

TiO₂ 광촉매(光觸媒)의 응용현황

Application of TiO₂ photocatalyst

김종순 · 김부안 · 문창권

J. S. Kim, B. A Kim and C. K. Moon

1. 서 론

빛을 취급하는 과학, 과학기술은 광물리학, 광화학, 광생물학을 기초로한 많은 분야에 응용되고 있다. 최근의 광기술로는 레이저, 광파이버를 이용한 광통신 등을 예로 들 수 있으며 광기능성재료와 광제어시스템이 설계되어 실용화되어 있다. 또 태양의 광에너지는 전기에너지로의 변환 및 고에너지의 물질을 합성하여 화학 에너지로 축적가능하게 되었다¹⁾. 한편, 20세기의 전자(電子)의 시대에서 21세기의 광자(光子)의 시대로 변화하기 시작한 현재, 빛(光)을 어떻게 잘 이용할 수 있을까라는 과제가 남아있다. 이러한 빛(光)의 역할에 의해 기능을 발휘하는 재료를 광기능성재료(光機能性材料)라 부른다. 최근 광기능성재료의 하나인 TiO₂광촉매(光觸媒)를 이용한 환경오염물질의 제거에의 응용은 사회적 주목을 받고 있다.

광촉매반응²⁾은 광화학반응(光化學反應)과 촉매반응(觸媒反應)이 관계하는 반응으로, 1970년 물을 분해하여 수소를 발생시키는 것으로 연구가 시작되어, 1980년대에는 지하수, 수도수 등에 존재하는 유기화합물을 광촉매반응으로 분해제거하기 위한 기초연구 등이 활발히 이루어 졌다.

1990년도에 들어서면서 기상중에서의 휘발성 유기염소화합물의 광촉매분해 및 광촉매를 일상 생활공간에서 사용할 수 있도록 하는 실용화에의 연구가 일본을 중심으로 행하여져 벌써 TiO₂ 광촉매 상품이 등장하고 있다³⁾.

본고에서는 이러한 TiO₂ 반도체 광촉매를 이용한 유기 오염물질의 광촉매 분해반응 및 실용화의 응용에 대한 최근 동향에 대하여 논하고자 한다.

2. TiO₂ 광촉매

산화치탄은 백색안료이외에, 자외선 흡수제, 촉

매담체, 고굴절율 물질, 초미립자 무기이온 교환체 등으로 사용용도가 넓어져 가고 있다⁴⁾. 최근에는 TiO₂(anatase형)를 광촉매 활성반도체로서 이용하기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다. 특히 TiO₂ 광촉매는 다른 반도체 광촉매(ZrO₂, CdS, WO₃ 등)보다 광촉매 활성이 높은점, 광부식(光腐蝕)에 강한점, 가격이 싸다는 점 그리고 독성이 없다는 점등에서 가장 많이 사용되고 있다⁵⁾.

Fig. 1은 TiO₂ 광촉매의 밴드구조 및 광촉매반

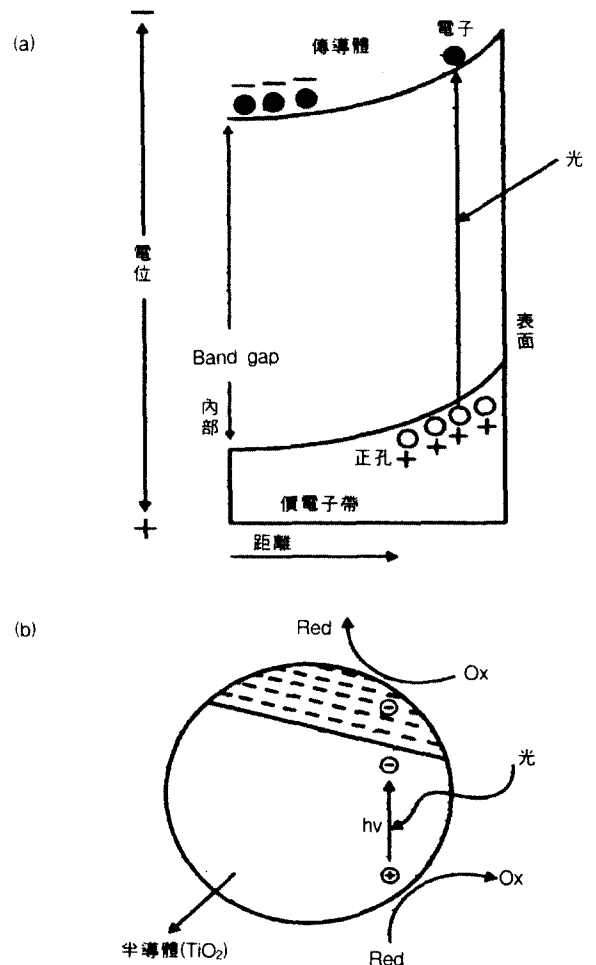


Fig. 1 Band structure of TiO₂ and the principle of photocatalysis

접수일 : 1998년 11월 17일

김종순, 김부안, 문창권 : 부경대학교 재료공학과

응의 원리를 나타낸다. TiO₂ 표면에 그것의 밴드갭(band gap, E_g) 이상의 에너지를 가지는 光, 즉 자외선(300nm < λ < 400nm)를 조사하면 가전자대에서 전도대에 전자가 여기되어, 전도대에는 전자(e⁻)가 가전자대에는 정공(h⁺)이 생성한다. 그리고 전도대에 생성된 전자는 환원반응, 가전자대에 생성된 정공은 산화반응에 참가한다.

광촉매반응은 가전자대에 생성된 정공의 강한 산화력을 이용하여 유기오염물질의 분해, 수율은 현저히 낮지만 CO₂, N₂의 환원, 그리고 NO_x의 제거에도 이용가능하다. 또 최근에는 악취물질, 대장균등의 살균에도 광촉매반응이 이용되고 있다³⁾. 한편, 광촉매반응을 이용하면 농약, 살충제, 제초제 등의 분해도 가능하다고 보고되고 있다. Fig. 2에 제초제로 널리 사용되고 있는 Monuron의 광촉매 분해 반응결과를 나타낸다⁶⁾. 여기서 나타난 결과와 같이 Monuron은 TiO₂ 광촉매를 이용함에 의하여 농도 20 mg/L가 20분정도의 자외선조사로 광촉매분해되는 것을 알 수 있다. 또 다른 반도체산화물 광촉매보다 TiO₂ 광촉매가 높은 광촉매활성을 보이는 것을 알 수 있다.

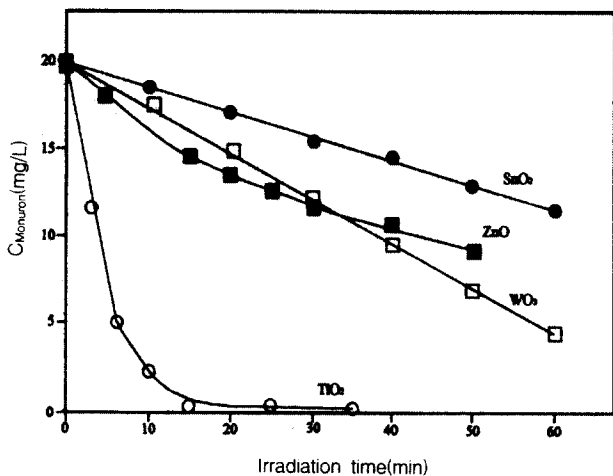


Fig. 2 Plot illustrating the photodegradation of Monuron(20mg/L) at pH 5.5 as a function of irradiation time for some semiconductor oxides (100mg/L)

3. 유기염소화합물의 광촉매분해

지하수(地下水), 하천수(河川水), 수도수(水道水) 중에 폭넓게 존재하는 유기염소화합물은 사회적인 문제가 되고 있다. 특히, 유기염소화합물중에는 발

암성(發癌性)이 있어 인체에 큰 악영향을 주는 물질도 많이 있다. 그러한 물질중의 하나인 C₂HCl₃ (TCE), C₂Cl₄(PCE) 등은 휘발성이 높기 때문에, 이러한 화합물에 의한 공기의 오염도 생각할 수 있다⁷⁾. 이러한 유기오염물질을 광촉매법을 이용하여 환경정화에 활용하려는 노력이 시작된 지 10여년 동안, 많은 기초연구 및 실용화를 위한 연구가 행하여 졌으며, 많은 성과가 얻어지고 있다. 예를 들어, 수중의 유기염소화합물 등은 강한 산화력을 가지는 광촉매법을 이용하는 것에 의해 완전 무기화 할 수 있다^{8, 10)}.

특히, 90년초부터는 발암성물질로 여겨지는 휘발성 유기염소화합물중의 하나인 TCE의 기상중에서의 광촉매분해에 관한 연구가 시작되었다¹¹⁾. 그리고 기상중에서의 광촉매반응은 수중에서보다 반응속도가 크고 실용상의 응용을 위하여 유용하다는 사실이 명백하게 되었다¹²⁾.

3.1 수중(水中)에서의 유기오염물질의 광촉매 분해

휘발성 유기염소화합물인 TCE와 PCE는 석유화학산업의 생성물로, 탈유제, 드라이크리닝의 용매, 고무와 염료 등의 용매로도 넓은 범위에서 사용되고 있다⁷⁾. 그리고, 배수중에 포함되는 휘발성 유기염소화합물은 지하에 침투하여, 지하수를 오염시키는 경우가 많이 보고되어 있다. 현재에는 이러한 휘발성 유기염소화합물의 처리법으로는 활성탄에 의한 흡착법과 공기를 연속적으로 불어넣어 대기중에 이동시키는 폭기법(曝氣法)이 주체가 되고 있다. 그러나 이 방법은 휘발성 유기염소화합물을 분해처리하는 것이 아니고, 흡착후의 처리와 대기의 오염과 같은 새로운 문제를 발생시킨다.

한편 수도수의 염소처리(鹽素處理)는, 소독, 철, 망간의 산화(酸化) 등의 목적으로 행하여지고 있고 현재 정수처리로서 불가결한 프로세스다. 그러나, 염소처리에 의해 주입된 유리염소와 수중의 유기물이 반응하여 염소처리 부생성물(副生成物)이 생성된다. 이러한 화합물과 그것의 인체에 대한 영향을 표1에 나타내었다¹³⁾. 즉, 발암성 등의 독성을 나타내는 물질이 많고 수도수의 안전성이 염두에 두어야 할 문제이다. 이 때문에 평생 그 물을 계속 마셔도 건강에 장애가 나타나지 않는 리스크레벨에 수도수의 관리목표 수준을 결정하려고하는 원칙에 기초한 국제적인 수질기준이 검토되고 있다. 이러한 유기화합물은 TiO₂ 광촉매를 이용하면 분해 제거 될 수 있으며, 다음과 같은 그것의 분해반응기구(分解反應機構)를 생각할 수 있다⁹⁾.

Table 1 Byproducts produced by chlorination and their effect on human health¹³⁾

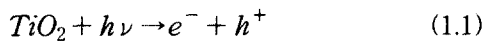
CHCl ₃	肝毒性, 腎毒性, 發癌性
CHBrCl ₂	肝毒性
CHBr ₂ Cl	肝毒性
CHBr ₃	肝毒性
CH ₂ ClCOOH	肝毒性
CHCl ₂ COOH	血清中 글루코스酪酸의增加, 神經毒性, 精子無形性, 眼障害
CCl ₃ COOH	페루키시좀產生
CH ₃ CH ₂ CHCl ₂	肝障害
CHCl ₂ CN	變異原性, 染色體異常誘起性,
CHBrClCN	變異原性, 染色體異常誘起性, 發癌性
CHCl ₃ CN	染色體異常誘起性
CNCl	-
CCl ₃ NO ₂	-
CCl ₃ CHO	變異原性
C ₆ H ₆ Cl	胎兒毒性, 腫瘍프로모타
C ₆ H ₆ Cl ₂	胎兒毒性, 腫瘍프로모타
C ₆ H ₆ Cl ₃	發癌性
HCHO	變異原性, 發癌性

Table 2 Half-lives of volatile organic compounds in the aqueous photocatalysis¹⁴⁾

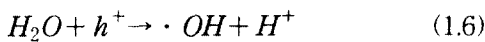
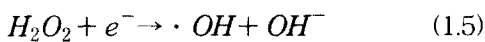
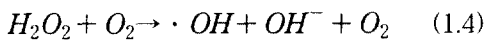
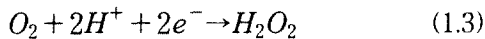
有機鹽素化合物	TiO ₂ (min)
CH ₂ Cl ₂	80
CHCl ₃	65
CCl ₄	480
1,1-C ₂ H ₄ Cl ₂	97
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₃	53
1,1,1-C ₂ H ₃ Cl ₃	125
1,1,2-C ₂ H ₃ Cl ₃	68
1,1,1,2-C ₂ H ₂ Cl ₄	69
1,1,2,2-C ₂ H ₂ Cl ₄	55
1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂	51
C ₂ HCl ₃	63
C ₂ Cl ₄	48

보고하고 있다. 그 결과를 표 1. 2에 나타낸다¹⁴⁾.

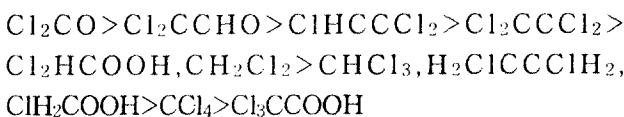
그러나 표 1. 2에 나타난것과 같이 수중의 광촉매법은 반응속도가 작은 이유로, 광촉매활성을 높이기 위한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 즉, TiO₂에 귀금속(Pt, Pd, Ag 등)을 코팅¹⁵⁾하거나, TiO₂에 다른 반도체(SiO₂, ZrO₂ 등)를 코팅¹⁶⁾하는 것에 의해 광촉매 활성을 높이려 하고 있다. 이렇게 금속과 금속 산화물을 TiO₂에 코팅하는것에 의해, 전자(e⁻)와 정공(h⁺)의 재결합율을 낮게하여 광촉매활성을 높게 만드는 것 뿐만 아니라, 가시광선을 이용하는 것도 가능하게 된다. Fig. 3에 TiO₂에



반응물은 식(1.1)에서 생성된 정공(h⁺)에 의해 직접 산화되는 경우와 다음 식에서와 같이 생성된 OH 라디칼에 의해 산화된다.



한편, Ollis들은 수중의 유기염소화합물의 광촉매분해반응에 있어서의 분해속도를 다음과 같이 보고하고 있다¹⁰⁾.



또 타나카는 수중의 각종 휘발성 유기염소화합물의 광촉매 분해반응에 있어서의 반감기에 대해

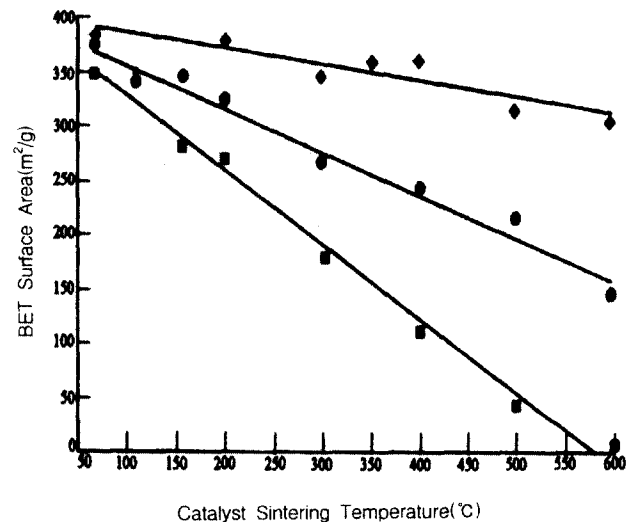


Fig. 3 Effect of sintering temperature on the surface area of the catalyst (■) TiO₂; (◆) TiO₂/SiO₂; (●) TiO₂/ZrO₂

ZrO₂와 SiO₂를 첨가함으로써 TiO₂자체보다 더 높은 BET표면적을 나타내는 것을 보인다¹⁶⁾. 그리고, 문헌16에서는 TiO₂에 이러한 반도체산화물을 코팅하였을 때 광촉매활성이 더욱더 높아진다고 보고했다.

또 TiO₂를 분말이 아닌, 표면적이 큰 고체 표면에 담지하는 것에 의해 반응속도를 크게 하려는 연구도 행하여지고 있다¹⁷⁾.

광촉매활성을 높이기 위한 연구 뿐만 아니라 수중의 유기염소화합물의 광촉매분해에 있어서의 반응기구를 규명하기 위한 연구도 많이 보고되어 있다^{10, 18)}. 그리고 상당히 많은 결과들이 얻어져 수중의 오염물질의 분해제거에 대한 광촉매법의 적용의 가능성이 명백히 나타났다.

상술한 것과 같이 광촉매법을 사용하면, 현재 사회적으로 문제시되고 있는 수중의 유기염소화합물을, TiO₂와 자외선을 이용해 제거 가능하다는 연구결과들로부터, 이 방법의 실용화에 대한 응용의 가능성이 시사되었다. 그러나 수중에서의 광촉매반응은 반응속도가 작다는 문제점은 남아있다.

3.2 기상중(氣相中)에서의 유기오염물질의 광촉매 분해

광촉매법을 이용함으로써 수중의 유기오염물질의 분해제거가 가능할 뿐 아니라 기상중에서의 오염물질(유기염소 화합물)의 제거에도 이용이 가능하다. 특히 휘발성이 큰 TCE와 PCE 등은 수중에 존재하는 것을 폭기법으로 비교적 간단하게 기상중으로 이동시킬수 있다¹⁹⁾. 그러나 이 반응에 있어서 수분은 반응속도에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. TCE의 기상중 광촉매반응에 있어서의 TCE의 분해율에 미치는 수분의 영향을 Fig. 4, 5에 나타낸다²⁰⁾. 이 때 TiO₂ 광촉매의 전처리조건에 따라 수분의 반응에 대한 영향이 다르다는 것을 알 수 있다.

1990년대 초, Raupp들에 의해 기상중에서의 TCE의 광촉매분해에 대하여 보고된 이래, 이 반응에 대한 연구가 다수 행하여졌다^{7,21)} 그리고, 수중에서의 TCE의 광촉매 분해속도보다 기상중의 분해속도가 훨씬 크다고 생각할 수 있게 되었다. 더욱이, 수중에서의 반응은 OH라디칼이 주요한 반응활성종이었으나, 기상중에서의 반응의 경우는 Cl라디칼이 주요한 활성종으로 이것의 연쇄반응에 의해 반응이 진행하므로 반응속도가 크다는 것을 시사했다. Cl라디칼의 생성기구와 이것에 의한 TCE의 광촉매 분해반응에 대해서는 문헌7에서 소

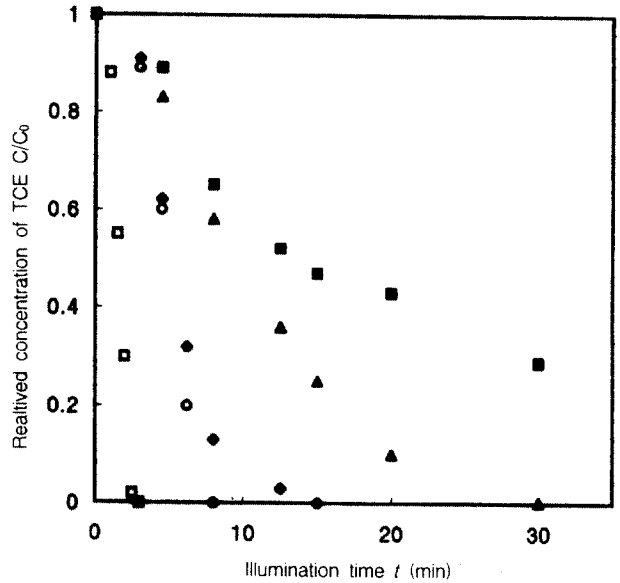


Fig. 4 Effect of water vapor on the gas-phase photocatalysis of TEC when the TiO₂ coated on glass plates was pretreated by UV preillumination □, ○, ◇, △ and ■ indicate the relative humidity of 0%, 25%, 50%, 75%, and 100%, respectively

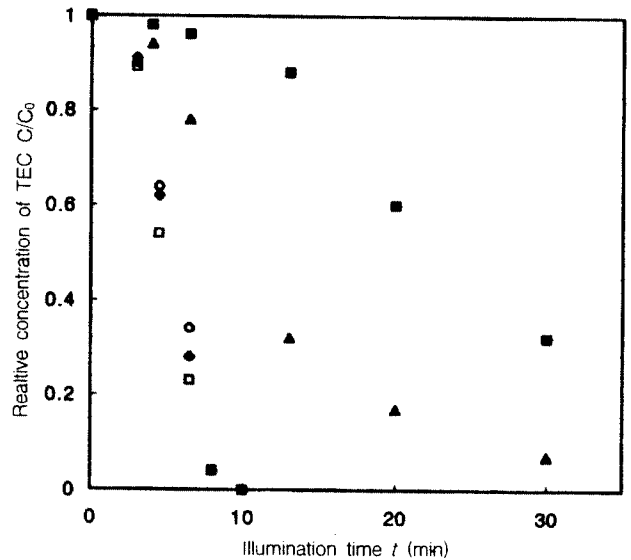


Fig. 5 Effect of water vapor on the gas-phase photocatalysis of TEC when the TiO₂ flimwashed with water and dried at 10 °C for 20min was used. □, ○, ◇, △ and ■ indicate the relative humidity of 0%, 25%, 50%, 75%, and 100%, respectively

개하고 있다.

한편 Ollis들은 TCE와 PCE를 방향족화합물인 에틸벤젠 또는 아세트 알데히드 등에 혼합하는 것에 의해, 이 반응물들의 양자수율이 TCE와 PCE를 첨가하지 않았을 때보다 높아지는 것을 확인했다¹²⁾. 이 결과 TCE와 PCE의 기상중 광촉매 분해시에 생성하는 Cl 라디칼이 반응을 촉진시킨다는 사실을 설명했다.

광촉매반응은 촉매표면에서 일어나기 때문에, 표면의 상태가 오염물질의 분해율에 미치는 영향은 클 것으로 예상된다. 특히, 수중에서의 반응보다 기상중에서의 반응은 표면에 흡착해 있는 흡착물질의 영향을 받기 쉽다. 그러나, 기상중에서의 반응에서는, 먼저 촉매표면에 수분과 오염물질이 흡착해 있으면, 반응이 일어날 때 반응물의 촉매표면에 대한 흡착을 저해할 것이다. 이렇게 기상중에서의 광촉매 분해반응에 대한 촉매표면에 흡착한 흡착물질의 영향은 특히 TCE와 같이 광촉매 분해반응속도가 큰 경우 현저할 것이다. 예를 들어 TiO₂ 표면에 흡착한 OH기와 물분자는 반응이 일어날 때 TCE의 광촉매 표면에서의 흡착을 방해하지만, Fig. 6에 나타내듯이 반응전에 자외선(紫外線)의 전조사(前照射)에 의하여 표면의 흡착수 등이 제거되면 광촉매활성이 더욱더 높아진다는 사실을 알 수 있다²²⁾. 이것은 자외선의 전조사가 TiO₂ 광촉매의 전처리방법(前處理方法)으로 적당하다는 것을 나타낸다.

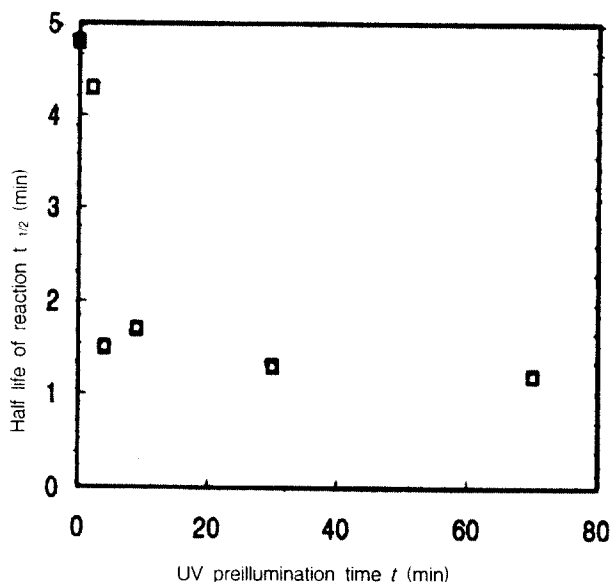


Fig. 6 Relationship between the half-life of TCE degradation reaction and UV preillumination time

4. 광촉매반응의 응용현황

반도체 광촉매는 강한 산화력을 가지고 있으므로 수중 및 기상중에서의 유기오염물질의 제거 뿐만 아니라, 폭넓은 분야에서 응용할 수 있다. 광촉매반응은 물의 분해(수소제조)²³⁾, CO가스의 산화²⁴⁾, 알콜류의 분해¹⁵⁾, 유기합성²⁵⁾, 수중에서의 무기이온환원²⁶⁾ 등 다양한 분야에서 응용을 위한 연구가 행하여지고 있다. 동시에 광촉매로도 TiO₂, ZrO₂, CdS 등의 단일 화합물 반도체뿐만 아니라 여기에 금속등을 첨가한 복합촉매와 금속착체촉매(金屬錯體觸媒)등의 개발도 활발히 진행되고 있다. 또 TiO₂를 졸-겔(sol-gel)방법등에 의해 각종 고체표면에 박막상으로 고정화하여 응용하기 쉬운 형태의 광촉매를 만들기위한 노력도 행하여지고 있다⁷⁾. 반응의 대상물로는 유기염소화합물, NO_x, 악취물질(암모니아, 아세트 알데히드등), 담배의 진, 기름 등의 오염물질 또는 대장균 등을 예로 들 수 있다³⁾. 일본의 자원환경연구소 이부스키와 타케우치그룹은 TiO₂ 광촉매 담지재료를 도로 터널이나 지하주차장과 같은 폐쇄계공간에 설치한 경우 NO_x의 제거율이 현저하게 높게 나타났다고 보고하고 있다. 그리고 NO_x의 제거에 있어서의 수분의 영향, 자외선강도등의 영향에 대해 보고했다³⁾. 그 결과를 Fig. 7, 8에 나타낸다. 도로 터널내의 NO_x는 80-90%가 NO이다. 공기중의 NO를 NO₃로 산화시켜 제거까지의 프로세스는 다음과 같다.

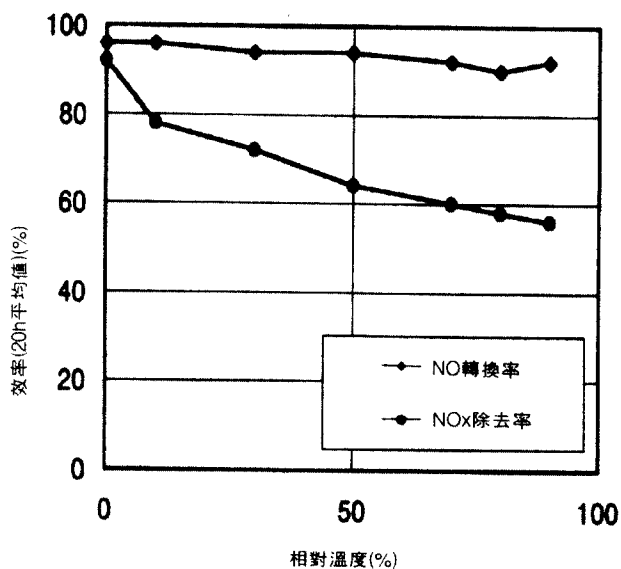


Fig. 7 Effect of relative humidity on the photocatalysis of NOx

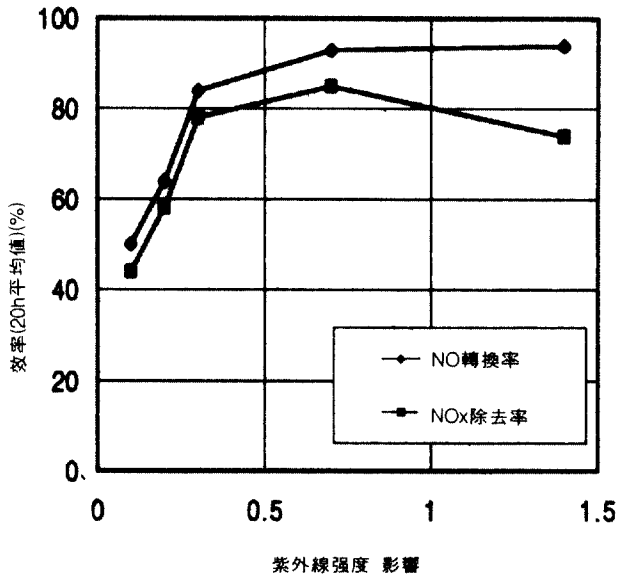


Fig. 8 Effect of UV light intensity on the photocatalysis of NOx

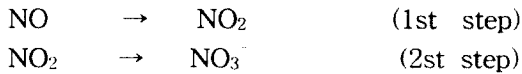


Fig. 7에 나타내듯이 TiO₂ 광촉매를 이용하면 NO전환율(NO감소율)은 상대습도에 관계없이 거의 100%에 가깝지만 NO₂의 제거율은 습도의 증가와 함께 낮아지는 것을 알 수 있다. 그리고, Fig. 8에서와 같이 자외선강도가 현저히 작을 경우, NO전환율과 NO₂ 제거율은 함께 낮은 것을 알 수 있다.

또 TiO₂ 광촉매와 광원이 조합된 공기 청정기, 건축재료 표면에 투명한 TiO₂를 코팅한 광촉매를 이용한 환경정화 시스템도 고안되어 있다. 이것을 이용하면 차고안의 악취 뿐만 아니라 NO_x 등의 유해물질도 제거할 수 있다고 보고하고 있다. 그리고 이 광공기청정기를 이용함으로 NO농도는 0.7 ppm → 0.13 ppm (81%제거)로, NO₂농도도 0.23 ppm → 0.059 ppm (75%제거)으로 감소시킬 수 있는 결과를 얻었다고 보고하고 있다.

한편, 미쯔비시 제지에서는 광촉매시트, 광촉매 필터를 벌써 상품화하였고, 가정용 공기청정기에 광촉매 시스템을 탑재함에 의하여 탈취, 항균성능이 높아진다고 보고하고 있다³⁾. Heller들은 TiO₂를 증공의 가라스 비즈 표면에 담지하여, 2개월 정도에 해수면의 원유를 분해할 수 있었다고 보고하고 있다²⁷⁾. 그리고, 후지시마들은 광촉매 반응을 이용하여 암세포까지 죽일 수 있다고 보고했다^{28), 29)}.

5. 결 론

광촉매법을 이용하면 수증 및 기상중의 유기염소화합물을 분해제거하는 것이 가능할 뿐만 아니라 악취물질 등을 효과적으로 분해할 수 있다. 그리고 벌써 TiO₂ 광촉매를 이용한 공기청정기, 건축재등이 생산되어 부가가치가 높은 상품으로 인정받고 있다.

광촉매 분해반응은 상술한 바와 같이 폭넓은 분야에서 응용할 수 있지만, 앞으로도 신규성이 있는 반응, 특히 부가가치가 높은 생성물을 생성시킬 수 있는 반응계가 추구되어져야 할 것이다. 이 때 광촉매반응이 아니면 진행할 수 없는 반응을 찾아내는 것이 중요하지만, 앞으로 광촉매 반응에서 요구되는 것은 특히 반응의 선택성을 높이기 위한 연구일 것이다. 그리고 TiO₂ 광촉매는 광기능성 재료로서 그 응용이 앞으로 더욱더 기대가 되어 진다.

참고문헌

1. 日本化學會編, "光が活躍する", 大日本圖書, 1993
2. 窪川 裕, 本多 健一, 齊藤 奉和, "光融媒", 朝倉書店, 1992
3. 光機能材料研究會 第4回シンポジウム "光觸媒反應の最近の展開", 1997
4. 清野學, "酸化チタン(物性と應用技術)", 技報堂出版, 1991
5. D. W. Bahnemaann, J. Monig and R. Chapman, "Efficient Photocatalysis of the Irreversible One~Electron and Two~Electron Reduction of Halothane on Plantinized Colloidal Titanium Dioxide in Aqueous Suspension", J. Phys. Chem., Vol. 91, pp. 3782~3788, 1987
6. E. Pramauro et al., "Photocatalytic Degradation of Monuron in Aqueous TiO₂ ispersions", Environ. Sci. Technol., Vol. 27, pp. 1790~1795, 1993
7. J. S. Kim, K. Itoh and M. Murabayashi, "Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in Gas Phase over the TiO₂ Sol~Gel Films: Analysis of Products", Chemosphere, Vol. 36, pp. 483~495, 1998
8. H.Al-Ekabi and N. Anderson, "Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1.

- Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO_2 Supported on Glass Matrix", *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, pp. 5726~5731, 1988
9. T. Hisaanaga, K. Harada and K. Tanaka, "Photocatalytic Degradation of Organochlorine Compounds in Suspended TiO_2 ", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 54, pp. 113~118, 1990
 10. D. F. Ollis et al., "Heterogeneous photo-assisted Catalysis: Conversions of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids, and Chlorobenzenes", *J. Catal.*, Vol. 88, pp. 89~96, 1984
 11. L. A. Dibble and G. B. Raupp, "Kinetics of the Gas~Solid Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylen by Near UV Illuminated Titanium Dioxide", *Catal. Lett.*, Vol. 4, pp. 345~354, 1990
 12. O. d'Heennezel and D. F. Ollis, "Photocatalytic Oxidation of Air Contaminants by Chloride or Hydroxyl Radicals or Hole: anistic Correlations", 11th Int. Cong. Catal., Vol. 101, pp. 435~442, 1996
 13. 相澤 貴子, "鹽素處理による消毒副生成物の生成特性", *水環境學會誌*, Vol. 16, pp. 830~835, 1994
 14. 中啓一, "半導體觸媒を用いた揮發性有機鹽素化合物の光分解", *用水と廢水*, Vol. 36, pp. 871~876, 1994
 15. I. Aa. Ichou, M. Fommier and S. J. Teichner, "Photocatalytic Dehydrogenation of Isopropanol on Pt/ TiO_2 Catalysis", *J. Catal.*, Vol. 91, pp. 293~307, 1985
 16. X. Fu et al., "Enhanced Photocatalytic Performance of Titania~Base Binary Metal Oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, pp. 647~653, 1996
 17. T. Torimoto et al., "Effects of Adsorbents used as supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide", *Environ. Sci. Technol.* Vol. pp.1275~1281, 1996
 18. R. W. Matthews, "Kinetic of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide", *J. Catal.*, Vol. 111, pp. 264~272, 1988
 19. 金宗淳 외 4인, "トリクロロエチレンの氣相中光觸媒分解における水分の影響", 第32回 日本水環境學會講演集, 千葉工大, 1-A-14-4, 1998
 20. J. S. Kim, K. Itoh and M. Murabayashi, "Effect of Humidity on the Gas~Phase Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene over the Pretreated TiO_2 ", *Thin Films*, *Denki Kagaku*, Vol. 65, pp. 966~968, 1997
 21. S. Kutsuna et al., "Heterogeneous Photochemical Reaction Between Volatile Chlorinated Hydrocarbons (TCE, PCE) and Titanium Dioxide", *Atmospheric Environ*, Vol. 27A, pp. 599~604, 1993
 22. J. S. Kim, K. Itoh, and M. Murabayashi, "Effects of Pretreatment of TiO_2 Thin Films on the Gas-Phase Photocatalytic Reaction of Trichloroethylene", *Denki Kagaku*, Vol. 64, pp. 1200~1202, 1996
 23. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", *Nature*, Vol. 238, pp. 37~38, 1972
 24. G. S. Lane and E. E. Wolf, "Characterization and Fourier Transform Infrared Studies of the Effects of TiO_2 Crystal Phases During CO Oxidation on Pt/ TiO_2 Catalysis", *J. Catal.*, Vol. 105, pp. 386~404, 1987
 25. Y. Boucouvalas, et al., "Partial Oxidation of Metrane to Synthesis Gas over Ru/ TiO_2 Catalysts", 11th, Int. Cong. Catal., Vol. 101, pp. 443~451, 1996
 26. J. Sabate et al., "Comparison of TiO_2 Powder Suspensions and TiO_2 Ceramic Membranes Supported on Glass as Photocatalytic System in the Reduction of Chromium (VI)", *J. Mol. Catal.*, Vol. 71, pp. 57~68, 1992
 27. A. Heller, Abstracts of the First International Conference on TiO_2 Photo catalytic Purification and Treatment of Water and Air, Ontario, Canada, p. 17, 1992
 28. A. Fujishima et al., "Biochemical Application of Photoelectrochemicry: Photokilling of Marigment Cells with TiO_2 Powder", *Biochem. Appl. Photoelectrochem.*, Vol. 38, pp. 153~157, 1993
 29. Y. Kubota et al., "Photokilling of T-24 Human Bladder Cancer Cells with Titanium Dioxide", *J. cancer*, Vol. 70, pp. 1107~1111, 1994