

TiO₂ 광촉매를 이용한 Trichloroethylene(TCE)의 광분해 반응

하 진 옥*

The Photocatalytic Decomposition of Trichloroethylene(TCE) with TiO₂

Jin-Wook Ha*

요약 Trichloroethylene(TCE)의 수용액 내에서 광분해 반응을 연구하였다. 광촉매 TiO₂의 표면특성은 XRD, SEM 및 BET를 사용하여 선행연구[23]에서 고찰하였으며 Aldrich TiO₂는 100% anatase, KIER TiO₂는 100% rutile, Degussa에서 제조한 P25-TiO₂는 75% anatase와 25% rutile의 혼합구조(structure)를 가짐을 알 수 있었다. 본 연구에서는 TCE 분해반응의 최적조건을 선정하기 위하여 광촉매의 사용량, 분해반응시 혼합용액의 순환유속, TCE의 초기농도 및 광촉매 TiO₂의 구조가 광분해 반응에 미치는 영향을 자세히 고찰하였다. 실험결과 증류수 1 L를 기준으로 무게비 0.1 wt%의 광촉매를 사용하여 증류수와 TCE의 혼합용액을 200 cc/min로 순환시켰을 때 분해활성이 가장 높음을 알 수 있었으며 일반적으로 anatase 구조가 rutile 구조를 가진 광촉매 보다 높은 활성을 보였다. 특히 anatase와 rutile의 혼합구조를 가진 Degussa P25-TiO₂가 가장 좋은 활성을 보였으며 이는 작은 입자크기와 큰 비표면적에 기인한 결과로 보인다.

Abstract The photocatalytic degradation of trichloroethylene(TCE) in water on various types of TiO₂ was studied. Surface properties of TiO₂ were characterized by XRD, SEM, and BET in our previous work[23]. TiO₂ from Aldrich has 100% pure anatase, TiO₂ from KIER has 100% pure rutile structure, and P25-TiO₂ from Degussa has mixed structure of anatase(75%) and rutile(25%). Firstly, optimum conditions for TCE degradation were examined in this study. Results showed that optimum loading amount of catalyst was 0.1 wt% and recirculation flow rate of mixture(distilled water and TCE) was 200 cc/min. Secondly, the effect of TiO₂ structure on TCE degradation was examined. Results revealed that anatase structure generally has better photocatalytic activity than rutile structure. Especially, mixed structure(Degussa P25-TiO₂) has the highest activity due to small particle size and large specific surface area.

Key Words : Photocatalytic activity, Photocatalyst TiO₂, Anatase, Rutile, TCE.

1. 개 요

광촉매 반응에 대한 연구는 촉매화학 분야에 있어서 비교적 그 역사가 짧은 분야이다. 1921년 Renz[1]가 TiO₂와 자외선을 이용하여 유기물 산화를 관찰한 이후 Bickley[2] 등에 의해 rutile TiO₂상에서의 광촉매 산화 반응이 처음 연구되었으며, 1970년대 이후에 광촉매 반응에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 1970년대 초 Fujisima 등은 TiO₂를 전극의 작용극으로, 백금판을 대극으로 이용, 전해질 수용액에서 광조사를 행하여 산소와 수소가 발생하는 반응을 연구하였으며, 1970년대 후반에는 태양에너지의 변환에 관련되는 물의 완전분해 반응이 널리 연구되었다.

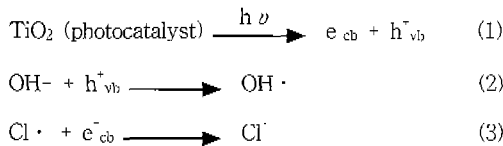
1989년에 Ollis[3] 등은 TiO₂ 상에서 진행되는 광촉매 산화반응의 동역학적 거동을 처음으로 연구하여 OH-라디칼이 주된 산화제로 작용함을 입증하였다. J. Cunningham [4] 등은 광촉매 산화반응에서 흡착, pH 그리고 photon-flux의 영향을 관찰하였으며, J. E. Valladares[5] 등은 불균일계 반응에서 양자수율을 측정하는 법을 연구하였다. 이러한 연구들과 동시에 광촉매 산화반응의 수처리 적용 가능성이 연구되기 시작하였으며, 특히 자유 라디칼 반응이라는 특징 때문에 중간 생성물 생성의 복잡한 양상이 어느 정도 알려지자 중간 생성물의 규명, kinetics 수립 등에 관한 연구들도 많이 발표되었다[6,7]. 그 중에서도 monocyclic aromatics를 대상으로 연구한 자료들을 살펴보면 1990년 K. Hofstaler [8] 등은 TiO₂ 광촉매 산화반응을 응용하여 4-chloro-phenol을 처리하였고, J.-C. D'Oliviera[9] 등은 TiO₂ 현

*순천향대학교 공과대학 신소재화학공학과

본 논문은 최근 환경친화적 공정으로 알려져 많은 연구가 수행중인 광촉매 TiO₂의 난분해성 유기물 분해에 관한 기초연구 결과이다. 그 핵심내용은 광촉매의 구조(structure)에 따른 유기물 분해능력의 고찰로서 anatase와 rutile구조가 혼합된 TiO₂가 가장 분해활성이 높음을 알 수 있었다. 이 기초연구 결과는 환경친화적 폐수처리 공정을 개발하는데 활용할 계획이다. (Tel.: 041-530-1364)

탁액을 사용하여 dichlorophenol 및 trichlorophenol을 광촉매 산화반응을 시켜 유기물 특성에 따른 반응의 비교와 pH 영향을 관찰하였다. 1992년 Yong Ku[10] 등은 TiO₂ 현탁액에 자외선을 조사하여 2,4-dichlorophenol을 광촉매 분해를 시키고 반응 진행에 따른 원물질과 중간 생성물의 양적인 관계에 대한 연구를 하였다. 1993년 Mills[11] 등은 perchlorophenol 광분해 과정에서 생기는 부산물을 규명하고 그 반응기작을 밝혔다.

광촉매 반응(photocatalytic oxidation)은 도체(비저항 : 10⁻⁶~10⁻⁸Ω·m)와 부도체(비저항 : 10⁸~10²⁰Ω·m)의 중간적 성질을 가지고 있는 반도체의 특성을 이용한 것으로, 적당한 띠틈(band gap)을 가지는 반도체에 띠틈 이상의 에너지를 가진 빛을 조사하면 광에너지(hν)는 원자가띠(valence band)로부터 전도띠(conduction band)로 전자(electron)를 여기(excitation)시키고 원자가띠에 정공(positive hole)을 형성시킨다(반응 1) [12-14]. 이들 중 정공은 광촉매 표면에서 물이나 흡착된 수산기(hydroxyl group, OH)를 산화시켜 OH·라디칼(OH·)을 형성시키며(반응 2), 이 OH·라디칼은 아주 높은 반응성을 가지므로 대부분의 유기오염물들을 부분적으로 분해시키거나, 완전 분해하여 무기화(mineralization)시킬 수 있으며, 미생물에 대해서도 비선택적 작용을 하게 된다. 한편, 전자는 유기물의 분해로 생성된 Cl·라디칼을 Cl 이온으로 환원시킴으로서(반응 3), 광촉매반응은 완결된다. 전자-정공쌍(electron hole pair)의 광촉매 반응메카니즘[15]을 Figure 1에 나타내었다.



이 밖에도 광촉매 산화 반응을 다양한 분야에 적용시킨 연구들도 많이 이루어져 있다. L. Tinucci[16] 등은 산업폐수처리에, M. R. Prairic[17] 등은 유기물의 처리와 함께 중금속의 환원 처리에, Robert J Davis[18] 등은 염색 폐수의 반색 성분은 광촉매 산화시켜 무색화시키는 연구를 하였다. H. Al-Ekabi 그룹[19]과 W. Holden [20] 등은 기체상의 trichloroethylene(TCE)를 고정상 TiO₂ 촉매로 광촉매 산화반응을 시켰다. M. A. Anderson [21] 등은 다공성 TiO₂ 막을 촉매로 하여 TCE를 분해했고, M. R. Nimlos[22] 등은 TCE의 기체상 광촉매 산화반응을 통해 생성되는 중간생성물의 존재를 확인했다.

본 연구에서는 우리 그룹에서 앞서 행한 연구[23]에서 자세히 고찰한 표면특성이 서로 다른 세 가지 유형의 광촉매(Aldrich TiO₂, KIER TiO₂ 및 Degussa TiO₂)

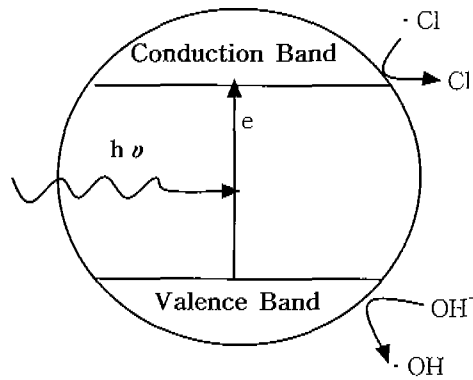


Figure 1. Schematic diagram of photocatalytic oxidation [15].

를 사용하여 서로 다른 구조를 가진 광촉매 TiO₂의 표면특성이 Cl·기를 포함한 유독성 유기물인 TCE의 광분해 산화반응의 활성에 미치는 영향을 고찰하였다.

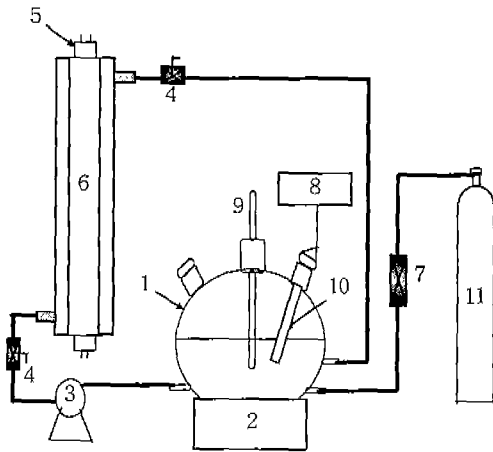
2. 실험

2.1. 광촉매 TiO₂

Aldrich에서 제조한 anatase 구조의 TiO₂(이하 'Aldrich TiO₂'로 명칭), 한국에너지기술연구원(KIER)에서 제공한 rutile 구조의 TiO₂(이하 'KIER TiO₂'로 명칭) 및 Degussa에서 제조한 anatase 구조와 rutile 구조가 섞여 있는 P-25 형태의 TiO₂(이하 'Degussa TiO₂'로 명칭)를 후처리 과정없이 사용하였다. 광촉매의 표면특성은 X-Ray 회절기(x-ray diffractometer, XRD), 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM), BET 표면적측정장치(surface area measurement) 등의 분석장비를 사용하여 선행 연구에서 자세히 고찰하였으며 본 연구에서는 선행 연구결과[23]를 그대로 사용하였다. 광분해 반응시 최적의 촉매량을 선정하기 위해서 광분해 활성이 가장 좋은 것으로 알려진 Degussa TiO₂를 기준 촉매로 선정하여 초순수(지향 18 MΩcm 이상) 1 L를 기준으로 촉매 사용량을 0.05~0.2 wt%로 변화시키면서 TCE 광분해 반응을 수행하여 최적의 촉매 사용량을 선정하였다.

2.2. TCE(Trichloroethylene) 광분해 반응

광촉매 TiO₂의 표면특성이 Cl 기를 포함한 유독성 유기물인 TCE의 광분해 반응활성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 광촉매의 TCE 분해활성에 큰 영향을 줄 수 있는 3가지 실험인자(experimental factor): (1) 광촉매(TiO₂)의 양, (2) TCE와 증류수가 혼합된 혼합용액의



1. Reservoir 2. Stirrer 3. Peristaltic Pump
4. 3-Way Valve 5. UV Lamp 6. Quartz Reactor
7. Flow Meter 8. Ion Analyser 9. Thermometer
10. Cl⁻ Electrode 11. O₂ Gas Cylinder

Figure 2. Schematic diagram of photocatalytic oxidation system.

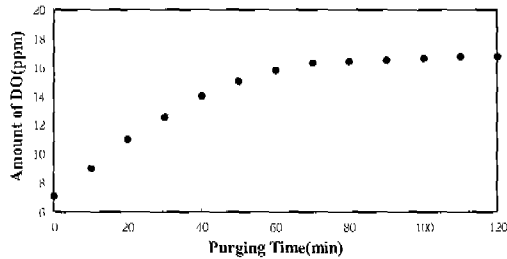


Figure 3. Variation of DO(dissolved oxygen) concentration during O₂ purging.

순환 유속, (3) 혼합용액에서의 TCE의 초기농도 등을 변화하면서 실험의 최적조건 선정에 관한 실험을 일차적으로 수행하였다. 그리고 선행 실험결과 선정된 최적의 실험조건에서 서로 다른 구조를 가진 TiO₂의 TCE 광분해 산화반응의 활성을 고찰하였다.

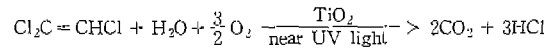
본 연구에서 사용한 광반응 시스템의 전체 구성도는 Figure 2와 같다. 광반응 시스템은 반응기, UV lamp, 산소공급원, 교반기 등으로 이루어져 있다. 실험에 사용한 반응기는 annular 형태의 반응기로 부피는 200 cm³ 이었으며, UV lamp로부터 제공되는 광에너지의 투과율을 최대화하기 위하여 quartz로 제작하였다. 에너지 공급원으로 20 W의 형광등형 UV lamp(파장범위: 280~420 nm)를 사용하였으며, 반응기의 안쪽에 수직방향으로 설치하였다. 광분해 반응 전 단계로 용액의 조성 및 recirculation 목적으로 설치된 1 L 부피의 반응물 저장조(reservoir)에 유속 30 cc/min로 1시간 동안 산소를

공급하여 수용액 내에 충분한 산소가 용존 되도록 하였다. 그리고 반응기의 외부를 aluminum foil로 덮어주어 수용액 내의 광촉매 입자에 의한 산란현상으로 UV광이 외부로 방출되는 것을 막았다. 산소 공급을 마친 후 TCE를 1 L의 초 순수에 완전히 용해시켜 광분해 반응을 수행하였다. TCE의 분해반응으로부터 나오는 Cl⁻ 이온의 농도는 Orion사의 EA 940 Ion Analyzer를 사용하여 5분 간격으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용존산소량 및 TCE 용해시간

광촉매에 의한 TCE의 광분해 반응식에서 반응속도에 영향을 줄 수 있는 용존 이산화탄소 제거 목적으로 1 L 초 순수로 채워진 반응물 저장 조를 산소로 purging 할 경우, 아래의 반응식에서 알 수 있듯이 반응물의 하나인 용존산소(dissolved oxygen, DO)의 농도가 변화하여 반응속도에 영향을 줄 수가 있다.



용존 산소의 영향을 최소화하기 위하여 초 순수 1 L로 채워서 반응물 저장 조에 산소를 30 ml/min의 유량으로 공급하여 시간에 따른 용존산소량의 변화를 관찰하였다. Figure 3의 실험결과에서 알 수 있듯이 O₂의 purging 시간이 60분을 지나면 용존 산소의 농도가 16 ppm에서 변화가 없었다. 이러한 결과는 본 실험에서 사용한 초 순수 1 L에 용존할 수 있는 산소의 포화농도가 16 ppm 정도임을 나타내는 결과이다.

한편, 분해 대상 물질로 선정된 TCE의 물에 대한 용해도가 0.01%로 낮기 때문에 TCE의 용해시간이 광분해 반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 초 순수 100 mL에 TCE를 500 μmole을 넣고, 교반 시간(30분, 50분, 70분, 90분)을 변화시킨 후 0.1 wt%의 Degussa TiO₂를 사용하여 TCE 분해반응을 수행하였다. 실험결과 TCE를 70분 이상 용해를 시켜야만 TCE가 완전 용해되어 분해율이 정상상태로 뒤를 알 수 있었다. 이상의 결과를 토대로 광분해 실험을 수행하기 위한 실험의 준비단계인 O₂ purging 시간 및 TCE 용해시간을 각각 60, 70분으로 선정하였다.

3.2. 최적 촉매량 선정

최적의 촉매량을 선정하기 위하여 광분해 반응에 가장 활성이 좋다고 알려진 Degussa TiO₂ 분말을 사용하

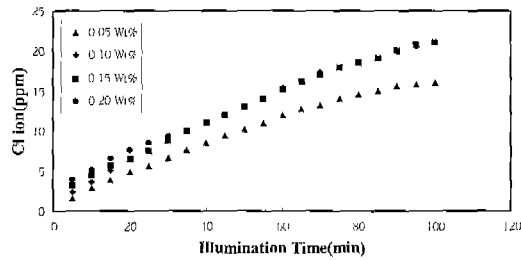


Figure 4. Effect of photocatalyst amounts on TCE decomposition.

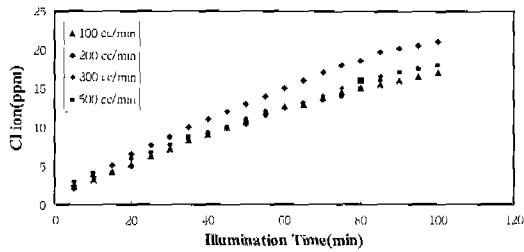


Figure 5. Effect of recirculation rate of mixture on TCE decomposition.

여, TCE의 초기 농도는 500 μmole 로, 혼합용액의 순환 유속은 200 cc/min로 고정하고, 촉매 양을 0.05~0.2 wt%로 변화시키며 촉매의 양이 TCE 광분해 반응활성에 미치는 영향을 고찰하였다. Figure 4의 실험결과에서 보듯이 촉매의 양이 증가할수록 TCE의 분해속도가 증가하다가 0.1 wt% 이상부터는 TCE의 분해속도가 더 이상 증가하지 않고 일정함을 알 수 있다. 이러한 실험 결과 광촉매 양이 0.1 wt%일 때 TCE의 분해가 최대임을 알 수 있었다.

3.3. 혼합물의 순환유량 선정

앞선 실험결과를 토대로 광촉매의 양을 0.1 wt%로 고정하고 후 TCE 초기 농도를 500 μmole 로, TCE와 증류수의 혼합용액 순환유속을 100~500 cc/min로 변화하면서 광분해 반응을 실시하였으며 분해결과를 Figure 5에 나타내었다. 실험결과 증류수와 TCE 혼합용액의 순환 유속이 증가함에 따라 TCE의 분해율이 증가하였으나, 유속이 너무 빠른 경우 분해율이 오히려 감소하였으며 순환유속이 200 cc/min일 경우에 가장 높은 TCE 분해율을 보여주고 있다. 이러한 결과는 순환유속을 너무 빨리 하면 반응물중 하나인 TCE와 증류수의 혼합물과 광촉매의 접촉시간이 줄어들어 반응활성이 떨어지는 것으로 해석할 수 있다.

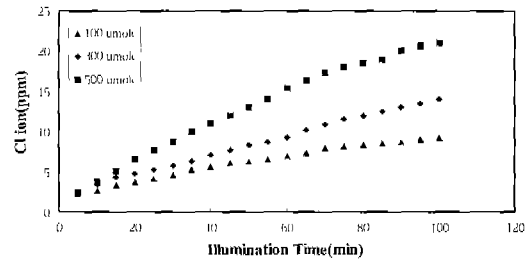


Figure 6. Effect of TCE initial concentration on TCE decomposition.

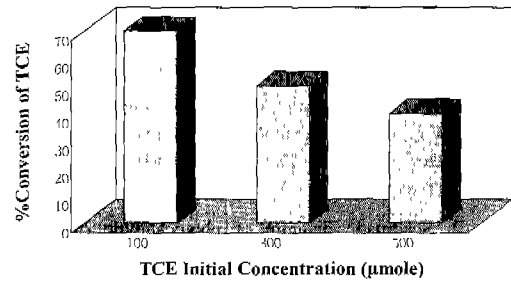


Figure 7. Effect of TCE initial concentration on TCE conversion.

3.4. TCE 초기농도가 TCE 분해 활성에 미치는 영향

앞선 실험결과를 토대로 광촉매의 양을 0.1 wt%로, 유속을 200 cc/min으로 고정한 후 TCE의 초기농도를 100~500 μmole 로 변화하여 동일 실험조건에서 광분해 반응을 수행하였으며 결과를 Figure 6에 실었다. 실험 결과 100분 후의 분해율은 크게 변화가 없었기 때문에 광분해 반응 100분 후의 분해결과를 TCE의 %전환율(% conversion)로 환산하여 Figure 7에 나타내었다. 실험결과 TCE의 초기농도가 클수록 TCE의 분해량은 증가하였으나(Figure 6) 초기농도 변화에 따른 TCE 전환율을 계산하여 보면 초기농도가 낮을수록 TCE의 전환율이 큰 것을 알 수 있었다(Figure 7). 이러한 결과는 TCE의 초기농도를 증가시키면 TCE의 분해에 사용되는 혼합물 내의 용존산소(순 순수 1 L 기준으로 약 16 ppm)의 부족으로 인하여 반응활성이 저하되는 것으로 해석할 수 있다.

이상의 선행 실험결과를 종합하여 보면 UV lamp로부터 조사되는 에너지에 의하여 활성을 나타낼 수 있는 광촉매의 양은 순 순수(저항 18 M Ω cm 이상) 1 L 기준으로 0.1 wt% 정도이며, TCE와 증류수가 섞인 혼합물의 순환유속을 너무 빨리 하면 혼합물과 광촉매의 접촉 시간이 줄어들어 반응활성이 떨어지는 현상을 볼 수 있

Table 1. Physical properties of different TiO₂ structure[23]

Photocatalyst	Structure (XRD)	Particle shape (SEM)	Particle size (nm, XRD, SEM)	Surface area (m ² /g, BET)
Aldrich TiO ₂	Anatase	Amorphous	30~80	6
KIER TiO ₂	Rutile	Ellipse	250~370	14
Degussa TiO ₂	Anatase and rutile	Amorphous	< 30	59

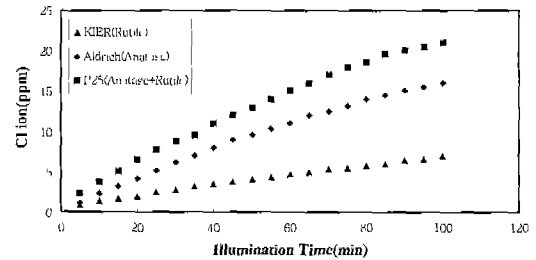
었다. 또한 TCE의 초기농도를 증가시키면 TCE의 분해에 사용되는 혼합물 내의 용존산소의 부족으로 인하여 반응활성이 저하됨을 알 수 있었다.

3.5. TiO₂ 결정구조가 TCE 분해 활성에 미치는 영향

본 실험에서는 세 가지 다른 광촉매 TiO₂의 TCE 광분해 활성을 비교 고찰하였다. 서로 다른 광촉매의 표면 특성은 이미 보고한 연구결과[23]를 사용하였으며 보고한 연구에서 얻은 결과를 Table 1에 정리하였다. 본 연구의 선행 실험결과 선정된 최적 반응조건을 사용하여 서로 다른 구조를 가진 광촉매 TiO₂의 TCE 광분해 산화반응의 활성을 고찰하여 분해결과를 Figure 8에 나타내었다.

Figure 8의 TCE 분해활성 결과와 Table 1의 XRD 결과(TiO₂의 structure)를 보면 anatase와 rutile의 혼합구조를 가진 Degussa TiO₂의 분해활성이 가장 좋았으며, anatase 구조인 Aldrich TiO₂가 rutile 구조인 KIER TiO₂에 비해 높은 활성을 보였다. 이러한 결과는 TiO₂의 결정구조에는 anatase, rutile 및 brookite 구조가 있으며, 광촉매 산화반응에서 anatase 구조가 rutile 구조의 TiO₂보다 우수한 활성을 보인다는 보고사실[24,25]과 잘 일치하는 결과이다. 또한 Figure 8의 TCE 분해활성 결과와 Table 1의 SEM 결과(TiO₂의 particle size)를 보면 촉매의 입자크기가 작을수록 반응활성이 좋은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 반응에 사용한 촉매의 양과 밀도가 일정하면 입자크기가 작을수록 반응에 참여할 수 있는 부피와 면적이 증가하여 빛을 받을 수 있는 부분이 증가하고 빛을 받는 부분만 활성이 되는 광촉매 반응의 특성과 잘 일치하는 결과이다.

반면, Figure 8의 TCE 분해활성 결과와 Table 1의 BET 결과(surface area)를 보면 가장 좋은 활성을 보인 Degussa TiO₂의 비표면적은 59 m²/g으로 가장 컸으나, 그 보다 활성이 적은 순수 anatase나 rutile 구조를 가진 Aldrich나 KIER TiO₂의 활성을 비교해 보면 비표면적이 6 m²/g인 Aldrich TiO₂가 비표면적이 14 m²/g인

**Figure 8.** Effect of TiO₂ structure on TCE decomposition.

KIER TiO₂보다 활성이 좋은 것으로 나타났다. 일반적으로 촉매반응의 경우 촉매의 비표면적과 활성이 비례하는 경우가 대부분이지만 광촉매 반응의 경우에는 실제 빛이 도달하는 부분의 면적이 반응에 참여할 가능성이 있으며 BET로 측정된 촉매의 비표면적은 빛이 도달하기 어려운 정도의 작은 기공으로 이루어진 부분이 대부분이기 때문에 빛을 받는 부분만 활성이 되는 광촉매 반응의 특성을 고려해 보면 촉매의 비표면적과 활성과의 연관성이 적다고 할 수 있다.

본 실험결과를 종합해 볼 때 촉매의 비표면적과 반응 활성도는 큰 상관관계가 있다는 일반적인 촉매 이론과는 달리 광촉매 반응에서는 광촉매의 비표면적이 TCE의 광분해 활성도와 연관은 있으나 그 영향이 작으며 촉매의 입자크기와 구조가 더 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 세 가지 다른 유형의 광촉매(Aldrich TiO₂, KIER TiO₂ 및 Degussa TiO₂)를 사용하여 서로 다른 구조를 가진 TiO₂의 표면특성이 Cl 기를 포함한 유독성 유기물인 TCE(trichloroethylene)의 광분해 산화반응의 활성에 미치는 영향을 고찰하였으며 다음과 같은 몇 가지 중요한 결과를 얻었다.

(1) 광촉매의 양이 초 순수(저항 18 MΩcm 이상) 1 L 기준으로 0.1 wt%일 때 UV lamp로부터 조사되는 에너지에 의한 최대의 TCE 분해활성을 보였다.

(2) TCE와 증류수가 섞인 혼합물의 순환유속은 광분해 반응시간과 관련이 있으며 최적의 순환유속은 200 cc/min이었다.

(3) TCE의 초기농도를 증가시키면 반응물의 하나인 TCE와 증류수 혼합물 내의 용존산소 부족으로 반응활성이 저하됨을 알 수 있었다.

(4) 입자크기가 가장 작은 Degussa TiO₂가 가장 좋은 TCE 분해활성을 보였으며, 이로부터 TiO₂의 입자크기가 분해활성에 큰 영향을 줄을 알 수 있었다.

(5) 비표면적이 59 m²/g인 Degussa TiO₂의가 가장 좋은 활성을 보였으나, 그보다 활성이 적은 Aldrich나 KIER TiO₂의 활성을 비교해 보면 비표면적이 6 m²/g인 Aldrich TiO₂가 표면적이 14 m²/g인 KIER TiO₂보다 오히려 좋은 활성을 보였다.

본 연구결과를 종합해 볼 때 촉매의 비 표면적과 반응 활성도는 큰 상관관계가 있다는 일반적인 촉매 이론과는 달리 광촉매 반응에서는 광촉매의 비표면적이 TCE의 광분해 활성도와 연관은 있으나 그 영향이 작으며 촉매의 입자크기와 구조가 더 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] C. Renz, *Helv. Chemisty. Acta.*, 4, 961, 1921.
 [2] R. I. Bickley, G. Munera, and F. S. Stone, *J. Catal.*, 31, 398, 1973.
 [3] C. S. Turchi and D. F. Ollis, *J. Catal.*, 122, 178, 1990.
 [4] J. Cunningham and P. Sedlak, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 67-81, 1990.
 [5] J. E. Valladares and J. R. Bolton, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 111-119, 1990.
 [6] D. F. Ollis, *Environ. Sci. & Tech.*, 19, 480, 1985.
 [7] R. J. Davis, J. L. Gainer, Gibert O'Neal, and I-Wen Wu, *J. Catal.*, 13, 549, 1988.
 [8] K. Hofstadler, G. Ruppert, and R. Bauer, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 777-781, 1990.
 [9] J.-C. D'Oliviera, *Environ. Sci. & Tech.*, 24, 990, 1990.
 [10] Yong Ku and C.-B. Hsiesh, *Water Res.*, 26(14),

1451, 1992.
 [11] G. Mills, *Environ. Sci. & Tech.*, 27, 1681, 1993.
 [12] D. Bahnemann, D. Bockelmann, and R. Goslich, *Solar Energy Materials*, 24, 564, 1991.
 [13] M. R. Prairic, L. R. Evance, B. M. Stange, and S. L. Nartinez, *Environ. Sci. & Tech.*, 27, 1776, 1993.
 [14] E. Pelizztti. and C. Minero, *Electrochimica Acta.*, 38, 47, 1993.
 [15] S. Ahmed and D. F. Ollis, *Solar Energy*, 32, 597, 1984.
 [16] R. J. Davis, J. L. Gainer, Gibert O'Neal, and I-Wen Wu, *Water Environ. Res.*, 66(1), 1508, 1995.
 [17] M. R. Parairic, B. M. stange, and L. R. Evans, "TiO₂ Photocatalysis for the Distruction of Organics and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 410-415, 1992.
 [18] L. Tinucci, E. Borgarello, C. Minero, and E. Pelizzetti, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 585-593, 1990.
 [19] H. Al-Ekabi, B. Butters, D. Delany, W. Holden, T. Powell, and J. Stony, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 719-725, 1990.
 [20] W. Holden, A. Marcellino, D. Valic, and C. Weedon, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 393-403, 1990.
 [21] M. A. Anderson, Y.-N. Suzuko, and C.-M. Salvador, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 405-418, 1990.
 [22] M. R. Nimlos, A. W. Jacoby, D. M. Blake, and T. A. Milne, "Potocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier Science Publisher, 387-391, 1990.
 [23] T.-R. Kim and J.-W. Ha, *Sch. J. Instit. for Ind. Tech.*, 5(2), 121, 1999.
 [24] S. N. Frank and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Sci.*, 99, 303, 1977.
 [25] V. Augugliaro, *Appl. Catal.*, 679, 323, 1991.