

광촉매 코팅농도가 포름알데히드 제거능에 미치는 효과 - 코팅 두께 표준화 연구를 중심으로 -

박영규 · 한만소
대전대학교 화학공학과, 화학과

Effect of Removal Efficiency of Formaldehyde by Input Coating Concentration of Photocatalyst - with Study of Standardization of Coating Thickness -

Young G. Park, Man-So Han
*Department of Chemical Engineering, Department of Chemistry
Daejin University*

Abstract

Photocatalytic degradation using TiO_2 particles suspended in a reactor was experimentally performed to degrade the formaldehyde of indoor pollutants. Exponential increase of degradation appears to prove light availability due to the scattering of UV light by particles themselves. Comparative removal studies of formaldehyde were done in both cases of dipping and spraying immobilized techniques of TiO_2 particles suspended in solution. Experiments were performed under several different experimental conditions such as initial concentration of formaldehyde, UV intensity and concentration of photocatalysts. Optimal conditions to degrade formaldehyde were obtained under the conditions of 30 mg/cm^2 concentration of catalyst and UV intensity of 30 Watt at the distance of 30 cm using immobilized technique by dipping coating.

Keywords : UV light, photocatalyst, formaldehyde, indoor pollutant

I. 서 론

현재 세계적으로 산업이 고도화됨에 따라 산업장에서 배출되는 황산화물, 질소 산화물과 같은 대기오염물질 뿐 만 아니라 실내환경에서 발생하는 실내오염원들이 다양하게 증가하여 환경오염문제가 심각하게 대두되고 있다. 우리나라에서도 최근 많은 종류의 유기물질들이 함유된 대기오염물질의 배출로 대기질 오염이 사회 문제로 인식되고 있다.

특히 포름알데히드물질 등은 실내 환경 상의 유해물질로 알려져 있고 새집 등에서도 다량 배출되고 있다. 그러나 기존의 산화 처리방법으로는 이러한 유기 물질들을 제거하기에는 한계가 있어 새로운 처리 기술의 개발이 요구되고 있다¹⁾.

기존의 탄화수소화합물의 화학적 분해는 생물학적 처리 기술 뿐 만 아니라 물리·화학적 처리기술이 이용되고 있다. 최근에는 이산화티타늄을 이용한 광분해 처리법은 OH 라디칼의 높은 산화력

으로 유기오염물질을 분해하기 때문에 2차 오염을 유발하지 않으면서 유해대기물질을 처리할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 기존의 대기오염원 처리 공정을 대체할 수 있는 기술로써 광촉매를 이용한 산화분해법에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다²⁻⁴⁾.

산화력이 높은 OH 라디칼을 발생시켜 유기오염물질을 CO₂와 H₂O 등의 무기물로 산화 처리하는 진보된 광분해 처리 기술은 기존의 방법에 비하여 매우 넓은 범위의 유기 화합물을 분해처리 할 수 있다. 특히 광분해처리방법에서 이용하는 OH 라디칼은 유기물과의 반응속도 상수가 10⁹~10¹⁰ M⁻¹S⁻¹으로 매우 빠르며 거의 모든 유기물과 골고루 반응하기 때문에, 유기 오염 물질의 광산화에서 유용한 결과를 얻을 수 있다. 기존의 OH 라디칼을 생성시키는 방법은 오존(O₃) 등을 단독으로 사용하는 방법과 오존이나 과산화수소에 자외선을 조사하는 방법 그리고 TiO₂와 같이 광활성이 있는 반도체 금속화합물과 자외선을 이용하는 방법 등으로 나눌 수 있다⁵⁾.

본 연구에서는 UV/TiO₂ 시스템의 설계 및 운전 조건을 결정하기 위하여 기체상의 포름알데히드의 분해 실험을 하였다. 또한 사용하는 촉매량과 포름알데히드의 초기 농도 그리고 광촉매 필름의 두께와 광촉매 코팅방법 등에 의한 처리방법 등이 포름알데히드의 제거 효율에 미치는 영향을 관찰하

였으며, 이에 따라 최적의 반응 조건을 결정하고자 한다. 이와 함께 시스템의 타당성을 검증하기 위하여 여러 가지 다른 산화 시스템과 제거 효율을 비교하여 보았다.

II. 이 론

대기오염원을 제거하기 위해 TiO₂와 UV에 의한 광촉매 산화 반응은 Fig. 1에서 보듯이 TiO₂ 입자의 band gap energy(=3.2eV)보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(390 nm 이하)를 TiO₂ 촉매 입자가 흡수하여 생성된 전자(electron, e)와 정공(hole, h⁺)의 반응에 의하여 발생한다.⁶⁾ 광촉매에서 생성된 전자와 정공은 대부분 빠른 시간 내에 재결합하게 되나 그렇지 않은 전자와 정공들은 촉매 표면에 흡착되어 있는 유기물이나 용존 산소 등과 산화 및 환원 반응을 하게 된다. 이러한 광촉매 산화반응은 복잡한 라디칼 반응을 수반하기 때문에 아직까지 정확한 반응 경로가 밝혀지지는 않고 있지만, 아래의 반응 기구가 일반적인 광촉매 반응 기구로 현재 받아들여지고 있다.¹²⁾

UV 램프에서 방출된 자외선이 촉매인 TiO₂에 band gap 에너지보다 높은 에너지를 공급하면 전자가 채워져 있던 TiO₂의 valence band에서 전자가 방출되어 conduction band에는 정공이 생성된다. 여기된 전자는 촉매의 표면에 흡착되어 있는 전자수용체인 산소와 반응하여 superoxide radi-

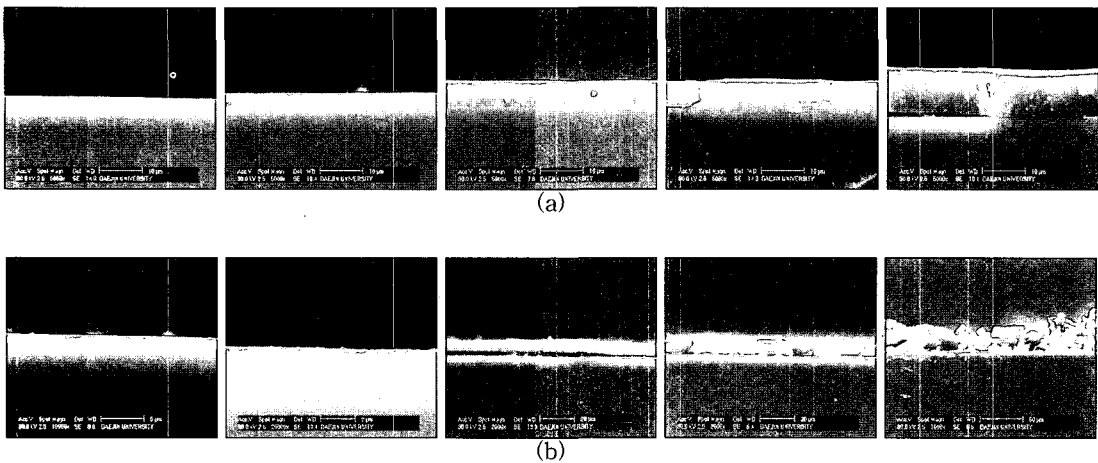
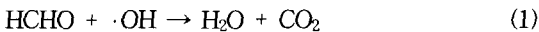


Fig. 1. Comparisons of coating methods between spraying and dipping technique: (a) dipping technique, (b) spraying technique

cal(O₂⁻)을 생성하며 superoxide radical은 물분자와 반응하여 hydroxyl radical(OH·)을 생성한다. 이와 동시에 TiO₂의 표면에서 생성된 정공은 촉매에 흡착되어 있는 물분자나 hydroxyl 이온과 반응하여 hydroxyl radical을 생성하거나 유기화합물과 직접 반응하여 유기화합물을 분해하기도 한다.

광촉매에서 생성된 전자와 정공은 모두 산화 및 환원 반응에 의하여 OH radical을 생성하게 되는데, Ollis 등은 이 때 생성된 OH radical이 여러 가지 형태로 수중의 유기물과 반응하여 분해가 진행된다고 보고하였다.⁶⁾ Fig. 2는 이러한 반응 과정을 정리하여 나타낸 것이다.

위와 같은 과정을 통하여 광촉매에서 생성된 OH 래디칼은 수중의 유기 화합물을 CO₂와 H₂O로 분해하여 제거하게 된다.



III. 실험재료 및 방법

1. 실험 장치

본 실험에서 사용한 반응기는 직육면체 형태의 반응기로 자외선 투과를 위한 아크릴 반응기 내에 자외선 램프가 설치되어 있다. 따라서, TiO₂ 촉매

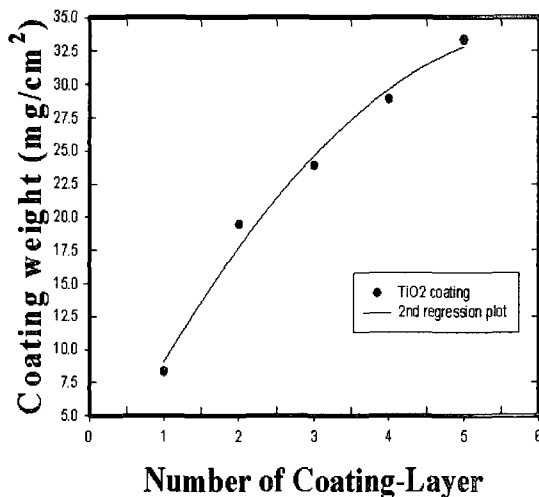


Fig. 2. Comparison of coating weight by number of coating layer

분산용액을 반응기내부에 코팅하였으며 자외선을 받아 반응을 하게 된다. 자외선 광원으로는 straight type의 10-40 W 급 UV-C (254nm)를 사용하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 분해 대상 물질로 포름알데히드를 사용하였다. 포름알데히드는 광분해 속도가 매우 빠르며 간단한 분자구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 반응 후에 H₂O와 CO₂만을 생성하고 부산물을 생성하지 않는다는 장점이 있다. 또한 반응 경로를 쉽게 예측할 수 있으며 실험에 있어서 오차를 최소화할 수 있다. 포름알데히드를 함유한 조제 가스는 20 ppm 농도이하로 조제하여 실험하였으며 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 포름알데히드 농도의 제거효율 측정하였다.

3. 샘플링방법

공기중 포름알데히드 샘플링을 위한 주요구성요소는 다음과 같다. DNPH(2,4 - dinitrophenylhydrazine) 카트리지 (2,4-dinitrophenylhydrazine이 코팅된 실리카 흡착제: 150-250μm, 350mg 층무게 (bed height), 전체카르보닐 화합물의 75μg)를 이용하여 샘플을 채취한다. 또한 오존스크러버는 고순도 요오드 칼륨으로 충전되어 있어 DNPH와 반응하는 오존을 제거할 목적으로 DNPH카트리지 앞부분에 부착한다. 포름알데히드는 개인용 펌프 (SIBATA Co., Japan)에 오존의 간섭을 제거하기 위한 제거방법이 우선되어야 하며 포름알데히드 가스는 2,4-DNPH 카트리지(Supelco Inc., USA)를 연결시켜 장착한 뒤 30분동안 채취하였다. 시료채취시 온도는 20℃를 유지하고 환기시스템 가동시 급기나 배기구의 영향을 받지 않는 지점에서 측정한다. 채취시간은 오후 1시에서 오후 5시에 측정하는 것을 원칙으로 한다.

4. 분석 방법

포름알데히드를 분석하기 위해 표준원액을 0.1-100 ppm사이에 5개의 표준용액을 제조하여 검량선을 작성하였다. 채취된 DNPH 카트리지는 진공펌프를 이용해 일정한 아세토니트릴 용액으로 고

Table 1. Operating condition of HPLC

ITEM	OPERATING CONDITION
HPLC column	C-18 column
mobile phase	Acetonitrile/H ₂ O = 60:40
detector	UV 360 nm
flow rate	1 ml/min
injection volume	20 μ l

체상에서 추출한 뒤 HPLC에 주입하여 분석한다. 포름알데히드를 포함하고 있는 실내공기질 일정량을 채취하여 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) 시약으로 유도체 한 후 2,4-DNPH 유도체를 역상 HPLC에 도입하여 UV 360nm에서 검출되는 크로마토그램으로부터 포름알데히드 농도를 구한다.

시료 채취한 DNPH cartridge를 홀더에 정지한 후 아세트니트릴 5ml을 이용하여 용출한다. 용출액은 바이얼에 수집한 후에 20 μ l을 HPLC에 주입한다. 시험에서 얻어진 HPLC의 조작조건은 Table 1에 열거하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 광촉매 코팅방법과 촉매농도의 영향

스프레이(Spray) 방법에 의해 유리평판 위에 광

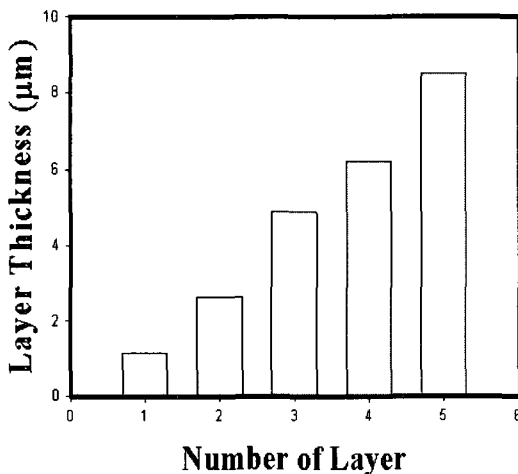


Fig. 3. Comparison of coating thickness by number of coating layer

촉매를 코팅하는 경우와 TiO₂ 용액 내에 넣어 코팅하는 경우를 dipping방법으로 나누어 실험을 수행하였다. 스프레이에 의한 코팅방법은 Fig.1(b)에서 보듯이 2겹이상 코팅을 하는 경우에 코팅 겹간에 균일하게 코팅되지 않아 전체적으로 표면이 일정한 면으로 나타나지 않고 불균일하게 부서지는 것과 같이 나타났다. 즉, 스프레이방식의 광촉매코팅방법은 스프레이 자체가 코팅면에 일정한 농도로 점착되지 않아 결과적으로 겹겹이 코팅을 하였을 경우에 코팅이 균일하게 이루어지지 않는다. 그러나 광촉매 용액 상에 유리평판을 적시는 디핑코팅방법은 Fig.1(a)에서 보듯이 5겹으로 코팅하는 경우에 코팅의 두께나 단위면적당 코팅면의 순수 무게 등이 비례적으로 증가하는 것으로 전자현미경으로 관찰한 결과 나타났다.

코팅면에 TiO₂ 촉매양이 포름알데히드 제거 효율에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 실험결과는 포름알데히드의 초기 농도가 5 mg/L인 경우에 코팅할 평판위에 광촉매양을 코팅 겹수를 달리하여 준비하였고 코팅 겹수에 따른 코팅두께 및 광촉매양의 변화를 알아보기 위해서 전자현미경을 이용한 실험결과를 Fig. 2와 Fig.3에 나타났다. Fig.2는 디핑코팅 방법에 의해 광촉매를 코팅한 경우에 코팅겹수에 따라 코팅겹수를 최대 5겹으로 증가하는 경우에 촉매량은 8 mg/cm²에서 32.5 mg/cm²로 비례적으로 증가한다. 이 경우에 코팅으로 인한 코팅두께도 1 μ m에서 8.4 μ m으로 증가하는 것으로 나타났다.

2. 포름알데히드 농도의 영향

Fig. 4는 촉매농도의 변화에 따른 포름알데히드의 제거 효율을 나타낸 것으로 촉매농도가 증가함에 따라 포름알데히드의 제거효율이 증가하였으나 촉매농도가 30 mg/cm²인 경우에는 포름알데히드의 제거효율이 그 이하의 포름알데히드 농도의 촉매량에 비해 크게 증가하지 않았다. 이것은 TiO₂의 양이 많아지는 경우에 TiO₂ 입자가 서로 뭉쳐져서 촉매 표면의 활성점 숫자가 줄어들 뿐만 아니라, TiO₂ 입자에 의한 UV 산란 효과가 증가하여 UV 조사에 의한 촉매 반응이 방해받기 때문이라고

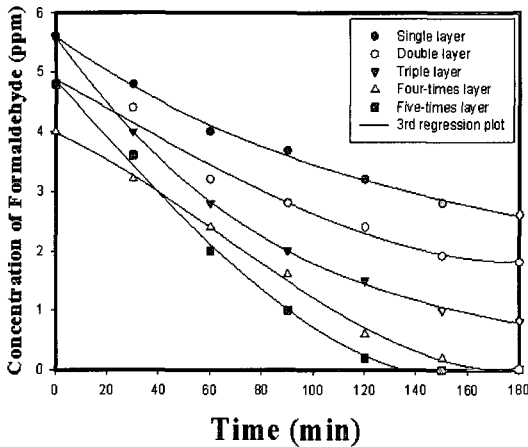


Fig. 4. Removal effects of formaldehyde depending on number of coating layer

알려져 있다⁷⁾. 따라서, 광촉매를 이용한 광산화 반응은 대체로 코팅표면에 촉매양이 많을수록 처리 효율이 높아지는 것으로 나타났다. 그러니 코팅의 겹수가 1겹인 경우보다 5겹인 경우가 포름알데히드의 광촉매 처리효율은 크게 증가하지만 코팅겹수가 3겹인 경우보다 5겹인 경우에 제거효율이 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이는 표면에 코팅을 위한 적정 촉매농도가 존재함을 알 수 있고 Fig. 4의 그림은 광촉매의 코팅 층겹이 3겹인 경우가 포름알데히드 처리효율 및 반응성을 나타내는 반감기는 적절한 것으로 나타났다.

포름알데히드의 초기 농도가 시간에 따른 제거

효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 포름산의 초기 농도를 5 mg/L 그리고 20 mg/L로 변화시켜가며 실험을 실시하였다. Fig. 5는 포름알데히드의 초기 농도에 따른 제거 효율의 변화를 나타낸 것으로 포름알데히드의 초기 농도가 낮을수록 시간에 따른 포름알데히드의 제거 효율은 증가하였으며, 포름알데히드의 초기 농도가 증가할수록 포름알데히드의 제거 효율의 증가 속도가 완만해졌다. 이러한 현상은 포름알데히드의 농도가 증가함에 따라 포름알데히드 분해에 필요한 OH 라디칼의 농도도 증가하여야만 일정한 제거효율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 즉, 일정한 광촉매와 UV 에너지에 의하여 생성되는 OH 라디칼의 농도는 일정하기 때문에 제거효율도 비례적으로 증가하지 않는다. 또한 포름알데히드의 초기 농도가 높을수록 반응에 의한 중간 생성물의 양이 증가하게 되는데, 이와 같이 생성된 중간 물질은 OH 라디칼의 생성에 경쟁적으로 작용하여 사용가능한 촉매 활성점을 감소시키고 이에 따라 포름알데히드의 분해 반응에 필요한 OH 라디칼의 생성 속도가 감소되어 전체적인 반응 속도가 느려지는 것으로 나타났다. 특히, 포름알데히드의 분해 반응 초기에는 포름산 초기 농도가 높을수록 촉매 활성점에 흡착하는 포름산의 양이 증가하게 되어 반응 속도가 느려진다고 생각된다.

한편, 포름알데히드의 초기 농도가 5 mg/L인 경우에는 약 90분 정도의 반응 시간 후에 제거 효율

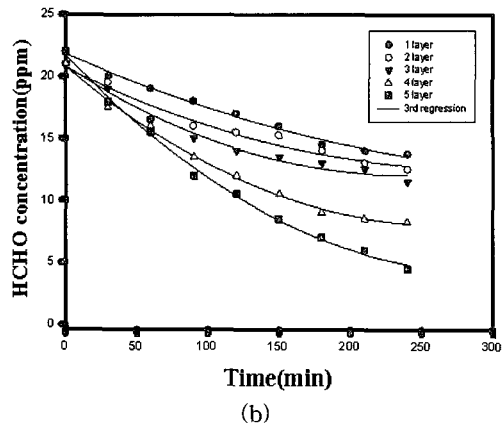
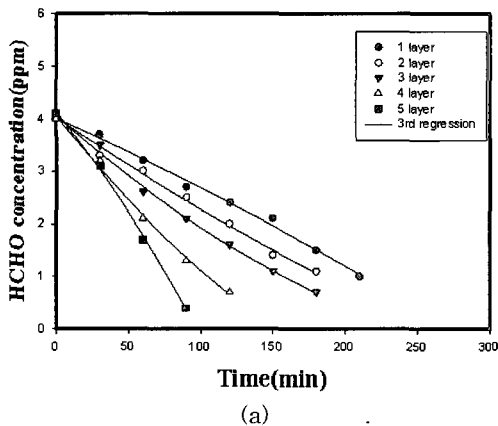


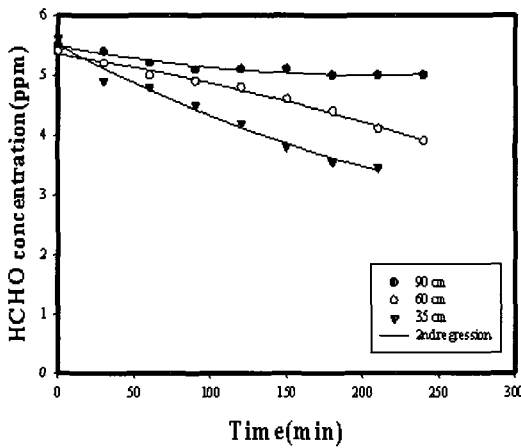
Fig. 5. Removal effects of formaldehyde depending on initial concentration of formaldehyde and number of coating layer

이 100%에 도달하였으나 20 mg/L인 경우에는 같은 반응 시간 후에도 제거 효율은 50%에 머물렀다. 하지만, 포름알데히드의 초기 농도에 관계없이 제거 효율은 계속적으로 증가하고 있으며, 이로부터 만약 충분한 반응 시간이 주어진다면 초기 농도에 관계없이 제거 효율은 100%에 도달할 것을 예상할 수 있다. 그러나, 반응 시간은 반응기의 크기와 관계되므로, 이러한 광촉매 반응 시스템을 경제성이 요구되는 실제 공정에 적용할 경우에는 원하는 제거 효율에 도달하는 반응 시간을 단축시키는 것이 필수적이다. 그러므로, OH 라디칼의 농도를 높여주기 위하여 UV광 크기와 광원간의 거리

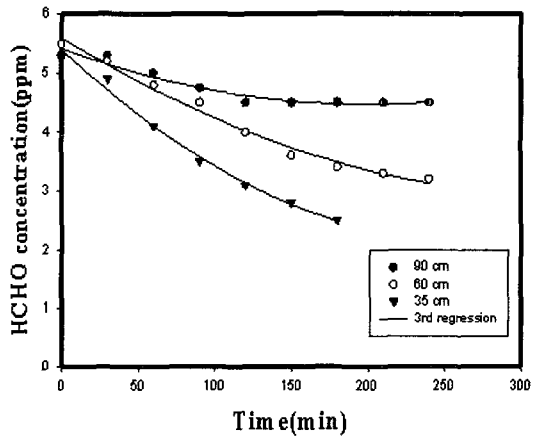
를 적절히 조절하여 주는 등의 방법으로 반응 속도를 향상시켜 필요한 반응 시간을 줄이는 것이 필요하다.

3. UV광 크기와 광원높이에 따른 처리효율 비교

광촉매 산화반응에서 반응 속도를 높이기 위하여 UV조사 광도세기를 다르게 조사하는 경우, 앞에서 본 바와 같이 포름알데히드의 제거 효율이 증가하여 빠른 시간내에 포름알데히드를 분해할 수 있었다. 하지만, 실제 공정에서 UV조사 광도세

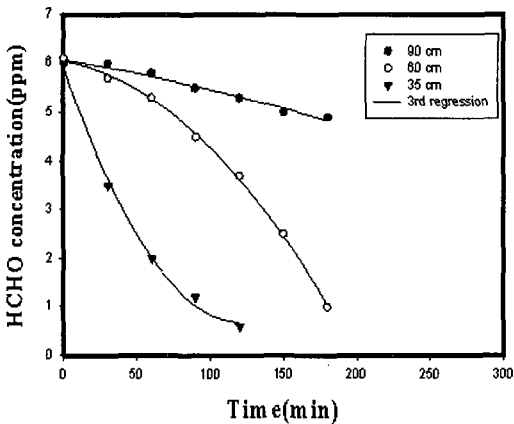


(a)

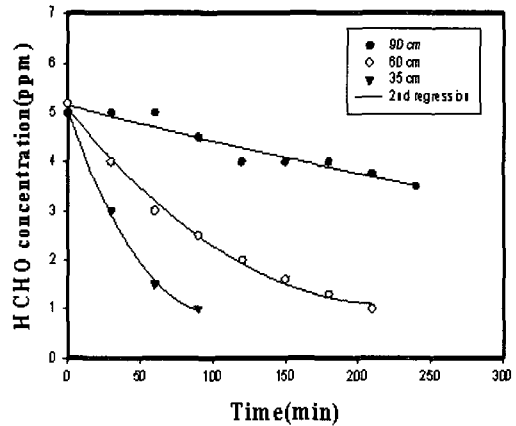


(b)

Fig. 6. Effects of UV intensity: (a) case of 10 Watt, (b)case of 20 Watt



(a)



(b)

Fig. 7. Effects of UV intensity: (a) case of 30 Watt, (b)case of 40 Watt

기는 운전 비용의 증가를 의미하므로, 반응 속도와 제거 효율 등의 여러 가지 조건을 고려하여 적절한 광도세기를 결정하여야 한다. 이와 같이 적절한 UV광의 크기를 결정하기 위한 중요한 기준으로 반응 후 포름알데히드의 농도가 잔류하지 않도록 적절한 UV광 크기를 결정하는 것이다. 따라서, 본 실험에서는 반응 시간별로 소모되지 않고 용액에 잔류하는 포름알데히드 농도를 측정한 다음에 제거 효율을 산출 하였다⁸⁾.

Fig. 6~7은 포름알데히드의 초기 농도가 5 mg/L 이하이고 촉매양이 3.0 mg/cm² 인 조건에서 UV광 크기와 광원높이를 포름알데히드의 초기 농도에 대하여 일정한 비율인 10 W, 20 W, 30 W와 40 W로 변화시켰을 때, 시간에 따른 제거 효율을 나타낸 것이다. Fig. 6은 광원의 높이에 따라 포름알데히드가 50%이상 제거하기 위해서는 200 분이상의 시간이 필요함을 알 수가 있다. 이에 비하여 UV광 크기를 40 W로 투입하고 광원간의 거리를 35 cm이하로 하였을 경우에는 Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이, 포름알데히드가 80 %이상 제거되는 시간이 60분 정도 소요됨을 알 수 있었다. 그러나 UV광 크기를 20 W로 투입하였을 경우에는 Fig. 6(b)와 같이 포름알데히드가 80%이상 제거되는데 소요되는 반응 시간은 10 W 경우에 비하여 30 % 정도로 감소하였으나 포름알데히드의 농도가 70 %이상 제거되기에는 상당한 시간이 소요됨을 알 수가 있었다. 따라서, 이런 경우에 잔류하는 포름알데히드 농도를 완전히 분해하려면 추가의 반응 시간이 필요함을 알 수 있다.

이러한 결과로부터 포름알데히드의 광분해 반응에서 제거 효율을 높이기 위하여 투입하는 UV광 크기를 결정하는 기준으로 반응 시간에 따른 제거 효율을 광원높이와 함께 고려하여야 함을 알 수 있다. 이와 같이 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 포름알데히드의 초기 농도가 4 mg/L인 경우에 UV광 크기를 30 W(Fig. 7(a)) 이상 증가함에 따라 반응 속도 상수가 증가하기는 하지만 40 W(Fig. 7(b))의 조도와 비교하여 볼 경우에 반응 속도 상수가 더 이상 증가하지 않으므로 UV광 크기의 투입량은 30 W임을 알 수 있다.

4. 온도에 의한 처리효율

UV광의 광원크기와 높이는 포름알데히드 농도를 제거하는 데 있어서 차이를 나타내고 있다. 안정적인 처리를 위해서는 광원크기에 관계없이 UV광원의 높이가 30~35cm이어야 한다는 결론에 도달한다. 또한 포름알데히드의 농도별로 처리효율에 큰 차이가 나타남을 Fig. 8에 나타낸 그림을 보면 알 수가 있다⁸⁾. 마지막으로 반응기내 온도에 따라 반감기가 최대 2배이상 차이가 나타나는 것은 반응속도론적인 활성에너지에 기인한 것이다.

반응온도에 따른 제거효율을 비교하여 보기 위하여 포름알데히드의 초기 농도가 5 mg/L일 때, UV/TiO₂ 광산화시스템에서 포름알데히드를 분해한 결과를 Fig.8 에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 제거 효율은 반응기내 온도차이에 따라 포름알데히드 제거효율의 차이가 다르게 나타났다. 반응온도가 25 ℃인 경우와 35 ℃인 경우를 비교해 보았을 경우에 반응온도가 35 ℃인 경우에 광반응 제거효율에 따른 반감기가 최대 2배 차이가 나는 것으로 나타났다. 또한 반응온도가 50 ℃로 증가시켰을 경우에 반응온도가 25 ℃인 경우와 비교하면 반감기가 2배 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 실험에서 사용한 UV-C영역의 파장대를 사용하는 경우에는 주변온도 차이에 따라 OH라디칼에 의한 반응속도가 달라짐을 알 수가 있다.

V. 결 론

광촉매 반응기 시스템을 이용하여 포름알데히드의 분해 실험을 한 결과, 코팅방법 등에 의한 환경 조건에 따라 포름알데히드 제거능이 달라 질 수 있었으며, 이를 이용하여 유해대기물질의 제거에 응용할 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 광촉매 반응시스템에서 포름알데히드의 분해 반응 결과로부터 포름알데히드를 분해하기 위한 적절한 촉매농도가 존재함을 알 수 있었으며, 시간에 따른 제거 효율을 이용하여 최적의 촉매농도를 결정할 수 있었다. 본 실험에서 포

름산의 분해 반응에 있어서 최적의 촉매농도는 30 mg/cm²이었다.

- 2) UV광 크기에 따라 포름알데히드의 제거 효율은 큰 폭으로 증가하였다. 이것은 광촉매의 표면에서 UV를 받아 생성된 전자와 반응하여 포름알데히드의 분해에 필요한 OH 라디칼을 생성하여 직접 OH 라디칼을 생성하기 때문으로 생각된다. 하지만, UV광원의 크기에 비례하여 포름알데히드의 제거효율이 증가하지는 않았다. 따라서 포름알데히드의 초기 농도에 따른 최적의 UV광원의 크기와 광원간의 거리가 존재함을 알 수 있었으며 본 실험에서는 UV광원크기 30 W 그리고 광원간 거리가 35 cm인 경우에 경제적인 조건을 고려하였을 때에 비교적 포름알데히드 제거율이 좋았다.
- 3) 반응기내 반응온도별로 제거효율을 비교한 결과, OH 라디칼 반응은 온도에 민감하였으며 온도가 10 °C 상승하는 경우에 포름알데히드 제거능에 따른 반감기가 2배정도 증가하는 것으로 나타났다.

감 사

본 연구의 실험분석을 위해 노력하여준 김창호 연구원, 장치설치를 위해 노력하여준 우항구 선임 기능원께 감사드리며 또한 “2005년도 산업기술평가원 표준화기술개발사업”으로 수행된 연구비 지원에 감사드립니다.

VI. 참고 문헌

1. Kwon, T., Roo, W., Lee, C. and Lee, W.

Preparation of wall paper coated with modified TiO₂ and their photocatalytic effects for removal of NO in air. *Korean Chem. Eng. Res.* 43, 1-8, 2005.

2. Jeong, C. and Lee, K. A study on the reaction rate constant by UV photooxidation and photo-catalytic oxidation process, *J. of the Environmental Science*, 12, 37-40, 2004.
3. Kim, S. and Hong, S. Kinetic study for photocatalytic degradation of VOC in air using thin film TiO₂ photocatalysts, *J. Appl. Catal.*, 35, 305-315, 2002.
4. Lim, T., Jeong, S., Kim, S. and Hyenis, J. Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particle, *Photochem. Photobio. A. Chem.*, 21, 51-61, 1999.
5. Choi, Y. and Kim, B. Photocatalytic disinfection of E. coli in a UV/TiO₂-immobilized optical-fibre reactor, *J. Chem. Tech and Biotech.*, 75, 1145-1150, 2000.
6. Joo, H., Jeon, M. and Lee, T. Photocatalysts : Theory and its application, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, 21, 1231-1240, 1999.
7. Kim, S. and Shin, S. Decomposition of chlorinated acetaldehydes by suspended photocatalytic UV/TiO₂/H₂O₂ system, *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, 21, 263-275, 1999.
8. Kim, C. Experimental personal-report, 2005.