

광촉매와 암방전(dark discharge) 복합 시스템을 이용한 VOC의 분해

정지훈

경기대학교 화학공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산94-6
(2008년 4월 14일 접수, 2008년 4월 19일 채택)

Degradation of VOC by Photocatalysts and Dark Discharge Hybrid Systems

Jihoon Jung

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 94-6 Yui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Korea
(Received April 14 2008; accepted April 19 2008)

요약

광촉매의 고정화는 광촉매의 이용범위를 넓히기 위해서 매우 중요한 기술이다. 광촉매를 고정화시키기 위해 티타늄 표면을 양극산화시켜 TiO₂로 전환시킬 수 있다. 양극산화에 의해 제조된 TiO₂는 광촉매 활성을 가지고 있으며 표면은 스펀지와 비슷한 형태를 나타내었다. 다양한 초기농도, 습도, 방전전압 하에서 양극산화에 의해 티타니아를 제조 이를 이용하여 기상의 아세트알데히드와 VOC의 광촉매 분해반응을 연구하였다. 양극산화 티타니아의 반응성은 상대습도가 증가함에 따라 증가하였으나 너무 높은 습도는 반응성을 감소시켰다. 광촉매 반응과 전기 방전을 결합시키면 VOC 제거효율이 크게 증가 되었으나, 과도한 전압을 가하여 코로나 방전이 발생되면 반응속도가 오히려 감소되었다. 최적 상대습도는 40%였으며 최적 방전전압은 암방전 영역인 5 kV였다.

Abstract – The immobilization technique is important to extend the application field of a photocatalyst. Titanium surface was changed into a TiO₂ thin film by the anodizing process. The anodized TiO₂ had photocatalytic activity, and showed sponge like shape. The photocatalytic degradation of gas phase acetaldehyde and VOCs by anodized titania has been studied in various initial concentrations, humidity and discharge potentials. The reactivity of anodized titania was increased with relative humidity, but excessive humidity led to a decrease of the reaction rate. The electric dark discharge that was combined with photocatalytic reaction enhanced the decomposition rate of the organic compounds. But excessively applied voltage caused corona discharge, which decreased the reaction rate. Optimum relative humidity was 40% and discharge potential was 5 kV under dark discharge region in photocatalytic reaction.

Key words: Titania, Anodizing, Photoelectrocatalytic Reaction, Dark Discharge

1. 서론

VOCs(Volatile organic compounds)는 유기용매로서 인체 호르몬과 유사한 구조를 가진 물질들이 많아서 인체내부로 침투되면 신진대사 교란이 일어나 단기적으로는 건강장애를 일으키고 장기적으로 암을 유발 가능성을 높인다. 대표적인 VOC 물질들로는 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 화합물외에 용매로 쓰이는 포름알데히드, 아세트알데히드 등이 있으며, 광촉매를 이용하여 이들 VOC를 제거하기 위한 연구가 많이 수행되어 왔다[1-3].

광촉매의 효율을 높이고 공정을 보다 단순화하기 위해서 광촉매의 고정화가 필요하며 이를 위해 솔-겔 방식의 광촉매 고정화를 중심으로 연구가 수행되어 왔다. 그러나 표면의 결정화를 위해 열을 가할 경우 substrate와 도포된 물질간의 팽창률의 차이로 인해 표면

에 균열이 발생하여 부착력을 감소시킨다. 표면에 발생한 균열은 일시적으로는 표면적을 넓히고 침투효과를 증대시키기도 하지만 장기적인 관점에서 보면 광촉매와 지지층간의 부착력을 약화시켜 전체적인 반응성을 감소시키게 된다. 이러한 이유들로 인해 sol-gel 코팅을 한 광촉매 반응기의 경우 초기의 제거율을 유지시키는 것이 어렵게 되었고 이를 극복하고자 많은 연구자들이 노력하였으나 아직까지 부착력과 결정성 두 가지 모두를 충족시키는 광촉매 코팅법에 관한 만족할 만한 결과들을 얻지 못하고 있다[4-7]. 이외에도 CVD와 스퍼터링을 이용한 광촉매 코팅법이 개발되었지만 고진공상태가 요구되는 CVD의 특성상 큰 면적에 대하여 증착이 어렵고 상대적으로 진공설비가 포함되는 제조비용이 고가이기 때문에 이상적인 코팅방법임에도 불구하고 이를 실질적으로 사용하는 경우가 드물다. 이와 같은 티타니아 고정화의 문제점을 극복하기 위해 본 연구에서 도입한 방법이 양극산화(anodizing)법이다. 티타늄을 전기적으로 양극산화시키면 표면에 얇은 TiO₂ 박막이 형성되는데 전압과 전류밀

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhjung@kgu.ac.kr

도에 의해서 TiO₂ 결정의 모양과 표면의 기공크기가 변화되게 된다 [8]. 양극산화법이 주로 이용되는 분야는 금속의 표면 처리 분야로서 주로 알루미늄의 내산성과 내구력을 높이기 위해 사용되며 금속 공예에서도 표면의 색을 표현하기 위해서 사용하고 있다 [9]. 양극산화법으로 제조된 TiO₂ 박막은 제조조건에 따라 루타일과 아나타제 결정의 비율을 조절할 수 있기 때문에 광촉매 제조에 유용하다. 또한 티타늄 표면에 형성된 TiO₂는 외부의 물리적 충격에 대해 매우 강하므로 내구성이 요구되는 분야에도 사용할 수 있다.

전극효과는 광촉매에 전압을 가해 전자와 정공의 재결합을 억제하여 OH 라디칼의 사용효율을 높이는 방법이다 [10,11]. TiO₂ 광촉매는 산화를 위한 n-형이 사용되므로 양의 전압을 걸어주어 밴드의 휘어짐 현상을 극대화시키면 전자와 정공의 재결합 비율을 줄일 수 있다. 또한 전도대에서 생성된 전자를 회로를 형성하여 흘러보내면 전자에 의한 재결합 비율이 감소되므로 표면에는 많은 정공이 생성된 상태를 유지하게 되며, 이는 정공에서의 산화 반응을 촉진시킨다. 양극산화에 의해 생성된 티타니아가 코팅된 티타늄에 전압을 걸어주면 전극 효과에 의한 반응성 향상을 기대할 수 있다. 기상반응에서는 두 개의 전극사이에 고전압을 걸어주면 전류의 크기에 따라 두 전극사이에 암방전(dark discharge), 글로우방전(glow discharge), 아크방전(arc discharge) 등의 현상이 나타난다. 이에 본 연구에서는 양극산화를 이용하여 티타늄 표면에 티타니아 박막을 생성시킨 후 XRD와 SEM을 통해 박막의 구조적 특성을 분석하고, 이를 기상의 아세트알데히드와 VOC의 광촉매 산화반응에 적용하여 사용 가능성을 확인하고 최적 반응 조건을 파악하였다. 또한 광촉매 반응에 암방전을 결합시켜 전극효과에 따른 반응 효율 향상 여부를 연구하였다.

2. 실험

2-1. 양극산화 티타니아 박막의 제조

양극산화에 사용된 티타늄 판은 순도 99.9%, 두께 0.5 mm, 직경 70 mm의 디스크로 기체의 원활한 흐름을 위해 지름 2 mm의 구멍 약 200개를 레이저로 뚫어 사용하였다. 티타늄 판은 에탄올과 아세톤을 이용하여 탈지시킨 후 사용하였으며, 음극으로는 백금을 사용하였다. 전해질은 0.25 N 황산용액을 사용하였으며, 전압과 전류밀도는 각각 180 V, 110 mA/cm²을 사용하였다. 양극산화는 직류전원장치(JIE KOREA, HAN-30010A)를 이용 정전류를 공급하여 일정 전압까지 도달하면 정전압 방식으로 전환하여 30분간 실시하였으며, 이때 전압과 전류값의 변화는 Sanwa 사의 PC500 멀티미터로 측정하였다. 양극산화가 끝난 티타늄은 증류수로 세척하여 30분 동안 110 °C에서 건조시켰다. 양극산화에 의해 제조된 티타니아 박막의 표면과 단면 관찰을 위해 FE-SEM(JSM 6500F, JEOL)을 사용하였으며, 박막의 결정구조 분석을 위해 XRD(PW1840, Philips)를 사용하였다.

2-2. 양극산화 티타니아의 반응성 측정

Fig. 1에 나타난 기상 광촉매 반응기는 1.5 L 부피의 스테인레스 재질이며 Philips사의 16 W 자외선 램프를 내부에 장착하였다. 반응기와 별도로 300 L 부피의 챔버에 농도, 습도 등의 반응조건을 갖춘 VOC를 채운 후, 펌프를 이용하여 VOC를 광촉매 반응기 내부로 순환시켜 분해반응을 수행하였다. VOC 농도측정은 Chrompak사의 GC로 정량한 RAE systems사의 PGM-5210을 사용하였고 CO₂

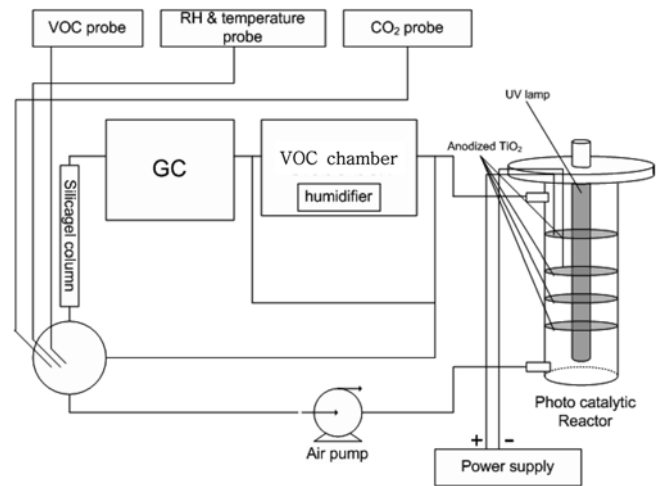


Fig. 1. Schematic diagram of photoelectrocatalytic reactor system.

농도는 Testo 535를, 습도와 온도는 Testo 645를 사용하여 측정하였다. 아세트알데히드의 농도는 50 ppm에서 200 ppm, 습도는 20~80%, 양극산화 티타늄 판은 1~7개로 변화시키면서 반응특성의 변화를 관찰하였다.

기상의 광촉매 반응에 전기화학 효과를 부가하기 위해 광촉매가 코팅된 두 전극간에 플라즈마 방전을 일으켜 전류를 흘려주었다. 이를 위하여 Bertan사의 모델 210-10 N 직류 고전압 공급기를 이용하여 최고 9 KV의 전압을 양극산화 티타늄 판 양단에 걸어 주어 전압 변화에 따른 반응성의 변화를 관찰하였다. 양극산화 티타늄을 이용한 광촉매 반응 및 전극효과의 최적 조건을 구하기 위한 반응물 질로는 기상의 아세트알데히드를 사용하였으며, 다양한 VOC의 광촉매 분해반응 비교연구를 위해 암모니아, 벤젠, 톨루엔, 자이렌, 아세톤을 사용하였다.

3. 실험 결과

3-1. 양극산화 티타니아의 특성분석

티타늄의 양극산화 과정에서 전압과 전류의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 양극산화가 진행됨에 따라 전류의 흐름이 급격하게 감소

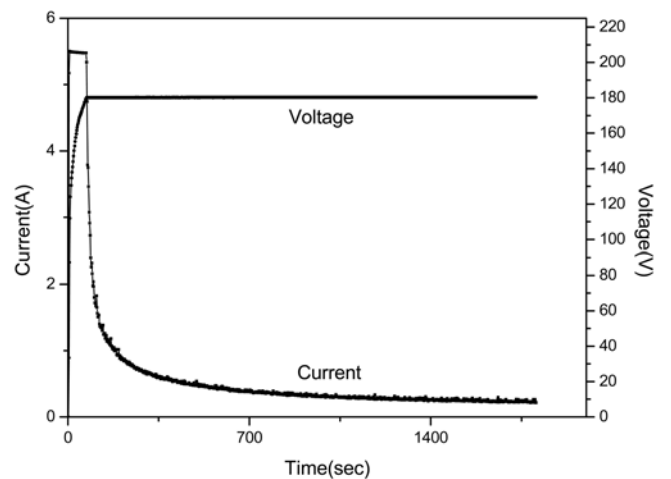
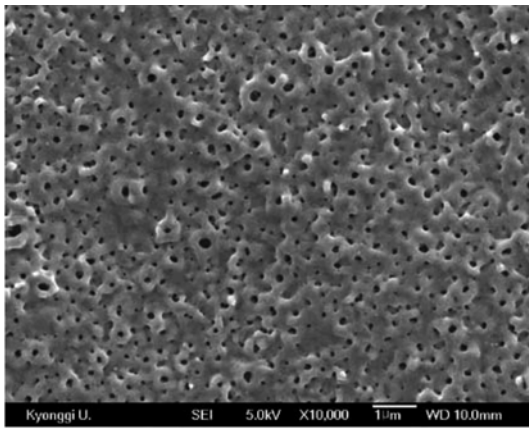
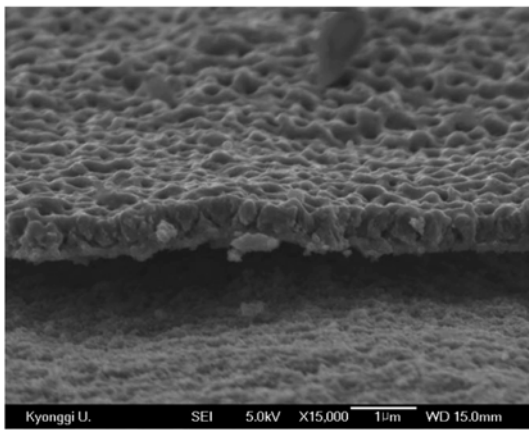


Fig. 2. The change of current density and electrical potential under anodizing process.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photograph of anodized TiO₂ film at 0.25 M H₂SO₄, 180 V, 110 mA/cm². (a) Surface view, (b) Cross-sectional view

함을 알 수 있으며, 이는 표면의 티타늄이 티타니아로 산화되면서 저항이 급격하게 증가하기 때문이다.

Fig. 3은 FE-SEM을 이용하여 양극산화 티타니아의 표면과 단면을 관찰한 사진이다. 티타니아 박막의 표면은 스펀지와 비슷한 형태로 많은 기공이 형성되어 있음을 알 수 있으며, 약 0.7 µm 두께의 티타니아 박막이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 4는 양극산화 티타니아 표면의 XRD 분석 결과를 나타내고 있다. 특별한 열처리 과

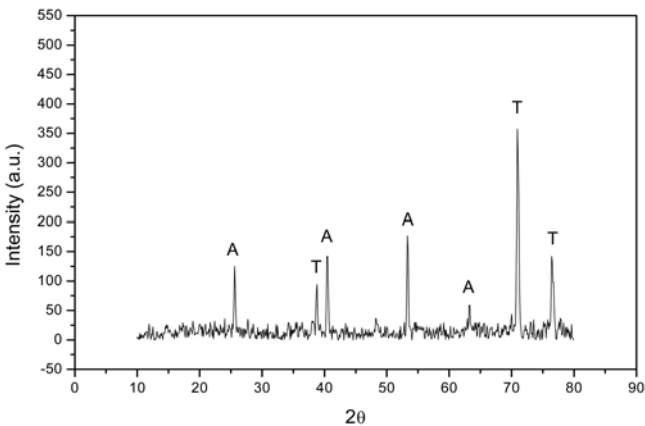


Fig. 4. XRD patterns for anodized TiO₂ film at 0.25 M H₂SO₄, 110 mA/cm² 180 V (T: titanium, A: anatase).

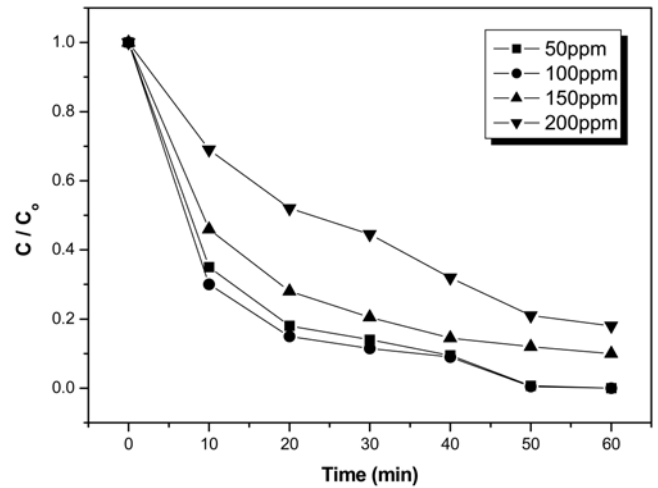


Fig. 5. Photocatalytic degradation of acetaldehyde with various initial concentration of acetaldehyde by anodized TiO₂ (RH 50%, plate 4ea).

정 없이도 표면에 광촉매 반응에 적합한 아나타제 결정 구조가 생성되었음을 알 수 있다.

3-2. 양극산화 티타니아를 이용한 아세트알데히드의 광촉매 분해반응

양극산화에 의해 제조된 티타니아 박막의 반응성을 관찰하기 위하여 아세트알데히드의 초기농도를 변화시키면서 기상 산화반응을 실시하였다. Fig. 5는 농도 50, 100, 150, 200 ppm의 아세트알데히드를 자외선 조사하의 티타니아 박막에 노출시킨후 광촉매 분해반응 결과를 나타낸 것이다. 50, 100 ppm의 경우 10분 경과 후 초기농도의 약 70%가 분해되었으며, 30분 경과 후 90%, 50분 경과후 100%의 아세트알데히드가 분해되었음을 알 수 있다. 이로부터 양극산화에 의해 제조된 티타니아 박막은 광촉매 활성을 가짐을 알 수 있다. 한편 농도를 150, 200 ppm으로 증가시키기에 따라 분해율은 감소하였으며, 이는 반응에 필요한 활성점이 포화되었음을 보여준다.

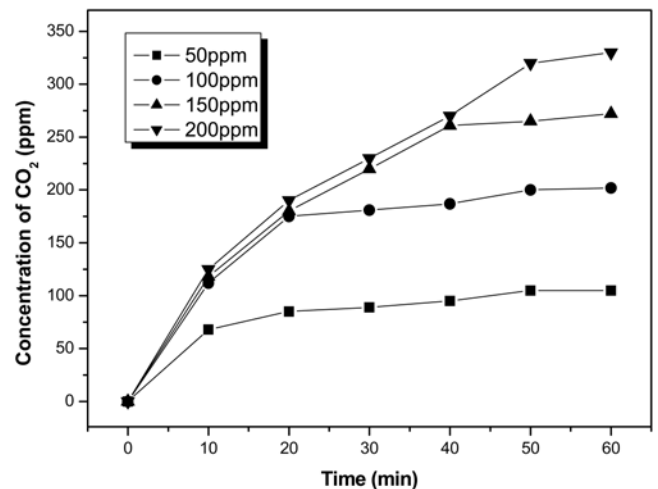


Fig. 6. Formation of CO₂ for photocatalytic degradation of various initial concentration of acetaldehyde by anodized TiO₂ (RH 50%, plate 4 ea).

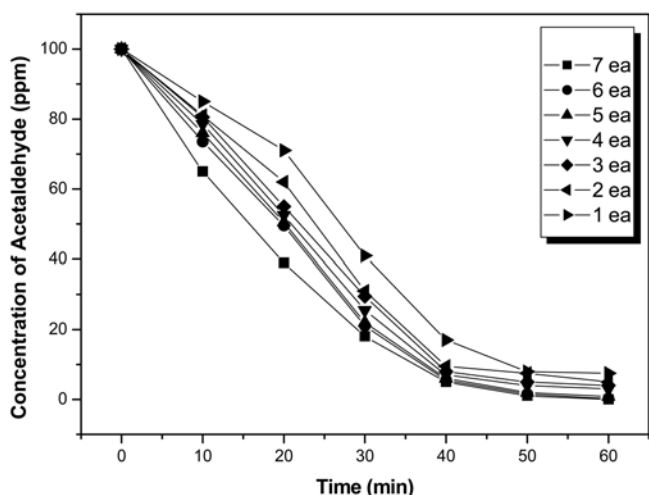


Fig. 7. Photocatalytic degradation of acetaldehyde with various anodized TiO₂ plate (RH 25%).

자외선과 티타니아 박막에 의해 아세트알데히드가 완전 산화되는지의 여부를 확인하기 위해 산화반응 과정에 생성된 이산화탄소의 농도를 측정하였다. Fig. 6은 아세트알데히드가 분해됨에 따라 생성된 이산화탄소의 농도를 측정한 결과이다. Fig. 6의 생성된 이산화탄소의 양이 Fig. 5의 분해된 아세트알데히드 양의 약 2배이며, 이는 아세트알데히드와 이산화탄소의 이론적인 양론비가 1:2임을 감안하면 거의 모든 아세트알데히드가 완전 산화되어 CO₂로 전환되었음을 보여준다.

Fig. 7은 양극산화된 티타니아 플레이트의 개수를 1개에서 7개까지 변화시키면서 촉매의 양과 분해된 아세트알데히드의 농도와의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 플레이트의 개수가 증가함에 따라 반응속도도 비례하여 꾸준히 증가하고 있음을 보여준다. 플레이트를 1개 사용한 것에 비해서 7개의 플레이트 사용했을 경우 초기 분해 속도가 최고 2배 이상 증가하였으며 반응이 진행됨에 따라 차이는 약 10% 까지 줄어들었다. 이러한 결과로부터 양극산화로 제조된 티타니아 박막이 광촉매로서의 뛰어난 반응성을 가지고는 있으나, 박막의 두께가 약 0.7 μm에 불과하여 반응에 필요한 충분한 표면적을 제공하지 못한다는 것을 알 수 있다. 따라서 단위 면적당 반응성을 높이기 위해서는 티타니아 박막의 두께를 늘려 표면적을 넓혀야 하며, 이를 위해 양극산화 티타니아 박막 제조에 관한 후속 연구가 계속되어야 할 것이다.

습도는 광촉매 반응에서 중요한 역할을 한다. 수분에 의해서 촉매표면의 흡착에너지가 변화하기 때문에, 대기 중에 수분이 존재하면 오염물과 촉매와의 확산 속도를 증가시켜 반응속도를 증가시킨다. 또한 광촉매의 표면에서는 아세트알데히드가 OH 라디칼과 연속적으로 반응하여 완전 산화가 진행되므로 OH 라디칼은 빠른 속도로 소모된다. 이 때 물과 정공(hole)이 결합하여 생성된 OH 라디칼이 반응 기구를 유지시켜 주므로 습도를 적정수준으로 유지하는 것은 광촉매 시스템의 중요한 반응 제어 요소이다[12]. Fig. 8의 실험 결과에서 습도가 높아질수록 일반적으로 반응 속도가 증가되는 현상을 관찰할 수 있었다. 특히 반응 초기의 알데히드 제거속도는 습도에 의한 차이가 더욱 크게 나타나 반응 시작 20분 경과 후 상대습도 60%인 경우가 상대습도 20%인 경우에 비해 약 6배나 큰 제거율을 나타내었다.

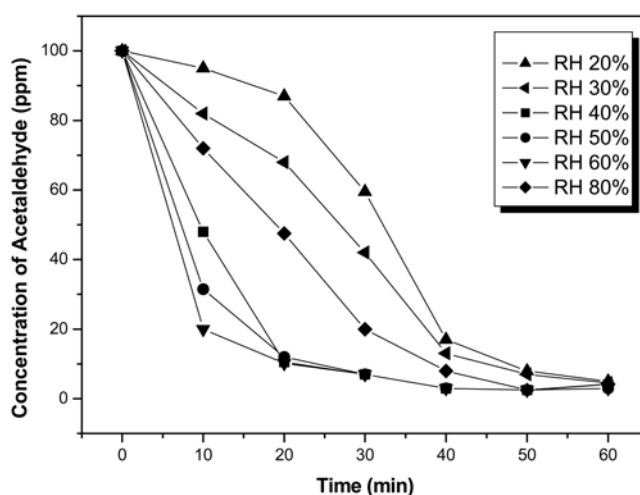


Fig. 8. The effect of relative humidities for photocatalytic degradation of acetaldehyde (plate 1ea).

일반적으로는 상대습도가 너무 높을수록 반응효율이 좋아지나, 습도가 너무 높으면 오히려 반응효율을 감소시킬 수 있다. 즉 상대습도 60%까지는 제거율이 꾸준히 상승되었으나 상대습도 80%가 되면 오히려 제거율이 크게 줄었다. 이는 수분이 대기 중에서 일정 농도를 유지하는 것이 중요하지만 적정 수준을 넘으면 물분자가 촉매 표면에 부착되어 활성점을 막는 경우가 발생할 수 있기 때문이다. 즉 상대습도가 커짐에 따라 물분자와 알데히드의 촉매표면에 대한 흡착빈도에서 물분자가 경쟁적 우위를 점유하기 때문에 반응효율이 감소된다[2].

3-3. 광촉매-암방전 복합시스템을 이용한 아세트알데히드의 분해반응

광촉매의 반응성 향상을 위하여 양극산화 티타니아에 방전을 일으키어 전류를 흘려주었다. 반응 조건은 RH 35%로 습도를 유지시키고 초기 아세트알데히드의 농도를 100 ppm으로 하였으며, 활성전극인 양극산화 티타니아 플레이트 4개에 (+) 전압을 걸어주고 상대전극인 티타늄 플레이트에 (-) 전압을 걸어 주었다.

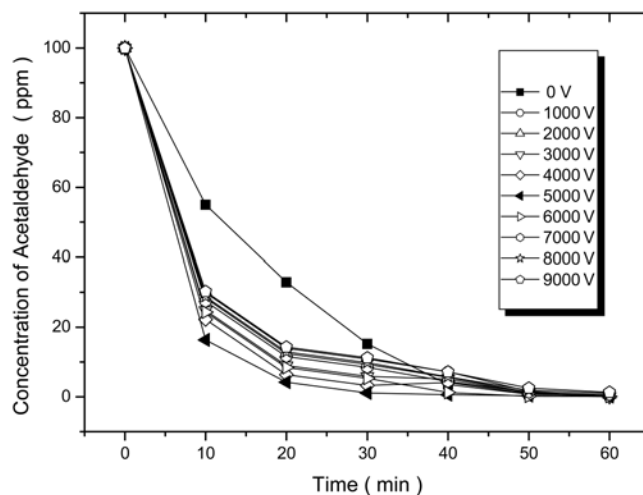


Fig. 9. Photocatalytic degradation of acetaldehyde with various plasma discharge potentials by anodized TiO₂ (RH 35%, plate 4 ea).

Fig. 9는 0 V에서 9 kV까지 전압을 변화시키면서 전압에 따른 반응 효율의 차이를 비교한 연구 결과이다. 양극산화 티타니아에 전압을 인가하지 않은 광촉매반응(photo-catalytic reaction, PC)에 비해 전압을 인가한 광전자촉매반응(photo- electro-catalytic reaction, PEC)의 경우에 반응성이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 또한 실험결과 전압이 상승될수록 반응효율이 따라서 증가하다가 5 kV를 최고점으로 이후에는 전압이 높아지면 오히려 반응효율이 감소되었다. 이는 암방전(dark discharge) 상태인 5 kV까지는 전압을 상승시킴에 따라 티타니아 전극 표면에서 생성된 전자의 이동성을 증가시켜 정공(hole)과의 재결합을 억제함으로써 말미암아 광전자촉매반응이 증가된 것으로 해석된다. 그러나 5 kV 이상의 전압에서는 공기의 절연이 파괴되어 코로나방전(corona discharge) 현상이 나타났으며, 이로 인해 코로나 방전의 특성상 전류의 흐름은 크게 증가되나 전자의 흐름이 촉매표면 일부분에만 편중되어 광전자촉매반응이 상대적으로 감소되었다고 생각된다.

반응성의 향상이 광전자촉매반응에 의한 효과라는 것을 확인하기 위하여 티타니아 전극에 전압만 걸어 암방전 상태를 유지한 경우(electrochemical reaction, EC)와 티타니아 전극에 자외선만을 조사한 경우(photocatalytic reaction, PC) 그리고 티타니아 전극에 자외선과 전압을 동시에 가해준 경우(photoelectrocatalytic reaction, PEC)를 Fig. 10에 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 EC 반응의 경우 반응이 거의 진행되지 않았으며, PC와 PEC 반응의 차이와 비교해 보면 무시할 수 있을 정도로 작음을 알 수 있다. 이는 코로나 방전이 시작되면 그 과정에서 다수의 활성 라디칼이 생성되어 산화반응을 일으키나, 암방전 상태에서는 라디칼의 생성이 거의 없어 산화반응이 거의 진행되지 않는 것이다. 따라서 광촉매 반응에 암방전을 부가하였을 때 나타나는 반응성의 향상은 방전에 의해 생성된 라디칼 때문이 아니라, 티타니아 전극에 걸여준 전압으로 인해 광촉매 반응에서 생성되는 전자와 정공의 재결합이 억제되어 OH 라디칼의 생성이 증가되었기 때문으로 해석된다. 즉 티타니아 전극에 걸여준 양의 전압이 빛에너지를 흡수하여 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전이된 전자를 내부의 티타늄으로 끌어 당겨 가전자대 정공과의 재결합을 억제하게 되고, 이에 따라 정공에서 생성되는 높은 산화력을 가진 OH 라디칼의 양이 증가하

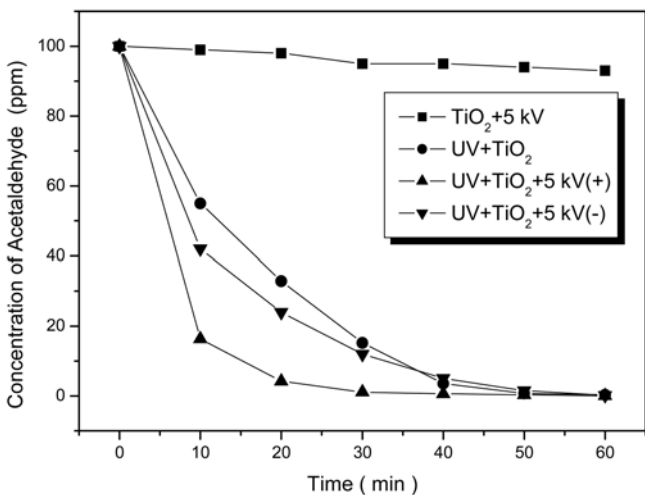


Fig. 10. The effect of dark plasma discharge at photocatalytic decomposition of acetaldehyde (RH 35%, plate 4 ea).

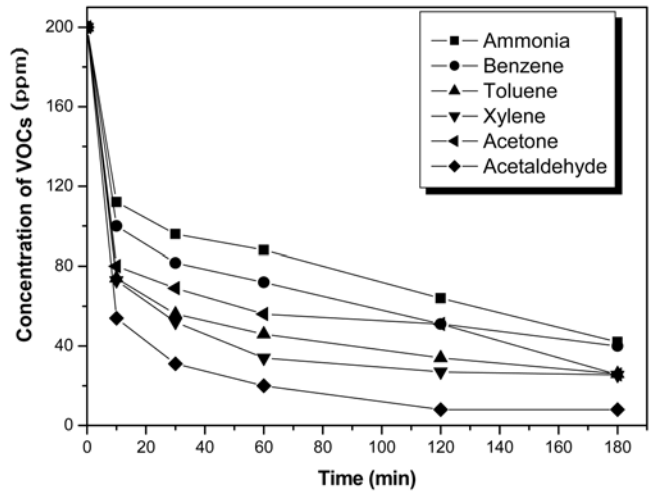


Fig. 11. Photoelectrocatalytic decomposition of VOCs by anodized TiO₂ and dark plasma (RH 30%, plate 4 ea, discharge potential 5000 V).

게 된다. 이러한 반응기구는 티타니아 전극에 음의 전압을 걸어 주면 반응성의 향상이 크게 감소하는 것으로 확인할 수 있다.

3-4. 광촉매-암방전 복합시스템을 이용한 VOC의 분해

광전자촉매 반응을 아세트알데히드 이외에 초기농도 200 ppm의 벤젠, 톨루엔 자일렌, 아세톤, 암모니아의 분해반응에 적용시킨 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 상대적으로 높은 결합에너지를 가지는 암모니아와 벤젠의 분해반응 속도가 낮았으며, 아세트알데히드와 자일렌, 톨루엔 등의 분해반응 속도가 상대적으로 높았다. 가장 분해속도가 낮은 암모니아의 경우에도 1시간 경과 후에 55%, 3시간 경과 후에 초기농도의 80%가 분해됨을 알 수 있었다. 이로부터 광촉매-암방전 복합시스템은 다양한 종류의 VOC에 대해서 높은 제거율을 나타냄을 확인하였으며, 이 시스템을 VOC 제거장치 혹은 공기정화기 등에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

(1) 티타늄 표면을 양극산화시켜 아나타제 결정 구조를 갖는 티타니아 박막을 얻을 수 있었다. 제조된 티타니아 박막의 두께는 약 0.7 μm였으며, 표면은 스펀지 형태의 많은 기공이 형성되어 있었다.

(2) 양극산화 티타니아를 이용한 아세트알데히드와 VOC의 기상 분해반응 결과, 양극산화 티타니아가 광촉매로서의 높은 활성을 가지고 있음을 확인하였다. 양극산화 티타니아의 반응성은 티타니아 플레이트의 수, 반응물의 초기농도, 습도 등에 영향을 받았다.

(3) 양극산화 티타니아에 전압을 인가하여 방전을 일으키면 광촉매 반응에 의한 VOC 분해속도가 현저히 상승됨을 확인하였다. 5,000 V 이하의 암방전 상태에서는 방전전압이 증가할수록 반응성이 증가하나, 코로나 방전이 일단 시작되면 방전전압이 증가할수록 반응성이 오히려 감소하였다. 전압에 의한 반응성의 증가 이유는 티타니아 표면에서 생성된 전자가 강한 전압의 영향으로 정공과의 재결합이 억제되어 강한 산화력을 가진 OH 라디칼의 생성량이 증가했기 때문으로 해석된다.

감 사

본 연구는 2006학년도 경기대학교 학술연구비(연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. Vorontsov, A. V., Savinov, E. N., Barannik, G. B., Troitsky, V. N. and Parmon, V. N., "Quantitative Studies on the Heterogeneous Gas-phase Photo-oxidation of CO and Simple VOCs by Air over TiO₂," *Catalysis Today*, **39**(3), 207-218(1997).
2. Ao, C. H., Mak, C. L., Chan, L. Y. and Lee, S. C., "Photo-degradation of Volatile Organic Compounds(VOCs) and NO for Indoor Air Purification Using TiO₂," *Applied catalysis B: Environmental*, **42**(2), 119-129(2003).
3. Kim, S. B. and Hong, S. C., "Kinetic Study for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds in Air Using Thin Film TiO₂ Photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, **35**(4), 305-315(2002).
4. Ranchella, M. and Palombari, R., "Oxidative Photoelectrochemical Technology with Ti/TiO₂ Anodes," *Solar Energy Materials & Solar cell*, **71**, 359-368(2002).
5. Meyer, S., "Preparation and Characterisation of Titanium Dioxide Films for Catalytic Applications Generated by Anodic Spark Deposition," *Thin Solid Films*, **450**, 276-278(2004).
6. Rachel, A., Subrahmanyam, M. and Boule, P., "Comparison of Photocatalytic Efficiencies of TiO₂ in Suspended and Immobilised Form for the Photocatalytic Degradation of Nitrobenzenesulfonic Acids," *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**(4), 301-308(2002).
7. Venkata Subba Rao, K., Subrahmanyam, M. and Boule, P., "Immobilized TiO₂ Photocatalyst During Long-term Use: Decrease of its Activity," *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**(4), 239-249(2004).
8. Kuraki, J., Iwasaki, M. and Watanabe, N., "Photocatalytic Activity of Anodized Film of Titanium Prepared Through 2-step Anodizing," *Journal of Japan Institute of Light Metals*, **50**(11), 603-608(2000).
9. Perez del Pino, A. and Fernandez-Pradas, J. M., "Coloring of Titanium Through Laser Oxidation: Comparative Study with Anodizing," *Surface & Coating Technology*, **187**, 106-112(2004).
10. Obuchi, E., Nakano, K. and Sakamoto, T., "Photo-catalytic Decomposition of Acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ Catalyst," *Chemical Engineering Science*, **54**, 1525-1530(1999).
11. Zhang, J. Q., Leng, W. H. and Zhang, Z., "Photo-electro-catalytic Degradation of Aniline over Rutile TiO₂/Ti Electrode Thermally Formed at 600 °C," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **206**(1), 239-252(2003).
12. Kaneko, M. and Okura, I., *Photocatalysis*, Springer, Berlin(2002).