

UV/TiO₂ 충전 반응기에서 페놀의 광산화 반응

박길순 · 김종화 · 이상화[†]

경원대학교 화학생명공학과

(2005년 3월 15일 접수, 2005년 9월 26일 채택)

Photocatalytic Degradation of Phenol in UV/TiO₂ Packed-bed System

Kil-Soon Park · Jong-Hwa Kim · Sang-Wha Lee[†]

Department of Chemical and Bio Engineering, Kyungwon University

ABSTRACT : The Photocatalytic activity was investigated with the increase of flow rate in a UV/TiO₂ packed-bed system. The rate of phenol degradation over UV/TiO₂ (dia. = 5 mm) was increased up to 300 mL/min and reached a plateau beyond 400 mL/min. The bead photocatalysts did not exhibit a distinct difference of the phenol degradation rate irrespective of corrosion rates of glass beads and TiO₂ coating amounts. Degussa P25 exhibited a higher photocatalytic activity in comparison to other TiO₂ sols (Ishihara & N). The performance (activity and durability) of UV/TiO₂ packed-bed system can be enhanced by the use of TiO₂-coated glass beads instead of granular types that is easily attrited by the shearing force of flowing fluids.

Key Words : Photocatalyst, Packed-bed, Granular, Glass Bead, Phenol

요약 : 입상형/비드형(직경 = 5 mm) 광촉매가 충전된 고정상 반응기에서 유량별 광산화 반응속도를 고찰한 결과 유량이 400 mL/min 이상에서 페놀의 분해속도가 더 이상 증가하지 않았다. 비드형 광촉매의 경우에는 부식율과 코팅량의 증가에 따른 뚜렷한 광산화 반응속도의 차이가 나타나지 않았다. 광촉매의 종류별 페놀의 분해능을 비교한 결과 Degussa P25가 STS-02(Ishihara사)와 TiO₂(N사)에 비해 높은 광산화 활성을 나타내 주었다. 유체의 전단력에 의한 표면의 마모가 쉽게 일어날 수 있는 입상형 광촉매보다 TiO₂가 코팅된 비드형 광촉매를 사용함으로써 광촉매 활성을 오래 동안 유지할 수 있는 광산화 시스템의 개발이 가능하다.

주제어 : 광촉매, 고정상, 입상형, 비드형, 페놀

1. 서론

반도체 물질에 빛 에너지를 조사하게 되면 물이 수소와 산소로 분해되는 초기 광촉매 반응의 원리를 이용하여 태양에너지의 전환 효율 향상 및 다양한 반응물질의 선택적 유기화학 반응에 적용하는 시도가 이루어져왔다.¹⁾ 특히 반응조건이 상온이면서도 2차 오염이 없는 환경친화적인 광촉매 반응의 특성이 알려지면서 정수 및 폐수처리 분야에서 유기성분의 제거에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 가시광선이나 자외선 영역의 빛에 활성화되는 광촉매 물질에는 TiO₂, SnO₂, WO₃, CdS, SrTiO₃ 등이 있으나, 광화학적으로 안정하고 효율도 비교적 높은 TiO₂ 반도체 물질이 많이 쓰이고 있다.²⁾ 광산화반응의 대상 물질로써는 TCE(tetrachloro ethylene), PCE (pentachloro ethylene), 제초제와 살충제와 같은 염소계 화합물, 페놀류, 휴믹산, 유기질소, 황화합물 뿐만 아니라 중금속과 계면활성제, 염료 등에 이르기까지 적용대상 범위가 광범위하다.³⁻⁷⁾ 이러한 광산화 반응은 생물학적 난

분해성 유기성분의 분해에 효과적으로 적용될 수 있는 수처리 공정의 하나로 인식되고 있다.

반도체 촉매는 분산된 콜로이드 형태나 고정화된 필름 형태로 사용될 수 있는데, 수용액 상에 분산시키는 슬러리 반응 시스템은 광활성이 높은 반면에 반응이 완결된 다음에 다시 여과공정을 통해 광촉매를 회수해야하는 단점이 있다. 그러나 광촉매를 유리비드, 세라믹담체, 스테인리스, 테플론, 고분자 필름 등의 담체에 고정화시키게 되면 분산된 촉매의 회수(혹은 제거)에 따른 여과공정을 생략할 수 있으나 물질 전달 속도 및 반응표면적의 감소로 인해 광활성이 떨어지는 단점이 있다. 그러나 광촉매를 이용한 환경기술의 응용 분야가 다양화됨에 따라 반응성도 높고 안정한 촉매 제조하여 담체에 코팅하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{8,9)} 1988년 Serpone¹⁰⁾ 등은 유리비드와 코일의 표면에 TiO₂ 촉매를 코팅한 광촉매가 유기성분을 회색한 용액의 처리에서 안정적이고 효과적인 광분해 반응을 일으키는 것으로 보고한 바 있다. Hill과 공동연구자들은¹¹⁾ 원형 반응조의 외벽에 TiO₂ 촉매를 코팅하여 3-chlorosalicylic acid의 분해에 관한 보고를 하였고, Matthew¹²⁾는 평판형 반응기내에서 sand에 광촉매를 코팅하여 Rhodamine B와 salicylic acid의 광분해 활성을 조

[†] Corresponding author

E-mail: Iswha@kyungwon.ac.kr

Tel: 031-750-5360

Fax: 031-750-5363

사하였다. 광섬유를 활용한 광촉매 반응은 1977년 Ollis¹³⁾ 등에 의해 처음 보고된 이래, 1990년대 중반부터 Hoffmann¹⁴⁾이 TiO₂가 코팅된 광섬유를 이용하여 빛의 조사각도 및 코팅 두께를 제어하여 유기성분의 광분해 반응을 연구하여 슬러리형 광촉매보다 약 2배의 향상된 양자 수율을 얻을 수 있었다. 또한 태양광 조사하에서 실리카 담체에 부착시킨 TiO₂는 다양한 농도 및 pH 조건하에서 효과적으로 TCE를 분해한다는 연구결과가 나타나있다.¹⁵⁾

일반적으로 광촉매 반응은 화학반응에 비하여 반응속도가 느리며 UV가 조사되는 한정된 표면에서만 반응이 일어나므로, 효율적인 광촉매 시스템을 설계하기 위해서 촉매 표면으로 조사되는 UV 광원의 효율적 배치 및 코팅된 반응기의 표면적을 극대화하는 것이 중요하다. 본 연구의 목적은 원수내 유기성분을 효과적으로 처리할 수 있도록 광촉매를 고정상 담체에 코팅하여 원수 중에 녹아있는 페놀의(100 ppm) 분해 반응을 고찰하였다. 특히 고정상 반응기내에서 충전된 촉매의 형태(입상형, 비드형), TiO₂ 졸의 종류, 부식률, 코팅량 등에 따른 페놀의 분해반응을 고찰하였다.

3. 실험

3.1. 실험 방법

본 실험에서는 광촉매가 충전된 고정상 반응기의 외부에서 UV를 조사하면서 원수 중에 녹아있는 페놀의 분해반응을 고찰하였다. 실험의 변수로는 원수유량, 광촉매의 형태, 부식률 및 코팅량, TiO₂ 졸의 종류 등 이다. 광산화 반응시스템은 처리수가 다시 재순환(recycling)되는 회분식 고정상(fixed-bed) 반응기로서 UV 광원, 정량 펌프, 원수조 등으로 구성된다. Fig. 1에는 입상형(혹은 비드형) 광촉매로 충전된 고정상 반응기가 나타나있다.

광산화 반응기의 운전은 직경이 2~5 mm의 광촉매를 석영 유리관(dia. = 22 mm)내에 충전한 후에 UV 조사하에 페놀이 희석된 원수를 정량 펌프를 이용하여 반응기 안으로 흘려보내면서 6시간 동안 반응시킨다. 이때 반응기내 원수의 온도는 약 45°C로 유지되었는데, 이는 UV 램프로부터 조사되는 자외선 에너지가 반응기내 원수의 증가시켰기 때문이다.

3.1. 재료 및 분석

실험에 사용한 광촉매는 Ishihara사 제품인 입상형 ST-A31 (dia. = 2 mm), ST-B01(dia. = 5 mm) 광촉매와 콜로이드 졸 형태의 STS-02(dia. = 70 nm)를 사용하였다. 또한 국내 N사의 혼합 알코올형 TiO₂ 졸과 분말형태의 Degussa P25를 증류수에 분산하여 사용하였다. 비드형 광촉매는 직경이 5 mm인 유리비드의 표면에 TiO₂ 콜로이드 졸을 코팅한 후 건조 및 강열과정을 수차례 수행하여 제조하였다.

약 600 W의 고압 수은 UV 램프는 300~425 nm 파장대의 UV를 발산하도록 설계되어 있다. 광산화 반응의 대상물

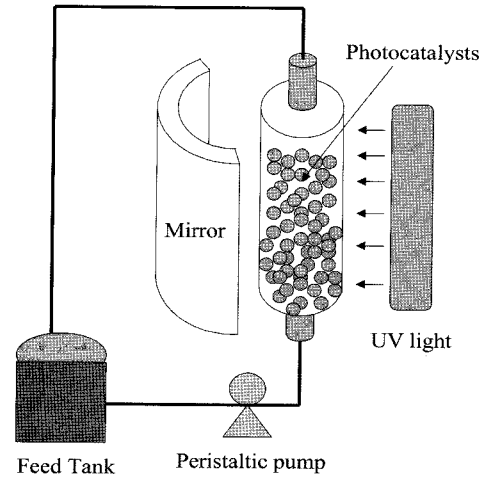


Fig. 1. Configuration of recycling UV/TiO₂ packed-bed system.

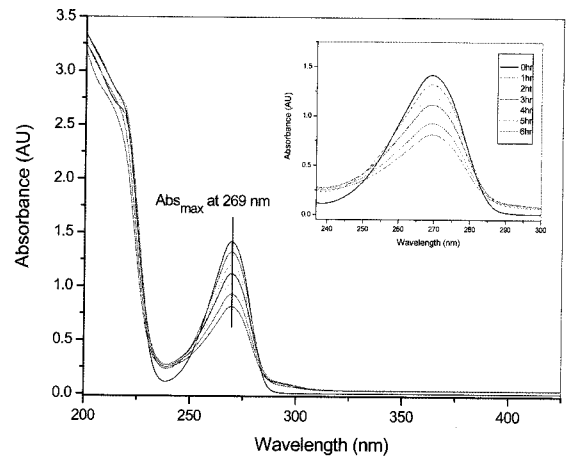


Fig. 2. UV-Vis spectra of phenol concentration over UV/TiO₂ packed-bed system.

질은 페놀로서 약 100 ppm의 고농도로 제조하여 사용하였다. 회분식 형태의 광산화 반응기로부터 시간별로 샘플링한 시료는 UV/vis spectro-photometer를 이용하여 269 nm에서 페놀의 흡광도를 측정하여 잔류농도를 분석하였다. Fig. 2에는 광산화 반응이 진행되면서 단위시간별로 페놀의 흡광도가 점차적으로 감소하는 경향을 보여주고 있는데, 본 실험의 조건하에서는 300~400 nm 파장대에서 페놀의 분해에 따른 중간생성물의 피크가 관측되지 않았다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. 유량에 따른 입상형(Granular-type) 광촉매의 분해 반응

직경이 각각 2 mm, 5 mm인 입상형(granular-type) TiO₂를 유리 반응관 안에 채워 넣은 후에 광산화 반응속도를 측정하였다. Fig. 3에는 UV/TiO₂ 고정상과의 접촉 시간에 따른 페놀의 잔류농도가 유량별(20~500 mL/min)로 나타나 있는데 원수의 유량이 증가함에 따라 광산화반응 속도가 증가하는 것으로 나타나있다. 입상형 광촉매의 직경이 5 mm인

경우에는 유량이 400 ml/min 이상에서 광산화 반응속도가 더 이상 증가하지 않은 반면에, 직경이 2 mm의 광촉매의 경우에는 유량의 증가에 따라 광산화 반응속도가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내 주었다. 일반적으로 고정상 담체에 코팅된 광촉매 필름의 표면에는 물질전달 속도가 매우 낮은 유체 경막이 형성되는데, 이로 인해 일정 유량 이상에서는 더 이상 광산화 반응속도가 증가하지 않는 것으로 알려져 있다.^{8,10)} 그러나 2 mm의 입상형 광촉매 경우에는 반응이 종결된 후에 원수의 탁도가 크게 증가하는 것을 눈으로 확인할 수 있었는데, 이는 유체의 전단력(shearing force)에 의해 입상형 광촉매로부터 떨어져 나온 미립자 형태의 TiO₂가 광산화 반응에 참여하기 때문으로 사료된다.

4.2. 부식률 및 사이즈에 따른 광산화 반응

직경 5 mm 크기의 유리비드를 10% HF(Hydrofluoric Acid) 용액에 담지시킨 후 시간에 따른 무게변화를 측정함으로써 부식률이 각각 1.759 wt%, 5.613 wt%, 9.399 wt%인 유리비드를 얻을 수 있었다. 부식된 유리비드를 콜로이드상의 STS-02(TiO₂) 졸에 담지한 후 건조 및 강열과정을 수차례 반복하여 비드형 광촉매를 제조하였다. Fig. 4(a)에는 페놀의 초기 농도는 100 ppm, 유량은 400 mL/min으로 유지하면서 광산화 반응을 진행한 결과가 나타나 있는데, 유리비드의 부식률이 일정 이상의 경우에는 광산화 반응 속도의 차이가 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그러나 부식이 안 된 유리비드의 표면에 코팅된 경우에는 광산화 반응 속도가 상당히 떨어

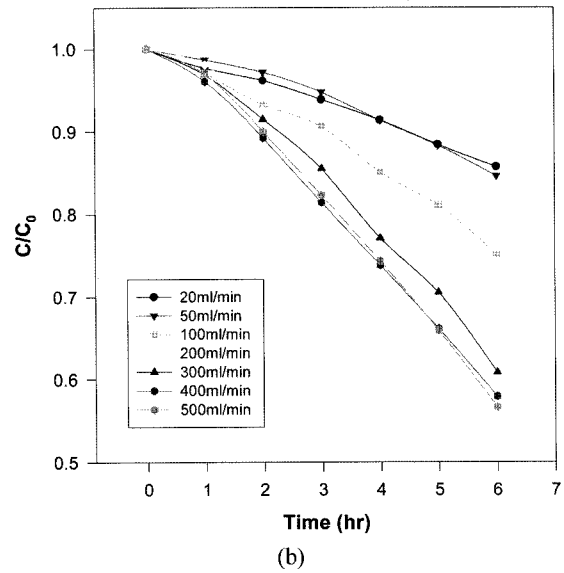
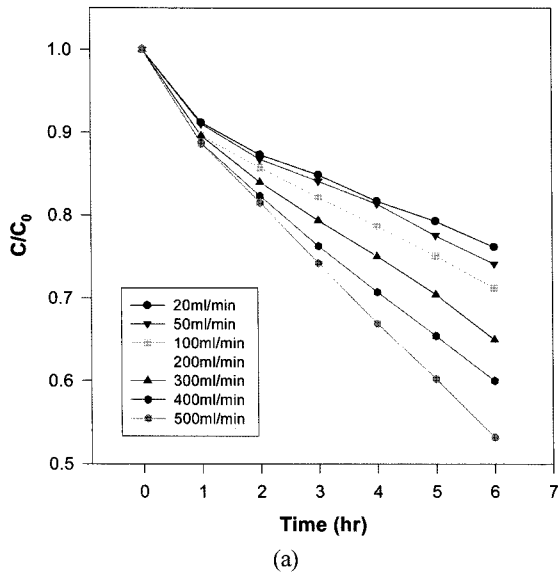


Fig. 3. Photocatalytic degradation of phenol over UV/TiO₂ packed-bed system with irradiation time at various flow rates: (a) TiO₂ granular beads (ST-A31, dia. = 2 mm), (b) TiO₂ granular beads (ST-B01, dia. = 5 mm).

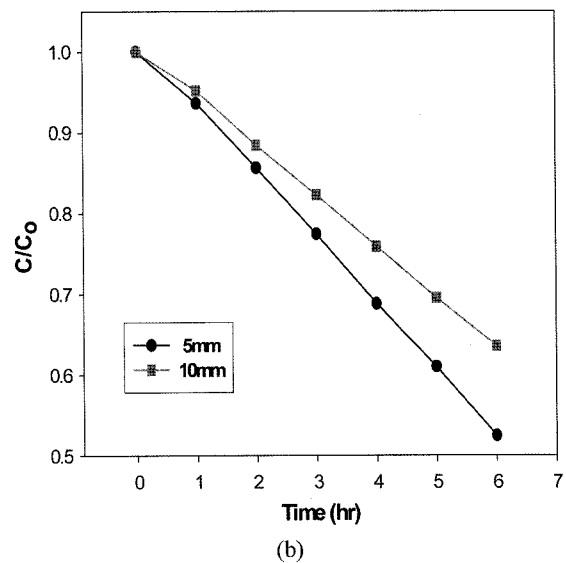
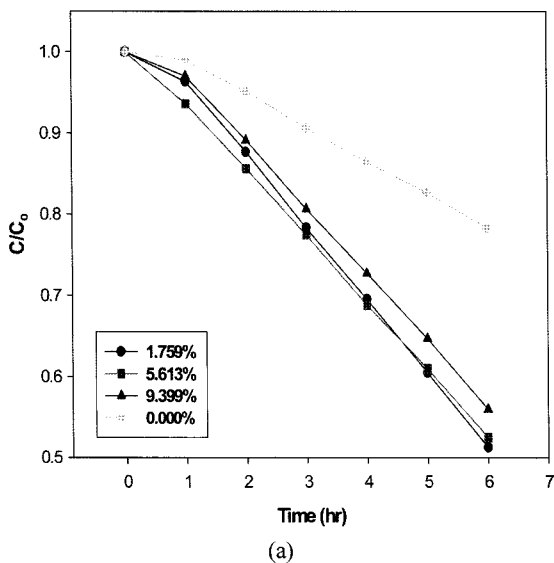


Fig. 4. Photocatalytic degradation of phenol over UV/TiO₂ packed-bed system with irradiation time at 400 mL/min: (a) TiO₂(STS-02)-coated glass beads at different corrosion rates, (b) TiO₂(STS-02)-coated glass beads of different sizes.

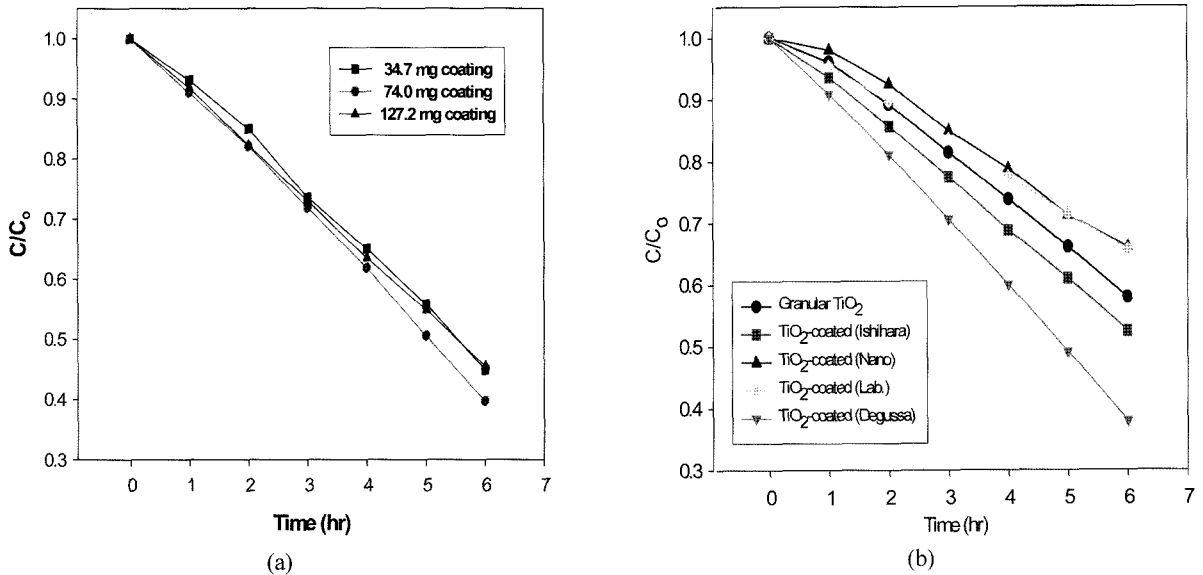


Fig. 5. Photocatalytic degradation of phenol over UV/TiO₂ packed-bed system at 400 mL/min: (a) TiO₂(Degussa P25)-coated glass beads of different coating amounts, (a) TiO₂-coated glass beads of different types.

지는 것을 볼 수 있었다. 이때 부식된 유리비드 표면에 코팅된 TiO₂의 양은 0.217~0.252 mg/cm²이었으며 부식률이 0인 경우에는 코팅량이 절반 이하로 감소하였다. 부식처리를 하지 않은 유리비드형 광촉매의 활성이 상대적으로 낮은 이유는 광촉매가 균일하고 치밀하게 코팅되지 않았기 때문으로 사료된다.

Fig. 4(b)에는 직경이 각각 5 mm, 10 mm인 유리비드를 거의 동일하게 부식시킨 후에 STS-02(TiO₂) 졸로 코팅하여 광산화 반응을 비교하였다. 사이즈가 10 mm의 유리비드는 5 mm 유리비드에 비해 광산화 반응속도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 유리비드의 사이즈가 증가할수록 광산화 반응기내에 충전되는 비드의 수가 감소되고, 따라서 외부에서 조사되는 UV에 노출될 수 있는 광촉매의 표면적이 감소됨으로써 광분해 속도가 감소하는 것으로 사료된다.

4.3. 코팅량 및 광촉매의 종류에 따른 광산화 반응

페놀의 초기농도는 100 ppm, 유량은 400 mL/min의 일정한 조건하에서 직경 5 mm의 유리비드에 TiO₂(Degussa P25)의 코팅량을 변화시켜가면서 광산화 반응속도를 비교하였다. Fig. 5(a)에 따르면 코팅양이 0.064~0.233 mg/cm² 범위 내에서 광산화 반응속도의 뚜렷한 차이를 볼 수 없었다. 그 중에서 0.136 mg/cm²이 코팅된 유리비드가 약간 높은 광산화 분해능을 나타내주었으나 UV lamp의 지속적 사용에 따른 aging 효과 및 실험상 운전 편차에 기인하는 것으로 판단하였다. TiO₂가 코팅된 광촉매 시스템에서는 빛의 충분한 흡수와 반응성분의 확산속도가 최적화되기 위한 적정량의 코팅 두께가 존재하는 것으로 알려져 있다.¹⁶⁾ 그러나 외부에서 조사되는 UV/TiO₂ 광산화시스템에서는 광산화 효율이 주로 표면반응 속도 및 물질전달에 의존하므로 코팅량에 따른 뚜렷한 광분해 효과의 차이가 나타나지 않는 것

으로 사료된다.

Fig. 5(b)에는 유리비드에 코팅되는 TiO₂의 종류에 따른 광산화 반응속도를 비교하였다. Ishihara사 TiO₂ 졸로 코팅된 유리비드에 비해 Degussa P25 분산액으로 코팅된 유리비드의 광산화 효율이 높게 나타났다. 또한 입상형 광촉매에 비해 동일한 크기의 비드형 광촉매가 약간 높은 광산화 효율을 나타내 주었다. 이는 광산화 반응이 UV가 조사되는 표면에서만 진행되므로 TiO₂가 균일하게 코팅될수록 높은 광산화 효율을 나타내준다 하겠다. 그밖에 국내 N사의 TiO₂(알코올 분산형)와 실험실에서 제조한 TiO₂ 졸을 코팅한 결과 상대적으로 낮은 광산화 효율을 나타내 주었다. 실험실에서 제조한 광촉매는 TTIP(Titanium(IV) Isopropoxide)를 isopropanol에 녹인 후 DEA를 첨가하여 80°C에서 1시간 정도 교반한 후에 HCl을 첨가하여 80°C에서 24시간 교반하여 얻었다.

광촉매 활성의 비교에서는 P25(Degussa) > STS-02(Ishihara) > TiO₂(N사)의 순서로 페놀의 분해능이 감소하는 것으로 나타났다. 광촉매의 종류에 따른 입도분포 및 제타포텐셜, 그리고 표면적을 측정하였는데 광촉매의 물성과 활성간의 뚜렷한 상관성은 나타나지 않았으나, 일반적으로 아나타제(anatase) 결정상의 함량이 높은 TiO₂의 광활성이 뛰어난 것으로 알려져 있다.^{17,18)} Fig. 6에는 여러 종류의 광촉매 입자에 대한 XRD 분석 데이터가 나타나 있다. N사의 광촉매는 혼합 알코올에 분산된 콜로이드상의 광촉매를 건조시켜 강열한 후에 XRD 분석을 하였다. 그밖에 입상형태의(ST-B01, Ishihara) 광촉매를 분쇄하거나 파우더형태의(Degussa P25) 입자를 약 450°C 하에서 2시간 강열한 후에 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 6에서 보는바와 같이 P25(Degussa) > STS-02(Ishihara) > TiO₂(N사)의 순서로 아나타제 결정상이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

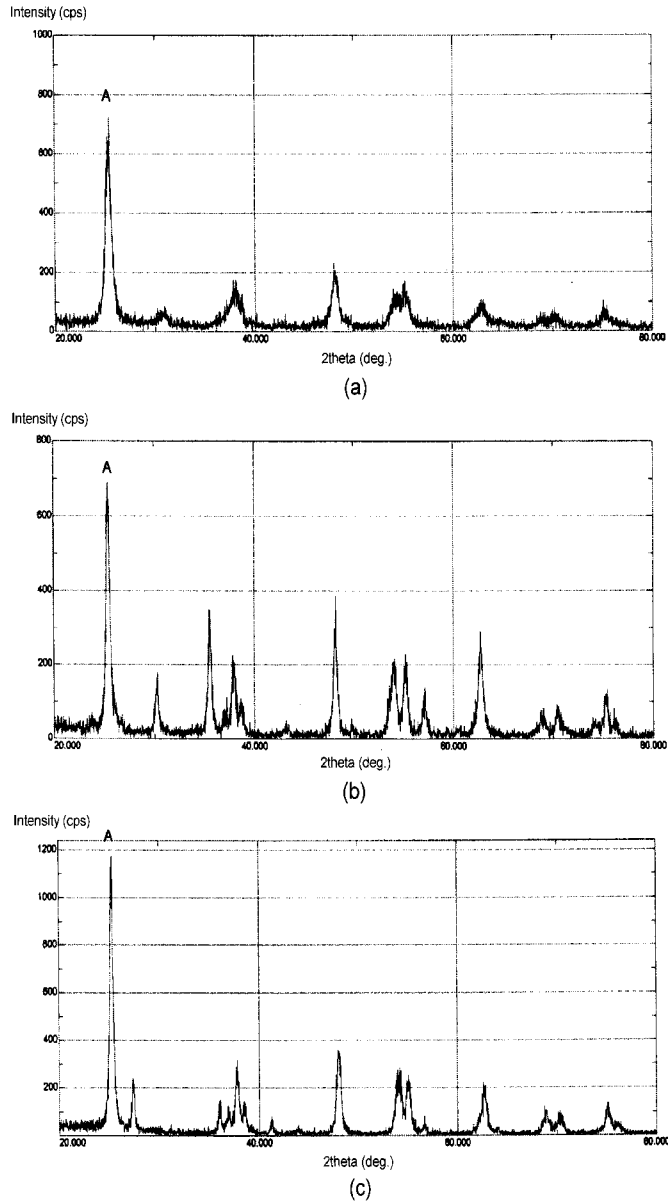


Fig. 6. X-ray diffraction patterns (A = anatase) of TiO₂ calcined at 450°C: (a) TiO₂(Mixed alcohol), (b) ST-B01(Ishihara), (c) Degussa P25.

4.4. 유량에 따른 비드형(Bead-type) 광촉매의 분해 반응

Fig. 7에는 광촉매로 코팅된 유리비드(5 mm)를 이용하여 유량별 페놀의 광산화 반응 속도를 측정하였다. 이때 담체로 사용한 유리비드는 HF로 약 5.6 wt%로 부식시킨 후에 TiO₂ 졸(STS-02, Ishihara)을 코팅하여 사용하였다. 페놀의 초기 농도는 100 ppm으로 유지하였으며 UV 조사하에서 6 hr 동안 반응을 진행하였다. 입상 형태의 광촉매와 마찬가지로 유량이 증가할수록 광산화 반응속도는 증가하였으며, 유량이 400 mL/min 이상에서는 더 이상 크게 증가하지 않는 경향을 나타내 주었다. 특히 TiO₂ 졸로 코팅된 비드형 광촉매의 활성은 입상형 광촉매의 활성과 거의 유사하거나 약간 높게 나타났다. 따라서 유체의 전단력(shearing force)

에 의한 표면의 마모가 일어날 수 있는 입상형 광촉매보다 유리비드의 표면에 코팅된 비드형 광촉매를 사용하면 활성을 반영구적으로 유지할 수 있는 가능성을 확인하였다.¹⁹⁾

5. 결론

입상형/비드형 광촉매가 충전된 UV/TiO₂ 광산화 반응기는 원수의 유량, 광촉매의 크기, 광촉매 제조사의 종류, 유리비드의 부식률 및 TiO₂ 코팅량 등이 페놀의 분해능에 영향을 미침을 알 수 있었다. 입상형(granular-type) 광촉매로 충전된 UV/TiO₂ 반응기내에서 원수의 유량이 증가할수록 페놀의 광분해 속도가 증가하였다. 5 mm 입상형 광촉매의 경우에

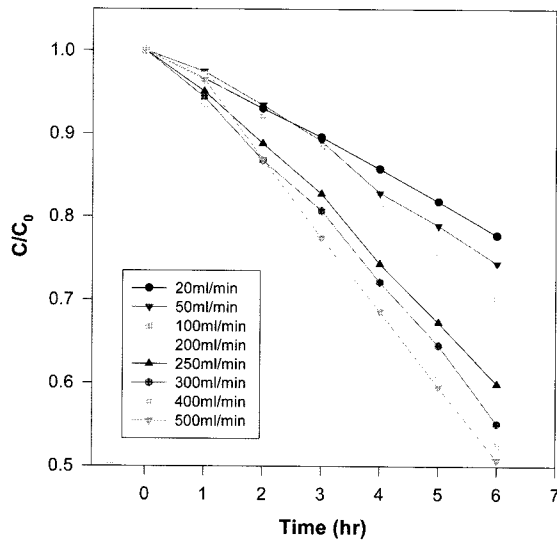


Fig. 7. Photocatalytic degradation of phenol over UV/TiO₂ packed-bed system with irradiation time at various flow rates (TiO₂(STS-02)-coated glass beads at 5.6 wt% corrosion rate).

는 유량이 400 mL/min 이상에서 페놀의 광분해 속도가 더 이상 증가하지 않았는데, 이는 한계 유량 이상에서 페놀의 분해 반응이 광촉매 표면에서의 물질전달 속도에 영향을 받지 않는다는 것을 나타내준다.²⁰⁾

TiO₂가 코팅된 비드형(bead-type) 광촉매에서는 일정량 이상의 부식물에서는 광분해 속도의 뚜렷한 차이가 나타나지 않았으나, 부식물이 영인 유리비드의 표면에 광촉매를 코팅한 경우에는 광산화 반응이 뚜렷이 저하되는 것을 관측할 수 있었다. TiO₂가 코팅된 비드형 광촉매의 경우에는 동일 크기의 입상형 광촉매와 거의 유사한 광활성을 나타내 주었다. 광촉매의 제조사에 따른 페놀의 분해능을 비교한 결과 Degussa P25로 코팅한 경우가 STS-02(Ishihaha사), TiO₂졸(N사)에 비해 높은 광활성을 나타내 주었다. 유체의 전단력(shearing force)에 의해 표면의 마모가 일어날 수 있는 입상형 광촉매보다는 표면에 TiO₂가 코팅된 비드형 광촉매가 고정상 광산화 시스템에서 지속적으로 높은 활성을 유지할 수 있음을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 경기도에서 지원하는 “경기도지역 협력연구센터사업”에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 정경수, 이호인, “광촉매반응과 그 응용,” *J. Korean Chem. Soc.*, **41**(12), 682~710(1997).
2. 장희동, 김성길, “이산화티타늄 광촉매의 특성과 응용,” *Prospectives of Industrial Chemistry*, **3**(6), 41~47(2000).

3. Glaze, W. H., Kenneke, J. F., and Ferry, J. L., “Chlorinated byproducts from the TiO₂-mediated photodegradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in water,” *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 177~184(1993).
4. (a) Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., and Itaya, A., “Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015~2022(1985)
(b) Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., and Itaya, A., “Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2023~2028(1985).
5. Ollis, D. F., Pelizzetti, E., and Serpone, N., “Destruction of water contaminants,” *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523~1529(1991).
6. 이준재, 서정권, 홍지숙, 이정민, “광촉매 현탁액을 이용한 Humic Acid 분해 효율 평가,” *대한환경공학회지*, **26**(6), 719~725(2004).
7. 경규석, 조순행, 최영수, 김동형, 하동윤, “Oxalic acid와 citric acid의 TiO₂ 광촉매에 의한 분해 특성 조사,” *대한환경공학회지*, **25**(3), 393~400(2003).
8. Lee, S. W. and Lee, K. S., “Mass transfer effect on the photocatalytic activity of UV/TiO₂ packed-bed system,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(3), 492~498(2004).
9. 박영식, 우형택, 김동식, “분말 TiO₂와 고정화 TiO₂를 이용한 Rhodamine B의 색 제거 비교,” *대한환경공학회지*, **25**(12), 1538~1543(2003).
10. Al-Ekabi, H. and Serpone, N., “Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix,” *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726~5731(1988).
11. Sabate, J., Anderson, M. A., Kikkawa, H., Edwards, M., and Hill, Jr., C. G., “A kinetic study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO₂ membranes supported on glass,” *J. Catalysis*, **127**, 167~177(1991).
12. Matthews, R. W., “Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysis. TiO₂ on sand,” *Water Res.*, **25**, 1169~1176 (1991).
13. Ollis, D. F. and Marinangeli, R. E., *AIChE J.*, **23**, 415 (1977).
14. Peill, N. J. and Hoffmann, M. R., “Development and optimization of a TiO₂-coated fiber-optic cable reactor: photocatalytic degradation of 4-chlorophenol,” *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2974~2981(1995).
15. Zhang, I., Crittenden, J. C., Hand, D. W., and Perram, D. L., “Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of water,” *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 435~442(1994).
16. Chol, W., Ko, J. Y., Park, H., and Chung, J. S., “Inves-

- tigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone," *Applied Catalysis B: Environ.*, **31**, 209~220(2001).
17. 김진수, "세밀하게 조절된 나노구조 TiO₂ 그래놀의 제조," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(2), 224~227(2004).
 18. 신동우, 김범진, 김용태, "나노입자 이산화티탄(TiO₂) 광촉매의 개발 및 상용화," *공업화학 전망*, **4**(6), 18~27(2001).
 19. Serpone, N., Borgarello, E., Harris, R., Cahill, P., Borgarello, M., and Pelizzetti, E., "Photocatalysis over TiO₂ supported on a glass substrate," *Solar Energy Materials*, **14**, 121~127(1986).
 20. Matthews, R. W., "Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide," *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328~3333(1987).