

## 산화티탄 광촉매를 이용한 VOC 가스 처리효과에 관한 연구

윤석영 · 노준형 · 류봉기 · 박순제\* · 이승호\*

부산대학교 무기재료공학과

\*요업기술원

### A Study on the Photocatalytic Degradation of VOC over TiO<sub>2</sub> Coated on Glass Bead

Seog-Young Yoon, Jun-Hyung Roh, Bong-Ki Ryu, Soon-Jea Park\* and Seung-Ho Lee\*

Dept. Inorganic Materials Eng. at Pusan National University

\*Institute of Ceramic Technology, ICT

(2000년 1월 5일 받음, 2000년 3월 29일 최종수정본 받음)

초 특 산화티탄의 광촉매 반응을 이용하여 휘발성 유기화합물(VOC)을 분해제거 하기 위하여 산화티탄을 glass bead 에 sol-gel 법으로 코팅하였다. 코팅막의 물성은 XRD, BET, SEM을 통해 분석하였으며, 산화티탄이 코팅된 glass bead를 채운 실험실규모의 광촉매 반응기를 이용 VOC중 벤젠 및 TCE 가스의 광촉매반응에 의한 분해효율에 대해 연구 검토하였다. 반응기내의 잔류시간에 따른 가스농도 차이를 gas chromatography로 비교 분석하여 그 분해효율을 계산하였다. 이와같은 정적인 상태의 실험결과, 400ppmv 농도의 TCE인 경우 80%의 분해효율을 얻었으며, 50ppmv에서 300ppmv 농도의 벤젠인 경우 65%의 분해효율을 얻었다.

**Abstract** The photocatalyst of TiO<sub>2</sub> coated on glass bead was prepared from sol-gel method to remove the VOC (volatile organic compounds) by the photocatalytic reaction. The coated films were characterized by X-ray diffraction (XRD), specific surface area (BET), and scanning electron microscopy observation (SEM). The gas-phase photocatalytic degradation of trichloroethylene (TCE) and benzene with coated titanium dioxide on glass beads was investigated using a fixed bed reactor. The degradation was calculated by the concentration difference with the retained on the reactor with aid of gas chromatography. At steady state, conversion yields were obtained for 80% of trichloroethylene in 400 ppmv concentration and 65% of benzene in the range of concentration from 50 to 300 ppmv, respectively.

**Key words** : sol-gel, catalysis, kinetics

### 1. 서 론

각종 산업활동을 통하여 발생하는 환경오염물질은 날로 증가하고 있으며 수질, 대기의 오염문제는 갈수록 심각해져 가고 있다. 이러한 오염물질중 생물학적으로 분해가 어려운 난분해성 물질인 휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)은 산업공정에서 유기용제로 사용되며 이러한 유기 용제들의 수송, 저장, 및 취급시 대기로 방출된다.<sup>1)</sup> 또한, 자동차배출가스, 소각로, 쓰레기 매립장, 폐수 처리시설 및 일반 가정에서의 각종 연소과정에서도 유출된다. VOCs의 유출은 그 자체가 인체에 유해할뿐 아니라, 대기 중에 배출되어 질소산화물과 함께 광화학 반응을 일으킴으로써 오존 또는 알데히드와 같은 2차 오염물질을 생성시켜 오존층파괴 및 지구 온난화, 산성비등으로 지구환경에 악영향을 초래하고 있는 실정이며,<sup>2,3)</sup> 이 VOCs를 제거하기 위한 기술로 연소, 흡수, 흡착, 응축, 생화학적 여과기술 등이 이용되고 있으나 이러한 방법들이 전적으로 만족스러운 방법은 아니다.<sup>4)</sup>

최근에, TiO<sub>2</sub> (anatase) 광촉매 특성을 이용하여 항균,

폐수처리 및 대기오염 방지 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>5-7)</sup> 산화티탄을 이용한 광촉매 반응으로 인한 유기화합물을 제거하는 방법은 위에서 언급한 방법들과는 달리, 산화티탄 자체가 화학적으로 안정하고 환경에 대해 무해하고 생물에 대해서도 무독성이라는 점 또 산화티탄에 의한 산화와 환원은 자연계에서의 자정작용과 거의 유사한 것으로 추정되며,<sup>8-10)</sup> 특히 2차오염물질을 발생시키지 않는다는 장점을 가지고 있다. 광촉매 분말을 직접사용하는 방법으로 촉매를 대상 매체내에 현탁시키고 동시에 UV광을 조사하여 유기화합물을 분해시키는 방안이 있으나 이 방법은 효율은 매우 뛰어나지만 반응기 내의 균일한 분포가 어려워 균일한 반응이 이루어지기 힘들며 반응 후 촉매의 분리, 회수 및 재생에 많은 문제점을 야기 시킨다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 1980년대 후반부터 미국과 호주를 중심으로 광촉매를 지지체 위에 고정하여 사용하는 방법들에 대하여 연구가 진행되고 있으며,<sup>11)</sup> 항균, 탈취, 대기정화를 위한 산화분해형의 경우 높은 비표면적을 얻기 위하여 다공질화 시켜야 한다는 점이 요구된다.<sup>12-14)</sup>

본 연구에서는 광촉매용 TiO<sub>2</sub>를 촉매담체에 고정화시키

기 위한 바인더용액합성 및 합성된 코팅용액을 코팅한 glass bead를 채운 소형 반응기에 UV광을 조사하여 반응기내에서의 잔류시간에 따른 농도의 상대적인 값의 차이를 Gas Chromatography (이후 GC로 명함)를 이용 산화티탄 광촉매 반응에 의한 VOCs 가스중 benzene과 TCE (trichloroethylene)의 제거효과를 확인하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 출발원료

광촉매  $TiO_2$  원료분말은 현재 널리 시판되고 있는 P-25 (Degussa, Germany)와 ST-01 (Ishihara, Japan)의  $TiO_2$  분말을 사용하였다. 촉매담체는 담체 자체의 비표면적 영향을 주지 않을 2~3mm 크기의 glass bead (PGC, USA)를 사용하였다. 무기질 binder용액을 합성하기 위하여 Tetraethylorthosilicate (TEOS) [ $SiO_2$  28.9wt%, Junsei chemicals, Japan], Trimethoxymethylsilan (TMMS) [ $SiO_2$  49.3wt%, 동양 실리콘, Korea], silica-sol ( $SiO_2$  20wt%, pH=4, Nissan chemicals, Japan)을 사용하였으며, 기타의 시약은 특급으로 정제하지 않고 사용하였다.

### 2.2 코팅용액의 합성 및 코팅방법

$TiO_2$  코팅용액을 합성하기에 앞서 실란계 TEOS, TMMS 그리고 silica-sol을 이용 binder 용액을 합성하였으며, 그 배합비는 Table 1에 나타내었다. 이때 사용된 TMMS는 가수분해와 축합반응으로 binder의 골격 형성을 위해, silica sol은 가수분해를 위한  $H_2O$ 의 공급원, film의 pore 형성을 위해, 그리고 TEOS는 형성되는 film의 비표면적을 높여주기 위해 각각 사용되었다. 합성된 binder 용액의 안정화를 위하여 Ethanol을 첨가한 후 고용성분비 ( $SiO_2 : TiO_2 = 3:1$ )가 되도록  $TiO_2$  powder를 첨가함으로써 코팅용액을 제조하였다.<sup>15)</sup> 합성된  $TiO_2$  코팅용액에 담체 glass bead를 dip coating 후 원심분리기를 이용 3000rpm, 20초 유지하여, 담체에 용액이 얇게 도포되게 한 다음 대기중에서 일정시간 방치 후 drying oven에서 1시간 건조시키고 전기로에서 ( $200 \sim 400^\circ C$ , 1시간) 열처리하여 코팅 막을 형성시켰으며, 그 전반적인 절차는 Fig.1

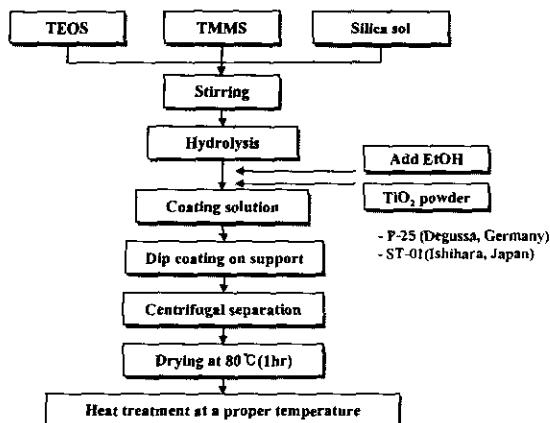


Fig. 1. The overall procedure for experiments.

Table 1. Composition of inorganic binder solutions.

Sample	TEOS [g]	TMMS [g]	Silica sol [g]	EtOH [ml]
TES-01	1	4	16	5
TES-02	2	4	16	5
TES-03	3	4	16	5
TES-04	4	4	16	5
TES-05	5	4	16	5
TES-06	1	6	14	5
TES-07	2	6	14	5
TES-08	3	6	14	5
TES-09	4	6	14	5
TES-10	5	6	14	5
TES-11	1	8	12	5
TES-12	2	8	12	5
TES-13	3	8	12	5
TES-14	4	8	12	5
TES-15	5	8	12	5

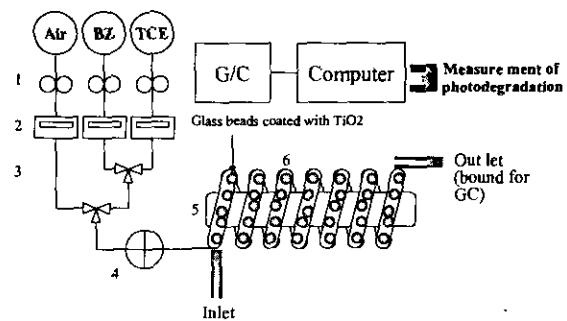


Fig. 2. The schematic diagram of the photocatalytic reactor. 1: Regulator 2: Flow meter 3: Gas mixer 4: Flow control valve 5: UV lamp 6: Pyrex tube

에 나타내었다.

### 2.3 시료분석

입자크기 및 분포를 확인하기 위하여 Phtal ELS8000 (Otsuka electronics, Japan)의 rectand cell을 이용하였으며, pore volume, 비표면적을 확인하기 위하여 Digisorb 2600 (Micromertics, U.S.A.)을 이용하여 BET 측정을 실시하였다. 이때 흡착제로서 liquid nitrogen을 사용하였다. 각  $TiO_2$ 의 결정상을 확인하고자 X-ray 회절분석을 실시하였으며, 이때 사용된 장비는 M03XHF22 (Material Analysis and Characterization Science, Japan)를 사용하였다.

광촉매 반응은 표면반응이기 때문에 코팅된 면의 표면상태를 확인하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 이때 사용한 측정장비는 DS-130S (A kashi, Japan)을 사용하였다.

### 2.4 광촉매 반응장치 및 효과시험

광촉매 반응효과실험을 위한 반응장치는 Fig.2에 잘 나타내었다. 분해시킬 가스는 한국표준연구소에 의뢰 제작한 air base의  $1000 \pm 30ppm$  benzene과  $1000 \pm 20ppm$  TCE 사용하였으며 농도 조절을 위하여 air gas (99.99%)

Table 2. The specific surface area at various coating solutions.

TiO <sub>2</sub>	Binder solution	TMMS	TEOS	Silica sol	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]
P-25	No	-	-	-	47
ST-01	No	-	-	-	300
P-25	TES-03	4	3	16	113
	TES-08	6	3	14	79
	TES-13	8	3	12	57
ST-01	TES-03	4	3	16	120

를 이용하였다. 이와 같이 air와 분해가스가 혼합되어 농도 조절된 후 광촉매 반응기로 유입시켰다. Fig.2에서 보는 바와 같이 광촉매 반응기는 pyrex 유리를 나선형으로 감아 UV lamp를 그 가운데에 설치하였다. UV-lamp (Sankyo Denki, Japan)는 길이 55cm, 출력 20W lamp를 사용하였으며 그 강도는 대략 0.35mW/cm<sup>2</sup>이다. 반응기 내에는 광촉매 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 glass bead를 내부부피의 65% 정도를 풀고루 분산하여 채웠다.

광촉매 반응의 효과를 정량적으로 확인하기 위하여 GC [SRI8610C (SRI, USA)]를 사용하였으며, oven의 온도는 100°C, injector는 90°C, detector는 273°C를 유지하였으며 사용된 detector는 flame ionization detector (FID)를 사용하였다. Carrier gas로는 helium (99.9999%) gas를 사용하였다. 광분해 반응장치에서 반응 후 gas는 SEG (Australia) 5ml gas syringe를 통해 2ml의 가스를 포집, GC에 주입하여 분석을 하였다.

광촉매 반응에 의한 효율은 유입가스의 농도를 일정하게 한 다음 반응기 내로 가스를 유입시켜 일정한 시간이 지난 후 반응기의 inlet부분과 outlet부분을 잠그고 일정시간 방치한 후 GC를 이용하여 반응기로 유입전의 가스와 반응기 통과후의 가스농도가 같아진 후, UV Lamp를 조사시켜 반응기 내에서의 반응 잔류시간에 따른 가스 처리효과에 대하여 조사하였으며, 제거효율,  $d[\%]$ 에 대하여는 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$d[\%] = \left| \frac{C_1 - C_0}{C_0} \right| \times 100 \quad \text{식 (1)}$$

$C_1$ 은 UV 조사 후의 가스농도이며,  $C_0$ 은 UV 조사 전의 가스농도이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 TiO<sub>2</sub>와 코팅용액의 물성

본 실험에 사용된 TiO<sub>2</sub> 광촉매인 P-25와 ST-01의 BET 측정결과 각각 47m<sup>2</sup>/g, 300m<sup>2</sup>/g 비표면적값을 얻었다.

Table 1에서 보여준 조성의 변화에 따른 무기 binder 용액과 TiO<sub>2</sub>를 혼합한 코팅용액을 이용 코팅막을 형성시킨 예 비실험에서 TMMS의 양이 상대적으로 많아질 경우 코팅용액의 높은 점도로 두꺼운 코팅막을 얻을 수 있었으나, 코팅용액의 안정성이 떨어지게 되어 점차 gel화 되었으며, 이는 코팅막이 두꺼워짐에 따라 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 binder에 둘러

쌓여 촉매효과를 얻기 어려운 것으로 추정되었다. 반대로 TMMS의 양이 상대적으로 적을 경우, 코팅용액의 안정성은 뛰어나나 점도가 너무 낮아 코팅막이 얇아져 binder로서의 기능을 수행하기 어려운 문제점이 발생하였다. 따라서, 본 실험에서는 코팅용액 상태가 충분히 안정적이고 코팅후 막의 물성이 좋은 TES-03, TES-08, TES-13배합의 binder 용액을 이용하여 촉매담체에 코팅할 코팅용액을 합성하여 실험을 수행하였다.

#### 3.2 결정상 분석

각 시료에 대한 결정상에 대한 결과는 Fig.3에 나타나있다. TiO<sub>2</sub>는 3가지 동질이상(brookite, anatase, rutile)을 가지고 있다.<sup>16)</sup> 그 중에서 anatase상이 광촉매 효과가 뛰어난 것으로 보고되어 있다.<sup>17)</sup> Fig.3에서 보는 바와 같이 모든 시편의 XRD pattern에서 anatase 상이 존재함을 볼 수 있다. 하지만 P-25에 비하여 binder 용액이 첨가됨에 따라 peak강도가 조금 떨어지는 무기질 binder 용액으로 사용된 비정질 SiO<sub>2</sub>의 영향인 것으로 사료된다. 또한 ST-01의 경우 rutile 결정상이 거의 없었으며 P-25에 비하여

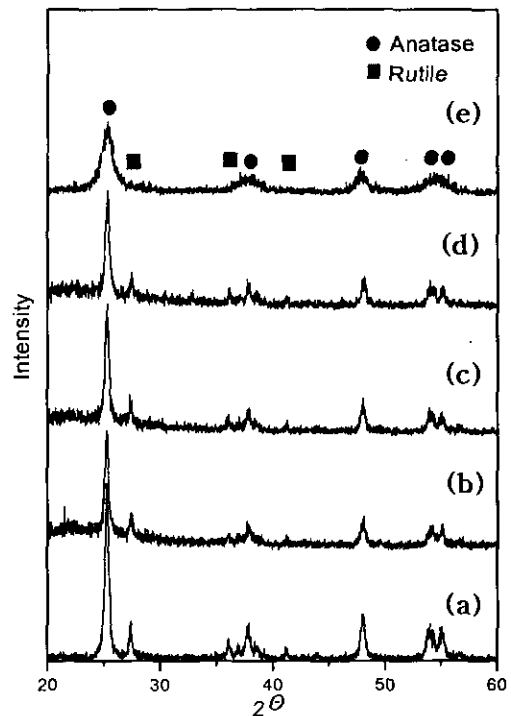


Fig. 3. The XRD patterns at various specimens. (a) P-25 (b) TES-03 + P-25 (c) TES-08 + P-25 (d) TES-13 + P-25 (e) ST-01

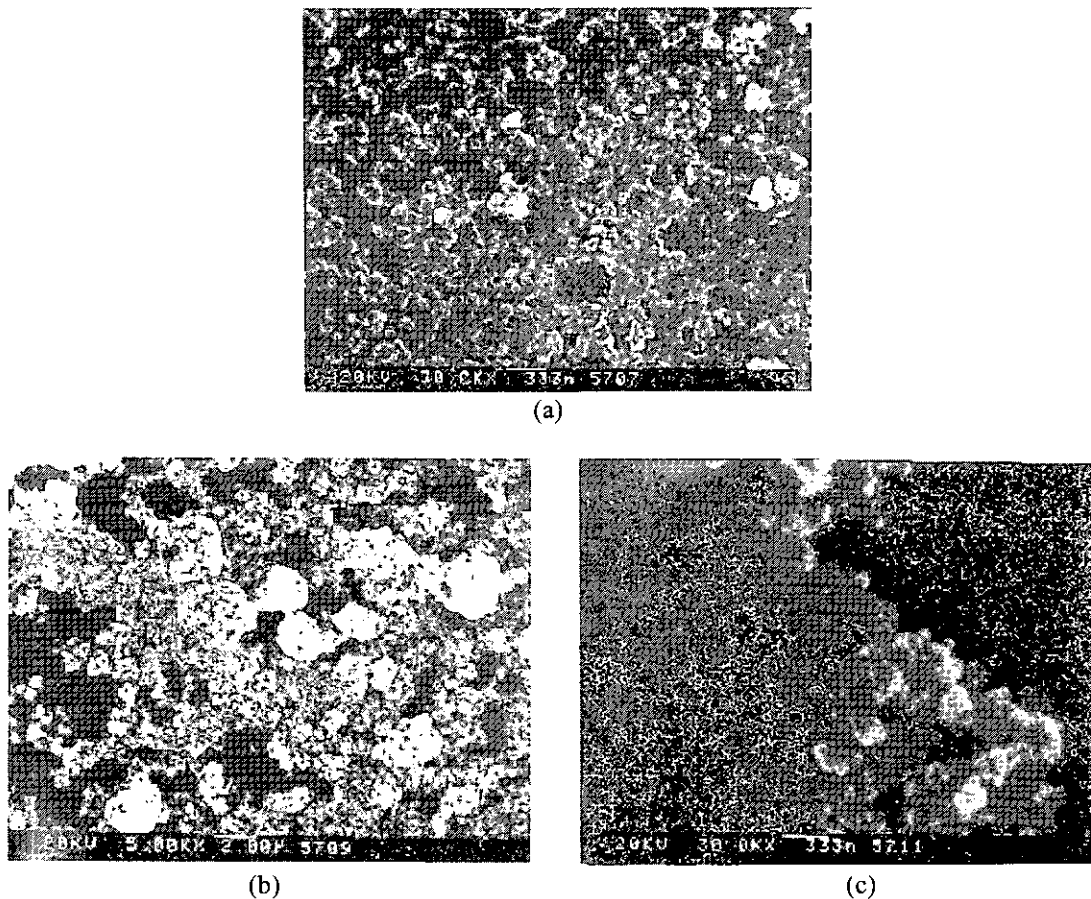


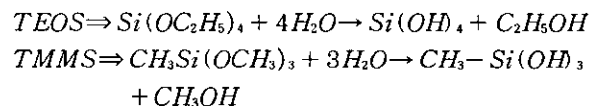
Fig. 4. The SEM morphology at various binder solutions. (a) TES-03 (b) TES-08 (c) TES-13

peak 강도가 낮고 broad하였다. 이는 P-25에 비하여 초기입자의 크기가 미세하여 나타나는 것으로 추정된다.

### 3.3 코팅막의 형상

광촉매 반응은 표면에서 일어나는 반응이므로<sup>17)</sup> 코팅막의 비표면적과 형태는 광촉매 효율과도 매우 밀접한 관계에 있다. 그러므로 코팅된 면의 비표면적을 구하기 위해 cover glass에 코팅 후 일정크기로 cover glass를 분쇄 후 BET 측정을 실시하였으며, 구한 값에 cover glass의 무게를 차감하여 코팅막의 비표면적 값을 구하였다(Table 2). 그 결과 TES-03의 경우 ca. 113m<sup>2</sup>/g, TES-08은 ca. 79 m<sup>2</sup>/g, TES-13의 경우 ca. 57m<sup>2</sup>/g이었으며, 이것은 P-25의 비표면적 47m<sup>2</sup>/g임을 감안할 때 높은 수치를 보이고 있다. 이는 실란계 무기 binder의 영향으로 여겨지며, 이와같은 비표면적 측정결과에서 알 수 있는 바와 같이 TMMS가 많이 들어간 시료일수록 비표면적이 줄어들었음을 알 수 있는데, 이는 비표면적이 높은 silica sol의 함량이 상대적으로 적게 함유되어있기 때문이라고 사료된다.

SEM을 통한 코팅막의 morphology는 Fig.4와 같다. Fig.4에서 보는바와 같이 TES-03, TES-08, TES-13의 순서대로 응집이 많이 이루어짐을 관찰할 수 있었다. 응집이 이루어지는 이유는 TMMS의 가수분해 후 생성되는 methyl-기에 의한 것으로 TEOS와 TMMS의 가수분해 반응은 다음과 같다.



이러한 가수분해 반응을 통하여 형성된 binder의 network는 담체와 binder를 연결하여 주며 생성된 methyl-기에 의하여 응집이 일어난다. 따라서, TES-03보다 상대적으로 많은 양의 TMMS를 가진 TES-08과 TES-13에서는 코팅의 두께가 두껍게 나타나고 응집이 더욱 심하게 일어났다. 이는 코팅막의 BET 측정결과와도 일치함을 보인다.

한편, Fig. 5 (a)는 ST-01 TiO<sub>2</sub>를 TES-03을 이용하여 코팅한 시료로서 입자가 전체적으로 P-25 (b)에 비하여 균일하게 분산되어 있음을 볼 수 있다.

이는 ST-01 TiO<sub>2</sub> powder가 P-25에 비하여 미세하며 비표면적이 높은 기본 물성과 일치하며 광촉매 효과실험을 통해 비교분석이 가능하리라 여겨진다.

### 3.4 광촉매 효과

#### 3.4.1 유입가스농도에 따른 광촉매 효과

본 실험에 앞서 UV lamp만의 조사로 유입가스의 분해가 일어나는지를 확인하기 위하여 촉매 담체를 채우지 않고 유입가스만 넣은 상태에서 UV lamp를 조사시켜 시간별로 가스를 채취 분석한 결과 거의 lamp만의 영향이 거의 없음을 확인하였다.

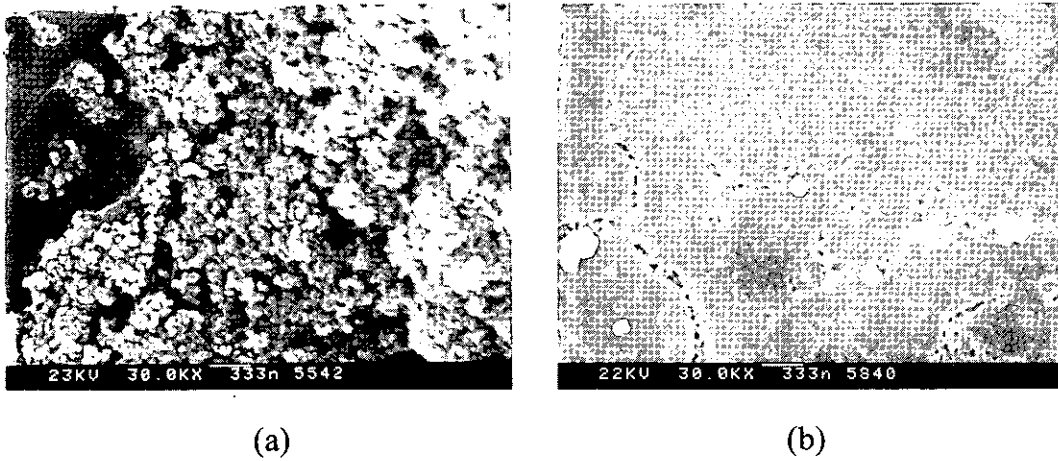


Fig. 5. The SEM morphology at different TiO<sub>2</sub> powders. (a) P-25 (b) ST-01

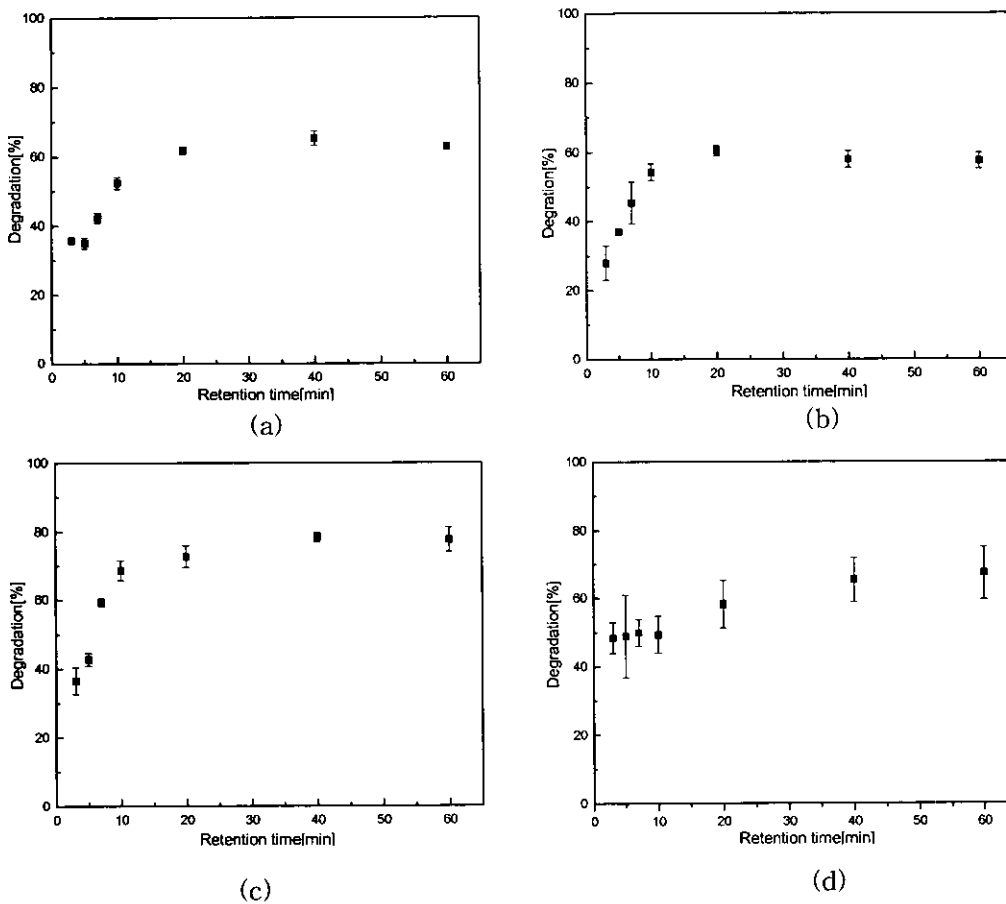


Fig. 6. The photocatalytic degradation at different gas concentration in benzene. (a) 50 ppm (b) 100 ppm (c) 200 ppm (d) 300 ppm

광촉매 효과실험은 코팅용액 합성 실험 및 BET 측정결과를 토대로 코팅막의 성능이 그 중에서 가장 뛰어난 TES-03 binder 용액을 이용한 코팅용액에 대해서 광촉매 효과 실험을 행하였으며, 우선 광촉매 TiO<sub>2</sub> powder로 P-25를 사용하였다. 유입 benzene gas의 농도변화별 광촉매 효과 실험을 위해 50, 100, 200, 300ppm의 유입가스 농도에 대하여 각각 광촉매 효율을 측정하였다.

Fig. 6에서 보이는 것처럼 benzene의 광촉매 효율실험의 경우 각각의 농도에 대하여 체류시간 60min동안 60~

70% 정도의 분해효율을 보였고, 체류시간 20min정도에서 이미 달성한 분해효율의 90% 이상을 나타내었다. 그리고 기상중의 물질이 상대적으로 저농도(50ppm, 100ppm, 200ppm) 일 경우, 분해반응 효율곡선은 지수곡선으로 나타나고 있고,<sup>18)</sup> 반면에 기상중의 물질이 고농도(300ppm) 일 경우는 분해효율 곡선이 거의 직선으로 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 Langmuir-Hinshelwood kinetics<sup>18)</sup>을 잘 따르고 있는 것으로 사료되는데, 이 식에 의하면 반응속도는 농도의존성을 갖게 되며 기상중의 물질이 저농도일 경

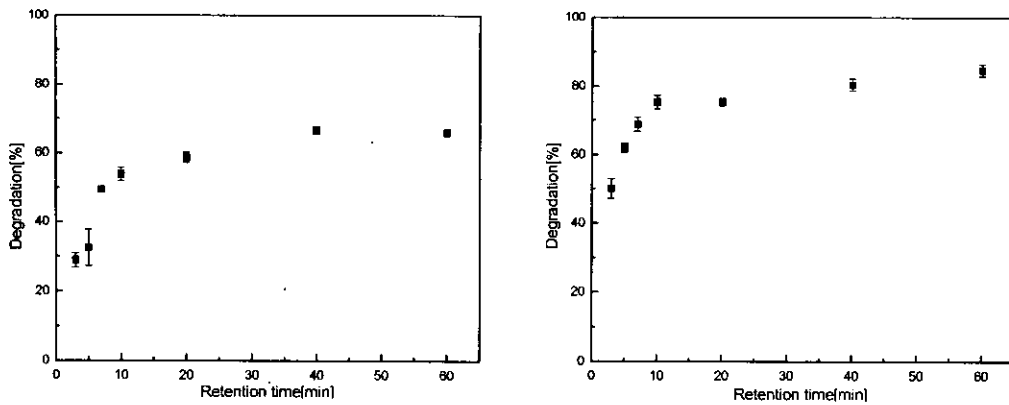


Fig. 7. The photocatalytic degradation at different TiO<sub>2</sub> powders in TCE. (a) P-25 (b) ST-01

우, 광분해속도가 흡착속도보다 커지게 되고 반응속도는 기상중 물질농도에 비례하게 되며 다음과 같은 1차반응식이 성립하게 된다.

$$\frac{-d[C]}{dt} = k[C]$$

$$C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad \text{식 (2)}$$

여기서 C는 일정시간 t 이후의 반응물질의 농도, C<sub>0</sub>는 반응물질의 초기농도, t는 시간, 그리고 k는 반응속도상수를 나타낸다. 또한 기상중의 물질이 고농도일 경우는 흡착속도가 광분해 속도보다 커지게 되고 반응속도는 기상중의 물질농도에 의존하지 않게 되므로 다음과 같은 0차반응식이 성립하게 된다.

$$\frac{-d[C]}{dt} = k$$

$$C(t) = C_0 - kt \quad \text{식 (3)}$$

Fig.6에서 볼 수 있는 것처럼 어떤 일정시간이 경과후 광촉매에 의한 유해가스의 광분해효율이 반응시간에 무관하게 일정하게 나타나는 것은 초기에 주입된 benzene이 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해되어 광촉매가 코팅된 담체 주위에 머무름으로서 나중에 유입된 benzene이 광촉매와 접촉하지 못하기 때문인 것으로 추정되며, 이것은 최근 발표된 논문의 결과인 일정한 크기의 반응기에서 광촉매반응을 이용 분해시킬 수 있는 효율은 시간에 따라 증가하다 일정시간이 지난후 시간에 무관하게 되는 것은 반응시간이 경과함에 따라 분해되어 생긴 부산물(H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, etc.)들의 농도가 증가함으로 기인한다는 것과 일치한다.<sup>19)</sup>

이와 같은 결과로부터 반응물의 초기농도 C<sub>0</sub>가 감소할수록 반응속도상수는 증가한다는 것을 알 수 있다.<sup>20)</sup> 반응속도상수는 반응조건에 따라서 달라질 수 있으며 또한 반응속도상수의 값이 커질수록 반응효율이 좋아진 다 것을 의미한다. 이 결과를 토대로 본 실험에 사용된 반응장치는 benzene 300ppm이하의 농도의 유입가스를 효과적으로 분해할 수 있는 규모의 크기로 사료되며, 광촉매를 이용한 유기화합물을 제거하기 위해서는 유입가스의 농도에 따른 장치

설계가 고려되어야 하는 자료를 제공하는 것으로 사료된다.

### 3.4.2 TiO<sub>2</sub> powder 종류에 따른 광분해 효과

Fig. 7에서 TCE 400ppm의 농도에 대하여 체류시간 60min동안 P-25와 ST-01 TiO<sub>2</sub> powder의 광분해 효율을 비교 분석한 결과를 나타내었다. P-25의 경우는 약 70% 정도의 분해효율을 보였고, ST-01의 경우는 약 80%의 분해효율을 보였는데 이는 초기 TiO<sub>2</sub> powder의 비표면적 또는 결정상의 차이에서 오는 결과로 사료되며, 이 결과는 광촉매 반응을 이용한 유해가스제거를 위해서는 초기 TiO<sub>2</sub> powder의 기본물성(비표면적과 결정상)이 중요한 인자이라는 사실을 재검증하는 자료라 여겨진다.<sup>21)</sup>

## 4. 결 론

UV lamp가 조사된 TiO<sub>2</sub>의 광촉매를 이용하여 VOC가스중 벤젠 및 TCE의 처리효과에 대해 실험실규모의 소형 반응기를 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 유추해 낼 수 있었다.

- 1) 촉매담체에 광촉매 TiO<sub>2</sub>를 코팅하기 위한 무기 binder 용액 합성시 TMMS가 감소할수록, silica sol이 증가할수록 코팅막의 비표면적이 증가함을 알 수 있었다.
- 2) Benzene gas를 이용한 광분해반응효과 실험시 체류시간 60min 동안 60~70% 정도의 분해효율을 보였다. 이때 체류시간에 따른 분해효율은 저농도에서는 Langmuir-Hinshelwood kinetics의 1차 반응식을, 고농도(300ppm)에서는 0차 반응식을 따르고 있음을 알 수 있었다.
- 3) TCE gas를 이용한 TiO<sub>2</sub> powder의 종류에 따른 분해효율은 P-25의 경우 약 70% 정도, 그리고 ST-01의 경우 약 80%를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 1998~2001년 환경부의 환경연구개발사업의 일환으로 (주) 봉신으로부터 위탁수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. K. Wolf, A. Yazdani, P. Yates, J. Air Waste Manage. Assoc. **41** (1991) 1055.

2. C. F. Wilkinson, *Environ. Sci. Technol.* **21** (1987) 843.
3. S. M. Japer, T. J. Wallington, S. J. Rudy, T.Y. Chang, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 415.
4. K. D. Liu, Evaluation of VOC management and control, *Industrial Pollution Prevention Control* **48** (1993) 15.
5. Luis J. Alemany et al., Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts, *Applied Catalyst B : Environmental* **13** (1997) 289.
6. Ahmed, S. and Ollis, D. F., *Solar Energy*, **32** (1984) 597.
7. R. M. Alberici, W. F. Jardim, *Applied Catalyst B : Environmental* **14** (1997) 55.
8. 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, *J. of KSEE*, Vol.20, No11, (1998) 1599.
9. 村澤 貞夫, 色村, (1996) 69.
10. 이상훈, 임형섭, *세라미스트*, 제2권, 2호 (1999)
11. I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, and A. Fujishima, *Chem. Letters*, (1994) 723.
12. C. Anderson and A. J. Bard, *J. Phys. Chem., B* 1997, **101**, 2611-2616.
13. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, *J. Phys. Chem., B* 1997, **101**, 3746-3752.
14. Y. Xu and C. H. Langford, *J. Phys. Chem., B* 1997, **101**, 3115-3121.
15. 김병관, 水野哲考, 安井至, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, Vol. 7, No. 6, (1996) 1034-1042.
16. W. D. Kingery, K. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, Wiley (1993).
17. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, **95** (1995) 735-758.
18. R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3328-3333.
19. N. N. Lichtin and M. Sadehi, *J. Photochem & photobial. A-chemistry*, **113** (1998) 81-88.
20. Y. Zhang, J. C. Crittenden, D. W. Hand, and D. L. Perram, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 435.
21. K. Wang, H. Tsai, and Y. Hsieh, *Applied Catalysis B:Environmental*, **17** (1998) 313.