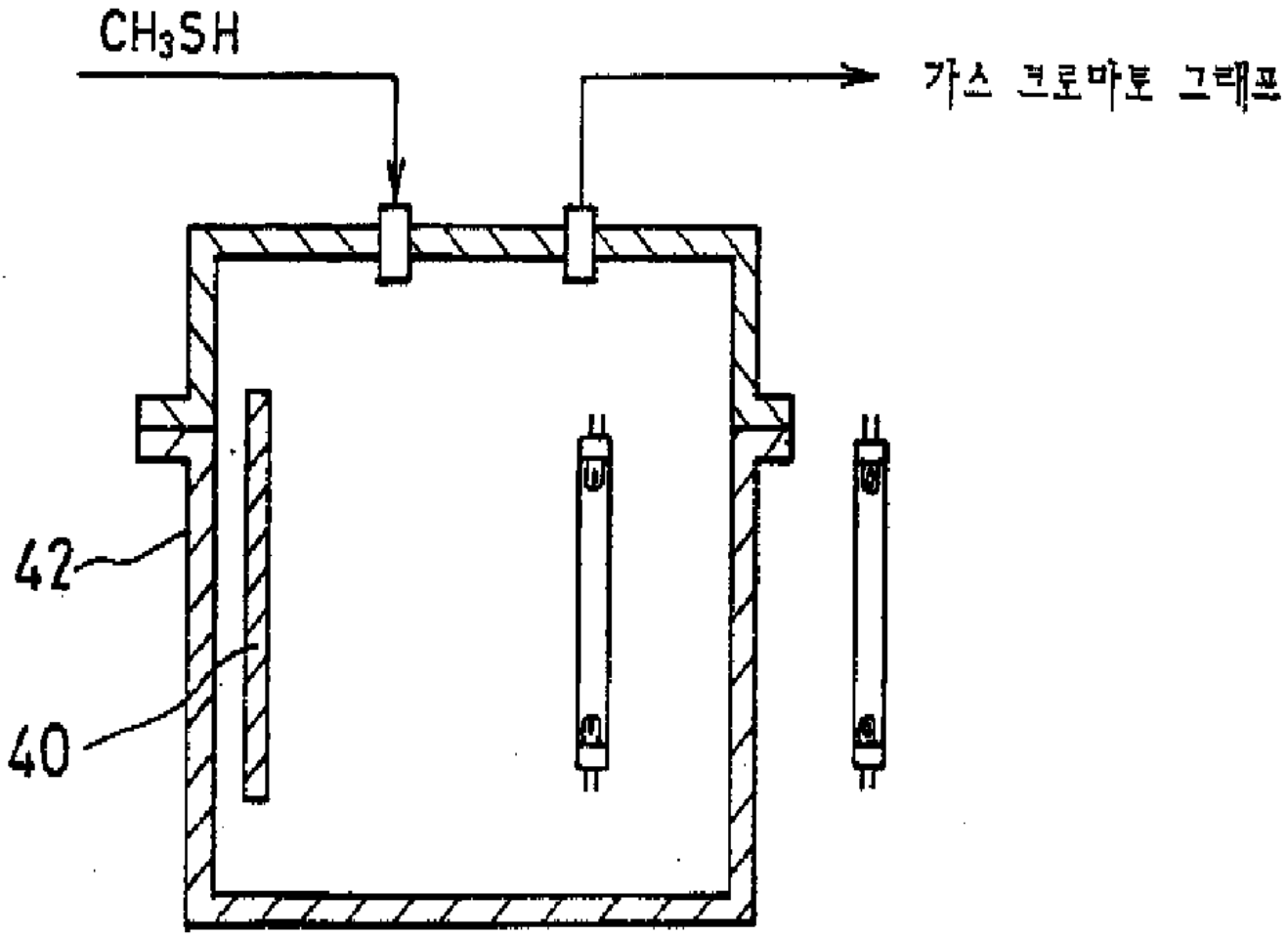
도면 7c



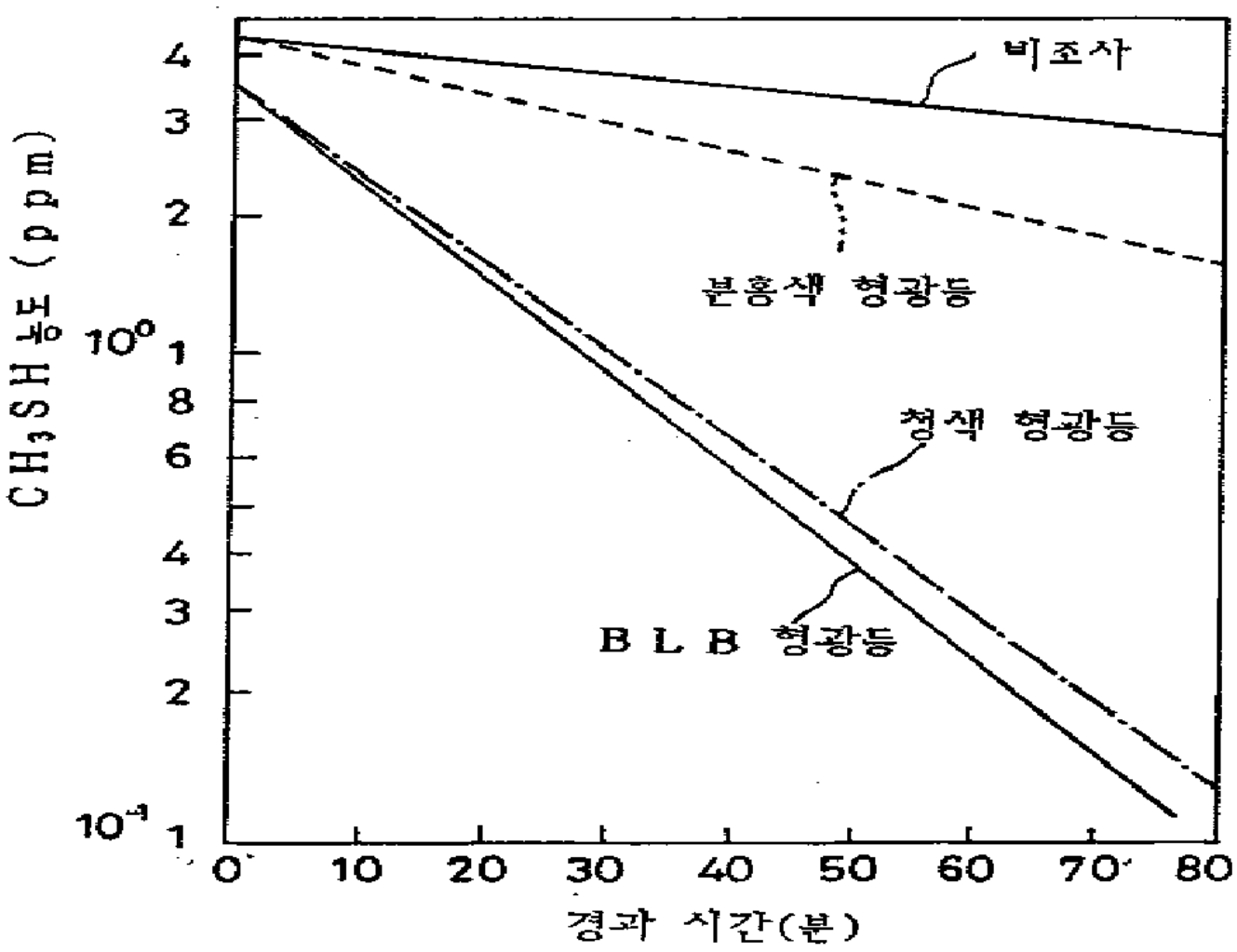
도면 7d



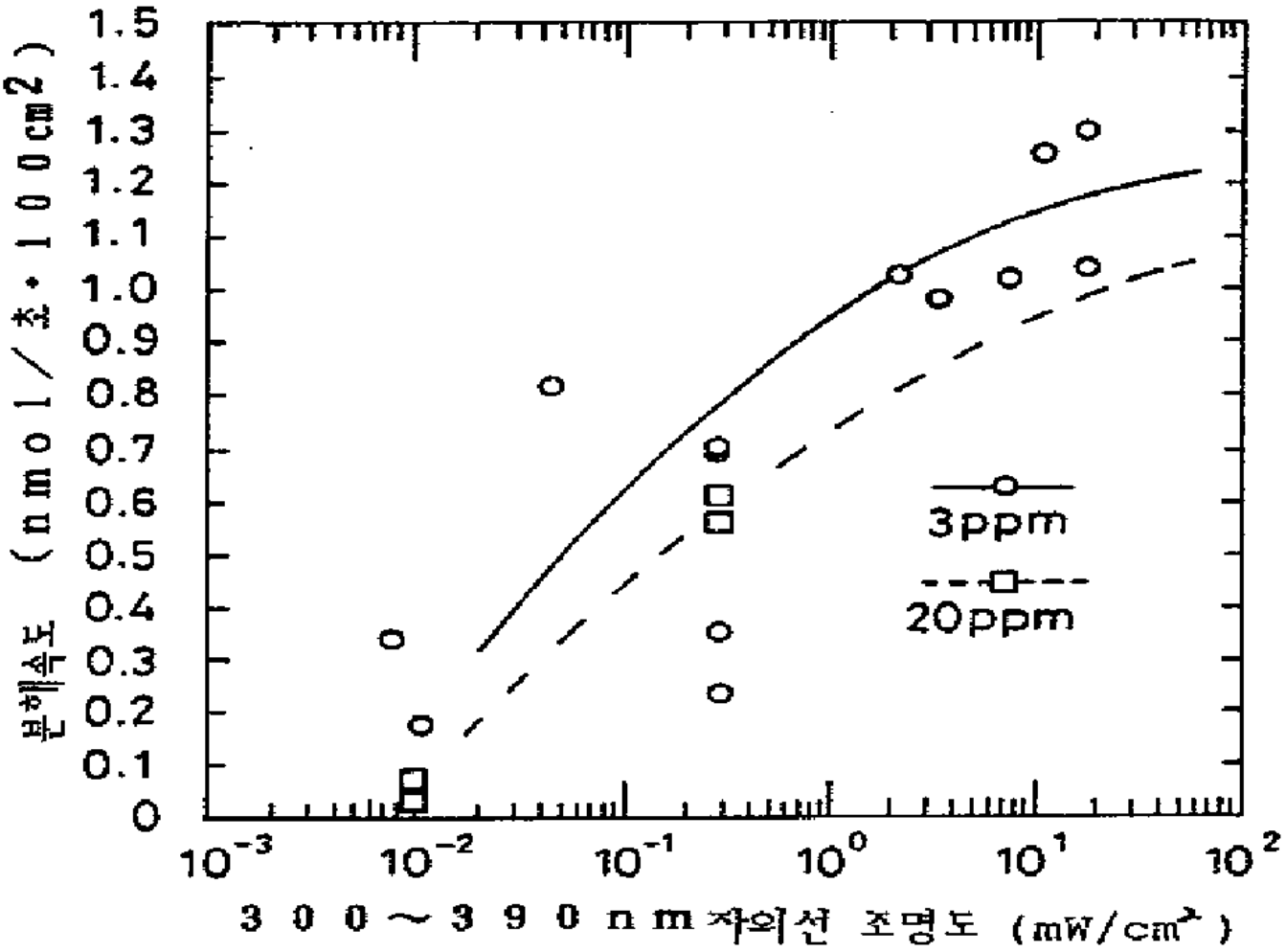
도면 8



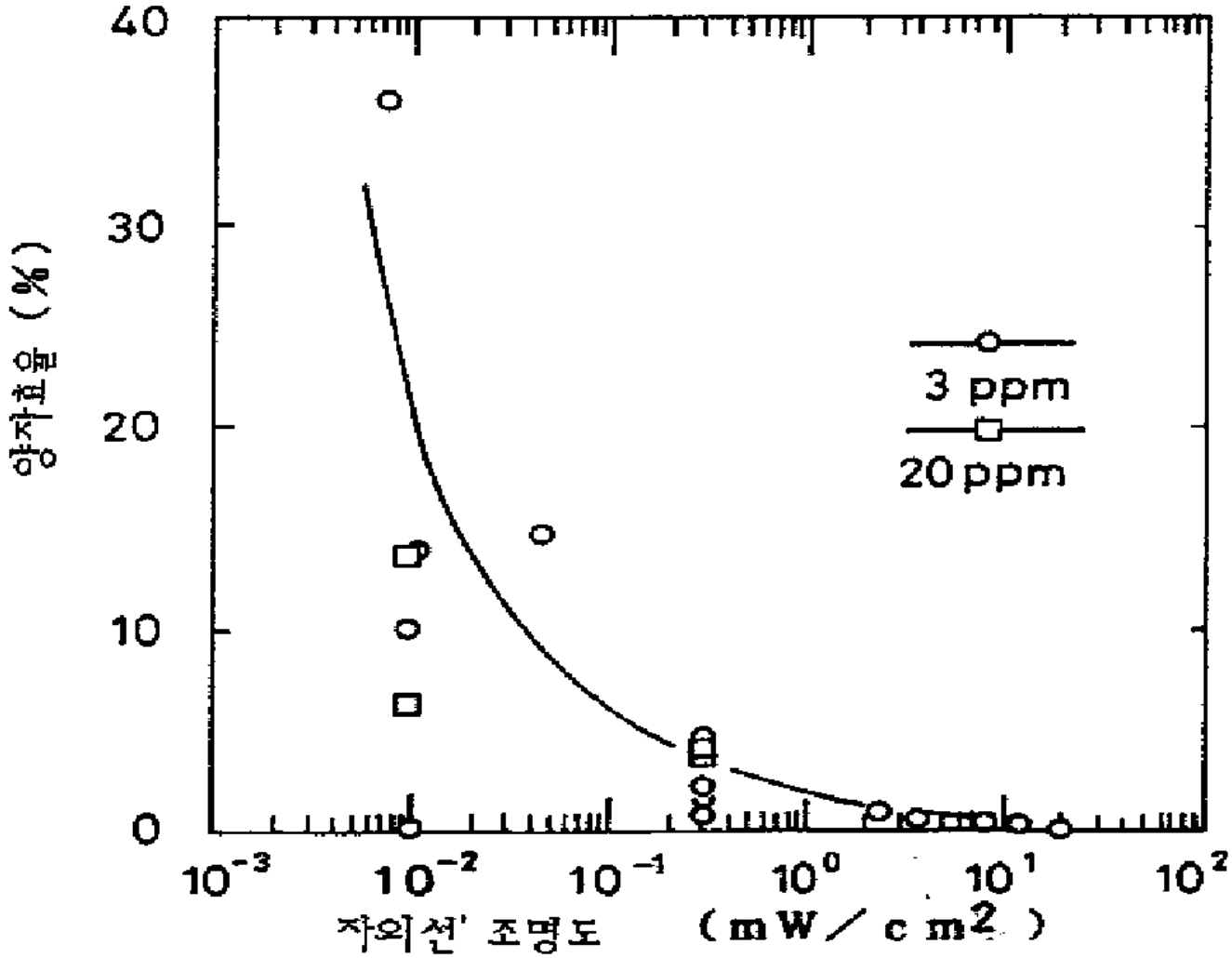
도면 9


비조사
분홍색 형광등
청색 형광등
B L B 형광등
CH_3SH 농도 (ppm)
10^0
10^{-1}
4
3
2
1
8
6
4
3
2
1
0
10
20
30
40
50
60
70
80
경과 시간(분)

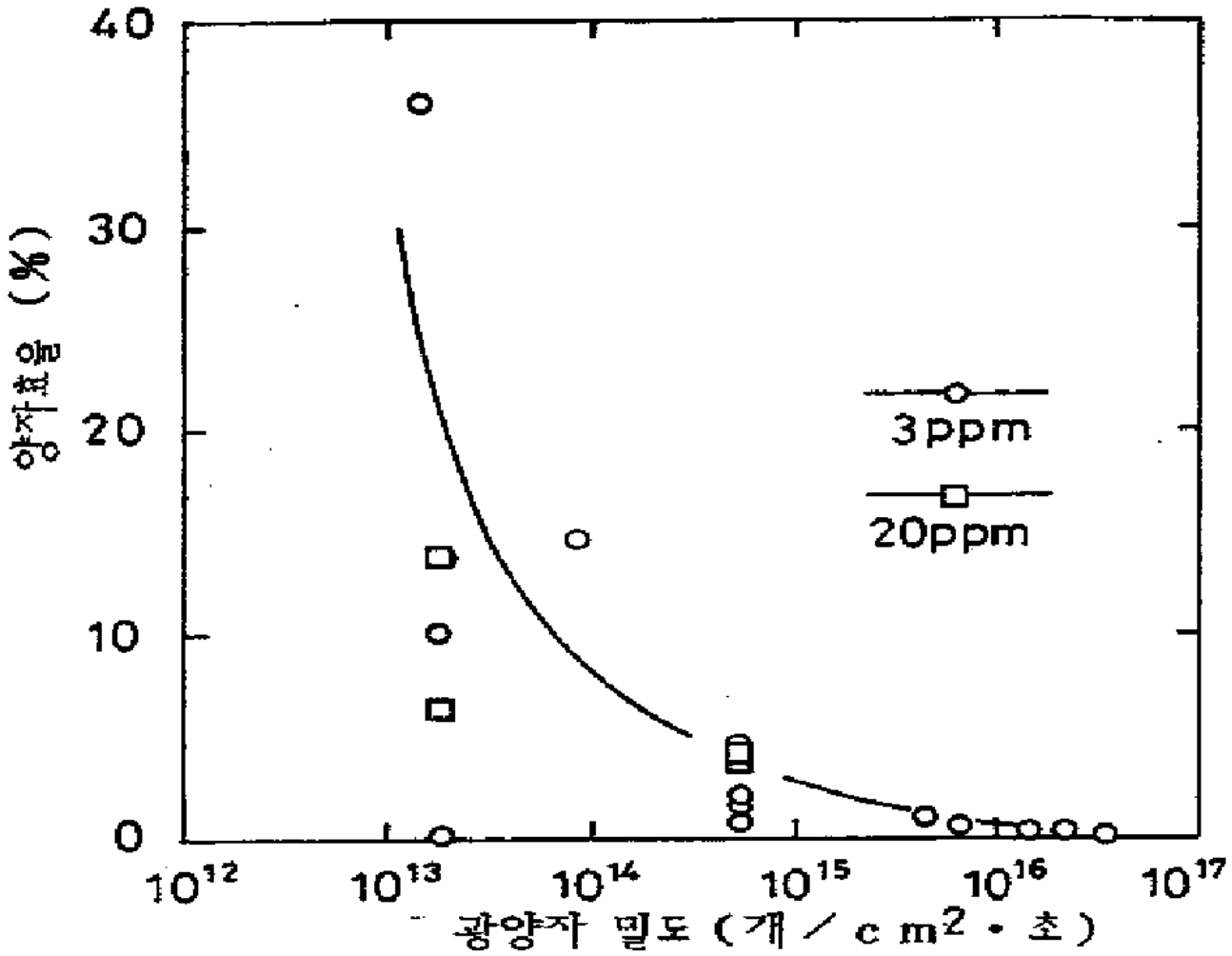
도면 10


분해속도 (nmol/초·100cm2)
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
3ppm
20ppm
10-3
10-2
10-1
100
101
102
300~390nm 자외선 조명도 (mW/cm2)

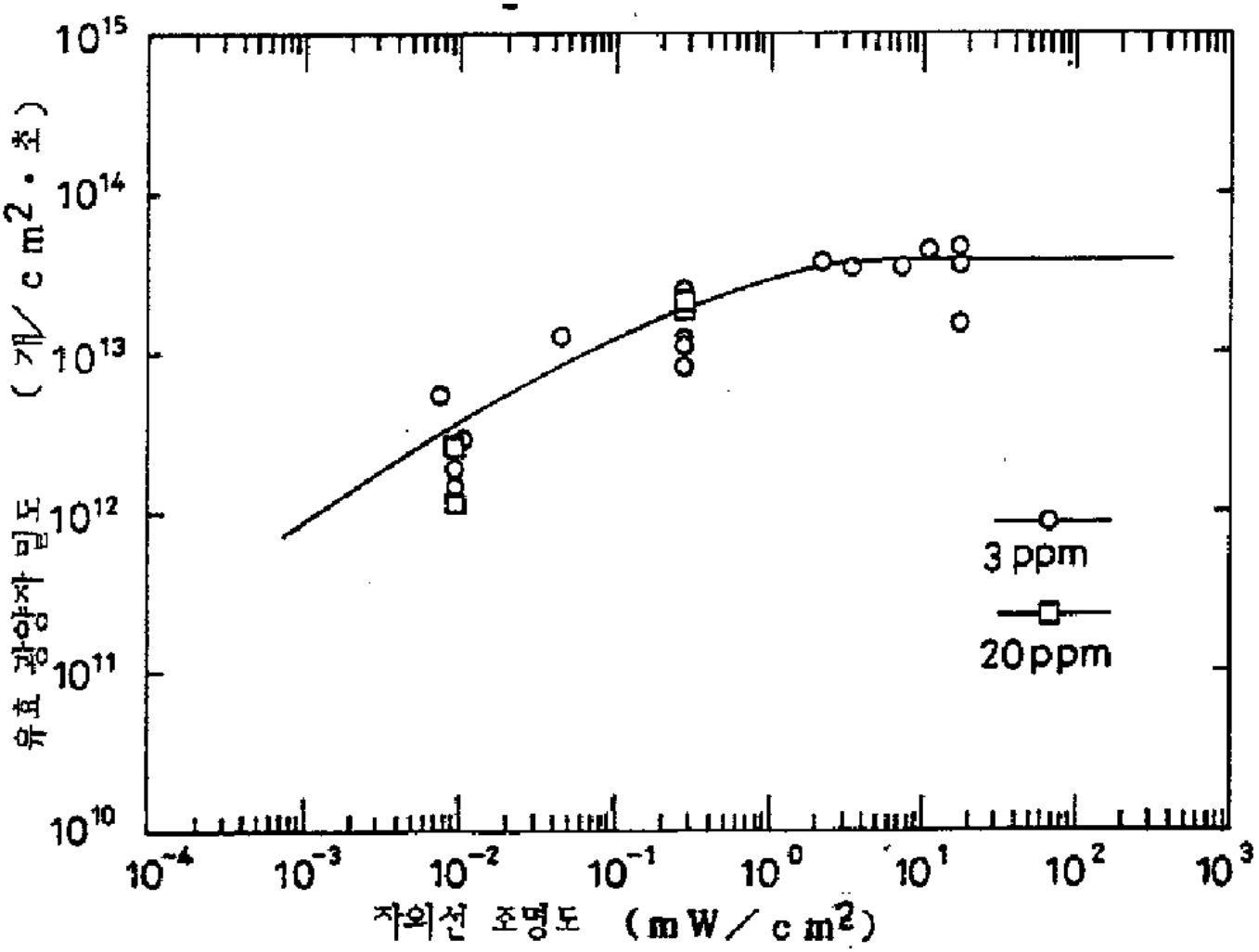
도면 11


40
30
20
10
0
양자효율 (%)
3 ppm
20 ppm
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
10^{2}
자외선 조명도 (mW/cm^2)

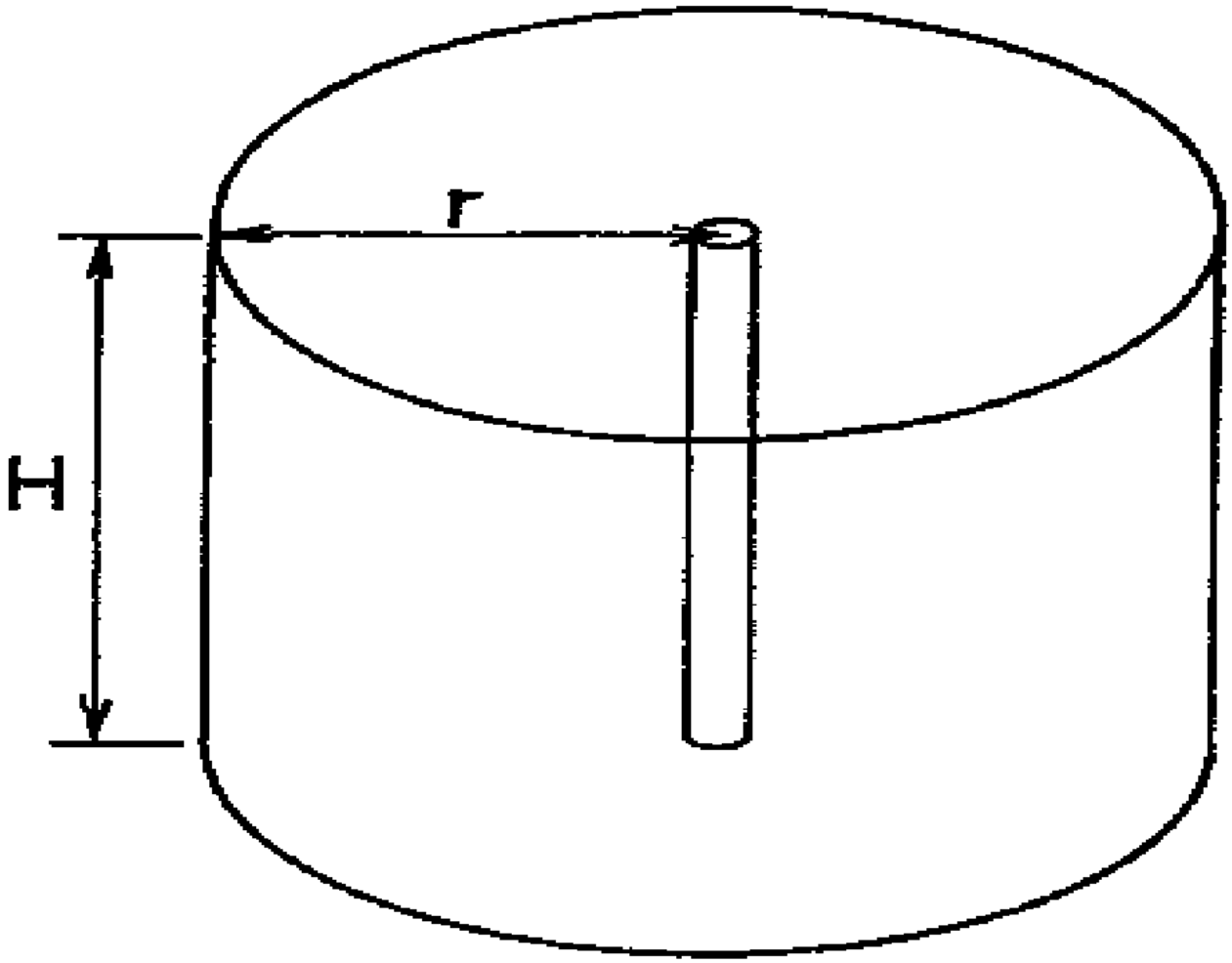
도면 12


40
30
20
10
0
양자효율 (%)
3ppm
20ppm
10^{12}
10^{13}
10^{14}
10^{15}
10^{16}
10^{17}
광양자 밀도 (개/cm^2·초)

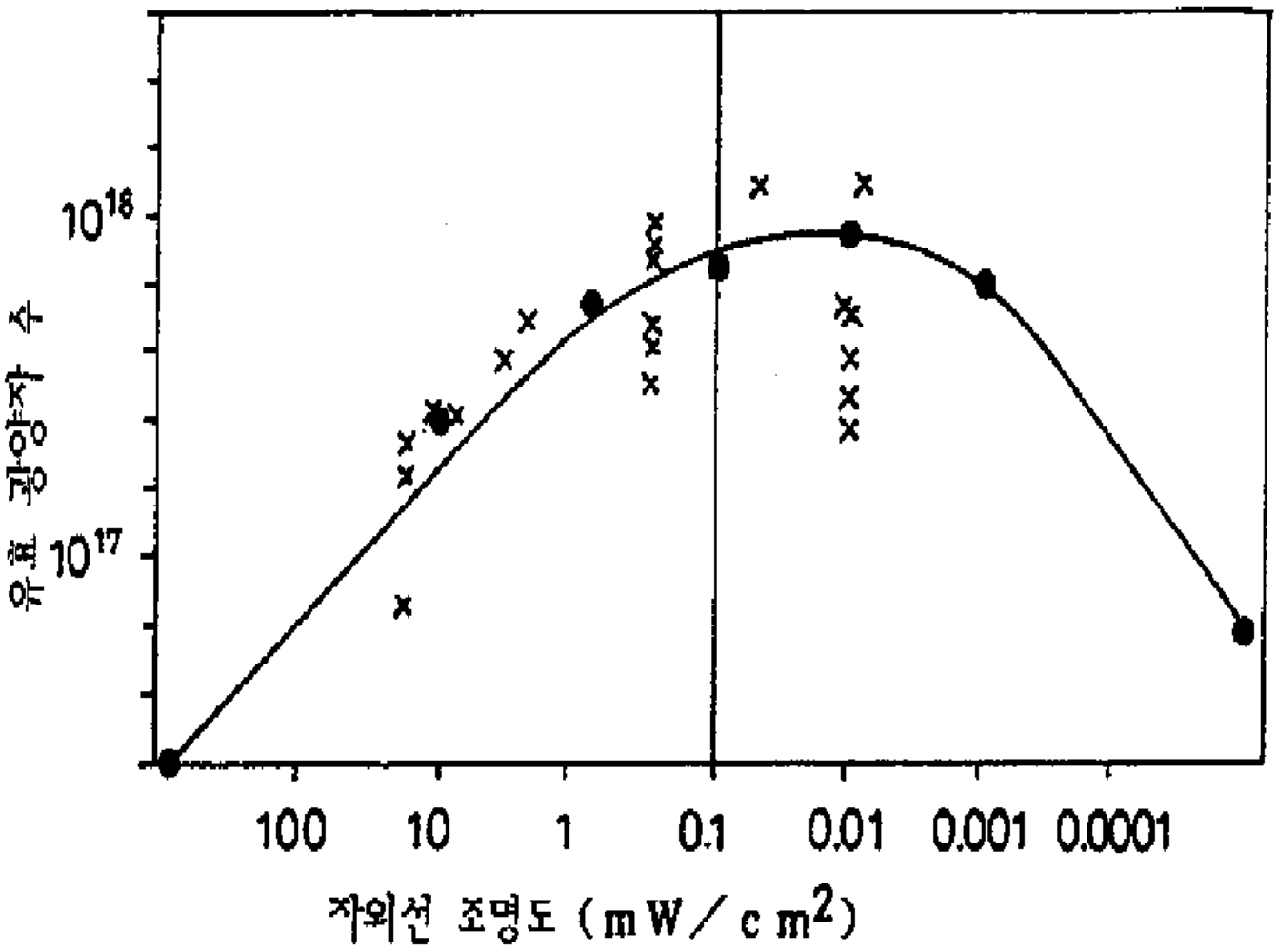
도면 13


10^{15}
10^{14}
10^{13}
10^{12}
10^{11}
10^{10}
유효 광양자 밀도 (개/cm^2·초)
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
10^{2}
10^{3}
자외선 조명도 (mW/cm^2)
3 ppm
20 ppm

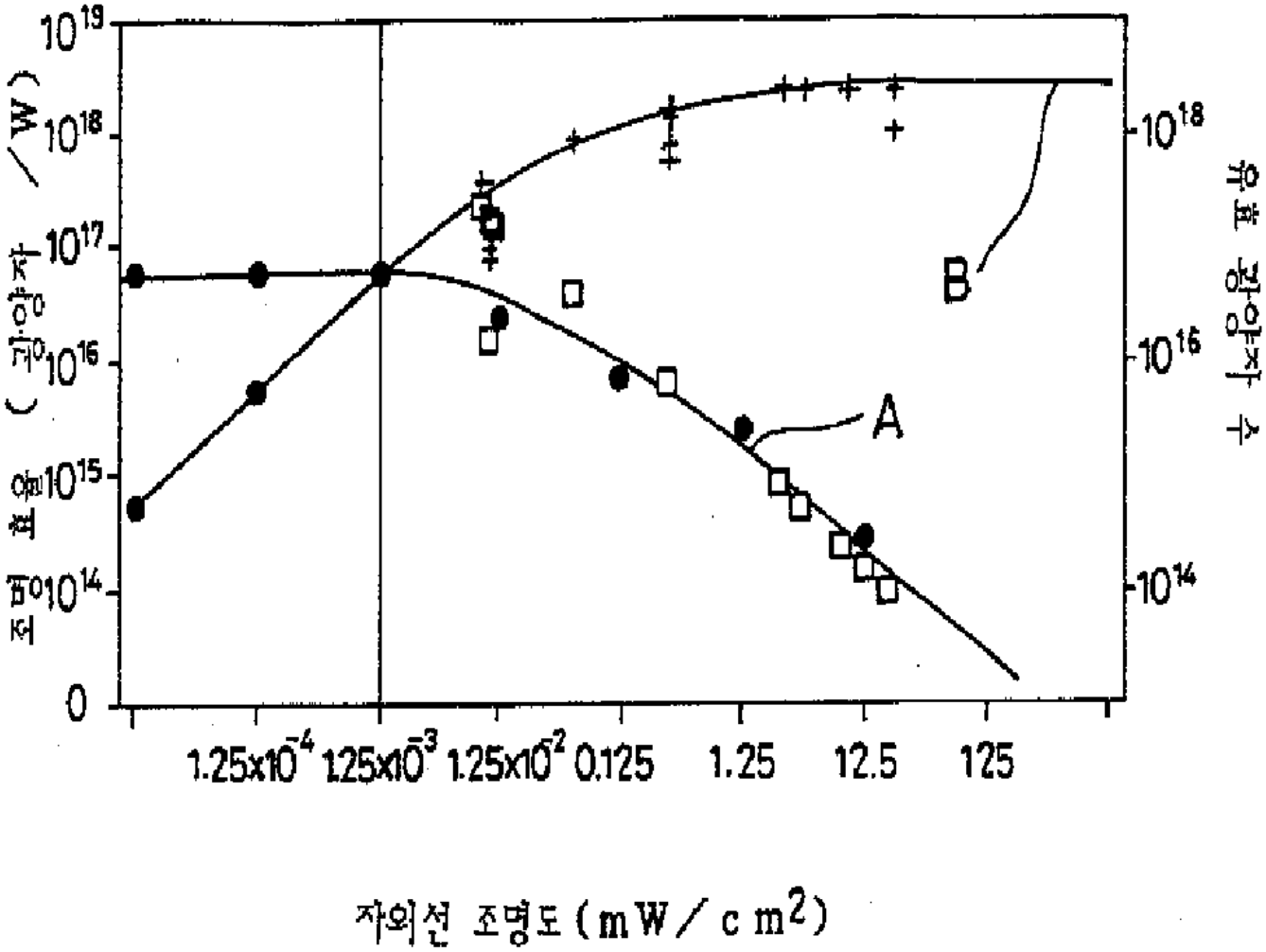
도면 14



도면 15

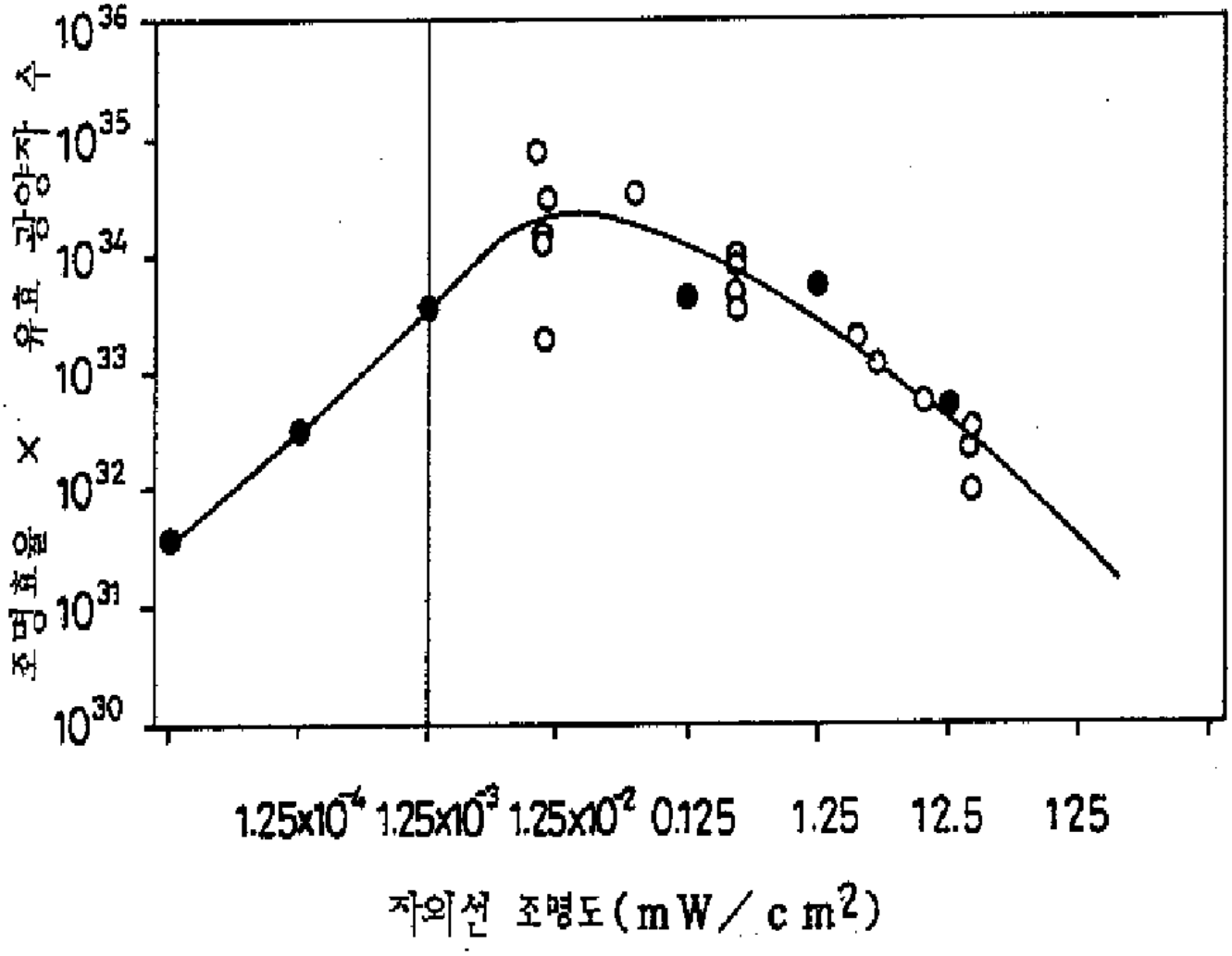


도면 16

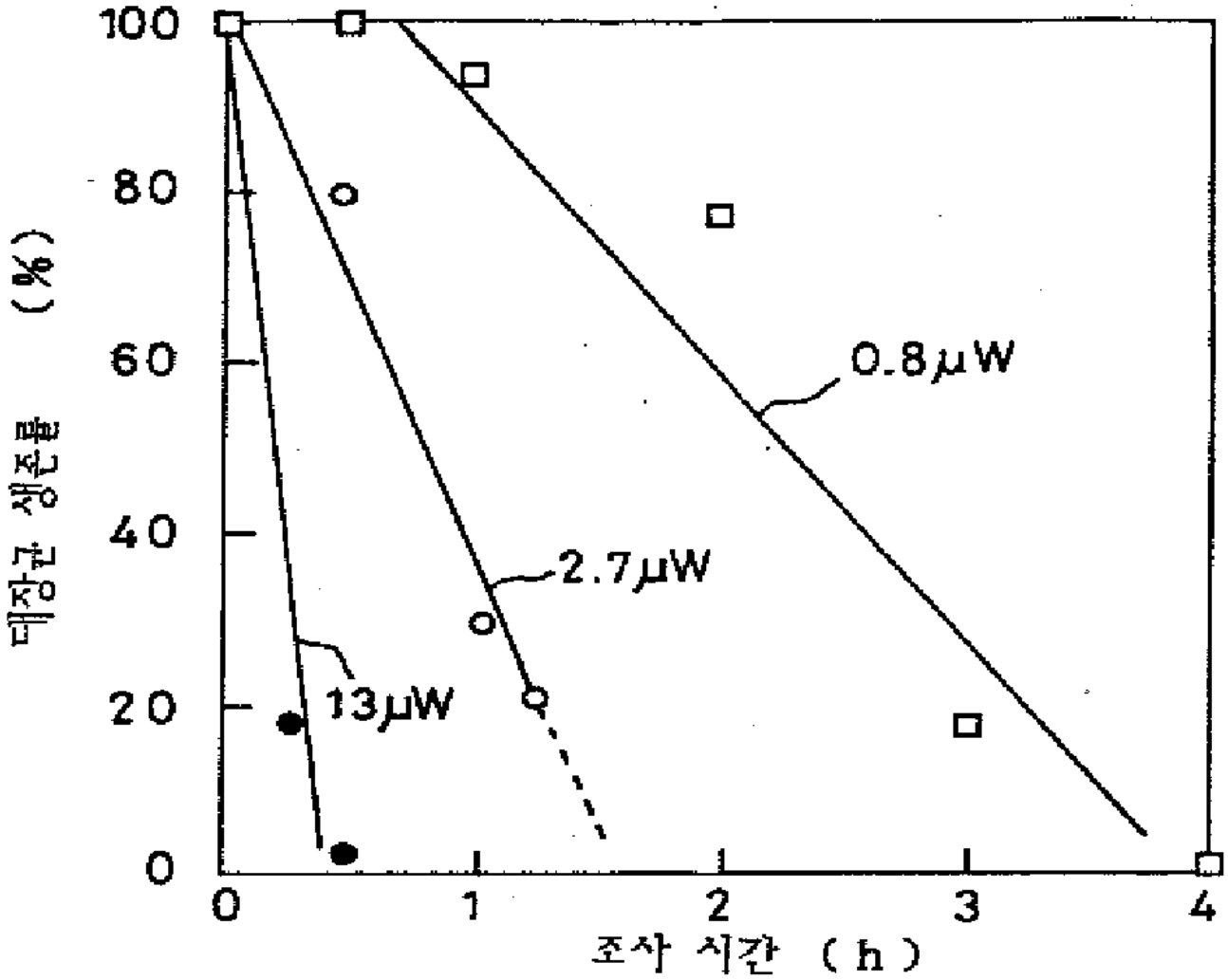


10^{19}
10^{18}
10^{17}
10^{16}
10^{15}
10^{14}
0
조명 효율 (광양자 / W)
10^{18}
10^{16}
10^{14}
유효 광양자 수
A
B
1.25×10^{-4}
1.25×10^{-3}
1.25×10^{-2}
0.125
1.25
12.5
125
자외선 조명도 (mW / cm^2)

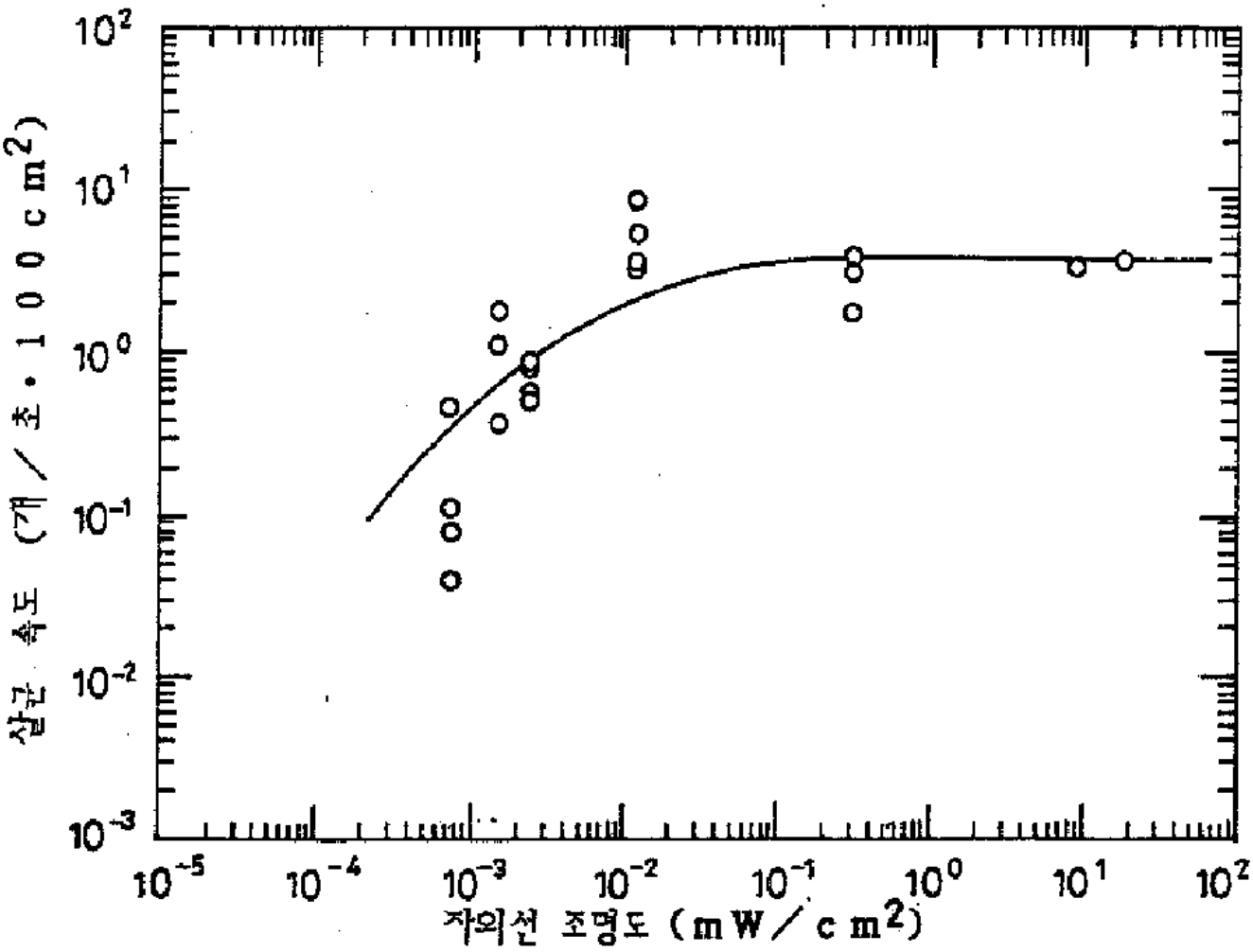
도면 17


조명효율 × 유효 광양자 수
10^{36}
10^{35}
10^{34}
10^{33}
10^{32}
10^{31}
10^{30}
1.25×10^{-4} 1.25×10^{-3} 1.25×10^{-2} 0.125 1.25 12.5 125
자외선 조명도(mW/cm^2)

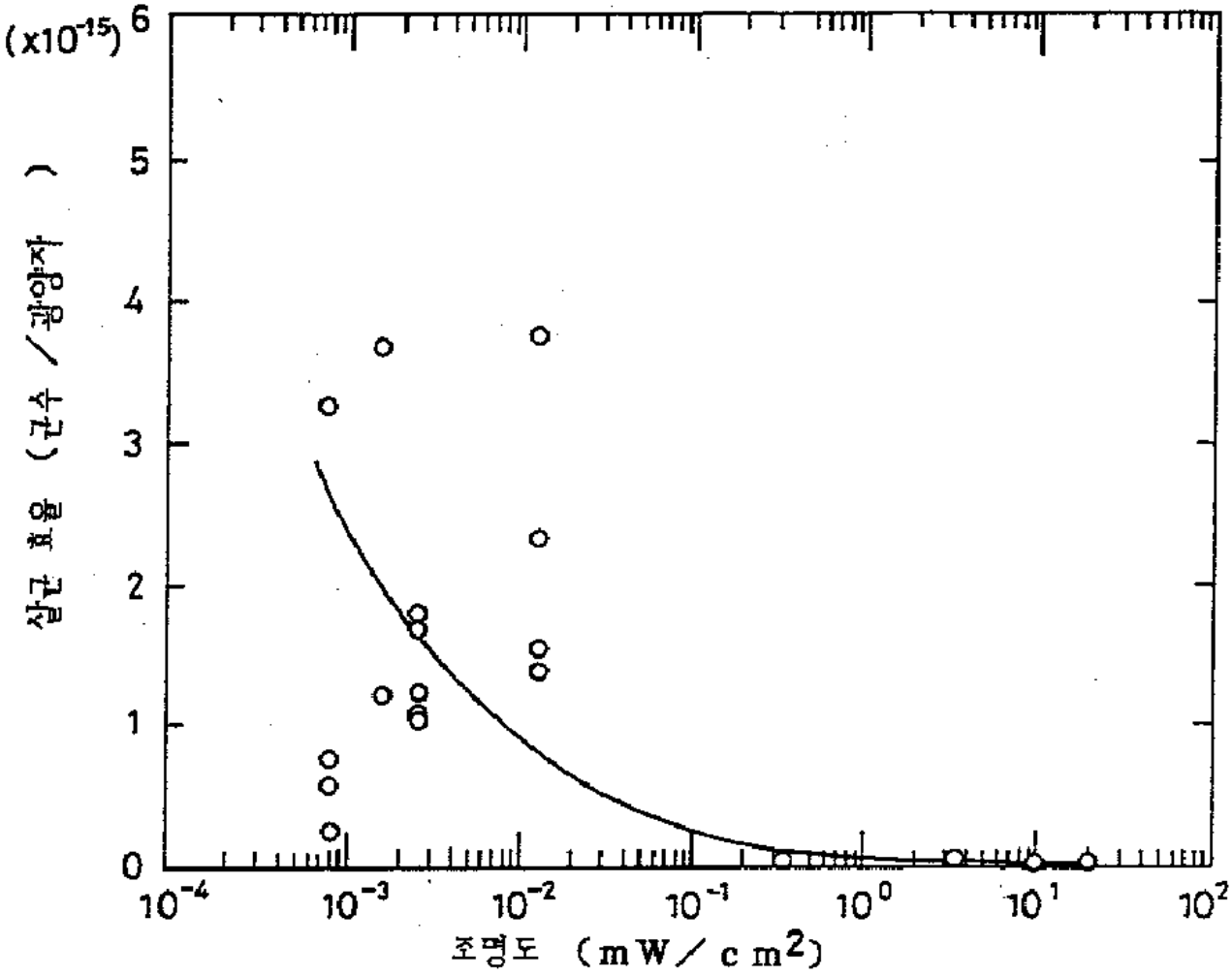
도면 18



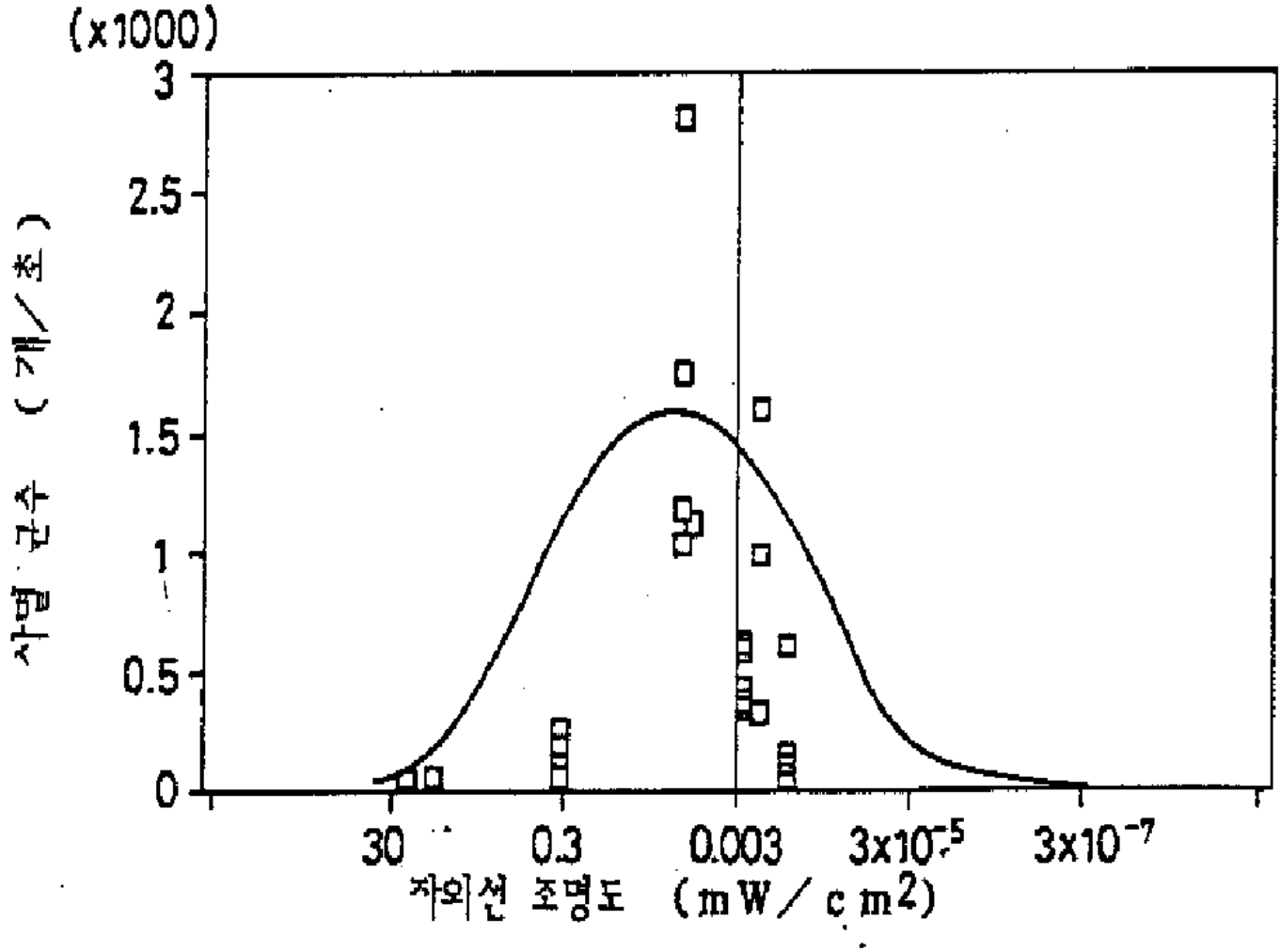
도면 19


살균 속도 (개/초·100cm²)
10^{2}
10^{1}
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
10^{-3}
10^{-5}
10^{-4}
10^{-3}
10^{-2}
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
10^{2}
자외선 조명도 (mW/cm²)

도면 20


(x10-15)
6
5
4
3
2
1
0
살균 효율 (균수/광양자)
10-4
10-3
10-2
10-1
100
101
102
조명도 (mW/cm2)

도면 21


(x1000)
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
사멸 군수 (개/초)
30
0.3
0.003
3x10⁻⁵
3x10⁻⁷
자외선 조명도 (mW/cm²)