

50%TiO₂/6%WO₃ 졸 용액에서의 톨루엔 처리에 대한 아세톤의 광활성 증가효과

신혜승 · 김재현*

바이오메디앙, *동덕여자대학교 보건관리학

Photolysis Improvement of Toluene in 50%TiO₂/6%WO₃ Sol Solutions Sensitized by Acetone

Hye Seung Shin and Jae Hyoun Kim*[†]

The Biomediang Co., Gyeonggido, Korea

*Department of Health Science, School of Natural Science, Dongduk Women's University, Seoul, Korea

ABSTRACT

Objectives: The photocatalytic degradation of toluene in a batch mode photoreactor for the purpose of the hazardous waste treatment was investigated.

Methods: Kinetic experiments using a low pressure mercury lamp (Lambda Scientific Pty Ltd, 50 Watt) emitting both UV and visible light were performed at 31°C over toluene concentrations ranging from 10 to 50 mg/l in water with 50%TiO₂/6%WO₃ (TW) concentration of 1 g/l at a pH of 6.

Results: Kinetic studies showed that 50%TiO₂/6%WO₃ (TW) photocatalyst was highly active in toluene degradation; we observed that 99% of the pollutant was degraded after six hours under visible irradiation; furthermore, we observed that adsorption onto TW catalyst was responsible for the decrease of toluene with pseudo-first order kinetics. It was also found that oxygen as a radical source in the sol medium played a significant role in affecting the photodegradation of toluene, especially with a two-fold elevation. This increase was achieved by a more than four-fold elevation of the photodegradation of toluene in the presence of acetone than without, presumably via an energy transfer mechanism.

Conclusions: We concluded that photodegradation in acetone and oxygen molecules along with TW was an effective method for the removal of toluene from wastewater.

Keywords: photodegradation, 50%TiO₂/6%WO₃, acetone, toluene, pseudo-first order kinetic

I. 서 론

수용액 중 금속,¹⁾ aromatic compounds,²⁾ formic acid³⁾ 및 dyes⁴⁻⁶⁾의 처리에 있어 광촉매를 이용한 방법은 잠재적으로 유망한 기술로 알려져 있다. 광촉매를 이용하는 방법은 일반적으로 매우 큰 밴드갭 에너지(3.0 eV)를 가진 TiO₂ 혹은 복합형 반도체를

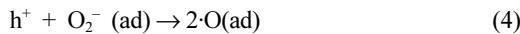
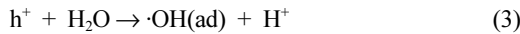
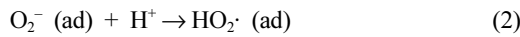
등의 졸 용액에서 산화 혹은 환원반응을 유도하기 위하여 반드시 UV 조사가 필수적이다.⁷⁾ 그러나 실제 광촉매 반응에 사용할 수 있는 반도체 물질은 첫째, 광학적으로 활성이 있으면서 광부식이 없어야 하며 둘째, 광화학적 활성도가 크기 위해서는 매우 산화성이 큰 cationic holes(h⁺; E_{BV} > 2.0 V v/s NHE)을 가지고 있어야 하며 셋째, 물 분자로부터 OH· 라

[†]Corresponding author: Department of Health Science, School of Natural Science, Dongduk Women's University, Seoul 136-714, Korea, Tel: +82-2-940-4484, Fax: +82-2-940-4193, E-mail: kjhyon@dongduk.ac.kr

Received: 3 February 2012, Revised: 10 June 2012, Accepted: 15 June 2012

디칼($E_{ox} = 2.4 \text{ V v/s NHE}$)로 산화하기 위한 에너지 준위가 갭에너지($E_g = 2.6 \text{ eV to approximately } 3.0 \text{ eV}$) 내에 존재해야 한다. 마지막으로 처리의 중요한 개념으로 경제적이기 위해서는 쉽게 가시광선 같은 광원을 사용할 수 있어야 한다. 최근에 경제적인 가시광원을 이용한 TiO_2/WO_3 시스템을 이용한 오염물질의 분해에 대한 연구가 진행되었다.⁸⁻¹¹⁾

일반적으로 TiO_2 같은 광촉매의 졸용액 내에서 광조사를 할 경우 다음과 같은 메커니즘을 통하여 O_2^- , $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ 및 $\text{O}\cdot$ 활성산소가 존재한다.¹²⁾



TiO_2 상에서 WO_3 의 도포현상에 의한 페놀의 광촉매적 산화에 의한 효율적 증가가 mixture의 친수성에 기인하고 WO_3 band-gap내에서 5가 텅스텐의 도포의 특징에 의한 것이라고 보고되었다.^{13,14)} 기본적으로 WO_3 는 주로 태양광 스펙트럼의 near UV와 청색영역을 흡수를 하며 광조사로 발생한 전자를 이동시키기 위한 적절한 conduction band potential(전도대전위)을 가지고 있다. 밴드갭이 큰 반도체의 성질을 이용한 광촉매 산화반응은 valence band(가전자대)로부터 conduction band(전도대)로의 전자의 이동에 의하여 electron-hole pair(전자-홀 쌍)을 만들면서 일어난다. 그 전자들은 물에 녹아있는 산소에 의하여 제거되며 양극홀은 OH^* 를 형성하기 위하여 반도체 표면에서 흡수된 OH^- 혹은 H_2O 과 반응하며 결과적으로 분해된 OH^- 나 H_2O 의 상당한 양이 광화

학반응을 유도하는 히드록실 라디칼을 형성한다.

50% TiO_2 /6% WO_3 (TW) composite 표면의 산도는 분해에 관련된 반응속도와 광효율에 영향을 주는 변수이다. 산도가 커지면 광화학적 효율도 크게 증가하는 것으로 알려져 있다.^{15,16)} 산도의 증가는 TiO_2 의 전도대로부터 전자를 산소분자에 빠르게 전달시킨다. TiO_2 혹은 WO_3 를 단독으로 사용했을 경우보다 광촉매 표면의 산도가 몇 배정도 커지는 것을 알 수 있었다. WO_3 가 7%까지 첨가할 경우 산도가 증가하며 그 이상에서는 산도가 점차로 감소하는 것으로 알려졌다. 다른 논문에서는 WO_3 가 8%(wt/wt)일 때 TiO_2 단독으로 사용될 경우보다 최대 10배 정도 광분해효율이 커지는 것으로 나타났다.¹⁷⁾ 또한 분해능력은 WO_3 가 1-5(wt.%) 정도에 높은 분해력을 나타내었다.¹⁸⁾ TiO_2/WO_3 composite film은 350-400 nm대에서 큰 흡수파장을 가지고 있다.¹⁹⁾ 에너지 저장능력은 두 반도체의 조성성분에 달렸으며 1:1(mol/mol)의 비율에서 최대로 도달하는 것으로 알려졌다.²⁰⁾

Fig. 1은 TiO_2/WO_3 촉매와 산소의 존재하에 의한 광반응을 나타내는 도식이다.

아세톤은 energy transfer를 통하여 용액내의 다른 물질에 에너지를 전달시켜 다른 물질로 변환시키는 역할을 하는 것으로 알려졌다.^{22,23)} Acetone은 간접적인 광촉매로 사용되어 양자수율을 높여 diazo dye의 분해²⁴⁾ 그리고 trichloroethylene에 대한 광분해효율을 25배 정도 증가시키는 것으로 나타났다.²⁵⁾

따라서 본 논문에서는 50% TiO_2 /6% WO_3 반도체 composite, 가시광선(visible light), 산소 및 아세톤 등을 자체적으로 제작한 광분해 시스템에 일체적으로 사용하여 톨루엔에 대한 광분해 활성을 조사하

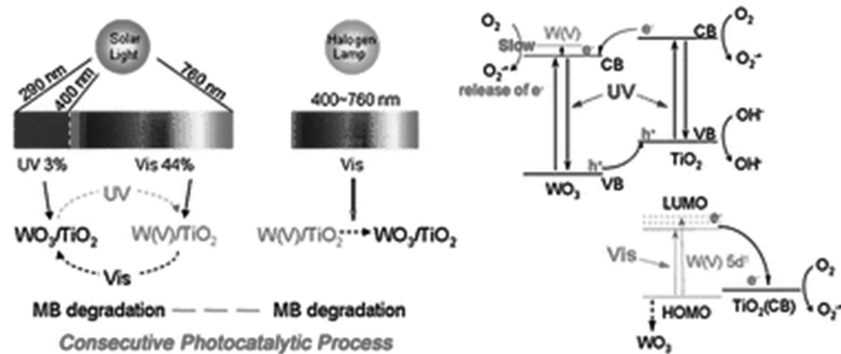


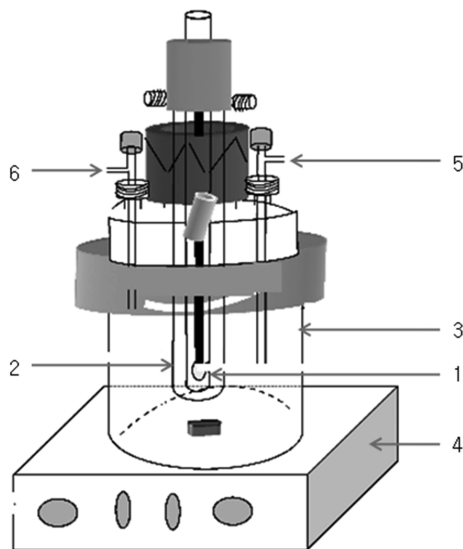
Fig. 1. Photodegradation mechanism of methylene blue on TiO_2/WO_3 under visible light.²¹⁾

며, 분해정도, 산소의 역할(with or without O₂) 및 아세톤에 의한 에너지전달(energy transfer) 작용(with or without acetone)으로 인한 광활성에 미치는 영향을 연구하였다.

II. 연구방법

1. Batch 광반응기

Batch식의 반응기는 안지름 24.5 cm와 높이 34.5 cm의 용기 내부에 cylindrical pyrex-glass로 반응기(5 l)를 제작하였으며 반응기 외부에는 알루미늄 박막을 붙여 빛이 반사가 되도록 하였다(Fig. 2). 냉각을 위해 스테인레스강을 사용하여 외부용기를 만들어 광반응기를 둘러 쌓아 냉각수를 입출하게 제작하여 반응기의 온도를 유지하였다. 반응기의 중심부에는 석영으로 만들어진 저압수은램프(Lambda Scientific Pty Ltd.)의 광원(UV with 350 nm; visible light with 577 nm, 579 nm, 546.1 nm and 404.7 nm; Intensity: 100 W)은 석영유리관에 넣어 반응기 내부에 장착하였다. 광반응기 내부에 광촉매 알갱이를 충전하고, 일정한 유속으로 공기를 포화시키면서 교반하였다. 용기의 중심부에는 광분해 반응 후의 반응물을 채취할 수 있는 밸브를 장치하여 분석용 시료용액을 분



1. UV lamp 2. Quartz tubing
3. Closed photo reactor 4. Magnetic stirrer
5 & 6. Water cooling

Fig. 2. Batch-type photoreactor design.

취하였다.

2. 광조사(Photo-irradiation)

Pyrex 재질로 만든 광반응 용기를 사용하였으며 길이 35 cm, 반경은 25 cm의 크기로 제작된 Pyrex 반응기를 사용했으며 용기의 부피는 5 l 정도의 크기로 시험용액을 3 l로 만들어 시험하였다.

TiO₂는 Commercial Degussa P-25(50 m²/g surface area, 70% anatase, 30% rutile)를 사용하였으며 WO₃를 포함한 Degussa P-25 졸 용액은 70°C에서 sonicator 내에서 혼합하였다. TiO₂/WO₃ 전체의 농도는 1 g/l 졸 용액으로 제조하여 실험에 사용하였다. Batch photolysis 실험은 TW의 졸 용액에 톨루엔의 초기 농도(50 ppm)를 반응용기에 넣고 시험하였다. 혼합물은 magnetic stirrer를 이용하여 300 rpm의 속도로 교반하였다. 광반응 실험 동안 졸 용액의 pH는 5.67-6.13이었으며 온도는 27 ± 2이었다. 실험기간 동안 암시료(dark control)를 동시에 수행하였으며 조사하여 얻은 광분해율과 비교하였다.

3. 산소와 아세톤의 광분해효율

50 ppm 톨루엔 용액을 시료용액을 대기의 산소를 폭기하여(100 ml min⁻¹) 포화시킨 후 실험방법에 기술된 광원을 사용하여 반응기에 반응을 시켰으며 산소가 없을 때의 광반응의 결과와 비교하였다. 유사하게 아세톤(2 mmol)-O₂-TW 혹은 O₂-TW를 포함한 용액을 각각 이용하여 아세톤에 의한 광분해 활성을 시험하였다.

4. 기기분석방법

톨루엔의 분석에는 Flame Ionization Detector(FID)를 장착한 가스크로마토그래프(HP GC-6890)를 사용하였으며 10 μl의 시료를 채취하여 분석하였다. 각 시료는 membrane filter를 사용하여 TW 촉매를 제거하여 분석하였다. 컬럼은 10% SE30 packed column을 사용하였으며 이동상으로 질소가스(30 ml min⁻¹)를 사용하였다.

III. 연구결과 및 고찰

1. 광분해 반응의 반응차수의 결정

이 실험에서는 실험방법과 서론에서 언급한 광촉

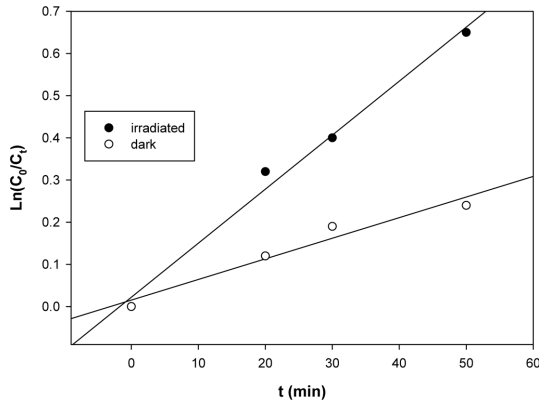


Fig. 3. Determination of pseudo-first order photodegradation of toluene in TW sol solutions under irradiation or dark control (pH = 6).

Table 1. Kinetic rates of pseudo-first order photodegradation of toluene in TW sol solutions under irradiation or dark control (pH = 6)

	k' , ppm min ⁻¹	R ²
Dark control	0.043	0.913
Irradiated	0.157	0.994

매(TW) 및 산소, 아세트톤 등을 포함하는 광반응시스템을 사용하여 암조건하에서 실험된 결과와 비교하여 광조사에 의한 광활성도를 조사하였다. Fig. 3은 시간(min)의 추이에 따른 $\ln(C_0/C_t)$ 의 분해반응속도를 나타내는 그림이다.

광조사 및 암반응 시료에 대한 시간 별 감소된 농도의 변화를 측정하여 $\ln(C_0/C_t) = k't$ 의 식을 사용하여 반응차수를 결정한 결과 모두 높은 상관계수를 갖는 직선을 나타냈다(Fig. 3). 직선에 대한 반응계수 및 상관계수는 Table 1에 기술하였다.

실험결과(Fig. 3)에 의하면 반응속도는 각각 0.043(dark control)과 0.157(irradiated)로 나타나 광원을 조사했을 때의 분해율이 암반응일 때의 속도보다 2배 이상 큰 것으로 나타났다. 광조사(irradiated)한 경우 상관계수가 각각 $R^2 = 0.994$, dark control의 경우는 $R^2 = 0.913$ 으로 나타나 두 가지 실험의 경우에 모두 pseudo-first order를 따르는 것으로 확인하였다. 이러한 사실은 톨루엔의 분해반응 즉 $r = k_{obs}[\text{Toluene}]$ 에서 k_{obs} 는 실제의 반응상수가 아니라 $k_{obs} = k[\text{OH}^-]$, 즉 $[\text{OH}^-]$ 의 농도에 의하여 좌우되는 반응으로 예측

된다. 암시료(dark control)에 대한 분해반응의 상관계수는 조금 낮았으나($R^2 = 0.913$) 빛이 조사되지 않은 경우에도 톨루엔이 감소되는 현상이 나타나고 있음을 관찰할 수 있었으며($k' = 0.043$) 이는 분해에 의한 감소반응과 줄 용액에는 산소가 포화되어 있으므로 산소에 의한 분해반응도 유사하게 진행되고 있는 것으로 사료된다.

2. TW의 분해율 실험

톨루엔을 암반응 및 광조사할 때 나타난 TW의 광분해도는 일반적으로 분해율에 비해하기 때문에 TiO_2 및 TW에 의한 사용하여 분해율을 시험하였다. 분해평형을 만들기 위해 모든 포화된 산소를 포함한 혼합물을 30분 동안 그대로 방치한 다음 톨루엔의 변화농도를 측정하였다. 평형상태의 분해율은 다음의 식으로 계산하였다.

$$D_s \text{ \% (분해율)} = (A_0 - A_{eq}) \times 100 \text{ \%} / A_0$$

A_0 는 초기 톨루엔 농도, A_{eq} 는 평형상태에서의 농도이다.

실험 결과, 모두 20% 미만의 분해율이 관찰되었으며 TiO_2 보다는 TW의 분해율이 거의 2배 정도 큰 것으로 나타났으며(Table 2) 이러한 사실은 광조사 시에 TW에 의한 전자의 이용율이 더 크다는 것을 나타낸다. 다시 말하면 TW의 처리효율성이 매우 크다는 사실을 입증하였다.

3. 산소에 의한 광분해 효과

Fig. 4는 시간(min)의 추이에 따른 $\ln(C_0/C_t)$ 의 분해반응속도를 도식한 그림이다.

본 실험에서는 같은 조건하에서 톨루엔 50 ppm을 초기농도로 각각 포화산소가 있을 때 및 산소없이 광반응을 수행하였다. 본 실험조건에서 톨루엔의 반응속도는 산소가 존재할 때는 산소없이 조사할 경우보다 7배 정도 분해효과가 크게 나타나 산소의 역할이 매우 큰 것으로 나타났다(Table 3). 그러나 처

Table 2. Comparison of photodegradation rates (D_s , %) of toluene on TiO_2 or TW under dark conditions

	TiO_2	TW
Photodegradation rate (D_s), %	11.96 ± 5.74	19.65 ± 2.38

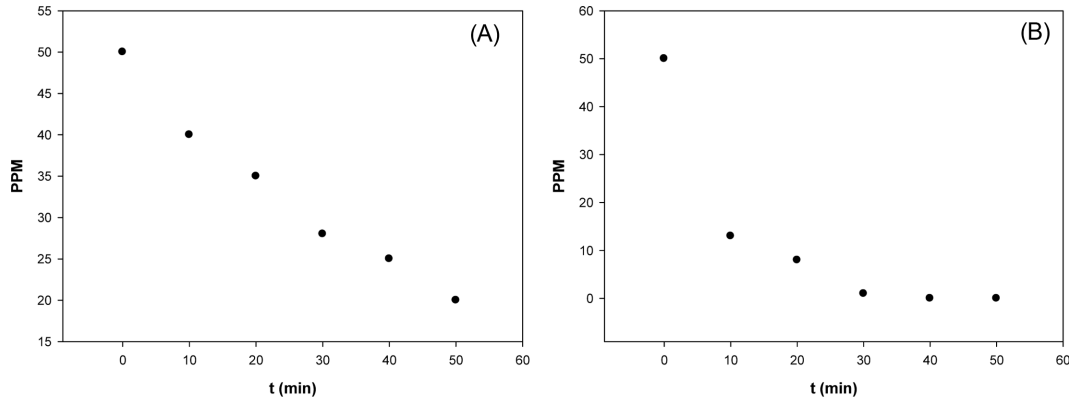


Fig. 4. Photodegradation of toluene (50 ppm) in TW sol solutions without (A) and with saturated O₂ (B).

Table 3. Kinetic rates of pseudo-first order photodegradation of toluene in TW sol solutions with O₂ or without O₂ (pH = 6)

	With O ₂	Without O ₂
k', ppm min ⁻¹	0.17 ± 0.02	0.025 ± 0.007

리물질의 종류 및 기타 실험조건에 따라 반응속도는 달라질 것으로 예측된다. 산소는 수용용액상에서 전자제거제(electron scavenger)로 작용하여 라디칼을 생성하여 산화반응을 촉진한다.²⁶⁾ 이러한 광촉매 시스템에는 singlet oxygen(¹O₂)²⁷⁾ 뿐만 아니라 본 논문의 서론에서 언급한 여러 활성라디칼이 관여하고 있다. 또한 광촉매 산화반응은 광촉매의 농도, 산소의 양, 온도, 및 광조사 시간에 의하여 달라진다.²⁸⁾

4. 톨루엔의 광분해에 대한 아세톤의 효과

Fig. 5는 시간(min)의 추이에 따른 아세톤의 효과(with or without acetone)에 의한 Ln(C₀/C_t)의 분해 반응속도를 도식한 그림이다.

반응차수결정에서 확인된 pseudo-first order를 근거로 같은 방법으로 반응속도를 계산한 결과 아세톤을 넣지 않았을 때의 반응속도(k')는 0.043이며 아세톤을 사용했을 경우에는 0.17로 나타났다(Table 4).

톨루엔의 반도체 혼합물에 의한 분해는 매우 작은 이유는 비극성을 가지고 있는 톨루엔이 TiO₂ 혹은 WO₃의 산소분자와 수소결합이 잘 일어나지 않으므로 electron charge transfer가 잘 일어나지 않는 것으로 예측된다. 또한 아세톤은 휘발성이 크므로 반도체 composite에 대한 분해도 매우 작을 것으로

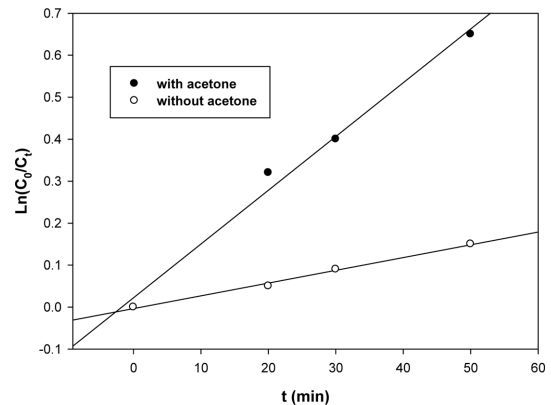


Fig. 5. Comparison of photodegradation of toluene (50 ppm) in TW sol solutions with or without acetone (pH = 6).

Table 4. Kinetic rates of pseudo-first order photodegradation of toluene in TW sol solutions with acetone or without acetone (pH = 6)

	With acetone	Without acetone
k', ppm min ⁻¹	0.17 ± 0.02	0.043 ± 0.01

사료되어 아세톤의 분해속도 보다는 톨루엔의 분해속도가 빠를 것으로 예측된다. 아세톤의 최대 흡수 파장이 330 nm로 저압수은아크램프의 파장대와 부분적으로 겹치며 광촉매 composite는 visible 파장대와 같은 영역대에 존재하여 아세톤에 의한 광반응 효과가 나타나 톨루엔에 대한 아세톤의 직접적인 에너지전달과정이 분해반응에 관여한 것으로 나타났다. 뿐만 아니라, 반도체에서 나온 용해전자가 산소

화 결합해 반응성이 매우 큰 활성산소 즉 singlet oxygen(1O_2) 및 superoxide radical anion($O_2^{\cdot-}$)로 작용하여 산화반응하여 분해를 일으키는 것으로 사료된다.²⁹⁻³¹ 아세톤이 TiO_2 상에서 에너지전달에 의한 오염물질의 광분해역할을 저해하는 것으로 관찰되었으나 메카니즘은 자세히 밝혀지지 않았다.³² 아세톤의 광반응 활성효과는 TW 졸 용액상에서 톨루엔이 아세톤 용매에 용해되어 흡수가 되는 경로를 경유하거나 혹은 광원에 의하여 아세톤의 triplet state energy가 직접적으로 전달에 관여하는 direct energy transfer(triplet-singlet energy transfer)의 두 경로가 동시에 일어날 것으로 예측된다.

IV. 결 론

본 논문에서는 435 nm의 파장영역대를 가진 50% TiO_2 /6% WO_3 (TW) composite 광촉매 시스템을 이용하여 pH = 6에서의 톨루엔의 광분해 정도를 측정하였다. 이 시스템은 TiO_2 단독으로 사용한 경우보다 광효율이 더 크다고 알려져 있으며 본 실험에서 광분해 시너지 효과를 입증하였다.

분해실험에서 TiO_2 졸 용액보다는 TW 졸 용액상의 분해율이 거의 2배 정도 큰 것으로 나타났다. 이 사실은 TW에 의한 광분해 효과가 더 크다는 것을 설명하고 있다. 게다가 분해율이 30분 내에 20% 미만인 분해되어 광조사를 할 때 30분만에 50% 정도가 분해되는 것으로 보아 분해를 통한 광분해가 연속적으로 분해반응을 유도하는 것으로 나타났다.

아세톤의 효과는 아세톤이 없이 광조사한 분해율보다 4배 정도 활성이 큰 것으로 입증되었다. 그리고 아세톤이 광촉매에 의하여 광분해가 잘 일어나지 않으므로³³ 전체 실험에서도 아세톤이 분해되어 반응속도에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 예측된다.

pH가 작아질수록 WO_3 의 텅스텐(W)에의 분해가 증가하는 것으로 이미 알려졌다.³⁴ 본 논문에서는 pH의 영향은 시험하지 않았으나 광촉매시스템은 단시간에 톨루엔을 분해시켰으며 실험디자인 상 pH = 6 이하의 산성조건에서 실험하기가 쉽지 않으므로 다른 파라미터, 즉 조사시간의 연장 등을 조절하여 디자인하였다.

본 논문에서 실험적 제한점은 다음과 같으며 추후의 과제에 필요한 해결사항으로 참고하기로 한다.

(1) 분해산물인 CO_2 의 양을 이용하여 mass balance를 계산하여야 하나 이 논문에서는 불가능하였다.

(2) 산도가 클수록 광분해효율이 커질 것으로 예측되나 pH가 6보다 적은 범위에서는 반응기의 제작이 어려워 측정하지 않았다.

(3) 광분해물에 대한 조사는 더 좋은 결과를 보기 위해서는 batch보다는 연속시스템으로 실행하여 실제 과정을 더 정확히 모사할 필요가 있다.

(4) 분해생성물에 의한 규명은 광분해를 증명하는데 필수적인 사항으로 분석을 실시하였으나 이에 대한 결과는 후속 연구제목으로 발표하기로 한다.

본 논문의 내용은 신재생에너지의 응용성이 뛰어나 U. S. EPA에서 위험물질로 구분되어 있는 개별 화학물질의 안전한 처리에 매우 중요한 방법으로 간주된다.³⁵

감사의 글

이 논문은 동덕여자대학교의 2011년 교원연구년제 지원에 의하여 수행된 연구 논문입니다.

참고문헌

1. Lee SM, Lee TW, Choi BJ, Yang JK. Treatment of Cr(VI) and phenol by illuminated TiO_2 . *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2003; 38(10): 2219-2228.
2. Hsien YH, Chang CF, Chen YH, Cheng S. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO_2 supported on molecular sieves. *Appl Catalysis B: Environ.* 2001; 31: 241-249.
3. Song SJ, Kim KS, Kim KH, Li HJ, Cho DL, Kim JB, et al. Fabrication of TiO_2 impregnated stainless steel fiber photocatalysts and evaluation of photocatalytic activity. *J Korean Ind Eng Chem.* 2008; 19(6): 674-679.
4. Neppolian B, Choi HC, Sakthivel S, Arabindoo B, Murugesan V. Solar light induced and TiO_2 assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere.* 2002; 46: 1173-1181.
5. Chen Y, Wang K, Lou L. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO_2 particles under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol A: Chem.* 2004; 163(1-2): 281-287.
6. Yang JK, Lee, SM. Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO_2 photocatalysis. *Chemosphere*

- 2006; 63(10): 1677-1684.
7. Ke D, Liu H, Peng, T, Liu X, Dai K. Preparation and photocatalytic activity of WO₃/TiO₂ nanocomposite particles. *Mater Lett.* 2008; 62(3): 447-450.
 8. Li XZ, Li FB, Yang CL, Ge WK. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol A: Chem.* 2001; 141(2): 209-217.
 9. Zhao J, Chen C, Ma W. Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Topics in Catalysis.* 2005; 35(3-4): 269-278.
 10. Song H, Jiang H, Liu X, Meng G. Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation. *J Photochem Photobiol A: Chem.* 2006; 181(2-3): 421-428.
 11. Lin CF, Wu CH, Onn ZN. Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems. *J Hazard Mater.* 2008; 154(1-3): 1033-1039.
 12. Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Jpn J Appl Phys.* 2005; 44(12): 8269-8285.
 13. Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev.* 1993; 93(2): 671-698.
 14. Habazaki H, Hayashi Y, Konno H. Characterization of electrodeposited WO₃ films and its application to electrochemical wastewater treatment. *Electrochim Acta.* 2002; 47(26): 4181-4188.
 15. Papp J, Soled S, Dwight K, Wold A. Surface acidity and photocatalytic activity of TiO₂, WO₃/TiO₂, and MoO₃/TiO₂ photocatalysts. *Chem Mater.* 1994; 6(4): 496-500.
 16. Kwon YT, Song KY, Lee WI, Chio GJ, Do YR. Photocatalytic behavior of WO₃-loaded TiO₂ in an oxidation reaction. *J Catal.* 2000; 191(1): 192-199.
 17. Gomez H, Orellana F, Lizama H, Mansilla HD, Dachiele EA. Study of phenol photodegradation with TiO₂-WO₃ coupled semiconductors activated by visible light. *J Chil Chem Soc.* 2006; 51(4): 1006-1009.
 18. Tryba B, Piszcz M, Morawski AW. Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ composites. *Int J Photoenergy.* 2009; Article ID 297319, 7 pages.
 19. He J, Cai QZ, Luo Q, Zhang DQ, Tang TT, Jiang YF. Photocatalytic removal of methyl orange in an aqueous solution by a WO₃/TiO₂ composite film. *Kor J Chem Eng.* 2010; 27(2): 435-438.
 20. Cao L, Yuan J, Chen M, Shangguan W. Photocatalytic energy storage ability of TiO₂-WO₃ composite prepared by wet-chemical technique. *J Environ Sci(China).* 2010; 22(3): 454-459.
 21. Su D, Wang J, Tang Y, Liu C, Liu L, Han X. Constructing WO₃/TiO₂ composite structure towards sufficient use of solar energy. *Chem Commun.* 2011; 47(14): 4231-4233.
 22. Robinson AJ, Rodgers MAJ, Keene JP, Gilbert CW. Singlet energy transfer in liquid acetone. *J Photochem.* 1972-1973; 1(5): 379-386.
 23. Qian K, Shukla A, Futrell J. Collision-induced intramolecular energy transfer and dissociation of acetone molecular ion. *J Chem Phys.* 1990; 92(10): 5988-5996.
 24. Chu W, Tsui SM. Photo-sensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone. *Chemosphere.* 1999 Oct; 39(10): 1667-1677.
 25. Choy WK, Chu W. The rate improvement and modeling trichloroethene photodegradation by acetone sensitizer in surfactant solution. *Chemosphere.* 2001; 44(5): 943-947.
 26. Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat PV. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J Phys Chem.* 1993; 97(35): 9040-9044.
 27. Hirahara Y, Ueno H, Nakamuro K. Aqueous photodegradation of fenthion by ultraviolet B irradiation: contribution of singlet oxygen in photodegradation and photochemical hydrolysis. *Water Res.* 2003; 37(2): 468-476.
 28. Habibi MH, Hassanzadeh A, Mahadavi S. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *J Photochem Photobiol A: Chem.* 2005; 172(1): 89-96.
 29. Xu S, Shen J, Chen S, Zhang M, Shen T. Active oxygen species (¹O₂, O₂) generation in the system of TiO₂ colloid sensitized by hypochlorite. *J Photochem Photobiol A: Biol.* 2002; 67(1): 64-70.
 30. Wu XZ, Lingyue M, Akiyama K. Chemiluminescence study of active oxygen species produced by TiO₂ photocatalytic reaction. *Luminescence.* 2005; 20(1): 36-40.
 31. Tsuruta T, Okuda M, Katayama K. Detection of active oxygen species dynamics in TiO₂ sol solutions using single-shot near-field heterodyne transient grating method. *Chem Phys Lett.* 2008; 456(1-3): 47-50.
 32. Zheng W, Liu WP, Wen YZ, Lee SJ. Photochemistry of insecticide imidacloprid: direct and sensitized photolysis in aqueous medium. *J Environ Sci(China).* 2005; 16(4): 539-542.

33. Chen F, Wu TH, Zhou XP. The photodegradation of acetone over VO_x/MgF₂ catalysts. *Catal Commun.* 2008; 9(8): 1698-1703.
34. Carcel RA, Andronic L, Duta A. Photocatalytic degradation of methyloange using TiO₂, WO₃ and mixed thin films under controlled pH and H₂O₂. *J Nanosci Nanotechnol.* 2011; 11(10): 9095-9101.
35. Thakur RS, Chaudhary R, Singh C. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review. *J Renew Sustain Energy Rev.* 2010; 2(4): 042701 (37 pages).