

## Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde through TiO<sub>2</sub>-Coated Fly Ash Composites

Dae-Yong Shin\* and Kyung Nam Kim†

Hub University for Industrial Collaboration, Kangwon National University, Kangwon-Do 200-701, Korea

\*Department Advanced Materials Science & Engineering, Samcheok Campus, Kangwon National University, Kangwon-Do 245-711, Korea

(Received August 31, 2007; Accepted Desember 10, 2007)

### TiO<sub>2</sub> 코팅 석탄회 복합체의 기상 Acetaldehyde 광분해 특성

신대용\* · 김경남†

강원대학교 산학협력중심대학

\*강원대학교 삼척캠퍼스 신소재공학과

(2007년 8월 31일 접수; 2007년 12월 10일 승인)

#### ABSTRACT

The photocatalyst of TiO<sub>2</sub> coated on a fly ash composites (TCF) was prepared from precipitant dropping method to remove the acetaldehyde by photocatalytic reaction. The TCF were characterized by crystal size, crystal structure and specific surface area. The photodegradation of acetaldehyde has been investigated using a UV-illuminated fixed photocatalytic reactor with TCF catalyst and P-25 catalyst in gas phase. The effect of photodegradation reaction conditions, such as initial concentration of acetaldehyde, concentration of oxidant in mixed gas and the light intensity on the photodegradation of acetaldehyde were investigated. P-25 catalyst showed the highest photodegradation of acetaldehyde and anatase TiO<sub>2</sub> coated TCF showed higher decomposition rate than rutile coated TCF. The photodegradation rate of acetaldehyde increased with the decrease of flow rate, initial concentration of acetaldehyde (C<sub>i</sub>) and water vapor, however, it was increased with the increase of UV light intensity. The optimum conditions were weight of TCF=10 g, flow rate=50 ml/min C<sub>i</sub>=100 ppm, concentration of oxygen=20%, concentration of water vapor=100 ppm.

**Key words :** Photocatalyst, TiO<sub>2</sub> coated on a fly ash composite(TCF), Acetaldehyde, Anatase, Rutile, Photodegradation

#### 1. 서 론

휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)은 다양한 형태로 실내에 존재하여 건물병증후군(Sick Building Syndrome; SBS)이나 복합화학물질과민증(Multi Chemical Sensitivity; MCS) 등 인간에게 신체·정신적 고통을 주는 위해요소로 작용하고 있으며, 대기 중에서 NO<sub>x</sub>와 광화학반응에 의해 O<sub>3</sub>이나 HCO 등의 2차 오염물질을 생성하여 오존층 파괴, 지구온난화 및 산성비 등 지구환경파괴의 주범이 되고 있다.<sup>1-4)</sup> 최근에는 이와 같은 유해 유기물처리법으로 광촉매, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 전자빔 등을 이용한 고급산화법(Advanced Oxidation Processes; AOPs)이 각광을 받고 있다.<sup>5)</sup> 이들 방법은 산화력이 강한 ·OH를 이용하여 처리대상물질을 CO<sub>2</sub>, HCl 및 H<sub>2</sub>O와 같은 무해한 물질로 변환시키는 방법으로 기존처리법에 비해 산화

제나 귀금속촉매의 사용감소 및 흡착에 의한 2차 처리가 필요 없는 경제적이며 환경친화적인 기술이다.<sup>5)</sup>

고급산화법 중 TiO<sub>2</sub>를 이용한 광촉매반응은 화학적으로 안정하고 환경에 무해하며 2차 오염이 없는 특성에 의해 유해유기물처리방법으로 광범위하게 연구되고 있다.<sup>1-8)</sup> 광촉매반응은 TiO<sub>2</sub>와 처리대상물질의 접촉이 적어지면 정화능력이 감소되고 TiO<sub>2</sub> 미분체를 그대로 이용하면 유해물질처리 후 회수가 곤란하여 세라믹 입자나 다공체에 TiO<sub>2</sub> 코팅이 필요하다.<sup>9-12)</sup> TiO<sub>2</sub> 코팅 대상물질로 zeolite, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Vycor유리가 주로 이용되고 있으나, 이들 담체는 고가이고 제조방법이 복잡하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 상용화에 문제가 되고 있다.

본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 상용화를 위하여 전보<sup>12)</sup>에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 코팅 석탄회 복합체(TiO<sub>2</sub> Coated on a Fly ash; TCF라 명명함)의 TiO<sub>2</sub> 입자크기와 결정구조, 분해대상물질인 아세트알데히드의 초기농도, 유속, 수증기 및 산소농도, UV 광원세기 등의 반응인자에 따른 광촉매용 TCF의 아세트알데히드 분해특성을 조사하였다.

†Corresponding author : Kyung Nam Kim

E-mail : knkim@kangwon.ac.kr

Tel : +82-33-570-6565 Fax : +82-33-574-2866

## 2. 실험 방법

TCF는 전보<sup>12)</sup>와 같이 침전제적하법을 이용하여 제조하였다. 석탄회 표면의 TiO<sub>2</sub> 입자크기와 결정구조는 반응용액의 pH, 침전제인 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>의 주입속도와 TiCl<sub>4</sub>의 첨가량에 영향을 받아, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 주입속도 1.0 ml/min, 반응용액의 pH 6 및 TiCl<sub>4</sub> 첨가량을 0.03 mol로 조정하여 석탄회 표면에 10~20 nm의 anatase형 TiO<sub>2</sub> 입자를 코팅하였으며, 700°C에서 2시간 열처리하여 밀도 1.25 g/cm<sup>3</sup>, 파괴강도 82.8% 및 백색도가 69.5 Lab인 TCF를 제조하였다.

TCF의 비표면적은 표면적측정장치(Quantachrome Autosorb-1 Surface Analyzer, U.S.A.)를 이용하여 측정하였으며, 석탄회 표면의 TiO<sub>2</sub> 입자크기는 XRD(Blaker, D5005, Germany) 회절패턴의 anatase (101)과 rutile (110)면의 회절피크 반가폭으로부터 Scherrer식을 이용하여 조사하였다. TCF의 아세트알데히드 광분해특성은 연속식 반응장치를 이용하여 측정하였다. 환(annular)형 Pyrex 유리관 내에 TCF 및 시판되고 있는 P-25(Degussa)를 충전하고 광원으로 8 W black light 램프(Sankyo Denki, Japan-BLB, λ=365 nm, 1~3개)를 이용하였다. 외부 빛에너지의 영향을 차단하기 위해 암실에서 행하였으며, 반응기의 온도는 50±2°C로 설정하였다. 반응기에 유입되는 아세트알데히드의 가스농도를 조절하기 위해 운반기체로 N<sub>2</sub>, 산화제로 O<sub>2</sub>를 이용하였으며, 혼합가스 중 H<sub>2</sub>O의 영향을 조사하기 위해 N<sub>2</sub>를 운반기체로 하여 50~500 ml/min의 H<sub>2</sub>O를 공급하였다. 반응기로 유입되는 아세트알데히드 혼합가스의 농도는 조절밸브를 이용하여 조정하였으며, 반응기로부터 유출된 반응물질을 autosampling 밸브를 통해 GC(Hewlett Packard, HP6890 series, USA)로 주입시켜 광분해반응 전의 아세트알데히드 농도와 반응 후의 농도를 측정하여 아세트알데히드 분해율 d(%)을 계산하였다.<sup>13)</sup>

$$d(\%) = \frac{C_1 - C_0}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C<sub>1</sub>은 UV 조사 후의 가스농도이며, C<sub>0</sub>는 UV 조사 전의 가스농도이다.

## 3. 결과 및 고찰

TiO<sub>2</sub> 광촉매로 anatase 및 rutile 구조가 이용되나, anatase가 rutile 구조에 비해 흡착능력이 크고 광조사에 의해 형성된 전자(e<sup>-</sup>)와 정공(h<sup>+</sup>)의 재결합속도가 느리기 때문에 anatase 구조가 광촉매로 주로 이용된다.<sup>5)</sup>

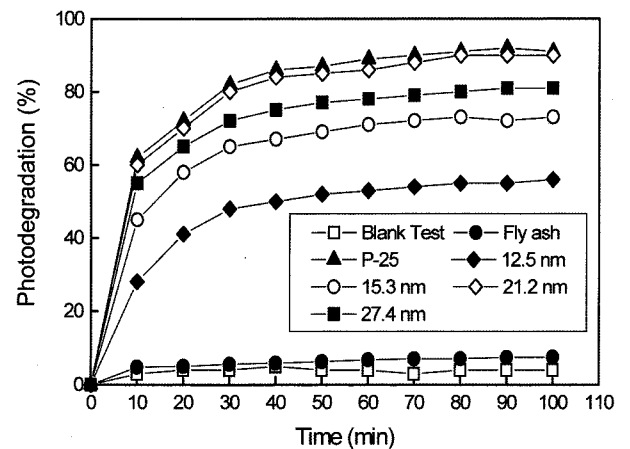
석탄회, P-25 TiO<sub>2</sub> 및 열처리온도에 따른 TCF의 비표면적, TCF 표면의 TiO<sub>2</sub> 결정구조와 입자크기를 Table 1에 나타내었다. 열처리온도가 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 입자

**Table 1.** Specific Surface Area of TCF, Crystal Structures and Sizes of TiO<sub>2</sub> with Heating Temperatures

Sample/ Temperatures (°C)	Crystal Structure	Crystal size	Specific Surface area (m <sup>2</sup> /g)
Fly ash	Quartz, Mullite	14.3 μm	
P-25	Anatase+Rutile	52.5 nm	12.3
TCF/300	Anatase	12.5 nm	64.7
TCF/500	Anatase	15.3 nm	56.7
TCF/700	Anatase	21.2 nm	43.2
TCF/800	Anatase+Rutile	27.4 nm	11.4

나,<sup>13)</sup> rutile 구조의 형성을 위한 완전한 산소결합형구조가 형성되지 않고 강한 Ti-O-Ti 결합에 의해 외부로 방출되는 산소 수가 감소하여 700°C까지 anatase 구조가 형성되었다. 그러나 700°C 이상에서는 rutile 구조로 전이되었다. 열처리온도가 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 입자크기는 증가하고 비표면적은 감소하였으며, 700°C로 열처리한 TCF 표면의 TiO<sub>2</sub> 입자크기는 21.2 nm, 비표면적은 43.2 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다.<sup>12)</sup>

석탄회, P-25 및 TCF 표면의 TiO<sub>2</sub> 입자크기에 따른 아세트알데히드의 분해율을 Fig. 1에 나타내었다. Blank test 결과, 광조사 시간과 관계없이 4%의 아세트알데히드의 분해율이 관찰되었으며, 석탄회의 경우 반응기 내부와 석탄회 표면에 아세트알데히드가 흡착되어 7.5%의 분해율을 나타내었다. TCF의 경우, TiO<sub>2</sub> 입자크기와 아세트알데히드의 분해율은 상관관계를 나타내지 않고 TiO<sub>2</sub> 입자크기가 21.2 nm(700°C 열처리)인 TCF가 자외선 조사 100분 후 90%의 가장 높은 분해율을 나타내었다. 800°C의 경우, TiO<sub>2</sub> 입자크기가 증가하고 anatase와 rutile 구조의 혼재로 인해 아세트알데히드의 분해율은 감소하였다. 그



**Fig. 1.** Effect of crystal sizes of TiO<sub>2</sub> on the photodegradation of acetaldehyde with UV irradiation time. Weight of TCF=10 g, flow rate=50 ml/min C<sub>1</sub>=100 ppm, concentration of oxygen=20%, concentration of water vapor=100 ppm.

러나 anatase와 rutile 구조의 혼재상인 P-25에 비해 anatase 구조인 TCF(700°C 열처리)의 분해율이 낮은 것은 석탄회 표면의 유기물에 의해 촉매활성점이 감소하고 열처리에 의해 석탄회 표면의 Na<sup>+</sup>이나 K<sup>+</sup> 등이 TiO<sub>2</sub>와 반응하여 티탄산나트륨(Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)이나 티탄산칼륨(K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>) 등의 화합물을 생성하여 촉매활성을 감소시키기 때문이라 생각된다.

따라서 본 연구에서는 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 주입속도 1.0 ml/min, 반응용액 pH 6 및 TiCl<sub>4</sub> 첨가량 0.03 mol로 제조하고 700°C로 열처리한 TCF에 대해 반응인자에 따른 아세트알데히드의 분해율을 조사하였다.

광분해반응에서 아세트알데히드의 분해에 영향을 미치는 반응인자로는 아세트알데히드의 농도, 아세트알데히드 혼합가스의 유속, 수증기량, 광촉매 첨가량 및 산화제 농도 등이 있다.<sup>13,14)</sup>

아세트알데히드의 초기농도(C<sub>0</sub>)와 자외선 조사시간에 따른 아세트알데히드의 분해율을 Fig. 2에 나타내었다. 아세트알데히드의 초기농도가 낮을수록 분해율은 증가하였으나, 자외선 조사 30분 후부터 아세트알데히드 분해율은 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 초기에 유입된 아세트알데히드가 CO, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로 분해되어 반응기 내에 이들 농도가 증가하여 후에 유입된 아세트알데히드와 TCF의 접촉이 감소하기 때문이다. 아세트알데히드의 초기농도가 낮은 경우(100, 200 및 300 ppm)에는 분해속도가 흡착속도보다 크게 되어 반응속도는 아세트알데히드의 농도에 비례하여 다음과 같은 Langmuir-Hinshelwood의 1차 반응식이 성립하게 된다.<sup>13)</sup>

$$\begin{aligned} \frac{-dC}{dt} &= kC \\ C(t) &= C_0 \exp(-kt) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 C<sub>t</sub>는 일정시간 t 이후의 아세트알데히드의 농도, C<sub>0</sub>는 아세트알데히드의 초기농도, t는 시간 및 k는 반응속도상수이다.

아세트알데히드의 초기농도가 높을 때(500 ppm)는 흡착속도가 분해속도보다 크게 되어 반응속도는 아세트알데히드의 농도에 의존하지 않고 다음과 같은 0차 반응식을 만족시킨다.

$$\begin{aligned} \frac{-dC}{dt} &= k \\ C(t) &= C_0 - kt \end{aligned} \quad (3)$$

TCF에 의한 아세트알데히드 분해율은 아세트알데히드의 초기농도가 저농도일 때 1차 반응식, 고농도일 때는 0차 반응식을 만족하여 Langmuir-Hinshelwood의 식과 일치함을 알 수 있었다.

아세트알데히드 혼합가스의 유속과 자외선 조사시간에

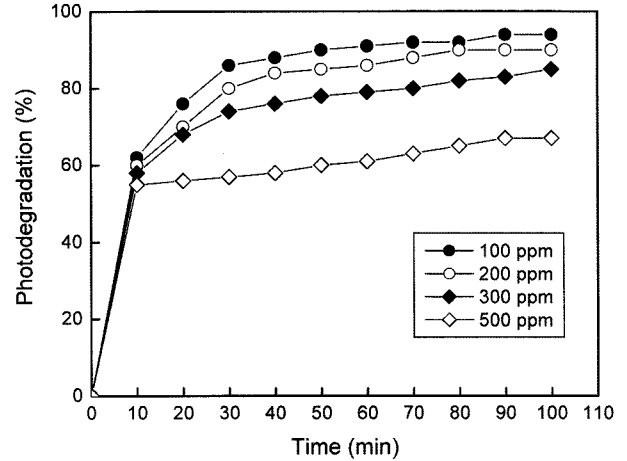


Fig. 2. Effect of initial acetaldehyde concentrations on the photodegradation of acetaldehyde by TCF with UV irradiation time. Weight of TCF = 10 g, flow rate = 50 ml/min, concentration of oxygen = 20%, concentration of water vapor = 100 ppm.

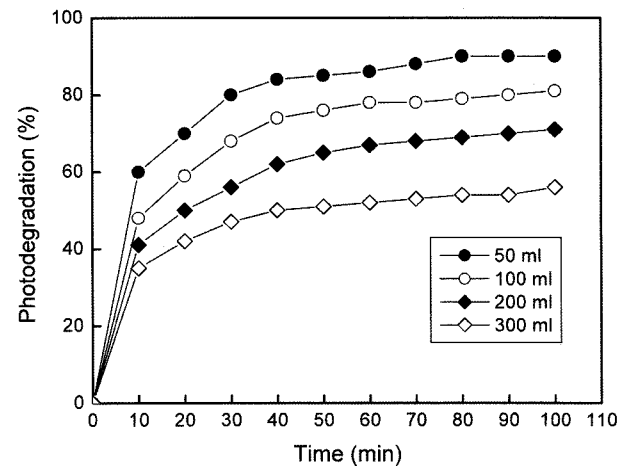


Fig. 3. Effect of flow rates of acetaldehyde mixture on the photodegradation of acetaldehyde by TCF with UV irradiation time. Weight of TCF = 10 g, C<sub>i</sub> = 100 ppm, concentration of oxygen = 20%, concentration of water vapor = 100 ppm.

따른 아세트알데히드의 분해율을 Fig. 3에 나타내었다. 혼합가스의 유속이 증가함에 따라 아세트알데히드의 분해율은 감소하였다. 유속과 관련하여 분해반응에 영향을 미치는 인자로는 입자간의 전달저항 및 분해대상 물질의 물질전달과 표면저항 효과가 있다. 본 연구에서는 동일한 조건으로 광분해 실험을 행하여 입자간의 전달저항을 무시할 수 있으므로 분해반응에 영향을 미치는 인자로는 분해대상 물질의 물질전달과 표면저항을 고려할 수 있다.<sup>14)</sup> 물질전달이 영향을 미칠 경우에는 혼합가스의 유속이 증가하게 되면 물질전달의 영향이 감소하여 분해율이 증가하나, Fig. 3과 같이 유속의 증가에 따라 아세트알데히드의 분해율이 감소하는 것은 물질전달의 영향을 받지 않

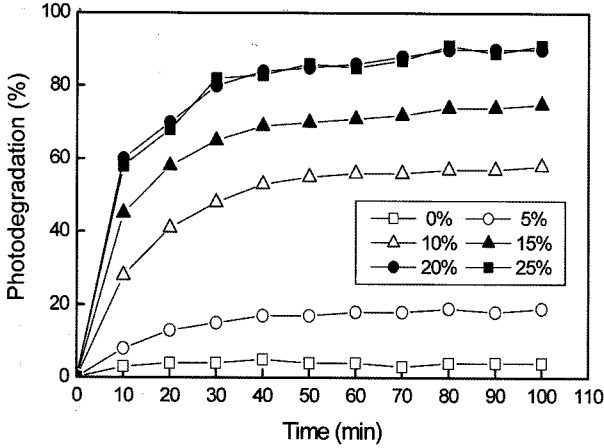


Fig. 4. Effect of oxygen concentrations on the photodegradation of acetaldehyde by TCF with UV irradiation time. Weight of TCF=10 g, flow rate=50 ml/min  $C_i$ =100 ppm, concentration of water vapor=100 ppm.

고 표면저항의 영향을 받아 접촉시간에 따라 분해반응이 증가하였기 때문이다.

혼합가스 중의 산소농도와 자외선 조사시간에 따른 아세트알데히드의 분해율을 Fig. 4에 나타내었다. 혼합가스 중에 산소가 존재하지 않을 때는 아세트알데히드가 거의 분해되지 않았으나, 산소농도가 증가함에 따라 분해율이 증가하여 산소농도 20%에서 최대 분해율을 나타내었고 그 이상의 농도에서는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이는 산소가 전자( $e^-$ )와 정공( $h^+$ )의 재결합을 방지하는 전자받개(electron acceptor)로 작용하기 때문이며, 그 이상의 산소농도에서는 충분히 형성된 전자받개로 인해 큰 변화가 관찰되지 않았다.<sup>14)</sup>

TCF 첨가량과 자외선 조사시간에 따른 아세트알데히드

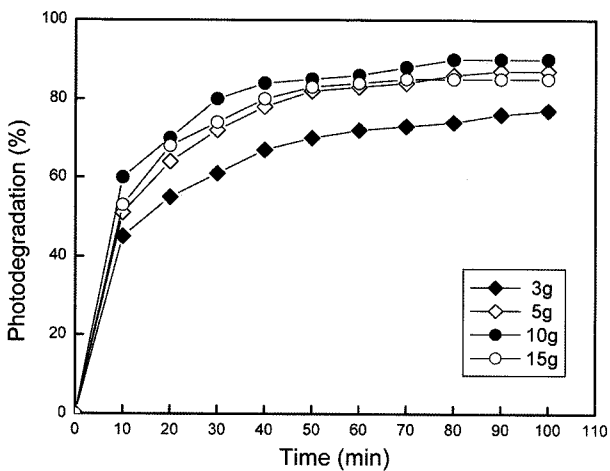


Fig. 5. Effect of TCF weights on the photodegradation of acetaldehyde by TCF with UV irradiation time. Flow rate=50 ml/min  $C_i$ =100 ppm, concentration of oxygen=20%, concentration of water vapor=100 ppm.

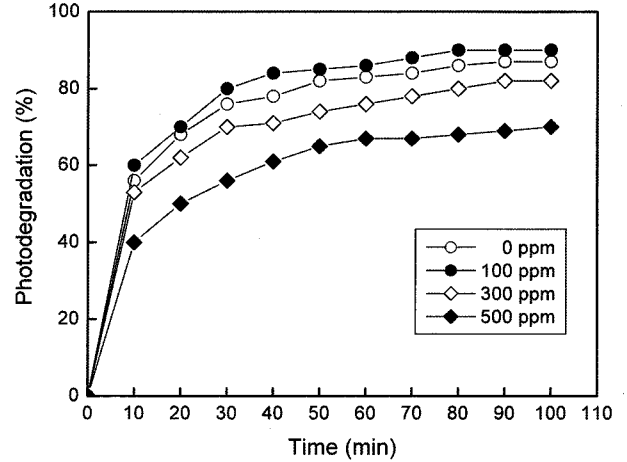


Fig. 6. Effect of  $H_2O$  vapor concentrations on the photodegradation of acetaldehyde by TCF with UV irradiation time. Weight of TCF=10 g, flow rate=50 ml/min  $C_i$ =100 ppm, concentration of oxygen=20%, concentration of water vapor=100 ppm.

의 분해율을 Fig. 5에 나타내었다. TCF의 첨가량이 증가함에 따라 아세트알데히드의 분해율이 증가하였으나, TCF 첨가량이 10 g 이상에서는 더 이상의 분해는 관찰되지 않았다. 광촉매의 첨가량이 증가하면 광에너지를 보다 많이 흡수할 수 있고 분해대상물질이 광촉매와 접촉할 수 있는 장소가 증가하여 분해율은 증가한다. TCF의 첨가량이 10 g인 경우에는 분해반응에 필요한 활성점이 TCF의 표면에 충분히 존재하고 그 이상의 촉매를 투입하게 되면 빛의 투과를 방해하기 때문에 분해반응은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

혼합가스 중의 수증기농도와 자외선 조사시간에 따른 아세트알데히드의 분해율을 Fig. 6에 나타내었다. 수증기농도가 증가함에 따라 아세트알데히드의 분해율은 감소하였는데, 이는  $TiO_2$  표면에 생성된 OH와 수증기의 수소결합에 의해  $TiO_2$  표면에  $H_2O$  분자가 축적되어 아세트알데히드의 흡착을 방해하기 때문이다. 이와 같은 현상은 수증기농도가 낮을 때는 서서히 진행되지만, 수증기농도가 높을 때는 빠른 속도로 진행되어 아세트알데히드의 분해를 감소시킨다.<sup>13)</sup> 또한 수증기는 전자-정공과 결합하여  $\cdot OH$ 을 생성하는데, 산소는 전자( $e^-$ )와 반응하여  $O_2^-$ 를 생성하고 광분해반응 진행 중에 계속적으로 OH이 소모되어 촉매활성의 유지를 위해서는 수화반응에 의한 지속적인 OH의 공급이 필요하다. 따라서 수증기농도가 낮을 때는 일정한 반응속도의 유지를 위해 소비와 흡착간의 평형이 이루어지나, 수증기농도가 높아지면 TCF 표면의 수증기 흡착이 증가하여 평형이 파괴되어 분해율이 감소하게 된다.

자외선 조사량에 따른 아세트알데히드의 분해율을 Fig. 7에 나타내었다. 자외선을 조사하지 않을 때는 아세트알데

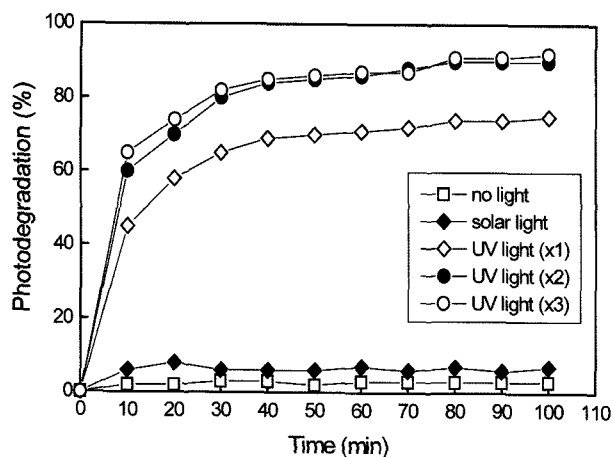


Fig. 7. Effect of UV light intensities on the photodegradation of acetaldehyde by TCF with irradiation time. Weight of TCF= 10 g, flow rate=50 ml/min  $C_i$ =100 ppm, concentration of oxygen=20%, concentration of water vapor= 100 ppm.

히드의 분해가 거의 진행되지 않았으며, 태양광 조사시 약 5%의 분해율을 나타내었다. 자외선 조사량이 증가할수록 분해율은 증가하였으나, 자외선램프가 두 개 이상인 경우에는 더 이상의 분해율 증가는 관찰되지 않았다. 이는 두 개의 자외선램프를 사용하였을 때 이미 아세트알데히드의 분해에 필요한 충분한 빛에너지가 공급되어 더 이상의 자외선이 아세트알데히드의 분해반응에 필요하지 않기 때문이다.

#### 4. 결 론

침전제적하법을 이용하여 제조한 TCF의 반응조건에 따른 아세트알데히드의 광분해특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 열처리온도가 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>의 입자크기는 증가하나 비표면적은 감소하였으며 700°C의 열처리시 입자크기 21.2 nm, 비표면적 43.2 m<sup>2</sup>/g인 TiO<sub>2</sub> 입자가 생성되었다. TiO<sub>2</sub> 입자크기에 따른 아세트알데히드의 분해율은 상관관계를 나타내지 않고 TiO<sub>2</sub>의 결정구조에 의존하였다. 아세트알데히드의 초기농도, 수증기 농도 및 아세트알데히드 혼합가스의 유속이 증가함에 따라 분해율은 감소하였으며, 아세트알데히드의 초기농도가 낮은 경우에는 Langmuir-Hinshelwood의 1차 반응식, 고농도일 때는 0차 반응식을 만족하였다. TCF의 첨가량과 혼합가스 중의 산소농도가 증가함에 따라 분해율은 증가하였으나, TCF 첨가량이 10 g 이상에서는 더 이상의 분해는 관찰되지 않았다. 자외선을 조사하지 않을 때는 아세트알데히드의 분해가 거의 진행되지 않고 태양광 조사시 약 5%의 분해율을 나타내었으며, 자외선의 조사량이 증가할수록 분해율은 증가하였으나, 자외선램프가 두 개 이상인 경우에는 분해율의 증가가 관찰되지 않았다.

#### REFERENCES

1. T. Sano, N. Negishi, K. Uchino, S. Matsuzawa, and K. Takeuchi, "Photocatalytic Degradation of Gaseous Acetaldehyde on TiO<sub>2</sub> with Photodeposited Metals and Metal Oxides," *J. Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **160** 93-8 (2003).
2. T. Sano, N. Negishi, K. Takeuchi, and S. Matsuzawa, "Degradation of Toluene and Acetaldehyde with Pt-loaded TiO<sub>2</sub> Catalyst and Parabolic through Concentrator," *Solar Energy*, **77** 543-52 (2004).
3. L. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "An Efficient TiO<sub>2</sub> Thin-Film Photocatalyst: Photocatalytic Properties in Gas-phase Acetaldehyde Degradation," *J. Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **98** 79-86 (1996).
4. M. Keshmiri, M. Mohseni, and T. Troczynski, "Development of Novel Sol-gel Derived Composites and Its Photocatalytic Activities for Trichloroethylene Oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **53** 209-19 (2004).
5. K. Hashimoto and A. Fujishima, "Application of Photocatalytic Reactions to Environmental Purifications," *Catalyst*, **36** [7] 524-30 (1994).
6. N. Tanaka, "Photocatalytic Water Purification(in Jpn.)," *Ceramics Jpn.*, **31** [10] 825-28 (1996).
7. K. Kato, "Photocatalytic Property of TiO<sub>2</sub> Anchored on Porous Alumina Ceramic Support by the Alkoxide Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101** [3] 245-49 (1993).
8. A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata, and M. Yamane, "Preparation of TiO<sub>2</sub> Particles Supported on Silica Gel as Photocatalyst," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** [8] 702-07 (1994).
9. D. Y. Shin and K. Kimura, "Preparation of TiO<sub>2</sub>-coated Hollow Glass Microspheres from Titania-hydrate-coated Fine Volcanic Glass," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107** [9] 775-79 (1999).
10. S. H. Lee, K. Kimura, D. Y. Shin, and W. P. Tai, "Development of TiO<sub>2</sub>-coated Hollow Volcanic Glass Spheres by a Thermal Decomposition Method of Hydrolytic Polymers from Tetra-*n*-Butoxy Titanium(in Jpn.)," *J. Mining & Mat. Pro. Ins. Jpn.*, **115** 107-10 (1999).
11. D. Y. Shin, S. M. Han, and K. N. Kim, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> Anchored on a Porous Clay Ceramic Support Using Dropping Precipitant Method(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1097-103 (2001).
12. D. Y. Shin and S. M. Han, "Synthesis of Nano TiO<sub>2</sub> Coated on Fly Ash Composites by the Precipitation Dropping Method(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 550-57 (2002).
13. S. Y. Yoon, J. H. Roh, B. K. Ryu, S. J. Park, and S. H. Lee, "A Study on the Photocatalytic Degradation of VOC over TiO<sub>2</sub> Coated on Glass Bead(in Kor.)," *Kor. J. Mater. Res.*, **10** [5] 328-34 (2000).
14. Y. D. Lee, B. H. Ahn, K. T. Lim, Y. T. Jung, G. D. Lee, and S. S. Hong, "Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene over Titanium Dioxides(in Kor.)," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10** [7] 1045-40 (1999).