



Photocatalyst Effect of Polyester Fabrics Treated with Visible-light Responsive Photocatalyst

Sei Young Choi[†]

Department of Applied Chemistry, Cheongju University, 298 Daeseongro, Cheongwon-gu, Cheongju 28503, Korea

(Received November 18, 2015, Revised November 25, 2015, Accepted December 2, 2015)

Abstract: In this study, we studied the photocatalytic functionality such as deodorant, antibacterial, antistatic of polyester fabrics treated with visible-light responsive photocatalyst. According to UV/visible spectrometry result, the UV-visible peak of visible-light responsive photocatalyst was found to be red shift at 420 nm sensitive in the visible light region. Also, the deodorizing and antimicrobial performance were shown to be retained more than 99% both before washing and even after 25 times washing. According to washing durability of polyester fabrics treated with visible-light responsive photocatalyst, the reduction effects for gas such as ammonia, trimethylamine, formaldehyde and toluene after 25 times washing appeared to be retained as much as before washing. At both before washing and after 25 times washing, antistatic property showed frictional voltage of approximately 250V.

Keywords: visible-light responsive photocatalyst, polyester fabrics, deodorization, washing durability, antibacterial, anti-static.

Introduction

2003년 사스(SARS), 2009년의 신종플루 그리고 금년 2015년의 메르스(MERS)사태를 겪으면서 감염병예방을 위한 대책으로 항균기능을 갖는 섬유제품에 대한 소비자의 관심이 커지고 있다.

최근에는 의복, 침구류 등의 섬유제품이 유해한 오염물질, 약취, 병원균 등 심각한 환경오염에 노출되고 있는 것도 사실이다. 따라서 섬유산업계에도 범용 소재가 아닌 친환경적이면서 항균, 소취 등의 기능을 갖춘 기능성섬유 개발이 요구되고 있다.¹⁻³ 그러한 상품들 중의 하나로서 항균성 염료나 화학항균제 등을 사용한 항균섬유제품을 들 수 있으며, 최근 인체에 유해할 수 있는 화학 항균제 대신 인체 독성이 낮은 무기 소재를 복합하여 섬유제품에 항균성을 부여하는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁷ 이러한 관심으로 다양한 시도가 이루어지고 있는 가운데 최근에는 광촉매의 특성을 활용하는 연구도 활발히 진행되고 있다.⁸

광촉매는 1972년 Nature지에 소개된 혼다-후지시마효과⁹ 연구를 시작으로 본격적으로 학계에 관심을 받게 되었다. 광촉매는 일반적으로 태양광중 자외선을 받아 물질 표면에서 강력한 산화반응을 일으키는 반도체 물질로써 빛에너지의 이용만으로도 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있

는 장점과 항균, 소취, 초친수성 등의 특성을 지니고 있는 재료로서 21세기 유망기술분야로 크게 각광받고 있다.

광촉매는 400 nm 이하의 자외선을 받게 되면 전자(e^-)와 정공(h^+)을 형성하고, 공기 중의 물과 산소로부터 hydroxy radical ($\cdot OH$)과 superoxide anion ($\cdot O_2^-$)을 생성하고 생성된 hydroxyl radical과 superoxide anion은 강력한 산화·환원력을 가지고 있어 항균, 탈취, 방오성, 각종 유기물의 효과적 분해력 등의 많은 장점을 갖고 있는 물질이다.¹⁰ 이러한 장점에도 불구하고 광촉매로 사용되고 있는 이산화티타늄은 400 nm 이하의 자외선이 조사되어야만 활성을 나타낸다는 단점을 갖고 있어 실용화에는 어려움이 있었다.¹¹ 이러한 문제점을 개선하기 위해 최근 많은 연구자들이 바나듐, 크롬 및 철과 같은 전이금속을 이산화티타늄에 도핑하여 가시광을 흡수하는 가시광선감응형 광촉매의 연구를 수행하고 있고 상품화도 이루어지고 있다.¹²⁻¹⁸

광촉매의 섬유제품에의 응용에 대해서는 섬유고분자내의 투입에 의한 방법과 표면 코팅에 의한 방법 등이 있다.¹⁹ 그러나 원사제조단계에서의 이러한 기능을 갖는 섬유소재 개발은 상대적으로 장기적인 개발기간 및 많은 투자를 요구하기 때문에 표면처리, 코팅 등과 같이 섬유 표면의 특성을 변형시켜, 새로운 기능성을 부여하는 표면개질이 중요하다고 인식하고 졸-겔법에 의한 광촉매 함유 섬유코팅에 대한 연구가 활발히 검토되고 있다.²⁰

본 연구에서는 자외선뿐만 아니라 가시광선에서도 광촉매

[†]Corresponding author E-mail: sychoi@cju.ac.kr

작용을 하는 가시광선감응형 광촉매를 제조하고, 이것을 폴리에스터섬유에 처리한 다음 탈취, 정전기 방지, 항균성, 항곰팡이성 등의 광촉매 효과와 세탁내구성을 확인하였다. 그리고 이를 통하여 신발류, 의류, 침구류, 위생용품 나아가서는 의료기관용 섬유제품 등과 같은 직물에의 가시광선감응형 광촉매의 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

Experimental²¹

1. 가시광선감응형 광촉매의 합성²¹

가시광선감응형 광촉매는 TiO₂의 전구체로 TTIP (titanium tetraisopropoxide, Junsei)와 용매 IPA (isopropyl alcohol, DaeJung)를 이용하여 sol-gel법으로 제조하였다. 침전의 생성이나 액상분리를 방지하기 위하여 질산(HNO₃, Samchun)을 사용하였다. 가시광선감응형 광촉매의 활성을 더욱 향상시키기 위해 구리(Cu), 백금(Pt) 및 알루미늄(Al)을 도핑하였다. 구리의 전구체로 질산구리(copper nitrate trihydrate, DaeJung)와 백금의 전구체로 H₂PtCl₆ (Hydrogen hexachloroplatinate solution, Sigma Aldrich)와 알루미늄의 전구체로 AIP (Aluminum isopropoxide, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

합성은 500 mL 3구 플라스크에 증류수 380 mL와 질산 2 mL을 혼합하여 넣고 온도를 90 °C로 유지하였다. 여기서 1 M의 TTIP를 IPA 120 mL에 혼합하여 10분간 dropping하였고, 질산구리 0.2 g과 H₂PtCl₆ 0.5 mL와 AIP 2 g을 첨가한 다음 90 °C의 온도에서 500 rpm 이상의 속도로 교반하면서 12시간 반응시켜 가시광선감응형 광촉매를 제조하였다. Figure 1에 가시광선감응형 광촉매의 합성공정을 나타내었다.

2. 섬유에의 처리^{19,21}

본 연구에서 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리하기 위한

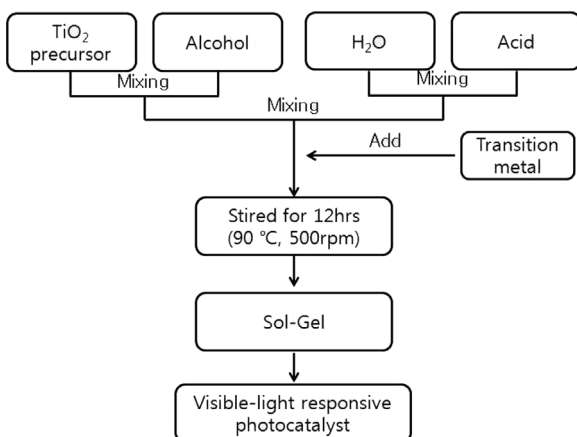


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of visible-light responsive photocatalyst.

Table 1. Characteristics of Polyester Fabrics.

Weave structure	Yarn Number		Fabric counts (thread/5 cm)		Weight (8/m)
	Warp	weft	Warp	Weft	
Plain	75/36	75/36	210	191	70±5

섬유소재는 시판 폴리에스터섬유를 선택하였다. 합성한 가시광선감응형 광촉매는 10배로 희석하여 가공액으로 사용하였으며, 가공처리는 1 dip-1 nip 방식으로 wet pick up 80%가 되도록 하였고, dipping 처리온도는 25±5 °C에서 10분간 실시하였으며, 열처리는 120 °C에서 3분간 텐터(tenter)로 하였다.

3. 측정 및 분석

3.1. UV-visible spectrum 분석

본 연구에서 섬유에 처리되는 가시광선감응형 광촉매에 대하여 UV-visible spectrum 분석을 행하여 광활성을 시판중인 일반 광촉매(G사, W제품, Japan)와 비교·확인하였다. UV-visible spectrum 분석은 IM Technology사의 Optizen 2120UV (Korea)를 사용하였으며,^{22,23} 파장 300~700 nm를 매 5 nm 파장단위로 주사하면서 흡광도를 측정하였다.

3.2. 탈취 및 세탁내구성^{21,24}

가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편에 대한 탈취 성능은 DIN규격 EN 20105-C01의 방법으로 섬유시험편을 세탁하고 상온(25 °C)에서 건조시킨 다음, 세탁전과 25회 반복 세탁후의 가스분해성능을 가스검지기관법으로 측정하여 비교하였다. 대상가스는 암모니아, 트리메틸아민, 포름알데히드 및 톨루엔을 사용하였으며, Gastec사의 암모니아 검지기관(No. 3L), 트리메틸아민 검지기관(No. 180L), 포름알데히드 검지기관(No. 91L) 및 톨루엔 검지기관(No. 122L)으로 측정하였다. 시험은 세탁전과 25회 반복 세탁후의 각각의 시험편을 200 mm×100 mm 크기로 잘라 각각의 테들러백에 넣고 대상가스와 신선한 공기를 주입, 밀봉한 후 자외선이 아닌 가시광선, 즉 형광등(FT5001-21W, Shagyu Fortune Electric, China) 조사하에서 120분간 방치시킨 다음 대상가스 검지기관으로 측정하였다. Figure 2에 탈취 및 세탁내구성 시험공정을 나타내었다.

3.3. 정전기 방지²⁵

가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 섬유시험편을 세탁전과 25회 반복 세탁후 일본공업규격 JIS-L-1094-2014의 방법으로 마찰대전압을 측정하였으며, 시험편은 50 mm×80 mm의 크기로 하였다. 시험기기는 Daiei Trading사의 마찰대전성 시험기 REP-20N을 사용하여 드럼 회전 속도 400 rpm, 온도 20±2 °C, 습도 40±2%RH의 조건으로 하였다. 마찰포는 일본

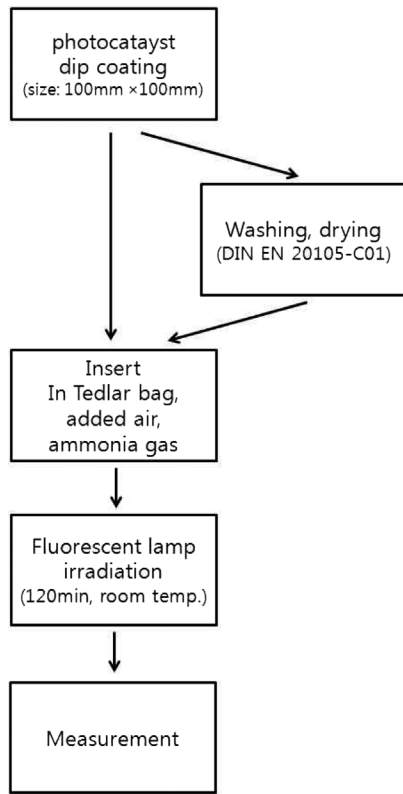


Figure 2. Schematic diagram for test method.

Table 2. The Rating System of Antistatic.

Frictional charge (V)	Grade	Classification
V < 100	3	Excellent
100 ≤ V < 500	2	Good
500 ≤ V < 1000	1	Fair

공업규격 JIS-L-1083에 규정된 양모 및 면 첨부 백포를 사용하여 시험편을 마찰시켜 마찰대전압을 측정하여 Table 2에 따라 평가하였다.

3.4. 항균성^{21,26}

가시광선감응형 광촉매를 코팅처리하지 않은 시험편과 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편을, 각각 0.4g씩 채취하여 KS규격 K-0693-2011의 방법으로 자외선이 아닌 가시광선, 즉 형광등(FT5001-21W, Shagy Fortune Electric, China) 하에서 실시하였다. 공시균은 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)으로 하였으며, 이때 사용된 균주는 37±1 °C에서 18시간 배양으로 31.6배 이상 균주 배양이 되어지는 활성을 가져야 한다. 시험에 의한 균 감소율(%)은 정균율로서, 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리하지 않은 시험편과 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편의 18시간 후의 생균수의 상대적 감소율인 균주 측정법으로, 다음 식과 같이 계산하였다.

Table 3. The Rating System.

Observed Growth on Specimens Rating	Rating
None	0
Traces of Growth (less than 10%)	1
Light Growth (10-30%)	2
Medium Growth (30-60%)	3
Heavy Growth (60% to complete coverage)	4

$$\text{Bacteriostatic ratio (\%)} = \frac{M_b - M_c}{M_b} \times 100$$

여기에서, M_b : 18시간 배양 후 대조편의 박테리아 수
 M_c : 18시간 배양 후 시험편의 박테리아 수

3.5. 항곰팡이성²⁷

가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편에 대한 항곰팡이성은, ASTM-G-21-2009의 방법으로 하였으며 시험편은 50 mm×50 mm의 크기로 하였다. 시험에 사용된 곰팡이 균주는 *Aspergillus niger* ATCC 9642, *Penicillium pinophilum* ATCC 11797, *Chaetomium globosum* ATCC 6205, *Gliocladium virens* ATCC 9645, *Aureobasidium pullulans* ATCC 15233의 혼합균주로 포자수가 1,000,000±200,000 spore/ml인 곰팡이 현탁액 30 ml를 접종한 다음, 27±2 °C, 자외선이 아닌 가시광선, 즉 형광등(FT5001-21W, Shagy Fortune Electric, China)조사하의 조건에서 28일간 배양하였고 1주일 간격으로 곰팡이포자수를 Table 3에 따라 평가하였다.

Results and Discussion

1. UV-visible spectrum 분석

본 연구에서 섬유에 처리되는 가시광선감응형광촉매에 대하여 UV-visible spectrum 분석을 행하여 광활성을 일반광촉매와 비교·확인하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타냈다.

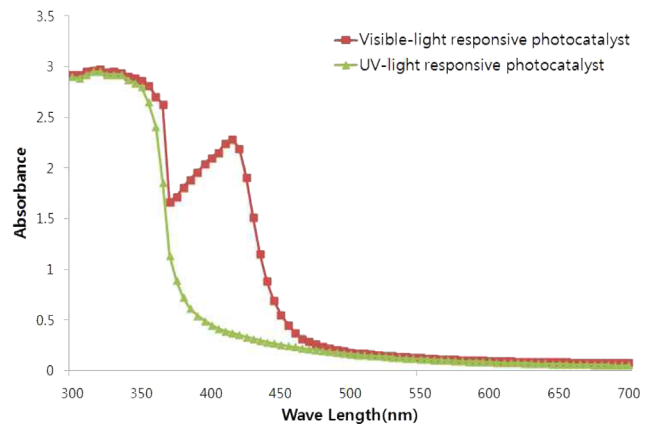
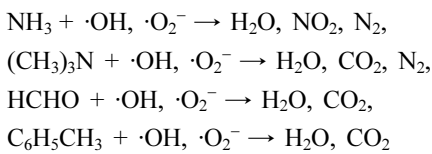


Figure 3. Absorbance pattern of visible-light responsive photocatalyst.

Figure 3에 나타난 바와 같이 일반적인 광촉매는 약 380 nm 이하의 파장, 즉 자외선영역에서 흡수피크가 나타났으며, 본 연구에서 합성한 가시광선감응형 광촉매는 약 420 nm의 파장영역에서 흡수피크가 나타났다. 이를 통하여 spectrum이 자외선영역에서 가시광영역으로 red shift²⁸된 것으로 확인하였다. 따라서 일반광촉매는 자외선영역에서 광활성을 띠지만, 본 연구에서 합성한 가시광선감응형 광촉매는 가시광선영역에서도 효과적으로 광활성을 나타낸다는 것을 확인 할 수 있었다.

2. 탈취 및 세탁내구성

가시광선감응형 광촉매가 코팅처리되지 않은 폴리에스터 섬유와 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 폴리에스터 섬유에 대한 탈취성능은 DIN규격 EN 20105-C01의 방법으로 세탁한후에 상온(25 °C)에서 건조시킨 다음, 세탁전과 25회 반복 세탁후의 가스분해성능을 가스택검지관법으로 측정하여 Figure 4과 Figure 5에 나타냈다. Figure 4에 나타난 바와 같이 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 폴리에스터 섬유가 무처리 폴리에스터 섬유보다 현저한 암모니아의 감소효과를 나타냈으며, 트리메틸아민, 포름알데히드 및 톨루엔도 현저한 감소효과를 나타냈다. 또한 Figure 5에 나타난 바와 같이 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리하여 25회 반복 세탁한 시험편에서도 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리한 세탁전의 시험편과 동일한 저감효과를 보이고 있다. 이는 가시광선 조사하에서 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 폴리에스터 섬유의 표면에서 생성된 hydroxy radical($\cdot\text{OH}$)과 superoxide anion ($\cdot\text{O}_2^-$)이 대상가스를 다음과 같은 mechanism으로 분해·제거한다고 사료된다.



이 결과로 볼 때 가시광선감응형 광촉매가 코팅되었을때 자

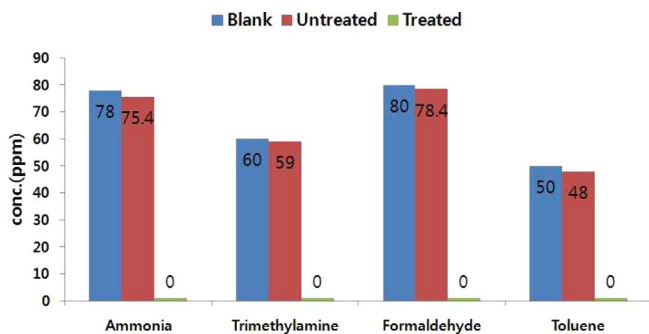
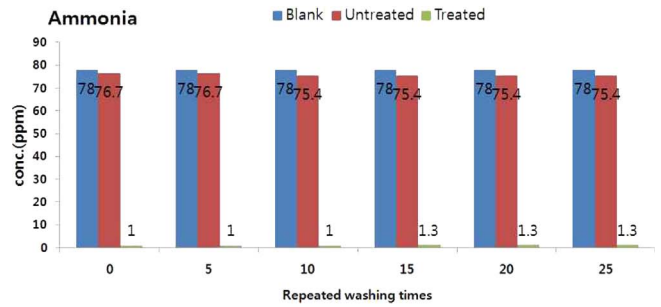
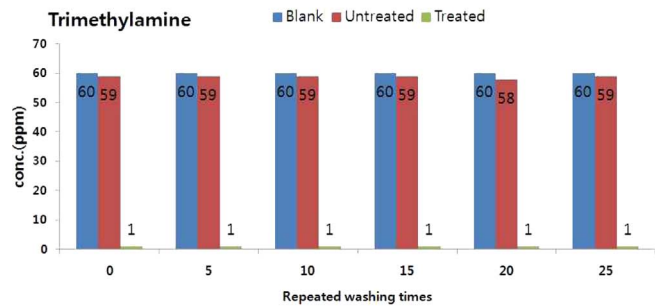


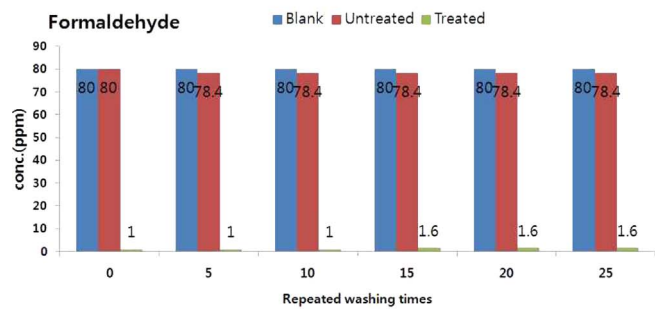
Figure 4. Reduction effect of gas (ammonia, trimethylamine, formaldehyde, toluene) of polyester fabrics treated with visible-light responsive photocatalyst.



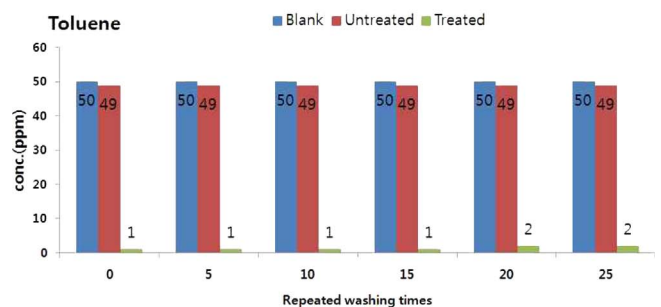
(a) Ammonia



(b) Trimethylamine



(c) Formaldehyde



(d) Toluene

Figure 5. Washing durability of polyester fabrics treated with visible-light responsive photocatalyst; (a) ammonia, (b) trimethylamine, (c) formaldehyde, (d) toluene.

외선이 아닌 가시광선, 즉 형광등하에서도 효과적인 탈취성능을 발휘하고 있음을 확인할 수 있었으며, 또한 반복하여 세탁을 하여도 가시광촉매가 섬유로부터 탈락되지 않고 견고하게 부착되어 지속적으로 광촉매작용을 하는 것으로 보아 세탁내구성이 우수하다는 것을 확인 할 수 있었다.

Table 4. Antistatic of Polyester Fabrics Treated with Visible-light Responsive Photocatalyst.

(Unit : Volt)

		Before washing	After repeated washing 25 times
Frictional electrostatic voltage	Cotton friction fabric	240	250
	Wool friction fabric	250	260

3. 정전기 방지

가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 25회 반복 세탁후의 시험편을 일본공업규격 JIS-L-1094-2014의 방법으로 마찰대전압을 측정하여 그 결과를 Table 4에 나타냈다. Table 4에 나타난 바와 같이 마찰대전압은 면 마찰포 및 양모 마찰포 사용조건에서 가시광선감응형 광촉매가 처리되고 세탁을 거치지 않은 섬유에서 약 250V로 측정되어 우수한 것으로 나타났다. 또한 25회 반복 세탁후에도 세탁전과 유사한 마찰대전압을 유지하는 것으로 나타났다. 이 결과로 보아 가시광선감응형 광촉매가 섬유표면에서 가시광선 조사를 받아 광촉매작용으로 자유전자를 많이 생성시켜 전자전도성 표면저항치가 낮아져 전자전도성이 커지고, 또한 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 섬유표면의 친수성에 의하여 공기 중의 수분을 잘

Table 5. Antibacterial Activity of Polyester Fabrics Treated with Visible-light Responsive Photocatalyst.

(Unit : cells/ml)

Fabrics	Times	Before washing	After washing
None-treated	Early	1.2×10^5	2.8×10^5
	After 24h	4.7×10^6	4.7×10^6
Treated	Early	1.2×10^5	1.2×10^5
	After 24h	<10	<10

흡착시켜 정전기를 효과적으로 흡여지게 하여 정전기의 축적을 방지하는 것으로 사료된다.

4. 항균성

가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편을, DIN규격 EN 20105-C01의 방법으로 세탁하고 상온(25 °C)에서 건조시킨 다음, 세탁전과 25회 반복 세탁후의 섬유시험편을 각각 0.4g씩 채취하여 KS규격 K-0693-2011의 방법으로 항균성시험을 실시한 결과를 Table 5과 Figure 6에 나타냈다. Table 5과 Figure 6에 나타난 바와 같이 가시광선 조사하에서 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리하지 않은 시험편은 황색포도상구균이 세탁전과 세탁후 모두 1.2×10^5 cells/ml에서 4.7×10^6 cells/ml로 현저하게 증가하였지만, 가시광선감응형 광촉매가

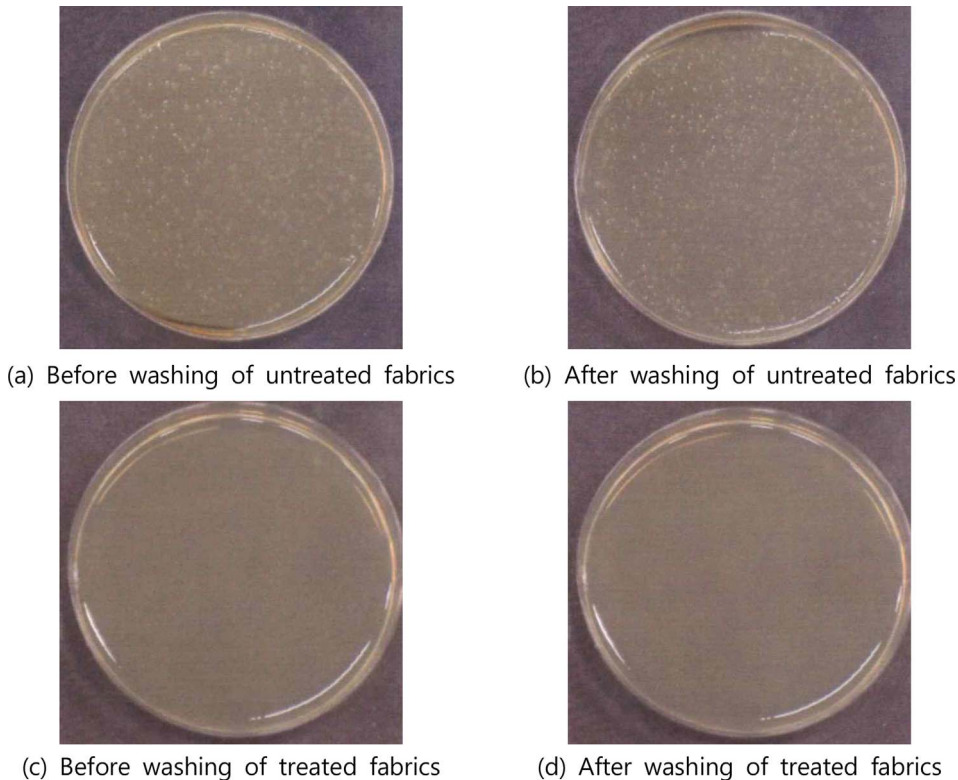


Figure 6. Antibacterial activity of polyester fabrics treated with visible-light responsive photocatalyst; (a) Before washing of untreated fabrics, (b) After washing of untreated fabrics, (c) Before washing of treated fabrics, (d) After washing of treated fabrics.

Table 6. Antifungal Activity of Fabrics Treated with Visible-light Responsive Photocatalyst

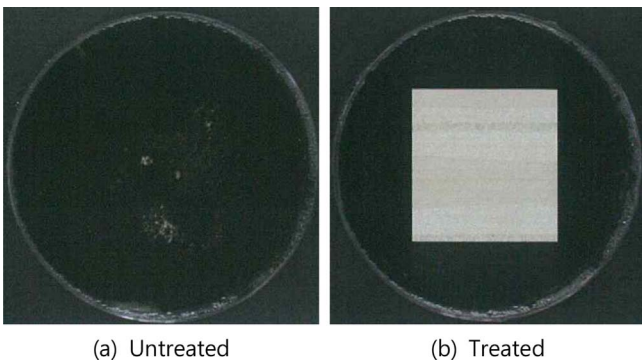
	(unit : cells/ml)			
	After 1 weeks	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks
None-coated	4	4	4	4
Coated	0	0	0	0

코팅처리된 시험편은 그 효과가 1.2×10^5 cells/ml에서 <10 cells/ml로 99.9% 이상으로 세탁전과 세탁후에도 효과의 저하 없이 그대로 유지되는 것으로 나타났다. 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편 표면의 전자와 정공에 의해 활발하게 생성된 hydroxy radical ($\cdot\text{OH}$)과 superoxide anion ($\cdot\text{O}_2^-$)이 박테리아와 접촉하여 박테리아 세포막을 파괴·분해함으로써 뛰어난 항균효과를 보이는 것으로 사료된다.²⁹

가시광선감응형 광촉매가 반복하여 세탁을 하여도 섬유 조직으로부터 탈락되지 않고 견고하게 부착되어 있으며, 섬유에 코팅처리된 가시광선감응형 광촉매는 자외선이 아닌 가시광선, 즉 실내의 형광등만으로도 광촉매 작용을 하기 때문에 항균성이 우수하게 나타난 것으로 사료된다. 실생활에서 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리한 의복, 침구류 등의 섬유제품을 사용한다면, 사용자들의 세균에 의한 감염예방에 도움이 될 것으로 사료된다. 특히 감염성 질병에 노출빈도가 높은 의료계 종사자들인 의사, 간호사의 의복과 입원환자의 입원복에 적용한다면 더욱 유용할 것으로 사료된다.

5. 항곰팡이성

가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편에 대한 항곰팡이 특성을 ASTM-G-21-2009의 방법으로 시험한 결과를 Table 6과 Figure 7에 나타냈다. Table 6과 Figure 7에 나타낸 바와 같이 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리하지 않은 시험편은, 곰팡이 포자가 1주일만에 균사 발육부분의 면적이 전체 면적의 60%로 나타났으며, 가시광선감응형 광촉매가 코팅처

**Figure 7.** Antifungal image of polyester fabrics treated with visible-light responsive photocatalyst; (a) untreated, (b) treated.

리된 시험편은, 4주 후에도 시험편의 접촉한 부분에 균사의 발육이 전혀 인지되지 않았다. 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편 표면의 전자와 정공에 의해 활발하게 생성된 hydroxy radical ($\cdot\text{OH}$)과 superoxide anion ($\cdot\text{O}_2^-$)이 곰팡이 포자와 접촉하여 포자의 세포막을 파괴·분해함으로써 뛰어난 항곰팡이 효과를 보이는 것으로 사료된다.²⁹

Conclusion

자외선뿐만 아니라 실내의 형광등 즉, 가시광선에서도 광촉매 작용을 하도록 하는 가시광선감응형 광촉매를 폴리에스터 섬유에 코팅처리하여 탈취성능, 정전기 방지, 항균성 및 항곰팡이성 등의 광촉매 특성을 평가하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서 합성한 가시광선감응형 광촉매의 UV-visible spectrum분석 결과, 약 420 nm의 파장영역으로 red shift되어 가시광선영역에서도 광활성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
2. 가시광선감응형 광촉매를 코팅처리한 폴리에스터섬유의 탈취성능은 세탁전과 세탁후에도 모두 99% 이상의 가스제거율을 나타내었다.
3. 가시광선감응형 광촉매의 코팅처리에 따른 정전기방지는 세탁전과 세탁후에도 효과의 저하없이 마찰대 전압을 약 250V으로 유지하는 것을 확인할 수 있었다.
4. 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 폴리에스터섬유의 항균성은 99.9% 이상의 균수 저감효과를 나타냈으며, 25회 반복 세탁 후에도 세탁전과 같이 성능의 저하 없이 항균성능이 유지되는 것을 확인하였다. 또한 항곰팡이성도, 가시광선감응형 광촉매가 코팅처리된 시험편에서 균사의 발육이 인지되지 않았다.
5. 이상의 결과로서, 가시광선감응형 광촉매를 신발류, 의류, 침구류, 위생용품 나아가서는 의료기관용 섬유제품 등과 같은 섬유제품에 적용한다면, 탈취, 정전기 방지효과 및 항균성으로 소비자들에 많은 도움을 줄 것으로 기대된다.

Acknowledgement

이 논문(작품전)은 2015학년도 청주대학교가 지원하는 해외 파견(연구년)으로 연구 되었음.

References

1. S. W. Jin, J. H. Jang, "The UV/Ozone stability of PET and Nylon 6 nanocomposite films containing TiO_2 photocatalysts", *Textile Coloration and Finishing*, **26**, 2 (2014).
2. S. M. Park, "Textile finishing using the sol-gel process", *Dyeing & Finishing*, **2**, 11 (2007).
3. J. Jang, "Textile finishing technology using ultraviolet curing", *Fiber Technol. Ind.*, **7**, 303 (2003).

4. H. C. Cha and Y. H. Kim, "Dyeing properties and anti-bacterial activities of sulfadiazine type reactive dyes", *Text. Sci. Eng.*, **45**, 4 (2008).
5. D. S. Dimitrov, "Interactions of antibody-conjugated nanoparticles with biological surfaces", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 8-10 (2006).
6. R. Dastjerdi and M. Montazer, "A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties", *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 79 (2010).
7. S. M. Jo, K. H. Jhee, J. H. Kim, O. K. Kwon, S. K. Lim, and B. G. Min, "Antimicrobial properties of PET/(nano-TiO₂) composite films prepared by photocatalytic deposition of silver", *Text Sci. Eng.*, **49**, 9 (2012).
8. M. G. Lim, B. J. Jung, E. Y. Lee, N. Y. Lee, H. G. Park, W. J. Nam, and Harold H. Schobert, "Emission characteristics of VOCs and formaldehyde discharged from car sheet cover using small emission chamber", *Korean J. Odor Res. Eng.*, **7**, 3, 147 (2008).
9. A. Fujishima and K. Honda, "Electro-chemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**, 37 (1972).
10. G. K. Boschloo, A. Goossens, and J. Schoonman, *J. Electrochem. Chem.*, **428**, 25 (1997).
11. Fedoruk M. J. and Kerger B. D., "Measurement of volatile organic compounds inside automobiles", *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, **13**, 31 (2003).
12. S. Martin, C. L. Morrison, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13695 (1994).
13. L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, and M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6710 (1988).
14. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, and M. Anpo, *J. Mol. Catal. A*, **216**, 35 (2004).
15. P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93**, 267 (1993).
16. L. Brus, *Appl. Phys. A.*, **53**, 465 (1991).
17. S. S. Lee, "Preparation of transition metal ion (Fe³⁺, W⁵⁺) doped TiO₂ and acetaldehyde decomposition", Yonsei Univ. (2001).
18. J. K. Kim, "Preparation and characterization of transition metal-doped TiO₂ photocatalysts by sol-gel process", Inha Univ. (2004).
19. O. K. Kwon, J. G. Moon, B. H. Son, and Y. H. Choi, "The functional properties of cellulose fabric treated with TiO₂ - focusing on antibacterial activity, deodorization & UV cut ability", *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **5**, 4(2003).
20. S. E. Yoo, J. H. Yun, and T. E. Kim, "Standardization trends of VOCs emission analysis method for the automotive indoor air and interior parts", *Auto J.*, **33**, 8, 18 (2011).
21. S. Y. Choi, "A study on the functional properties of polyester fiber treated titanium dioxide photocatalyst", *Elast. Compos.*, **49**, 4 (2014).
22. Y. B. Lee and J. H. Kwon, "The property of TiO₂ powder made with a 1000rpm MA machine", *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **22**, 349 (2011).
23. C. R. Yoon, Mohamad Qamar, H. J. Oh, J. S. Hwang, and S. J. Kim, "A study the band gap energy measurement of liquid phase photocatalytic sols", *Proceeding of the KIEEME Annual Autumn Conference 2006*, 23 (2006).
24. EN ISO DIN EN 20105-C01, Tests for Color Fastness of Textiles color Fastness to Washing: Test 1, 1989.
25. JIS-L-1094, Testing method for electrostatic propensity of woven and knitted fabrics, 2014.
26. KS-K-0693, Test method for antibacterial activity of textile materials, 2011.
27. ASTM-G-21, Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi, 2009.
28. S. Y. Choi and S. G. Yang, "A Study on the reduction of VOCs generated from vehicle interior parts and materials using visible-light responsive photocatalyst", *Elast. Compos.*, **48**, 209 (2013).
29. K. Sunada et al., *J. Photochem. Photobio. A Chem.*, 156 (2003).