(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월24일
(11) 등록번호 10-2058839
(24) 등록일자 2019년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/30 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 23/14 (2006.01) *B01J 27/22* (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7022357
(22) 출원일자(국제) 2013년01월11일
심사청구일자 2017년12월18일
(85) 번역문제출일자 2014년08월11일
(65) 공개번호 10-2014-0122720
(43) 공개일자 2014년10월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/021318
(87) 국제공개번호 WO 2013/106776
국제공개일자 2013년07월18일
(30) 우선권주장
13/738,243 2013년01월10일 미국(US)
61/585,732 2012년01월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2011020009 A*
JP2011046602 A
M. F. Al-Kuhaili et al., Materials Science and Technology 2010, 27, 726-731.*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛토덴코 가부시키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2
(72) 발명자
후쿠무라 다쿠야
미국 92010 캘리포니아주 칼스배드 마론 로드 2500 #301
삼반단 에캄바람
미국 92011 캘리포니아주 칼스배드 베르베나 코트 1333
무크헤르제 라제쉬
미국 92603 캘리포니아주 어빈 퀘일 메도우즈 661
(74) 대리인
특허법인코리아나, 김진희

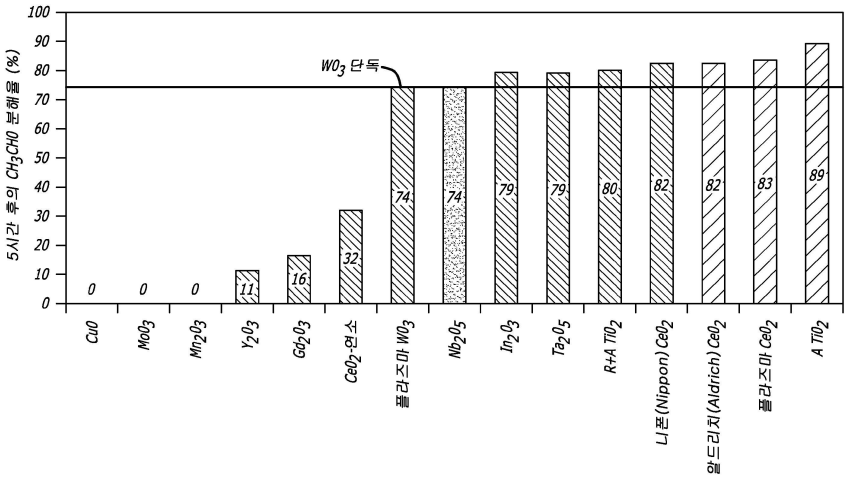
전체 청구항 수 : 총 26 항 심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 **투명 광촉매 코팅**

(57) 요 약

본 발명은 요망되는 광촉매 활성 수준 및 투과도를 나타내는 광촉매 조성물 및 요소를 개시한다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

광촉매 및 공촉매를 포함하는 광촉매 층으로서,

상기 광촉매는 산화텅스텐을 포함하고 상기 공촉매는 산화세륨을 포함하고,

상기 산화텅스텐 대 상기 산화세륨의 몰비는 1:5 내지 5:1 인 광촉매 층.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 광촉매는 WO_3을 포함하는 광촉매 층.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공촉매는 CeO_x ($x \leq 2.0$)를 포함하는 광촉매 층.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 공촉매는 CeO_2를 포함하는 광촉매 층.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 CeO_2는 Sn으로 도핑된 광촉매 층.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 Sn은 공촉매의 1 몰% 내지 20 몰%인 광촉매 층.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 공촉매는 y/x 비가 0.001 내지 0.999인 $Ce_xZr_yO_2$를 포함하는 광촉매 층.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 광촉매는 전이 금속, 전이 금속 산화물, 또는 전이 금속 수산화물로 로딩된 광촉매 층.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 광촉매는 귀금속, 귀금속 산화물, 또는 귀금속 수산화물로 로딩된 광촉매 층.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 귀금속은 Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru 또는 Rh인 광촉매 층.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 귀금속 산화물은 Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru 또는 Rh를 포함하는 광촉매 층.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 귀금속 수산화물은 Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru 또는 Rh를 포함하는 광촉매 층.

청구항 13

제1항에 있어서, 기판을 추가로 포함하고, 여기서 상기 광촉매 층의 적어도 일부는 상기 기판의 표면과 접촉하는 광촉매 층.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 광촉매 층의 존재 하에 공기 또는 물을 광에 노출시키는 단계를 포함하는, 공기 또는 물을 정화하는 방법.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 광촉매 층의 존재 하에 오염물을 포함하는 물질을 광에 노출시키는 단계를 포함하는 오염물을 제거하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 광촉매 층의 존재 하에 공기 또는 물을 광에 노출시키는 단계를 포함하는 소독 방법.

청구항 17

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 광촉매 층의 존재 하에 공기 또는 물을 광에 노출시키는 단계를 포함하는 공기 또는 물로부터 냄새를 제거하는 방법.

청구항 18

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 광촉매 층을 포함하는 자가 정화 재료.

청구항 19

제14항에 있어서, 상기 광촉매 층은 유리, 벽판, 석재, 석조 건축물, 금속, 목재, 플라스틱, 다른 중합체 표면, 콘크리트, 섬유, 직물, 얀 또는 세라믹에 도포되는 공기 또는 물을 정화하는 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 광촉매 층은 유리, 벽판, 석재, 석조 건축물, 금속, 목재, 플라스틱, 다른 중합체 표면, 콘크리트, 섬유, 직물, 얀 또는 세라믹에 도포되는 오염물을 제거하는 방법.

청구항 21

제16항에 있어서, 상기 광촉매 층은 유리, 벽판, 석재, 석조 건축물, 금속, 목재, 플라스틱, 다른 중합체 표면, 콘크리트, 섬유, 직물, 얀 또는 세라믹에 도포되는 소독 방법.

청구항 22

제17항에 있어서, 상기 광촉매 층은 유리, 벽판, 석재, 석조 건축물, 금속, 목재, 플라스틱, 다른 중합체 표면, 콘크리트, 섬유, 직물, 얀 또는 세라믹에 도포되는 공기 또는 물로부터 냄새를 제거하는 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 상기 광촉매 층은 증착, 화학적 증착, 물리적 증착, 라미네이팅, 프레싱, 롤링, 침지, 용융, 접착(gluing), 졸-겔 침착, 스핀 코팅, 딥 코팅, 바아(bar) 코팅, 브러싱 코팅, 스퍼터링, 열 스프레잉(thermal spraying), 화염 스프레이, 플라즈마 스프레이, 고속 옥시 연료 스프레이, 원자 층 침착(atomic layer deposition), 콜드 스프레잉(cold spraying), 또는 에어로졸 침착으로 도포되는 공기 또는 물을 정화하는 방법.

청구항 24

제20항에 있어서, 상기 광촉매 층은 증착, 화학적 증착, 물리적 증착, 라미네이팅, 프레싱, 롤링, 침지, 용융, 접착(gluing), 졸-겔 침착, 스핀 코팅, 딥 코팅, 바아(bar) 코팅, 브러싱 코팅, 스퍼터링, 열 스프레잉(thermal spraying), 화염 스프레이, 플라즈마 스프레이, 고속 옥시 연료 스프레이, 원자 층 침착(atomic layer deposition), 콜드 스프레잉(cold spraying), 또는 에어로졸 침착으로 도포되는 오염물을 제거하는 방법.

청구항 25

제21항에 있어서, 상기 광촉매 층은 증착, 화학적 증착, 물리적 증착, 라미네이팅, 프레싱, 롤링, 침지, 용융,

접착(gluing), 졸-겔 침착, 스핀 코팅, 딥 코팅, 바아(bar) 코팅, 브러싱 코팅, 스퍼터링, 열 스프레잉(thermal spraying), 화염 스프레이, 플라즈마 스프레이, 고속 옥시 연료 스프레이, 원자 층 침착(atomic layer deposition), 콜드 스프레잉(cold spraying), 또는 에어로졸 침착으로 도포되는 소독 방법.

청구항 26

제22항에 있어서, 상기 광촉매 층은 증착, 화학적 증착, 물리적 증착, 라미네이팅, 프레싱, 롤링, 침지, 용융, 접착(gluing), 졸-겔 침착, 스핀 코팅, 딥 코팅, 바아(bar) 코팅, 브러싱 코팅, 스퍼터링, 열 스프레잉(thermal spraying), 화염 스프레이, 플라즈마 스프레이, 고속 옥시 연료 스프레이, 원자 층 침착(atomic layer deposition), 콜드 스프레잉(cold spraying), 또는 에어로졸 침착으로 도포되는 공기 또는 물로부터 냄새를 제거하는 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

배 경 기 술

[0001] 가시광 활성화 광촉매는, 일반적으로 어떠한 활용 후 비재생가능 에너지 비용 없이, 자가 정화, 공기 및 물의 정화와 많은 다른 흥미로운 응용분야에 활용될 수 있다. 이는, 광촉매가 이용 가능한 주변 광, 예컨대 태양 방사선 또는 실내외 조명을 이용하여 오염물(예컨대 염료, 휘발성 유기 화합물 및 NO_x)을 분해할 수 있기 때문이다. UV가 없는 실내 조명(예컨대 LED 및 OLED)의 예상된 빠른 채택으로 인해, 실내 용도에서, 예를 들어 가정 공간, 공공 공간 및 상업 공간, 특히 한정 공간, 예컨대 항공기, 공공 빌딩 등에서 실내 공기를 정화하는 데 있어서 가시광 활성화 광촉매를 활용하는 방법을 반드시 알아내야 한다. 게다가, 항균 표면 및 자가 정화 재료에 대한 추가의 응용이 식품 서비스, 운송, 건강 관리 및 접객 부문에서 넓은 응용성을 가질 수 있다.

[0002] 일반적으로, 광촉매 코팅은 낮은 광촉매 활성을 나타내며, 이는 주로, 베이스(base) 광촉매 재료의 낮은 고유 활성으로 인한 것이고, 이외에도, 흔히 사용되는 결합제와의 그의 불상용성으로 인한 것이다. 따라서, 요망되는 광촉매 수준 및 투명성을 나타내는 광촉매 코팅 및/또는 층에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0003] 광촉매 및 공촉매를 포함하는 광촉매 조성물은 다양한 광촉매 응용분야에 유용할 수 있다. 부가적으로, 공촉매는 광촉매의 광촉매 활성을 개선시킬 수 있어서, 광촉매와 공촉매의 조합물은 광촉매 단독보다 더 큰 활성을 갖는다. 더욱이, 광촉매 재료 공촉매를 광촉매 코팅 내로 혼입하는 것은 당해 코팅 재료의 투명성 및 광촉매 활성의 개선을 도울 수 있다.

[0004] 일부 실시양태에서, 광촉매는 Ti 기재의 것일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 가시광 응답성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 이산화티탄, 도핑된 산화티탄 또는 복합 티탄 산화물 재료의 분말일 수 있다.

[0005] 일부 실시양태에서, 광촉매는 W 기재의 것일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 가시광 응답성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 산화텅스텐, 도핑된 산화텅스텐 분말, 또는 텅스텐 산화물 복합 재료 분말일 수 있다.

[0006] 일부 실시양태에서, 광촉매는 W 기재의 것이기도 하고 Ti 기재의 것이기도 할 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 가시광 응답성일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 산화텅스텐, 도핑된 산화텅스텐 분말 또는 산화텅스텐 복합 재료 분말 중 하나 이상과 이산화티탄, 도핑된 산화티탄 또는 복합 산화티탄 재료 분말 중 하나 이상의 조합물일 수 있다.

[0007] 일부 실시양태는 전술한 광촉매 조성물을 포함하는 광촉매 층을 포함한다. 일부 실시양태는 기판을 추가로 포함할 수 있고, 여기서 광촉매 재료의 적어도 일부는 기판과 접촉한다.

[0008] 일부 실시양태는 하나 이상의 광촉매 재료 및 하나 이상의 공촉매를 포함하는 투명 광촉매 조성물을 포함하며, 광촉매 재료 및 공촉매의 굴절률은 서로 약 0.75 내에 있다.

[0009] 일부 실시양태는 전술한 조성물을 생성시키는 단계; 및 상기 조성물을 기판에 도포하는 단계를 포함하는, 광촉매 층을 제조하는 방법을 포함한다.

[0010] 일부 실시양태는, 광촉매, CeO_2 및 분산 매질을 포함하는 분산액을 생성시키는 단계로서, 각각의 광촉매 및 CeO_2의 굴절률은 서로 0.75 내에 있고, CeO_2에 대한 광촉매의 몰비는 1 내지 99 몰%의 광촉매 및 99 내지 1 몰%의 CeO_2이고, 분산액은 약 2 내지 50 중량%의 고형물을 갖는 것인 단계; 상기 분산액을 기판에 도포하는 단계; 및 상기 분산액으로부터 실질적으로 모든 분산 매질을 증발시키기에 충분한 온도 및 시간 길이에서 분산액 및 기판을 가열하는 단계를 포함하는, 광촉매 층을 제조하는 방법을 포함한다.

[0011] 일부 실시양태는 본원에 개시된 광촉매 조성물의 존재 하에 공기 또는 물을 광에 노출시키는 단계를 포함하는, 공기 또는 물을 정화하는 방법을 포함한다.

[0012] 일부 실시양태는 본원에 개시된 광촉매 조성물의 존재 하에 오염물을 포함하는 물질을 광에 노출시키는 단계를 포함하는, 오염물을 제거하는 방법을 포함한다.

[0013] 이들 및 다른 실시양태가 본원에 더욱 상세하게 기술되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 광촉매 코팅의 소정 실시양태의 개략도이다.

도 2는 광촉매 코팅된 표면의 소정 실시양태의 개략도이다.

도 3은 T-결합제 성능 데이터를 도시한 그래프이다.

도 4는 실시예 5 내지 실시예 7의 광촉매 조성물에 대한 아세트알데히드 분해의 그래프이다.

도 5는 WO_3 및 T-결합제를 다양한 비로 포함하는 광촉매 조성물에 대한 1시간에서의 아세트알데히드 분해의 그래프이다.

도 6은 실시예 9 내지 실시예 15의 광촉매 조성물에 대한 아세트알데히드 분해의 그래프이다.

도 7은 455 nm에서 다양한 광 강도에서 WO_3과 WO_3/T-결합제에 대한 아세트알데히드 분해의 그래프이다.

도 8은 1:1의 몰비의, 실시예 16 내지 실시예 30의 공촉매를 포함하는 WO_3에 대한 5시간 후의 아세트알데히드 분해의 그래프이다.

도 9는 실시예 31 내지 실시예 35의 광촉매 조성물에 대한 아세트알데히드 분해의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 광촉매는 자외광 또는 가시광과 같은 광에의 노출의 결과로서 화학 반응을 활성화하거나 화학 반응 속도를 변화시킬 수 있는 임의의 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 광촉매 물질은 자외광 또는 가시광을 흡수하는 고체 무기 반도체와 같은 무기 고체일 수 있다. 일부 물질에 있어서, 광촉매 작용은 상기 전자기선의 흡수에 의해 광촉매의 벌크(bulk)에서 생성된 전자 정공 쌍으로부터 광촉매의 표면 상에 생성된 반응성 화학종(환원 및 산화를 수행할 수 있음)으로 인한 것일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 정상 수소 전극과 비교하여 약 1 eV 내지 약 0 eV, 약 0 eV 내지 약 -1 eV, 또는 약 -1 eV 내지 약 -2 eV의 에너지를 갖는 전도성을 갖는다. 일부 광촉매는 정상 수소 전극과 비교하여 약 3 eV 내지 약 3.5 eV, 약 2.5 eV 내지 약 3 eV, 또는 약 2 eV 내지 약 3.5 eV, 또는 약 3.5 eV 내지 약 5.0 eV의 에너지를 갖는 가전자대(valence band)를 가질 수 있다.

[0016] 전통적으로, 광촉매는 UV 체제, 즉, 380 nm 미만의 파장의 광에 의해서만 활성화될 수 있다. 이는 대부분의 반도체의 넓은 밴드갭(band gap)(> 3 eV) 때문이다. 그러나, 근년에, 적절하게 재료를 선택하거나 기존의 광촉매를 변형시킴으로써 가시광 광촉매가 합성되었다(문헌[Asahi et al., Science, 293: 269-271, 2001] 및 문헌[Abe et al., Journal of the American Chemical Society, 130(25): 7780-7781, 2008]). 가시광 광촉매는 가시광, 예를 들어 육안으로 정상적으로 시각적으로 탐지가능한 광, 예컨대 파장이 약 380 nm 이상인 광에 의해 활성화되는 광촉매를 포함한다. 가시광 광촉매는 또한 가시 파장에 더하여 파장이 380 nm 미만인 UV광에 의해 활성화될 수 있다. 일부 가시광 광촉매는 약 1.5 eV 초과, 약 3.5 eV 미만, 약 1.5 eV 내지 약 3.5 eV, 약 1.7 eV 내지 약 3.3 eV, 또는 1.77 eV 내지 3.27 eV의 밴드갭과 같은 가시 범위의 광에 상응하는 밴드갭을 가질 수 있다.

[0017] 일부 광촉매는 약 1.2 eV 내지 약 6.2 eV, 약 1.2 eV 내지 약 1.5 eV, 또는 약 3.5 eV 내지 약 6.2 전자 eV의

밴드갭을 가질 수 있다.

[0018] 일부 광촉매는 산화물 반도체, 예컨대 TiO_2, ZnO, WO_3, SnO_2 등 및 이들의 변형을 포함한다. 고려되는 변형은 도핑 및/또는 로딩을 포함한다. 다른 재료, 예컨대 복합 산화물($SrTiO_3$, $BiVO_4$) 및 일부 황화물(CdS, ZnS), 질화물(GaN) 및 일부 옥시질화물(예를 들어 ZnO:GaN)도 광촉매 특성을 나타낼 수 있다. 광촉매는 고체 상태 반응, 연소, 용매열 합성, 화염 열분해, 플라즈마 합성, 화학적 증착(chemical vapor deposition; CVD), 물리적 증착(physical vapor deposition; PVD), 볼 밀링(ball milling), 및 고에너지 분쇄를 비롯한 다양한 방법에 의해 당업계의 숙련자에 의해 합성될 수 있다.

[0019] 일부 실시양태에서, 광촉매는 산화물 반도체일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 +1, +2, +3, +4, +5, 또는 +6의 산화 상태 또는 형식 전하(formal charge), 또는 약 +1 내지 약 +6, 약 +2 내지 약 +4, 약 +1 내지 약 +2, 또는 약 +4 내지 약 +6의 평균 산화 상태 또는 형식 전하를 갖는 티탄 화합물 또는 산화물을 비롯하여 티탄 산화물, 옥시탄화물, 옥시질화물, 옥시할로겐화물 또는 할로겐화물과 같은 티탄(Ti) 화합물일 수 있다.

[0020] 일부 실시양태에서, 광촉매는 +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7 또는 +8의 산화 상태 또는 형식 전하, 또는 약 +1 내지 약 +8, 약 +4 내지 약 +8, 약 +6 내지 약 +8, 또는 약 +1 내지 약 +4의 평균 산화 상태 또는 형식 전하를 갖는 텅스텐 화합물 또는 산화물을 비롯하여 텅스텐 산화물, 옥시탄화물, 옥시질화물, 옥시할로겐화물 또는 할로겐화물과 같은 텅스텐(W) 화합물일 수 있다.

[0021] 일부 실시양태에서, 각각의 Ti 또는 W 화합물은 각각의 산화물, 옥시탄화물, 옥시질화물, 옥시할로겐화물, 할로겐화물, 염, 도핑되거나 로딩된 화합물일 수 있다. 일부 실시양태에서, 각각의 Ti 또는 W 화합물은 TiO_2, WO_3, 또는 $Ti(O,C,N)_2$:Sn, 예컨대 Ti:Sn의 몰비가 약 90:10 내지 약 80:20, 약 85:15 내지 약 90:10, 또는 약 87:13인 $Ti(O,C,N)_2$:Sn일 수 있다. 일부 실시양태에서, 각각의 Ti 또는 W 화합물은 이를 포함하는 나노분말, 나노입자 및 또는 층일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 ZnO, ZrO_2, SnO_2, CeO_2, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, In_2O_3, Cu_xO, Fe_2O_3, ZnS, Bi_2O_3, 또는 $BiVO_4$를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 TiO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 예추석계(anatase) TiO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 TiO_x를 포함하지 않는다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 TiO_2를 포함하지 않는다.

[0022] 광촉매의 임의의 유용한 양이 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매 물질은 조성물의 약 0.01 몰% 이상 내지 100 몰% 미만이다. 일부 실시양태에서, 광촉매 물질은 조성물의 약 20 몰% 내지 약 80 몰%, 약 30 몰% 내지 약 70 몰%, 약 40 몰% 내지 약 60 몰%, 또는 약 50 몰%이다.

[0023] TiO_2 및 WO_3 화합물, 예를 들어, 나노분말은 열플라즈마(직류, 그리고 고주파 유도 결합 플라즈마(radio frequency inductively-coupled plasma; RF-ICP)를 포함함), 용매열, 고체 상태 반응, 열분해(스프레이 및 화염), 및 연소를 비롯한 많은 상이한 방법에 의해 제조될 수 있다. 본원에 그 전체가 참고로 포함된 미국 특허 제8,003,563호에 기술된 고주파 유도 결합 플라즈마(예를 들어 열적) 방법이 기체, 액체 또는 고체 형태 중 어느 하나인 전구체의 쉬운 적용 및 높은 생성 속도 및 낮은 오염(전극 없음) 때문에 유용할 수 있다. 따라서, 고주파 유도 결합 플라즈마 공정이 바람직하다. 예를 들어, WO_3 나노분말을 제조할 때, 수중 메타텅스텐산암모늄의 액체 분산액(수중 5-20 중량%의 고형물)이 2유체 분무기를 사용하여 플라즈마 볼륨(volume) 내로 스프레이될 수 있다. 바람직하게는, 상기 전구체는 수중 약 20 중량%의 고형물이 되도록 존재할 수 있다. 플라즈마는 아르곤, 질소 및/또는 산소 가스에 의해 약 25 kW의 플레이트 전력에서 작동될 수 있다. 그 후, 플라즈마로부터의 응축된 수증기로부터 생성된 입자는 필터 상에 수집될 수 있다. 일부 실시양태에서, 입자 표면적은 BET를 이용하여 측정할 경우 약 1 m^2/g 내지 약 500 m^2/g, 약 15 m^2/g 내지 30 m^2/g, 또는 약 20 m^2/g의 범위이다. 일부 실시양태에서, 수득된 WO_3은 약 200℃ 내지 약 700℃ 또는 약 300℃ 내지 약 500℃로 가열될 수 있다.

[0024] 일부 실시양태에서, 광촉매는 하나 이상의 자연 발생 원소, 예를 들어 비희가스(non-noble gas) 원소로 도핑될 수 있다. 도핑 원소는 일반적으로 합성 동안 첨가되는 전구체로서 제공될 수 있다. 도핑 원소는 Ti 또는 W 화합물의 결정 격자 내로 혼입되는, 예를 들어 결정 격자 내의 규정된 위치 내에서 치환되거나 또는 다르게는 결정 내에 틈 사이에 포함되는 원소일 수 있다. 일부 실시양태에서, 도펀트는 알칼리 금속, 예컨대 Li, Na, K, Cs; 알칼리 토금속, 예컨대 Mg, Ca, Sr, Ba; 전이 금속, 예컨대 Fe, Cu, Zn, V, Ti(W 기재의 화합물의 경우), W(Ti 기재의 화합물의 경우), Mo, Zr, Nb, Cr, Co, 및 Ni; 란탄족 및 악티늄족 금속; 할로겐; B, Al, Ga, In 및 Tl

을 포함하는 III족 원소(원소가 원자 번호 증가에 따라 배열된 드미트리 멘델레예프/로타르 마이어(Dmitri Mendeleev/Lothar Meyer) 스타일의 현대 주기율표로부터의 것), Ca, Si, Ge, Sn을 포함하는 IV족 원소; V족 원소, 예컨대 N, P, Bi; 및 VI족 원소, 예컨대 S 및 Se를 포함하는 하나 이상의 원소로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 C, N, S, F, Sn, Zn, Mn, Al, Se, Nb, Ni, Zr, Ce 및 Fe로부터 선택되는 하나 이상의 원소로 도핑될 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매는 자가 도핑될 수 있으며, 예를 들어 TiO_2 매트릭스에서 Ti^{4+} 대신 Ti^{3+}일 수 있다. 적합하게 도핑된 광촉매 물질에 대한 상세 사항이 미국 가출원 제61/587,889호에 제시되어 있으며, 상기 미국 가출원은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0025] 일부 실시양태에서, 광촉매 물질은 n형 UV 광촉매 물질, n형 가시광 광촉매 물질, p형 UV 광촉매 물질 및/또는 p형 가시광 광촉매 물질 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, n형 가시 밴드갭 반도체는 임의로 WO_3, $Ti(O,C,N)_2$:Sn, 또는 CeO_2일 수 있다. 일부 실시양태에서, n형 UV 광촉매 물질은 임의로 CeO_2, TiO_2, SnO_2, $SrTiO_3$, $ATaO_3$, $ANbO_3$ 등일 수 있으며; A는 알칼리 금속이고, 여기서 A는 Ca, Ba, 및/또는 Sr일 수 있다. 일부 실시양태에서, p형 가시 밴드갭 반도체는 임의로 SiC, $CuMO_2$일 수 있으며, M은 Al, Cr이다. 일부 실시양태에서, p형 UV 광촉매 물질은 임의로 $ZnIrO_2$, $ZnRhO_2$, CuO, NiO, Mn_2O_3, Co_3O_4, 및/또는 Fe_2O_3일 수 있다.

[0026] 일부 실시양태에서, 광촉매는 하나 이상의 금속으로 로딩될 수 있다. 로딩 원소는 함침(문헌[Liu, M., Qiu, X., Miyauchi, M., and Hashimoto, K., Cu(II) Oxide Amorphous Nanoclusters Grafted Ti^{3+} Self-Doped TiO_2: An Efficient Visible Light Photocatalyst. Chemistry of Materials, published online 2011]), 광환원(문헌[Abe et al., Journal of the American Chemical Society, 130(25): 7780-7781, 2008)], 및 스퍼터링과 같은 합성 후 방법에 의해 제공될 수 있다. 바람직한 실시양태로서, 광촉매 상에 금속을 로딩하는 것은 미국 특허 공개 제US2008/0241542호에 기술된 바와 같이 실시될 수 있으며, 상기 미국 특허 공개는 그 전체가 본원에 참고로 포함된다. 일부 실시양태에서, 로딩 원소는 희토류 원소(noble element)로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 로딩 원소는 하나 이상의 희토류 원소, 산화물 및/또는 수산화물로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 희토류 원소는 Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru, Rh 또는 그 산화물 및/또는 수산화물로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 로딩 원소는 전이 금속, 그 산화물 및/또는 수산화물로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 로딩 원소는 Fe 및 Cu 및 Ni 또는 그 산화물 및 수산화물로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 로딩 원소는 하나 이상의 전이 금속 및 하나 이상의 귀금속을 포함하는 상이한 족들의 원소들 또는 그 각각의 산화물 및 수산화물로부터 선택될 수 있다.

[0027] 공촉매는 광촉매의 광촉매 특성을 향상시키는 물질을 포함한다. 공촉매는 또한 이 문서 전체에 걸쳐 T-결합제로 일반적으로 지칭될 수 있다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 공촉매는 촉매 작용 속도를 약 1.2 이상, 약 1.5 이상, 약 1.8 이상, 약 2 이상, 약 3 이상, 또는 약 5 이상 증가시킬 수 있다. 촉매 작용 속도를 정량화하는 한 방법은 유기 화합물, 예컨대 아세트알데히드의 분해율을 측정하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 아세트알데히드의 농도가 1시간 후에 그의 원래 값의 80%로 또는 20%만큼 광촉매에 의해 감소될 경우, 약 2의 촉매 작용 속도의 증가는 1시간 후에 아세트알데히드의 양을 그의 원래 값의 60%로 또는 40%만큼 감소시킨다. 촉매 작용 속도는 광촉매 작용이 개시된 후 주어진 시점, 예컨대 약 0.5시간, 1시간, 1.5시간, 2시간, 2.5시간, 3시간, 또는 5시간에 조성으로 인한 아세트알데히드와 같은 화합물의 감소로서 측정될 수 있다.

[0028] 일부 공촉매는 광촉매의 전도대(conduction band)로부터의 전자 전달에 의해 환원될 수 있는 화합물 또는 반도체일 수 있다. 예를 들어, 공촉매는 광촉매의 전도대보다 더 낮은 에너지를 갖는 전도대를 가질 수 있거나, 공촉매는 광촉매의 전도대보다 더 낮은 에너지를 갖는 최저 비점유 분자 오비탈을 가질 수 있다. "더 낮은 에너지" 및 "더 높은 에너지"와 같은 용어를 사용하여 반도체 또는 분자 오비탈의 밴드를 다른 밴드 또는 분자 오비탈과 비교할 때, 이것은 전자가 더 낮은 에너지의 밴드 또는 분자 오비탈에 전달될 때 전자가 에너지를 잃어버리고, 더 높은 에너지의 분자 오비탈에 있어서 전자가 밴드에 전달될 때 전자가 에너지를 얻음을 의미한다.

[0029] 공촉매인 일부 금속 산화물은 O_2를 환원시킬 수 있다고 여겨진다. 예를 들어, CeO_2는 전자 전달에 의해 O_2 기체를 환원시킬 수 있다고 여겨진다. 그렇게 함에 있어서, Ce^{3+}는 전자를 O_2로 전달하고 그 결과 Ce^{4+}로 전환된다고 여겨진다. 광촉매 조성물에 있어서, 광촉매는 전자를 CeO_2로 전달하고 그에 따라 Ce^{4+}를 Ce^{3+}로 전환시킬 수 있으

며, 그 후, Ce^{3+}는 O_2를 환원시킬 수 있다. 또한 Ce^{3+}는 CeO_2 및 O_2와, 수퍼옥시드 라디칼 이온($O2^{\cdot -}$)을 포함하는 평형 과정의 결과로서 존재할 수 있다. 이러한 평형 과정 중의 O_2 및 수퍼옥시드 라디칼 이온은 고체 CeO_2의 표면에 흡착되거나 대기 중에 존재할 수 있다. 또한 Ce^{3+}은 의도적으로 첨가되거나 불순물로서 존재할 수 있는 상이한 산화 상태의 세륨 화학종과의 산화 및 환원 반응의 결과로서 존재할 수 있다.

[0030] 일부 공촉매는 대기 O_2를 수퍼옥시드 라디칼 이온으로 전환시킬 수 있다. 예를 들어, CeO_2는 대기 산소를 수퍼옥시드 라디칼 이온으로 전환시킬 수 있다. 상기에 기술된 평형 및/또는 전자 전달 과정 중 일부는 CeO_2의 이러한 특성에 기여할 수 있다고 여겨진다. 이러한 전환은 예를 들어, 약 10% 내지 약 30%, 약 15% 내지 약 25%, 또는 약 20%의 몰농도의 산소와 같은 정상 대기 산소 농도; 약 0℃ 내지 약 1000℃, 약 0℃ 내지 약 100℃, 약 10℃ 내지 약 50℃, 또는 약 20℃ 내지 약 30℃와 같은 주위 온도; 및 약 0.5 내지 약 2 atm, 약 0.8 atm 내지 약 1.2 atm, 또는 약 1 atm과 같은 압력을 포함하는 주위 조건과 같은 다양한 조건 하에 일어날 수 있다. 이러한 전환은 또한 상승되거나 감소된 온도, 압력 또는 산소 농도 하에 일어날 수 있다. O_2를 환원시키거나 대기 O_2를 수퍼옥시드 라디칼 이온으로 전환시킬 수 있는 다른 물질은 $Ce_xZr_yO_2$(여기서 x:y = 0.99-0.01), $BaYMn_2O_{5+\delta}$, 및 $Ce_xZr_yLa_zO_2$, $Ce_xZr_yPr_zO_2$, 및 $Ce_xSm_yO_2$를 포함하는 란탄족 도핑된 CeO_2와 같은 다양한 다른 물질을 포함한다.

[0031] 일부 공촉매는 광촉매의 가전자대보다 더 높은 에너지의 가전자대 또는 최고 점유 분자 오비탈을 가질 수 있다. 이는 광촉매의 가전자대에서의 정공이 공촉매의 최고 점유 분자 오비탈 또는 가전자대로 전달되게 할 수 있다. 그 후, 공촉매의 가전자대 또는 최고 점유 분자 오비탈 내의 정공은 H_2O 또는 OH^-를 $OH^{\cdot}$로 산화시킬 수 있다. 예를 들어, WO_3이 광촉매로서 선택될 경우, 이러한 공촉매의 예는 예추석계 TiO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, SiC 또는 $KNbO_3$을 포함할 수 있다.

[0032] 일부 실시양태에서, 공촉매는 무기 공촉매일 수 있다. 일부 실시양태에서, 무기 공촉매는 결합제일 수 있다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 CeO_2, TiO_2 등을 포함하는 금속 이산화물과 같은 산화물일 수 있다.

[0033] 일부 실시양태에서, 공촉매는 CuO, MoO_3, Mn_2O_3, Y_2O_3, Gd_2O_3, TiO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, SiC, $KNbO_3$, SiO_2, SnO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, NiO, Nb_2O_5, In_2O_5, Ta_2O_5, 또는 CeO_2를 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 In_2O_5, Ta_2O_5, 예추석계 TiO_2, 금홍석계 TiO_2, 예추석계 및 금홍석계 TiO_2의 조합물, 또는 CeO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 TiO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 예추석계 TiO_2를 포함한다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 Cr_2O_3, CeO_2, Al_2O_3, 또는 SiO_2를 포함하지 않는다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 Cr_2O_3을 포함하지 않는다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 CeO_2를 포함하지 않는다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 Al_2O_3을 포함하지 않는다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 SiO_2를 포함하지 않는다.

[0034] 일부 실시양태에서, 공촉매는 $Re_rE_tO_s$, Re_rE_tO, 또는 $Re_rE_tO_2$일 수 있으며, 여기서 Re는 희토류 원소이며, E는 원소 또는 원소들의 조합이고, O는 산소이며; r은 1 내지 2, 예컨대 약 1 내지 약 1.5 또는 약 1.5 내지 약 2이며; s는 2 내지 3, 예컨대 약 1 또는 약 2이고; t는 0 내지 3, 예컨대 약 0.01 내지 약 1, 약 1 내지 약 2, 또는 약 2 내지 약 3이다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 Re_rO_s일 수 있으며, 여기서 Re는 희토류 금속일 수 있고, r은 1 이상, 2 이하일 수 있거나 1 내지 2일 수 있으며, s는 2 이상, 3 이하일 수 있거나 2 내지 3일 수 있다. 적합한 희토류 원소의 예는 스칸듐, 이트륨 및 란탄족 및 악티늄족 계열의 원소를 포함한다. 란탄족 원소는 원자 번호가 57 내지 71인 원소를 포함한다. 악티늄족 원소는 원자 번호가 89 내지 103인 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 $Ce_xZr_yO_2$일 수 있으며, 여기서 y/x 비는 0.001 내지 0.999이다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 +1, +2, +3, +4, +5, 또는 +6의 산화 상태 또는 형식 전하, 또는 약 +1 내지 약 +6, 약 +2 내지 약 +4, 약 +1 내지 약 +2, 또는 약 +4 내지 약 +6의 평균 산화 상태 또는 형식 전하를 갖는 산화세륨을 포함하는 세륨 산화물과 같은 세륨을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 CeO_a($a \leq 2$)일 수 있다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 CeO일 수 있다. 일부 실시양태에서, 공촉매는 산화세륨(CeO_2)일 수 있다.

[0035] 일부 실시양태에서, 공촉매는 공촉매의 총 몰수를 기준으로, 약 1 몰% 내지 약 50 몰%, 약 5 몰% 내지 약 15 몰

%, 또는 약 10 몰%의 Sn과 같은 Sn으로 도핑된 CeO_2이다.

[0036] 일부 실시양태에서, 광촉매는 WO_3일 수 있으며, 공촉매는 CeO_a(a ≤ 2)일 수 있다.

[0037] 일부 실시양태에서, 공촉매는 케긴 유닛(Keggin unit), 예를 들어 암모늄 포스포몰리브데이트($(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$), 12-포스포텅스텐산, 실리코텅스텐산 및 포스포몰리브덴산일 수 있다. 케긴 유닛의 전체 안정성은 음이온 형태의 금속이 쉽게 환원되게 한다. 용매, 용액의 산도 및 α-케긴 음이온의 전하에 따라, 이것은 1개 또는 다수의 전자 단계에서 가역적으로 환원될 수 있다.

[0038] 일부 실시양태에서, 광촉매 층이 본원에 기술된 재료로 형성될 수 있다.

[0039] 이론에 의해 한정하고자 하는 것은 아니지만, 본 발명자는 CeO_2가 산화텅스텐과 함께 유용할 수 있다고 생각하며, 그 이유는 이 재료들의 상대적인 밴드 위치 때문이다. 더욱이, CeO_2의 굴절률은 산화텅스텐과 실질적으로 동일한, 약 90% 내지 약 110%라는 것은 주목할 만하다. 또 다른 실시양태에서 이는 약 95% 내지 약 105%이다. 일부 실시양태에서, 광촉매 조성물의 높은 투명도는 약 50%, 60%, 65% 및/또는 70% 초과의 투명도의 조성물/층/요소를 제공할 수 있다. 매칭된 굴절률로 인한 낮은 산란 손실은 투명 조성물에 직접적으로 기여한다.

[0040] 공촉매에 대한 광촉매의 임의의 유용한 비가 사용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매 조성물은 약 1:5 내지 약 5:1, 약 1:3 내지 약 3:1, 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 약 1:1의 몰비(광촉매:공촉매)를 가질 수 있다.

[0041] 일부 실시양태에서, 조성물은 텅스텐 산화물 및 희토류 산화물을 약 0.5:1 내지 2:1 또는 약 1:1의 몰비(텅스텐 산화물:희토류 산화물)로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 희토류 산화물은 산화세륨(CeO_2)이다. 일부 실시양태에서, 광촉매 조성물은 몰비(WO_3:CeO_2)가 약 1:5 내지 약 5:1, 약 1:3 내지 약 3:1, 약 1:2 내지 약 2:1, 또는 약 1:1인 WO_3 및 CeO_2를 포함할 수 있다.

[0042] 도 1은 본원에 기술된 요소의 일부 실시양태의 구조의 개략도이다. 투명 광촉매 조성물(100)은 광촉매 물질(102) 및 공촉매(104)로 형성된다. 광파(106)는 투명 광촉매 조성물(100)의 외부에 있는 소스(source)(108)로부터, 상기 조성물을 관통하는 방향으로 방출된다. 일부 실시양태에서, 광촉매 요소가 제공되며, 이 요소는 전술한 투명 광촉매 조성물(100)을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 요소는 층일 수 있다. 일부 실시양태에서, 상기 요소는 기판 위에 배치된 코팅일 수 있다.

[0043] 일부 실시양태에서, 소스(108)는 광발광(인광 또는 형광), 백열성, 전기발광 또는 화학발광 또는 음발광 또는 기계발광 또는 열발광 재료 중 하나 이상을 포함하는 투명 광촉매 조성물(100)일 수 있다. 인광 재료는 ZnS 및 규산알루미늄을 포함할 수 있으며, 반면, 형광 재료는 인광체, 예컨대 YAG-Ce, Y_2O_3-EU, 다양한 유기 염료 등을 포함할 수 있다. 백열 재료는 탄소, 텅스텐을 포함할 수 있는 반면, 전기발광 재료는 ZnS, InP, GaN 등을 포함할 수 있다. 임의의 다른 종류의 광 발생 기작, 예를 들어, 태양광, 형광 램프, 백열 램프, 발광 다이오드(light-emitting diode; LED) 기반의 조명, 나트륨 증기 램프, 할로겐 램프, 수은 증기 램프, 희가스 방출 및 화염이 광촉매 작용의 개시를 위한 에너지의 제공에 충분함이 당업계의 숙련자에게 명백하다.

[0044] 도 2는 본원에 개시된 요소들의 일부 실시양태의 시스템(200)의 개략도이다. 일부 실시양태에서, 기판(204) 및 투명 광촉매 조성물(100)을 포함하는 투명 광촉매 요소(202)가 제공되며, 상기 조성물은 기판(204)과 적어도 부분적으로 접촉하는 적어도 하나의 광촉매 물질(102) 및 공촉매(104)를 포함한다. 일부 실시양태에서, 투명 광촉매 조성물(100)은 기판(204), 기판(204)의 투명 광촉매 조성물(100) 접촉 표면(206)의 적어도 일부, 또는 이들의 일부에 도포되거나 또는 그 상부에 배치될 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매 물질(102) 및 공촉매(104)의 굴절률은 서로 약 0.75, 약 0.50, 약 0.20, 또는 약 0.05 내일 수 있다. 예를 들어, 일 실시양태에서, 상기 하나 이상의 광촉매 물질(102)이 WO_3일 수 있고 공촉매(104)가 CeO_2일 수 있는 경우, 각각의 굴절률은 2.20 및 2.36이다.

[0045] 일부 실시양태에서, 광촉매 조성물은 광촉매 조성물이 광 및 분해할 물질과 접촉하게 될 수 있는 방식으로 기판에 코팅된다.

[0046] 기판 상에 배치됨으로써, 광촉매 조성물은 기판 상에의 배치 이전에 형성된, 개별적으로 형성된 층일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 광촉매 조성물(100)은 예를 들어 증착, 예컨대 화학적 증착(CVD) 또는 물리적 증착(PVD); 라미네이팅; 프레싱; 롤링; 침지; 용융; 접착(gluing); 졸-겔 침착; 스핀 코팅; 딥 코팅; 바아(bar) 코

팅; 슬롯(slot) 코팅; 브러시 코팅; 스퍼터링; 플라즈마 스프레이(DC 또는 RF), 화염 스프레이를 포함하는 열 스프레잉(thermal spraying); 고속 옥시 연료 스프레이(high velocity oxy-fuel spray; HVOF); 원자 층 침착(atomic layer deposition); 콜드 스프레잉(cold spraying); 또는 에어로졸 침착에 의해 기판 표면 상에 형성될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 광촉매 조성물은 기판의 표면 내에 혼입될 수 있으며, 예를 들어 상기 표면 내에 적어도 부분적으로 매립될 수 있다.

[0047] 일부 실시양태에서, 광촉매 조성물은 기판(204)을 실질적으로 덮는다. 일부 실시양태에서, 광촉매 조성물은 기판 표면(206)의 약 75% 이상, 약 85% 이상, 또는 약 95% 이상과 접촉하거나 이를 덮는다.

[0048] 더욱 큰 표면적은 더욱 높은 광촉매 활성으로 나타내질 수 있다. 일 실시양태에서, 광촉매의 브루너 에메트 텔러(Brunner Emmett Teller) BET 비표면적은 0.1 내지 500 m^2/g이다. 또 다른 실시양태에서, 광촉매의 상기 BET 비표면적은 10 내지 50 m^2/g이다.

[0049] 또 다른 실시양태에서, 희토류 산화물에 대한 산화텅스텐의 전술한 조성을 포함하는 광촉매 층이 제공된다.

[0050] 또 다른 실시양태에서, 광촉매, CeO_2, 및 분산 매질을 포함하는 분산액을 생성시키는 단계로서, 각각의 광촉매 굴절률 및 CeO_2 굴절률은 서로 0.75 이상 내에 있고, CeO_2에 대한 광촉매의 몰비는 1 내지 99 몰%의 광촉매 및 99 내지 1 몰%의 CeO_2이고; 분산액은 약 2 내지 50 중량%의 고형물을 갖는 것인 단계; 상기 분산액을 기판에 도포하는 단계; 및 상기 분산액으로부터 실질적으로 모든 분산 매질을 증발시키기에 충분한 온도 및 시간 길이에서 분산액 및 기판을 가열하는 단계를 포함하는, 광촉매 조성물을 제조하는 방법이 있다. 일부 실시양태에서, 분산액은 기판을 전체적으로 또는 부분적으로 덮도록 도포되거나, 또는 코팅 층 또는 표면 층을 형성하도록 기판의 표면에 도포된다.

[0051] 또 다른 실시양태에서, 가시광 광촉매의 수성 분산액 및 CeO_2를 혼합하는 단계(CeO_2에 대한 광촉매의 비는 40 내지 60 몰%의 광촉매 및 60 내지 40 몰%의 CeO_2임); 10 내지 30 중량%의 고형물의 분산액을 얻기에 충분한 분산 매질, 예를 들어 물을 첨가하는 단계; 상기 분산액을 기판에 도포하는 단계; 및 상기 분산액 및 기판으로부터 실질적으로 모든 물을 증발시키기에 충분한 온도 및 시간 길이로 기판을 가열하는 단계를 포함하는, 광촉매 조성물을 제조하는 방법이 있다. 일부 실시양태에서, CeO_2는 졸일 수 있다. 일부 실시양태에서, 광촉매 물질은 CeO_2 졸에 첨가된다. 일부 실시양태에서, CeO_2는 광촉매 분산액에 첨가된다. 일부 실시양태에서, 광촉매 분산액과 CeO_2 졸 또는 분산액 둘 모두를 개별적으로 제조하며, 그 후 함께 혼합하여 분산액을 생성한다.

[0052] 또 다른 실시양태에서, CeO_2에 대한 광촉매의 비는 약 2:3 내지 약 3:2, 예컨대 40 내지 60 몰%의 광촉매 및 60 내지 40 몰%의 CeO_2일 수 있다. 또 다른 실시양태에서, CeO_2에 대한 광촉매의 비는 약 1:1[50 몰%:50 몰%]이다. 일부 실시양태에서, CeO_2는 졸이다.

[0053] 또 다른 실시양태에서, 분산 매질, 예를 들어 물의 첨가량은 약 2 내지 50 중량%, 약 10 내지 30 중량%, 약 15 내지 25 중량%의 고형물의 분산액을 얻기에 충분하다. 또 다른 실시양태에서, 분산 매질, 예를 들어 물의 첨가량은 약 20 중량%의 고형물의 분산액을 얻기에 충분하다.

[0054] 또 다른 실시양태에서, 상기 혼합물이 덮인 기판은 실질적으로 분산 매질을 제거하기에 충분한 온도 및/또는 충분한 시간 길이로 가열된다. 일부 실시양태에서, 분산 매질의 90% 이상, 95% 이상, 99% 이상이 제거된다. 또 다른 실시양태에서, 분산액이 덮인 기판은 대략 실온 내지 500℃의 온도에서 가열된다. 또 다른 실시양태에서, 분산액이 덮인 기판은 약 90℃ 내지 약 150℃의 온도로 가열된다. 또 다른 실시양태에서, 분산액이 덮인 기판은 약 120℃의 온도로 가열된다. 이론에 의해 한정하고자 하는 것은 아니지만, 온도를 500℃ 미만으로 유지하는 것은, 예를 들어 광촉매 물질 상의 더 적은 활성의 상으로의(고도 활성 예추석계 TiO_2에서 더 적은 활성의 금홍석계로의) 변화, 도펀트 확산, 도펀트 불활성화, 로딩된 물질의 분해 또는 응집(총 활성 표면적의 감소)으로 인한 광촉매 물질의 열 불활성화의 가능성을 감소시킬 수 있다고 여겨진다.

[0055] 또 다른 실시양태에서, 분산액이 덮인 기판은 약 10초 내지 약 2시간의 시간 동안 가열된다. 또 다른 실시양태에서, 혼합물이 덮인 기판은 약 1시간의 시간 동안 가열된다.

[0056] 본원에 기술된 분산액은 사실상 임의의 기판에 도포될 수 있다. 분산액을 기판에 도포하는 다른 방법은 분산액의 기판 상으로의 슬롯/딥/스핀 코팅, 브러싱, 롤링, 침지, 용융, 접착, 또는 스프레잉을 포함할 수 있다. 적당

한 분사제를 사용하여 분산액을 기판 상에 스프레이할 수 있다.

[0057] 일부 실시양태에서, 기판은 광을 투과시키는 것이 가능할 필요는 없다. 예를 들어, 기판은 일반적인 공업용 또는 가정용 표면일 수 있으며, 상기 표면 상에 분산액이 직접 도포될 수 있다. 기판은 유리(예를 들어, 창), 벽(예를 들어, 드라이 월(dry wall)), 석재 (예를 들어, 화강암 카운터 톱(counter top)), 석조 건축물(예를 들어, 벽돌 담), 금속(예를 들어 스테인리스강), 목재, 플라스틱, 다른 중합체 표면, 세라믹 등을 포함할 수 있다. 이러한 실시양태에서의 분산액은 페인트, 액상 접착제로서, 테이프 상에, 벽지 상에, 드레이프(drape) 상에, 램프갓 상에, 조명 커버(light cover) 상에, 탁자 또는 카운터 표면 커버링(covering) 상 등에 제형화될 수 있다.

[0058] 광촉매 조성물은 유기 화합물, 예컨대 아세트알데히드, 포름알데히드, 프로피온알데히드 등을 포함하는 알데히드; 탄화수소, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등을 포함하는 알칸; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 나프탈렌, 안트라센 등; 원유, 또는 이의 분획; 염료, 예컨대 안토시아닌, 메틸렌 블루, 베이직 블루(basic blue) 41; 휘발성 유기 화합물, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 벤젠, 톨루엔, 아세톤, 디에틸 에테르, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 포름알데히드, 에틸 아세테이트, 자일렌 등; NO_x, 예컨대 NO, NO_2, N_2O, HONO,; SO_x, 예컨대 SO_2, SO_3 등; CO, O_3 등, 작은 유기 분자, 예컨대 카페인, 디클로페낙, 이부프로펜, 게오스민, 플루메퀸 등, 박테리아, 예컨대 에스케리키아 콜리(*Escherichia coli*), 스타필로코쿠스 아우레우스(*Staphylococcus aureus*), 아시네토박터(*Acinetobactor*), 슈도모나스 아에루기노사(*Pseudomonas aeruginosa*) 등, 바이러스, 예컨대 MS2, 인플루엔자, 노로바이러스(norovirus) 등, 박테리아 포자, 예컨대 클로스트리듐 디피실레(*Clostridium difficile*), 원생동물, 예컨대 지아르디아(Giardia) 등, 및 진균류, 예컨대 칸디다(Candida) 등을 광촉매에 의해 분해하는 것이 가능할 수 있다. 광촉매에 의한 분해는 고상, 액상 또는 기상에서 일어날 수 있다.

[0059] 광촉매 조성물의 광촉매 능력을 시험하기 위하여, 아세트알데히드의 기상 분해를 사용하였다. 광촉매 샘플을 물 또는 메탄올 또는 에탄올을 포함하는 다른 용매에 분산시킨다. 10 내지 50%의 고형물 함량을 갖는 최종 분산액을 형성하는 방식으로 결합제를 이 분산액에 첨가할 수 있다. 분산된 샘플은 초음파 탐침자를 이용하여 균질화될 수 있다. 그 후, 분산액을 기판 상에 도포할 수 있다. 그 후, 기판 도포된 분산액의 조합을 약 120℃로 가열함으로써 실질적으로 모든 분산제를 증발시킬 수 있다. 그 후, 이것을 원래 그대로의 광촉매 표면을 형성하기 위하여 약 1시간 동안 고강도 UV 조사로 처리할 수 있다.

[0060] 이 광촉매 조성물/기판을 테들러 백(Tedlar Bag)(5 L) 내에 넣을 수 있으며, 그 후 이것은 압축 공기원으로부터의 약 3 L의 공기로 충전될 수 있다. 그 후, 보정 등급 공급원으로부터의 아세트알데히드는 고응답성 화염 이온화 검출기(flame ionization detector)가 장착된 보정된 기체 크로마토그래프(GC-FID)를 사용하여 측정할 경우 약 80 ppm의 최종 아세트알데히드 농도가 달성되도록 첨가될 수 있다.

[0061] 이 가스 백 샘플은 암소에서 약 1시간 동안 평형화될 수 있으며, 기체 크로마토그래피 및 화염 이온화 검출법(GC-FID)을 이용하여 안정한 농도의 아세트알데히드를 확인할 수 있다. 그 후, 노출면에서 200 mW/cm^2의 조사 강도를 갖는 단색 청색광 발광 다이오드 어레이(diode array)(455 nm)를 사용하여 상기 백을 조사할 수 있다. 가스 샘플을 자동화 시스템을 이용하여 상기 백으로부터 수집하고, GC-FID를 사용하여 분석할 수 있다. 아세트알데히드의 농도의 시간적 변동은 크로마토그램의 상응하는 피크 하 면적으로부터 측정될 수 있다. 다른 적합한 가스 검출 계획, 예컨대 가스텍(Gastec) 가스 검출 튜브가 상기 백에서의 아세트알데히드 농도의 측정에 또한 사용될 수 있다.

[0062] 가스 분해율(%)은 식 [(X-Y)/X · 100]을 바탕으로 하여 계산된 값으로서 설정될 수 있으며, 여기서 X는 광 조사 전의 가스 농도를 나타내고, Y는 가스 농도가 측정될 때의 가스 농도를 나타낸다.

[0063] 일 실시양태에서, 요망되는 수준의 광촉매 활성에 의해 제공되는 아세트알데히드 분해율은 상기에 언급된 조사에 의해 약 1시간 후에 약 10% 이상이다. 바람직한 실시양태에서, 상기 분해율은 약 1시간 후에 약 30% 이상이다. 더 바람직한 실시양태에서, 상기 분해율은 약 1시간 후에 50%이다. 또 다른 실시양태에서, 상기 분해율은 약 1시간 후에 약 80% 이상이다.

[0064] 일 실시양태에서, 광촉매 물질은 함량이 0.1 몰% 이상, 99 몰% 이하의 범위 내에 있는 실시양태에 따른 광촉매 분말을 함유한다. 또 다른 실시양태에서, 광촉매 코팅 물질은 함량이 1 몰% 이상, 90 몰% 이하의 범위 내에 있는 실시양태에 따른 광촉매 물질을 함유한다.

[0065] 본원에 기술된 광촉매 물질, 조성물 및 분산액은 소독제, 냄새 제거제, 오염물 제거제, 자가 정화제, 항미생물제 등으로 사용될 수 있다. 본 물질, 조성물 및 분산액은 공기, 액체, 미생물 및/또는 고체 물질과의 상호작용에 사용될 수 있다. 일 실시양태에서, 이들은 국한된 환경, 예컨대 항공기 동체 또는 더욱 오염된 환경, 예컨대 자동차 차고에서의 공기의 정화에 사용될 수 있다. 다른 실시양태에서, 이들은 식품 서비스 또는 생산 시설 또는 병원 또는 클리닉과 같이 소독을 필요로 하는 표면을 코팅하는 것과 같은 항미생물 특성을 위하여 사용될 수 있다.

[0066] 일부 실시양태에서, 오염된 공기를 광 및 본원에 기술된 광 촉매 물질, 조성물 또는 분산액에 노출시킴으로써 오염물을 공기로부터 제거하는 방법이 이용된다.

[0067] 일부 실시양태에서, 광 및 광촉매 물질, 조성물 또는 분산액은 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 약 95% 또는 그 이상의 공기 중 오염물을 제거할 수 있다.

[0068] 또 다른 실시양태에서, 오염된 물을 본원에 기술된 광 및 광촉매 물질, 조성물 또는 분산액에 노출시킴으로써 수중 오염물의 양을 감소시키는 방법이 이용된다.

[0069] 일부 실시양태에서, 광 및 광촉매 물질, 조성물, 또는 분산액은 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 약 95% 또는 그 이상의 오염물을 물로부터 제거할 수 있다.

[0070] 다른 실시양태에서, 생물학적 오염물을 본원에 기술된 광 및 광촉매 물질, 조성물 또는 분산액에 노출시킴으로써 생물학적 물질을 소독하는 방법이 이용된다. 일부 실시양태에서, 생물학적 물질은 식품 제품을 포함할 수 있다.

[0071] 일부 실시양태에서, 광 및 광촉매 물질, 조성물, 또는 분산액은 공기 중에서 생물학적 물질로부터 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 약 90%, 약 95% 또는 그 이상의 오염물을 제거할 수 있다.

[0072] 하기는 본원에서 구체적으로 고려되는 실시양태의 목록이다.

[0073] 실시양태 1. 광촉매 및 공촉매를 포함하는 광촉매 조성물.

[0074] 실시양태 2. 실시양태 1에 있어서, 공촉매는 아세트알데히드의 광촉매 분해율로 측정할 경우 광촉매의 촉매 성능을 약 2 이상 향상시키는 것인 광촉매 조성물.

[0075] 실시양태 3. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매 및 공촉매의 굴절률이 서로 약 0.75 내인 광촉매 조성물.

[0076] 실시양태 4. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매의 밴드갭은 약 1.5 eV 내지 약 3.5 eV인 광촉매 조성물.

[0077] 실시양태 5. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 WO_3, TiO_2, 또는 $Ti(O,C,N)_2$:Sn을 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0078] 실시양태 6. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 광촉매의 전도대로부터의 전자 전달에 의해 환원될 수 있는 금속 산화물인 광촉매 조성물.

[0079] 실시양태 7. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 전자 전달에 의해 O_2를 환원시킬 수 있는 금속 산화물인 광촉매 조성물.

[0080] 실시양태 8. 실시양태 7에 있어서, 공촉매는 대기 O_2를 수퍼옥시드 라디칼 이온으로 전환시킬 수 있는 것인 광촉매 조성물.

[0081] 실시양태 9. 실시양태 8에 있어서, 공촉매는 주위 조건 하에 대기 O_2를 수퍼옥시드 라디칼 이온으로 전환시킬 수 있는 것인 광촉매 조성물.

[0082] 실시양태 10. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 예추석계 TiO_2, $SrTiO_3$, $KTaO_3$, 또는 $KNbO_3$을 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0083] 실시양태 11. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 In_2O_5, Ta_2O_5, 예추석계 TiO_2, 금홍석계(rutile) TiO_2, 예추석계 TiO_2와 금홍석계 TiO_2의 조합물, 또는 CeO_2를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0084] 실시양태 12. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 금속 이산화물인 광촉매 조성물.

[0085] 실시양태 13. 실시양태 12에 있어서, 공촉매는 CeO_2인 광촉매 조성물.

[0086] 실시양태 14. 실시양태 12에 있어서, CeO_2는 Sn으로 도핑된 것인 광촉매 조성물.

[0087] 실시양태 15. 실시양태 14에 있어서, Sn은 공촉매의 약 1 몰% 내지 약 20 몰%인 광촉매 조성물.

[0088] 실시양태 16. 실시양태 12에 있어서, 공촉매는 TiO_2인 광촉매 조성물.

[0089] 실시양태 17. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 광촉매의 가전자대보다 더 높은 가전자대 또는 최고 점유 분자 오비탈을 갖는 것인 광촉매 조성물.

[0090] 실시양태 18. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 정공을 광촉매로 전달할 수 있는 것인 광촉매 조성물.

[0091] 실시양태 19. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 약 0.01 몰% 이상 내지 100 몰% 미만의 광촉매를 포함하는 광촉매 조성물.

[0092] 실시양태 20. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 산화물 반도체인 광촉매 조성물.

[0093] 실시양태 21. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 티탄(Ti)을 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0094] 실시양태 22. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 텅스텐(W)을 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0095] 실시양태 23. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 하나 이상의 자연 발생 원소로 도핑된 것인 광촉매 조성물.

[0096] 실시양태 24. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 전이 금속, 전이 금속 산화물, 또는 전이 금속 수산화물로 로딩된 것인 광촉매 조성물.

[0097] 실시양태 25. 실시양태 24에 있어서, 전이 금속은 Cu, Fe 또는 Ni인 광촉매 조성물.

[0098] 실시양태 26. 실시양태 24에 있어서, 전이 금속 산화물은 Cu, Fe 또는 Ni를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0099] 실시양태 27. 실시양태 24에 있어서, 전이 금속 수산화물은 Cu, Fe 또는 Ni를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0100] 실시양태 28. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 귀금속, 귀금속 산화물, 또는 귀금속 수산화물로 로딩된 것인 광촉매 조성물.

[0101] 실시양태 29. 실시양태 28에 있어서, 귀금속은 Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru 또는 Rh인 광촉매 조성물.

[0102] 실시양태 30. 실시양태 28에 있어서, 귀금속 산화물은 Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru 또는 Rh를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0103] 실시양태 31. 실시양태 28에 있어서, 귀금속 수산화물은 Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru 또는 Rh를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0104] 실시양태 32. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 무기 공촉매인 광촉매 조성물.

[0105] 실시양태 33. 실시양태 32에 있어서, 무기 공촉매는 결합제를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0106] 실시양태 34. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 SiO_2, SnO_2, Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4, NiO 또는 Nb_2O_5인 광촉매 조성물.

[0107] 실시양태 35. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 $Re_rE_tO_s$를 포함하고, 여기서 Re는 희토류 금속이고, $1 \leq r \leq 2$, $2 \leq s \leq 3$이며, E는 원소이고, $0 \leq t \leq 3$인 광촉매 조성물.

[0108] 실시양태 36. 실시양태 35에 있어서, 공촉매는 y/x 비가 0.001 내지 0.999인 $Ce_xZr_yO_2$를 추가로 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0109] 실시양태 37. 실시양태 35에 있어서, 공촉매는 Re가 희토류 금속이고, $1 \leq r \leq 2$, $1 \leq s \leq 2$인 Re_rO_s를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0110] 실시양태 38. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 세륨을 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0111] 실시양태 39. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 공촉매는 산화세륨을 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0112] 실시양태 40. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 광촉매는 WO_3을 포함하며, 공촉매는 CeO_x ($x \leq 2.0$)를 포함하는 것인 광촉매 조성물.

[0113] 실시양태 41. 전술한 실시양태들 중 어느 하나에 있어서, 조성물은 아세트알데히드를 광촉매 분해할 수 있는 것인 광촉매 조성물.

[0114] 실시양태 42. 실시양태 1 내지 실시양태 41 중 어느 하나의 광촉매 조성물을 포함하는 광촉매 층.

[0115] 실시양태 43. 실시양태 42에 있어서, 기판을 추가로 포함하고, 여기서 광촉매 조성물의 적어도 일부는 기판 표면과 접촉하는 것인 광촉매 층.

[0116] 실시양태 44. 광촉매 층을 제조하는 방법으로서, 실시양태 1 내지 실시양태 41 중 어느 하나의 조성물을 생성시키는 단계; 및 상기 조성물을 기판에 도포하는 단계를 포함하는 방법.

[0117] 실시양태 45. 광촉매 층을 제조하는 방법으로서,

[0118] 광촉매, CeO_2 및 분산 매질을 포함하는 분산액을 생성시키는 단계로서, 각각의 광촉매 및 CeO_2의 굴절률은 서로 적어도 0.75 내에 있고, CeO_2에 대한 광촉매의 몰비는 1 내지 99 몰%의 광촉매 및 99 내지 1 몰%의 CeO_2이고, 분산액은 약 2 내지 50 중량%의 고형물을 갖는 것인 단계;

[0119] 상기 분산액을 기판에 도포하는 단계; 및

[0120] 상기 분산액으로부터 실질적으로 모든 분산 매질을 증발시키기에 충분한 온도 및 시간 길이에서 분산액 및 기판을 가열하는 단계

[0121] 를 포함하는 방법.

[0122] 실시양태 46. 실시양태 45에 있어서, 광촉매 대 CeO_2의 몰비는 약 1:1[50% 대 50%]인 방법.

[0123] 실시양태 47. 실시양태 45에 있어서, 광촉매 대 CeO_2의 몰비는 약 4:1[80% 대 20%]인 방법.

[0124] 실시양태 48. 실시양태 45에 있어서, 분산 매질의 첨가량은 약 20 중량%의 고형물의 분산액을 얻기에 충분한 것인 방법.

[0125] 실시양태 49. 실시양태 45에 있어서, 기판은 실온 내지 500℃의 온도에서 가열하는 것인 방법.

[0126] 실시양태 50. 실시양태 45에 있어서, 기판은 10초 내지 2시간의 시간 동안 가열하는 것인 방법.

[0127] 실시양태 51. 실시양태 1 내지 실시양태 41 중 어느 하나의 광촉매 조성물의 존재 하에 공기 또는 물을 광에 노출시키는 단계를 포함하는, 공기 또는 물을 정화하는 방법.

[0128] 실시양태 52. 실시양태 51에 있어서, 광촉매 조성물은 공기 또는 물 중의 오염물의 약 50% 초과를 제거하는 방법.

[0129] 실시양태 53. 실시양태 1 내지 실시양태 41 중 어느 하나의 광촉매 조성물의 존재 하에 오염물을 포함하는 물질을 광에 노출시키는 단계를 포함하는, 오염물을 제거하는 방법.

[0130] 실시양태 54. 실시양태 1 내지 실시양태 41 중 어느 하나의 광촉매 조성물의 존재 하에 공기 또는 물을 광에 노출시키는 단계를 포함하는 소독 방법.

[0131] 실시양태 55. 실시양태 1 내지 실시양태 41 중 어느 하나의 광촉매 조성물의 존재 하에 공기 또는 물을 광에 노출시키는 단계를 포함하는, 공기 또는 물로부터 냄새를 제거하는 방법.

[0132] 실시양태 56. 실시양태 1 내지 실시양태 41 중 어느 하나의 광촉매 조성물을 포함하는 자가 정화 물질.

[0133] 실시양태 57. 실시양태 51 내지 실시양태 55 중 어느 하나에 있어서, 광촉매 조성물은 유리, 벽판, 석재, 석조 건축물, 금속, 목재, 플라스틱, 다른 중합체 표면, 콘크리트, 섬유, 직물, 얀 또는 세라믹에 도포하는 것인 방법.

[0134] 실시양태 58. 실시양태 57에 있어서, 광촉매 조성물은 증착, 예컨대 화학적 증착(CVD) 또는 물리적 증착(PVD); 라미네이팅; 프레싱; 롤링; 침지; 용융; 접착; 졸-겔 침착; 스핀 코팅; 딥 코팅; 바아 코팅; 슬롯 코팅; 브러시 코팅; 스퍼터링; 열 스프레잉, 예컨대 화염 스프레이, 플라즈마 스프레이(DC 또는 RF); 고속 옥시 연료 스프레이(HVOF); 원자 층 침착; 콜드 스프레잉; 또는 에어로졸 침착으로 도포하는 것인 방법.

[0135] **샘플의 제조**

[0136] 달리 지시되지 않으면, 모든 재료를 추가의 정화 없이 사용하였다. 달리 지시되지 않으면, 모든 재료를 시그마 알드리치(Sigma Aldrich, 미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 구매하였다.

[0137] 실시예 1:

[0138] 본 발명의 개시 내용에서 앞서 설명한 방법에 따라 제조한 WO_3 광촉매(200 mg)를 물에 첨가하였다. 그 후, 생성된 분산액을 740 mg의 CeO_2 졸(닛산 케미칼 나노유스(Nissan Chemical NanoUse) CE-20B)에 첨가하였다. CeO_2와 WO_3의 몰비를 1:1 (50 몰%:50 몰%)이 되도록 선택하였다. 그 후, 수중 약 20 중량%의 고형물인 코팅액을 제조하기 위하여 충분한 양의 RO수(역삼투 처리수)(800 mg)를 생성된 분산액에 첨가하였다. 생성된 분산액을 초음파 균질화기를 사용하여 균질화하였다. 유리 기판(50 mm × 75 mm)을 스핀 코팅기(1200 rpm/40 sec)를 사용하여 제조된 생성물로 코팅하였다. 코팅된 기판을 약 120℃에서 약 2분 동안 가열하였다. 생성된 코팅된 기판은 투명하였다(약 555 nm에서 약 86%). 광촉매 활성은 청색광 발광 다이오드(LED)(455 nm, 200 mW/cm^2)의 조사 1시간 후 약 81%로의 아세트알데히드 분해 비율을 모니터링함으로써 측정하였다.

[0139] 실시예 2:

[0140] 코팅된 기판 2를, CeO_2 졸 대신 SiO_2 졸(닛산 케미칼 스노우텍스(SNOWTEX) O, 258 mg)을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하였다. 생성된 코팅된 기판은 투명하였다(약 555 nm에서 90%). 아세트알데히드 분해 비율에 의해 측정한 광촉매 활성은 실시예 1과 유사한 조건 하에서의 조사 후 약 50%였다.

[0141] 실시예 3:

[0142] 코팅된 기판 3을, CeO_2 졸 대신 SiO_2 졸(닛산 케미칼 스노우텍스 20 L, 258 mg)을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 제조하였다. 생성된 수득된 기판은 투명하였다(555 nm에서 91%). 아세트알데히드 분해 비율에 의해 측정한 광촉매 활성은 실시예 1과 유사한 조건 하에서의 조사 후 약 67%였다.

[0143] 비교예 1:

[0144] CeO_2 졸 대신 실리콘 수지(신-에츠 케미칼(Shin-Etsu Chemical)사제, SCR-1012)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 비교예 1을 제조하였다. 실리콘 수지 중 WO_3의 비율은 약 20 중량%였다. 유리 기판(50 mm × 75 mm)을 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 제조된 용액으로 코팅하였다. 경화를 위해 120℃로 가열한 후, 수득된 기판은 반투명하였다. 생성된 수득된 기판은 555 nm에서 약 75%의 투과도를 나타냈다. 아세트알데히드 분해 비율로 측정된 광촉매 활성은 실시예 1과 유사한 조건 하에서의 조사 후 약 1%였다.

[0145] 비교예 2:

[0146] 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)를 아세톤 중에 분산시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 비교예 2를 제조하였다. PMMA 중 WO_3의 비율은 약 20 중량%였으며, 물은 첨가하지 않았다. 유리 기판(50 mm × 75 mm)을 닥터 블레이드를 이용하여 제조된 용액으로 코팅하였다. 경화를 위해 120℃로 가열한 후, 수득된 기판은 반투명하였다. 생성된 수득된 기판은 555 nm에서 약 78%의 투과도를 나타냈다. 아세트알데히드 분해 비율은 실시예 1과 유사한 조건 하에서의 조사 후 0.5%였다.

[0147] 비교예 3:

[0148] WO_3(0.8g)을 Al_2O_3 졸(닛산 케미칼 알루미나-sol200, 5 g)에 첨가하였다. Al_2O_3과 WO_3의 몰비를 중량 기준으로 1:1이 되도록 선택하였다. 그 후, RO수(5.8 g)를 첨가하여 수중 14 중량%의 고형물인 코팅액을 제조하였다. 유리 기판(50 mm × 75 mm)을 스핀 코팅기(1200 rpm/40 sec)를 이용하여 상기 제조된 용액으로 코팅하였다. 액체의 증발을 위해 약 120℃에서 가열한 후, 수득된 기판은 투명하였다(555 nm에서 91%). 실시예 1과 유사한 조건 하에서의 조사 후 아세트알데히드 분해 비율은 약 0%였다.

[0149] 실시예 4:

[0150] 30 mL의 5 mM 텅스텐산($WO_3 \cdot H_2O$) 및 30 mL의 HF2% 용액(예를 들어, WO_3 전구체)을 40 ml의 붕산(H_3BO_3)에 첨가하였다. 2개의 75 mm × 25 mm 규소 웨이퍼를 생성된 용액에 함침시키고, 약 30℃에서 약 6시간 동안 교반시켰다. 층상 기판을 상기 용액으로부터 꺼내어, 약 400℃에서 약 1시간 동안 어닐링시켜서 코팅된 유리 슬라이드(실시예 4)를 생성하였다. 약 1:1(50 몰%:50 몰%)의 CeO_2와 WO_3의 몰비를 얻기에 충분한 CeO_2 졸(닛산 케미칼 나노유스 CE-20B)를 이용하여 코팅액을 제조하였다. 그 후, 실시예 1에 기술된 것과 유사한 방식으로 CeO_2 코팅액을 이용하여, 상기에 논의된 바와 같이 실시예 4의 기판을 스핀 코팅함으로써 실시예 4a를 제조하였다.

[0151] 상기 실시예 4 및 실시예 4a에 따라 제조된 스핀 코팅된 유리 슬라이드를, Xe 램프(램프 전력 출력: 약 300 W)에 의한 약 1시간 동안의 풀 스펙트럼(full spectrum) 조사 하에 핫플레이트(hot plate)에서 약 120℃에서 가열하였다. 그 후, 각각의 슬라이드를 진공 하에 별도의 5 L 테들러 백 내에 넣어 밀봉하고, 이어서 약 3 L의 주위 공기 및 약 80 mL의 3500 ppm 아세트알데히드를 주입하였다. 각각의 백을 손으로 약 2분 동안 가볍게 마사지하고, 그 후 암소에 약 15분 동안 위치시켰다. 아세트알데히드 농도를 기체 크로마토그래피-화염 이온화 검출기(GC-FID)로 개산하여 80±2 ppm이었다. 샘플을 포함하는 각각의 테들러 백을 다시 암소에 약 1시간 동안 위치시켰다. 슬라이드/테들러 백은 광 강도를 50 mW/cm^2로 하여 455 nm의 어레이형 청색 LED에 노출시켰다. GC-FID의 자동화 주입구에 의해 30분마다 샘플을 수집하고, 잔여 아세트알데히드의 양을 후속적인 30분 간격으로 개산하였다. 도 3은 T-결합제 성능 데이터를 도시한 그래프이다. 상기 그래프는, 일반적으로 T-결합제가 WO_3과 조합되는 경우, 기본적인(bare) WO_3과 비교하여 성능이 향상된다는 것을 나타낸다.

[0152] 실시예 5 내지 실시예 7:

[0153] 5 g의 WO_3(미국 펜실베이니아주 토완다 소재의 글로벌 텅스텐 앤드 파우더(Global Tungsten & Powder[GTP])사제)을, 직경이 약 3 mm인 ZrO_2 볼 약 50 g을 포함하는 고순도 알루미나 볼밀 자아(jar)에 첨가하고, 25 mL 메탄올 중에서 약 4시간 동안 볼밀(SFM-1 모델 데스크톱 유성 볼 밀링기(Desktop Planetary Ball Miller; 엠티아이 코포레이션 로케이션(MTI Corp. location)사제)에 의해 분쇄하여 더 작은 입자 크기의 분쇄된 WO_3(GTP)을 수득하였다. 본원에 그 전체가 참고로 포함된 미국 특허 제8,003,563호에 기술된 것과 유사한 방식으로 플라즈마-WO_3을 제조하였다.

[0154] 각각이 CeO_2를 포함하거나 포함하지 않는, 200 mg의 각 WO_3(GTP)(실시예 5를 포함하고, 실시예 5a를 포함하지 않음), 분쇄된 WO_3(GTP)(실시예 6을 포함하고, 실시예 6a를 포함하지 않음) 및 플라즈마-WO_3(실시예 7을 포함하고, 실시예 7a를 포함하지 않음)을 LPD-WO_3 대신 유리 기판 상에 스핀 코팅한 것을 제외하고는 실시예 4에 기술된 것과 유사한 방식으로 추가의 유리 슬라이드들을 제조하여 테들러 백 내에 넣었다. CeO_2를 사용할 경우, 각각의 유형의 WO_3 대 CeO_2의 몰비는 1:1이었다.

[0155] 각각이 CeO_2를 포함하거나 포함하지 않는, 스핀 코팅된 슬라이드 WO_3, 분쇄된 WO_3, 발견물인 플라즈마-WO_3을 제조하고, 아세틸알데히드 분해에 대하여 시험하였는데, 이는 실시예 4에 기술된 바와 같았다. 그 결과를 도 4에 나타냈다.

[0156] 실시예 8A 내지 실시예 8J:

[0157] 또 다른 실시예(실시예 8)에서, CeO_2 졸의 첨가량을 변화시켜 상이한 몰비의 WO_3:CeO_2(예를 들어, 0%, 0.1%, 5%, 10%, 30%, 50%, 75%, 90%, 95%, 100%)((100-x) WO_3 + (x) T-결합제)를 얻은 것을 제외하고는, 실시예 1의 것과 유사한 방식으로 추가의 슬라이드를 제조하였다. 도 5는 270 mW/cm^2 청색 LED 어레이 광에 1시간 노출시킨 후 개산한 아세트알데히드 분해를 나타낸다.

[0158] 실시예 9 내지 실시예 15:

[0159] 또 다른 실시예(실시예 9)에서, 추가의 슬라이드를 하기 방식으로 제조하였다: 플라즈마 WO_3 분말(130 mg) 및 CeO_2 분말(96.5 mg)(약 1:1의 몰비)을 먼저 RO수에 분산시키고(20 중량%의 고형물), 약 10분 동안 조(bath) 초음파 처리하고(VWR B3500A-MT), 그 후 약 5분 동안 탐침자 초음파 처리하였다(초음파 분쇄기 모델(Sonic

dismembrator Model) 100, 연속 모드). 그 후, 상기 혼합물/복합물/블렌드를 75 mm × 50 mm 유리 슬라이드 상에 스핀 코팅하고, 어닐링하였는데, 이는 실시예 4에 기술된 바와 같았다.

[0160] 표 1에 개시된 바와 같이 CeO_2 대신 다양한 다른 재료를 사용한 것을 제외하고는 유사한 방식으로 추가의 슬라이드를 제조하였다.

표 1

[0161]

실시예	플라즈마 WO_3	T-결합제 물질
9	130 mg	알드리치 CeO_2 = 96.5 mg
10	130 mg	예추석계 TiO_2 = 44.78 mg
11	130 mg	$KTaO_3$ = 150.3 mg
12	130 mg	$KNbO_3$ = 100.93 mg
13	130 mg	$SrTiO_3$ = 102.89 mg
14	130 mg	SiC = 22.5 mg
15	130 mg	TiO_2 = 44.78 mg 및 CeO_2 = 96.5 mg

[0162] 인가한 광 강도가 약 270 mW/cm_2라는 것을 제외하고는 실시예 4에 기술된 것과 유사한 방식으로 각각의 유리 슬라이드를 아세틸알데히드 분해에 대하여 시험하였다. 그 결과를 도 6에 나타냈다.

[0163] 또 다른 실시예에서, 각각의 슬라이드를 다양한 광 강도(약 50 mW/cm^2 내지 약 350 mW/cm^2)에 노출시키는 것을 제외하고는 상기 직전에 기술한 것과 유사한 방식으로, 상기에서 제조한 각각의 유리 슬라이드를 시험하였다. 그 결과를 도 7에 나타냈다.

[0164] 실시예 16 내지 실시예 30:

[0165] 추가로, 또 다른 실시예에서, 다양한 화합물로부터의 약 130 mg의 분말형 샘플(표 2 참조)을 각각 개별적으로 최소량의 RO수에 용해시키고, 약 5분 동안 균질화하였다. 그 후, 실시예 1에 기술된 공정에 따라 상기 화합물을 1:1의 몰비로 WO_3과 조합하였다.

표 2

[0166]

실시예	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**
화합물	CuO	MoO_3	MnO_3	Y_2O_3	Gd_2O_3	CeO_2-연소	플라즈마 WO_3	Nb_2O_5
실시예	**24**	**25**	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	
화합물	In_2O_3	Ta_2O_5	금홍석계 + 예추석계 TiO_2	CeO_2 (니폰)	CeO_2 (알드리치)	플라즈마 CeO_2	예추석계 TiO_2 예추석	

[0167] 청결한 페트리접시를 에탄올로 와이핑하고, 상기 접시의 내부 표면을 코로나 장치로 약 1 내지 2분 동안 이온화하였다. 각각의 화합물의 균질한 샘플을 상기 처리된 페트리접시 내에 붓고, 그 후 스월링(swirling)하면서 약 120℃에서 가열하여서, 샘플이 건조되었을 때 샘플의 균일한 분포를 달성하였다. 샘플을 건조시킨 후, 페트리접시를 UV 램프(300 W) 하에 약 1시간 동안 위치시켰다. 그 후, 페트리접시를 테들러 백 내에 삽입하고, 실시예 4에 대하여 기술한 것과 유사한 방식으로 시험하였다. 그 결과를 도 8에 나타냈다.

[0168] 실시예 31 내지 실시예 35:

[0169] 또 다른 실시예에서, 3.78 g의 주석(II) 2-에틸헥사노에이트[주석(II) 옥토에이트 및/또는 제1주석 옥토에이트로도 공지됨](미국 캘리포니아주 가드나 소재의 스펙트럼 케미칼즈(Spectrum Chemicals)사제), 5 g의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치사제), 및 3.0 g의 질산암모늄(NH_4NO_3)(미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마 알드리치사제)을 약 25 mL의 RO 처리수에 용해시켰다. 그 후, 상기 혼합물을 약 150℃로 가열하기 직전에 1.129 g의 말레산 히드라지드를 첨가하고, 약 20분 동안 교반하였다.

[0170] 그 후, 생성된 전구체 혼합물을 주위 분위기 및 압력 조건 하에서, 예열된 머플로(muffle furnace) 내에서 약 450℃에서 약 40분 동안 가열하였다. 생성된 분말을 약 500℃에서 약 20분 동안 어닐링하였다. 생성된 분말을 실시예 1에서 기술한 것과 유사한 방식으로 사용되는 1:1의 몰비로 WO_3과 혼합하여 코팅된 유리 슬라이드를 제조하고, 그 후 실시예 4에서 기술한 절차에 따라 아세틸알데히드를 분해하는 그의 능력에 대하여 시험하였다.

[0171] 다른 분말들을 재료의 양 및/또는 다른 파라미터를 표 3에 개시된 바와 같이 이용한 것을 제외하고는 유사한 방식으로 제조하였다.

표 3

[0172] 주석 도핑된 및 주석 비도핑된 CeO_2의 연소 합성

조성식	전구체의 양	연소 온도	어닐링 온도
실시예 31 [CeO_2 중 7.5 몰%의 Sn]	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ = 5 g Sn 옥토에이트 = 0.378 g NH_4NO_3 = 3 g 말레산 히드라지드 = 1.129 g	450℃	500℃/20분
실시예 32 [CeO_2 중 5 몰%의 Sn]	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ = 5 g Sn 옥토에이트 = 0.245 g NH_4NO_3 = 3 g 말레산 히드라지드 = 1.127 g	450℃	500℃/20분
실시예 33 [CeO_2 중 2.5 몰%의 Sn]	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ = 5 g Sn 옥토에이트 = 0.1196 g NH_4NO_3 = 3 g 말레산 히드라지드=1.129 g	450℃	500℃/20분
실시예 34 [CeO_2 중 0 몰%의 Sn]	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ = 5 g 말레산 히드라지드 = 1.129 g	450℃	500℃/20분
실시예 35 [CeO_2 중 0 몰%의 Sn]	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ = 5 g 말레산 히드라지드 = 1.129 g	300℃	-

[0173] 연소 합성 분말을 실시예 3에 기술한 바와 같이 유사한 방식으로 유리 슬라이드 상에 혼입시키고, 실시예 4에 기술한 바와 같이 시험하였다. 그 결과를 도 9에 나타냈다. 도 9에서 보는 바와 같이, Sn 도핑된 CeO_2와 조합된 WO_3은 비도핑된 CeO_2와 조합된 WO_3과 비교하여 향상된 아세트알데히드 분해를 나타냈다.

[0174] 실시예 36: 아세트알데히드 분해를 향한 연소 $Ti(O,C,N)_2$:Sn과 플라즈마 CeO_2의 조합

[0175] 또 다른 실시예에서, $Ti(O,C,N)_2$:Sn 분말을 WO_3 분말 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에서 기술한 것과 유사한 방식으로 $Ti(O,C,N)_2$:Sn을 플라즈마 CeO_2 분말과 조합하고(1:1의 몰비), 실시예 1에서 기술한 바와 같이 유리 마이크로 슬라이드 상에 스핀 코팅하였다. 티탄(IV) 비스 암모늄 락테이트 디히드록시드(50 중량%의 수용액 7 ml), 주석 옥토에이트(0.883 g) 및 질산암모늄(3.5 g)에 더하여 완전 분해 가능한 연료로서 글리신(1.4 g)을 이용한 300℃에서의 수성 연소 방법, 이어서 박스로(box furnace)에서의 400℃에서의 30분 동안의 어닐링에 의해, 본원에 그 전체가 참고로 포함된, 2012년 3월 8일에 출원된, 공계류 중인 미국 가출원 제61/608,754호에 기술된 바와 같이 $Ti(O,C,N)_2$:Sn을 합성하였다. 이전의 실시예의 것과 유사한 방식으로 제조된 유리 슬라이드를, (270 mW/cm^2의 광 강도에서) 이전에 또한 실시예 4에서 기술된 바와 같이 아세트알데히드 분해에 대하여 시험하였다. 테들러 백 내의 $Ti(O,C,N)_2$:Sn 광촉매 코팅 유리 슬라이드에 대해 5시간의 노출 후 7%의 아세트알데히드 분해율이 관찰되었다. 유사한 방식으로 테들러 백 내에서 $Ti(O,C,N)_2$:Sn 및 CeO_2(1:1의 몰비) 둘 모두를 포함하는 유리 슬라이드를 시험했을 때, 아세트알데히드 분해율은 5시간의 노출 후 22%로 증가하였다.

[0176] 실시예 37: 여객기에서의 냄새의 감소

[0177] 본원에 개시된 바와 같은 광촉매 조성물을 포함하는 분산액은 얇은 접착 필름 상에 코팅으로서 제공된다. 이러

한 접착 필름을 이용하여 보잉(Boeing) 737의 천장을 코팅하였다. 본 광촉매 조성물은 머리 위 짐칸의 위의 발광 다이오드 조명 기구로부터의 주변 광과 반응하여서 반응성 공중(airborne) 화학종을 생성할 수 있으며, 상기 화학종은 공기 중 냄새를 감소시킬 수 있다.

[0178] 실시예 38: 식품 제조 표면의 소독

[0179] 스프레이로서 도포될 수 있는 광촉매 수지를 식품 제조 공장에 제공하여 그의 작업 표면을 코팅하였다. 이 수지는 작업 표면과 적절하게 결합하기 위하여 가열되거나 비가열된 상태로 도포될 수 있다. 공장에서 식품과 접촉하게 되는 모든 표면에 이 수지를 스프레이하였다.

[0180] 상기 공장에는 일반 조명용의 유기 발광 다이오드 조명 기구가 갖추어져 있다. 이러한 주변 광은 수지 표면과 반응함으로써 산소 라디칼을 상기 표면 상에서 생성할 수 있다. 이들 라디칼은 식품 오염물과 반응함으로써 식품이 안전해지게 할 수 있다. 이 수지를 작업 표면에 도포한 결과로서, 식품 공급부 내로 박테리아가 확산하는 경우가 50% 감소되었다.

[0181] 달리 지시되지 않으면, 본 명세서 및 특허청구범위에서 사용되는 성분의 양, 특성, 예컨대 분자량, 반응 조건 등을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않으면, 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 개시된 수치 파라미터는 수득하려고 추구되는 요망되는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다. 적어도, 그리고 특허청구범위의 범주에 대하여 균등론의 적용을 한정하려는 시도로서가 아니고, 적어도 각각의 수치 파라미터는 보고된 유효 숫자의 수를 고려하여 그리고 통상적인 반올림 기법을 적용함으로써 해석되어야 한다.

[0182] 본 발명을 기술하는 문맥에서(특히, 하기 특허청구범위의 문맥에서) 사용되는 단수형 용어 및 유사한 지시 대상은, 본원에서 달리 지시되지 않거나 문맥에 의해 명백하게 반박되지 않으면, 단수형 및 복수형 둘 모두를 커버하는 것으로 해석되어야 한다. 본원에 기술된 모든 방법은, 본원에서 달리 지시되거나 문맥에 의해 달리 명백하게 반박되지 않으면 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에 제공된 임의의 그리고 모든 실시예, 또는 예시적인 언어(예를 들어, "~와 같은")의 사용은 단순히 본 발명을 더욱 우수하게 명백히 하기 위한 것으로 의도되며, 임의의 청구항의 범주에 대한 한정을 제기하지 않는다. 본 명세서 내의 어떠한 언어도, 본 발명의 실행에 필수적인 임의의 청구되지 않은 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.

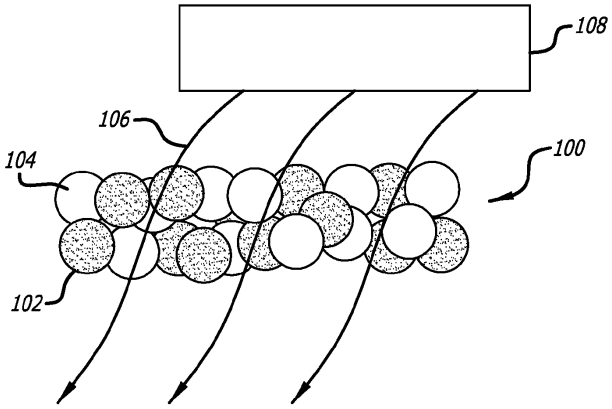
[0183] 본원에 개시된 대안적인 요소 또는 실시양태의 분류는 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 각각의 군의 구성원은 개별적으로, 또는 본원에서 발견되는 다른 요소 또는 군의 다른 구성원과 임의로 조합되어 지칭되고 청구될 수 있다. 군의 하나 이상의 구성원은 편의 및/또는 특허성 때문에 군 내에 포함되거나 또는 군으로부터 삭제될 수 있을 것으로 예상된다. 임의의 이러한 포함 또는 삭제가 일어날 경우, 본 명세서는 변형된 군을 포함하는 것으로 여겨지는데, 그에 따라 이는 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 모든 마쿠시(Markush) 군의 기재된 설명을 충족시킨다.

[0184] 특정한 실시양태가 본원에 기술되어 있으며, 이는 본 발명을 실시하기 위한, 본 발명자에게 공지된 최상의 양식을 포함한다. 물론, 이들 기술된 실시양태에 대한 변형은 전술한 설명을 읽을 시 당업자에게 명백해진다. 본 발명자는 적절할 경우, 숙련자가 이러한 변형을 이용할 것으로 예상하며, 본 발명자는 본 발명이, 본원에 구체적으로 기술된 것과 다르게 실시되는 것을 의도한다. 따라서, 특허청구범위는 적용가능한 법에 의해 허용되는 바와 같이 특허청구범위에 기재된 요지의 모든 변형예 및 등가물을 포함한다. 더 나아가, 달리 본원에서 지시되지 않거나 달리 문맥에 의해 명백하게 반박되지 않으면, 이의 모든 가능한 변형 내의 상기에 기술된 요소들의 임의의 조합이 고려된다.

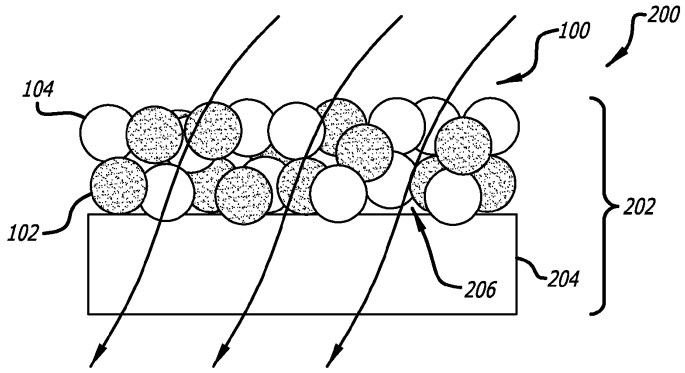
[0185] 마치면서, 본원에 개시된 실시양태는 특허청구범위의 원리를 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 이용될 수 있는 다른 변형이 특허청구범위의 범주 내에 있다. 따라서, 제한하는 것이 아닌 예로서, 대안적인 실시양태가 본원의 교시에 따라 이용될 수 있다. 따라서, 특허청구범위는 정확하게 예시되고 기술된 실시양태로 한정되는 것은 아니다.

도면

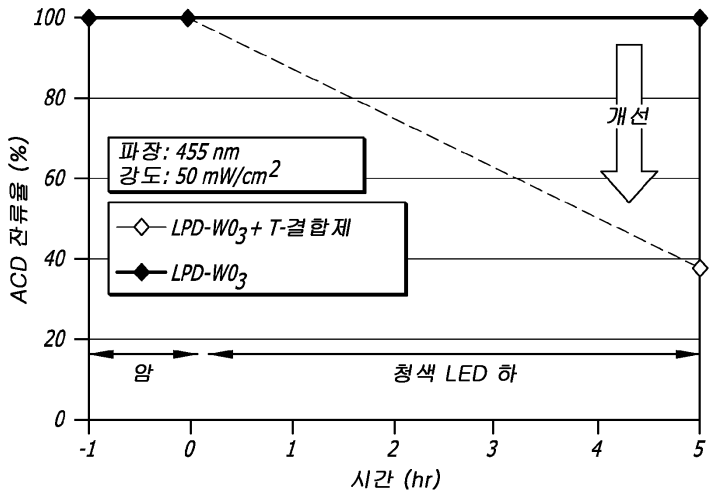
도면1



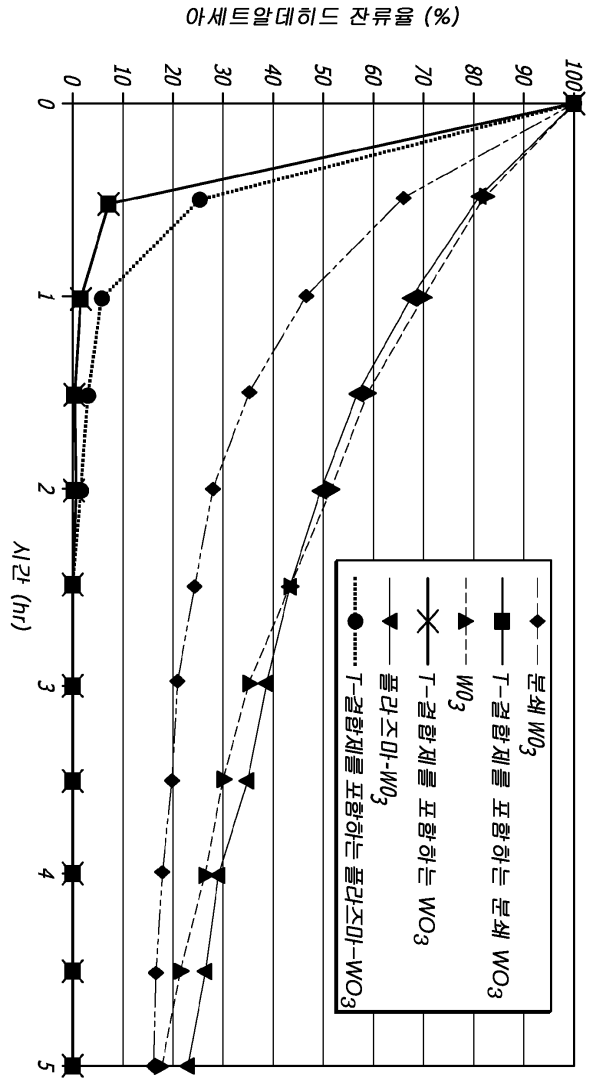
도면2



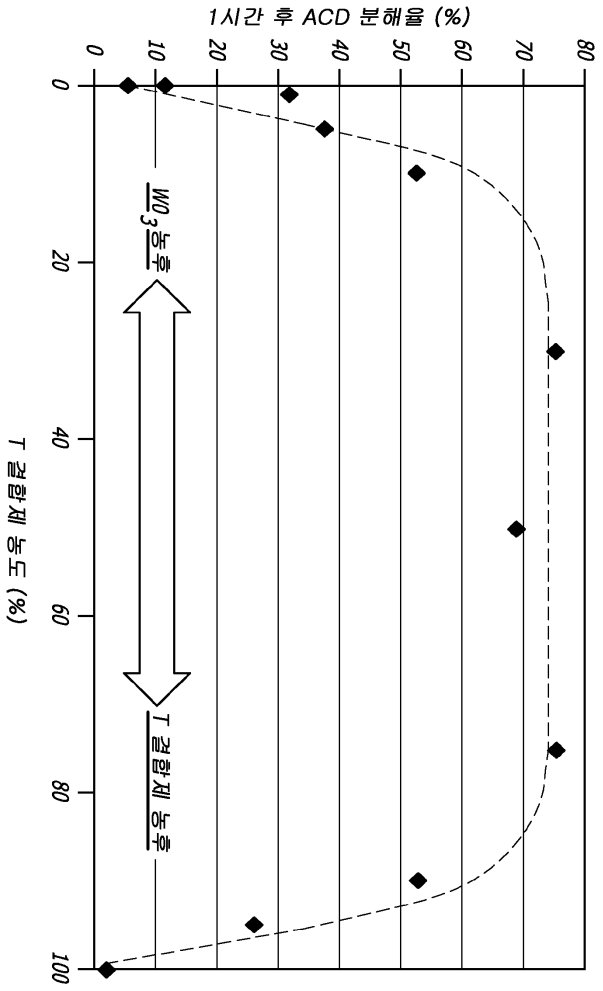
도면3



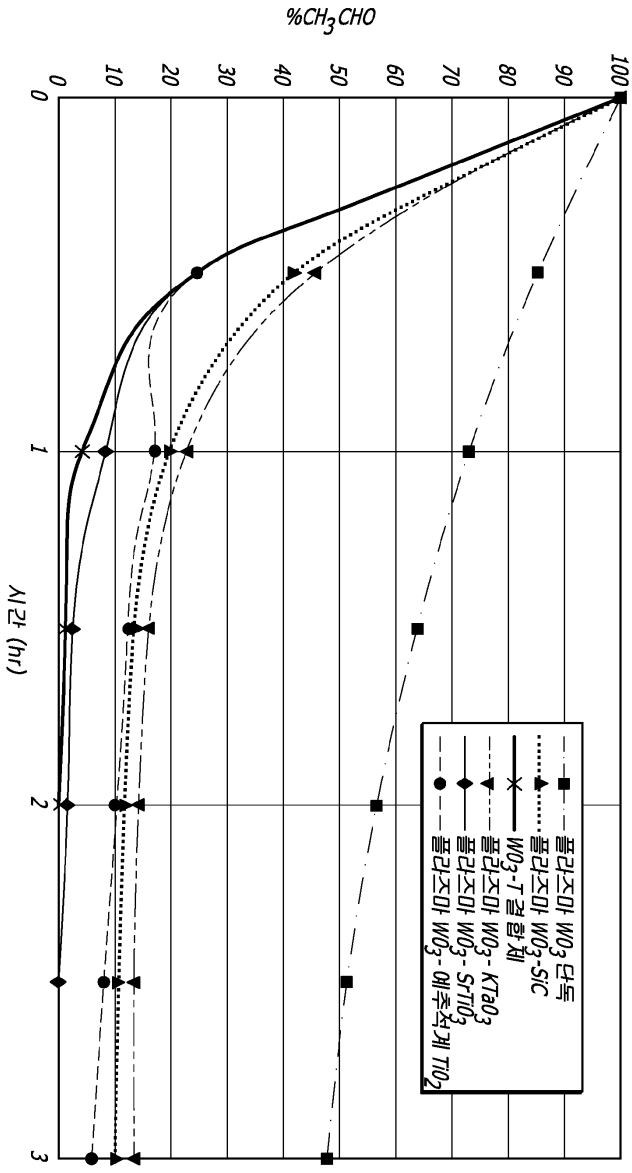
도면4


아세트알데히드 잔류율 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
시간 (hr)
0
1
2
3
4
5
분쇄 WO3
T-결합제를 포함하는 분쇄 WO3
WO3
T-결합제를 포함하는 WO3
플라즈마-WO3
T-결합제를 포함하는 플라즈마-WO3

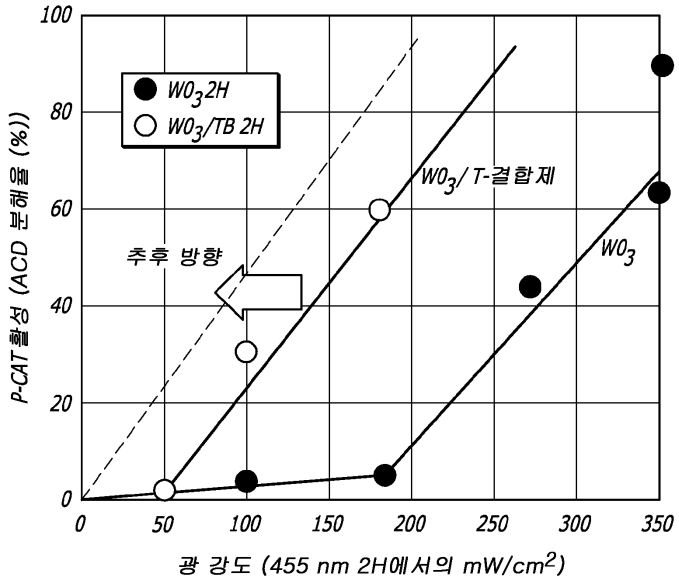
도면5


1시간 후 ACD 분해율 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
T 결합제 농도 (%)
0
20
40
60
80
100
WO3 농후
T 결합제 농후

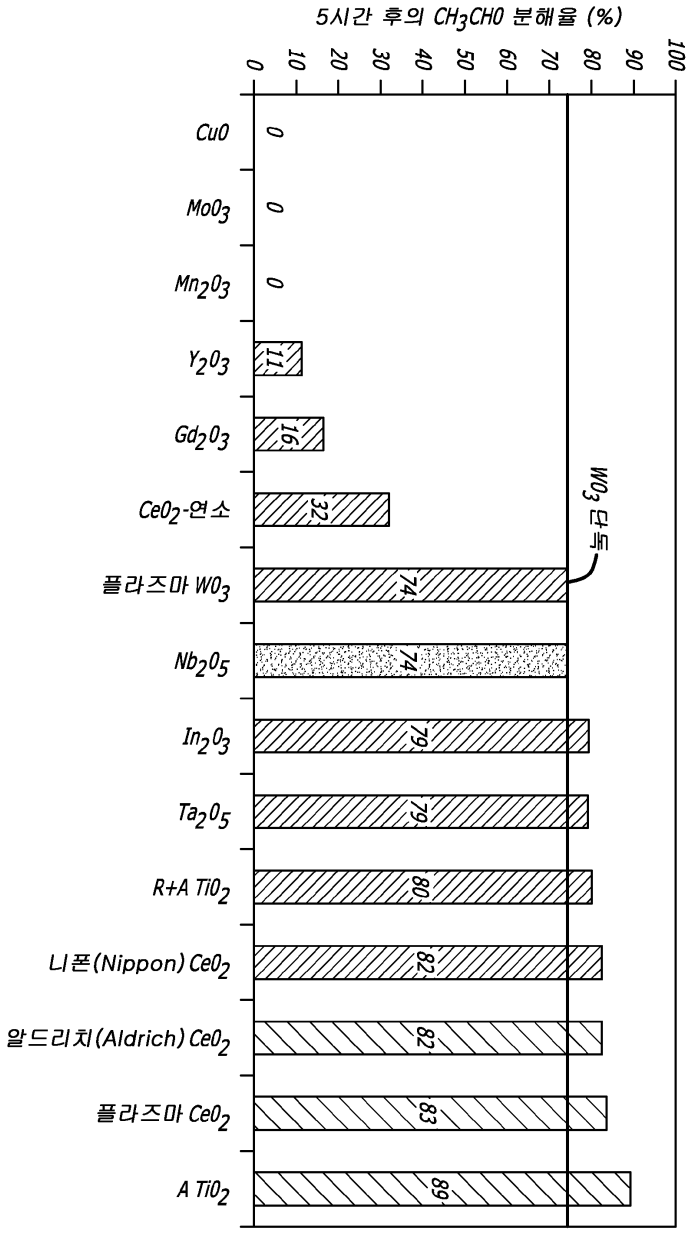
도면6


%CH3CHO
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
시간 (hr)
0
1
2
3
플라즈마 WO3 단독
플라즈마 WO3-SiC
WO3-T 결합체
플라즈마 WO3- KTaO3
플라즈마 WO3- SrTiO3
플라즈마 WO3- 에추적계 TiO2

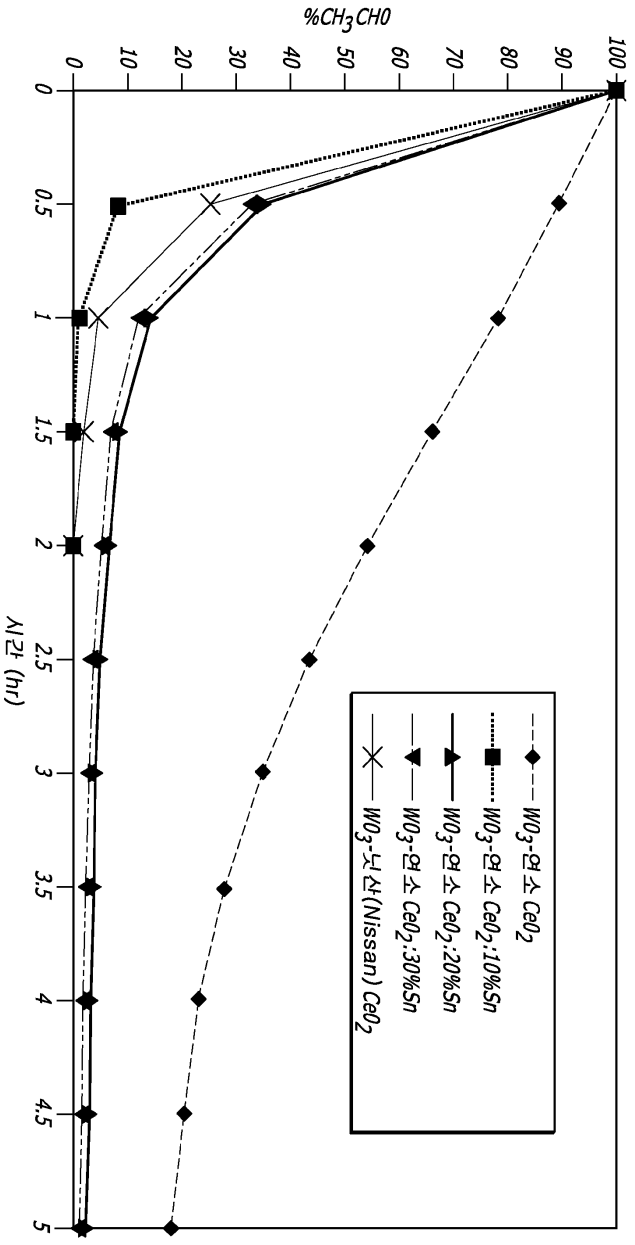
도면7


100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
P-CAT활성 (ACD 분해율 (%))
광 강도 (455 nm 2H에서의 mW/cm2)
WO3 2H
WO3/TB 2H
WO3/ T-결합제
WO3
추후 방향

도면8


5시간 후의 CH_3CHO 분해율 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
CuO
0
MoO_3
0
Mn_2O_3
0
Y_2O_3
11
Gd_2O_3
16
CeO_2-연소
32
플라즈마 WO_3
74
Nb_2O_5
74
In_2O_3
79
Ta_2O_5
79
R+A TiO_2
80
니폰(Nippon) CeO_2
82
알드리치(Aldrich) CeO_2
82
플라즈마 CeO_2
83
A TiO_2
89
WO_3 단독

도면9


%CH3CHO
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
시간 (hr)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
WO3-연소 CeO2
WO3-연소 CeO2:10%Sn
WO3-연소 CeO2:20%Sn
WO3-연소 CeO2:30%Sn
WO3-닛산(Nissan) CeO2