

## TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응기의 기체상 탄화수소의 분해효율 Degradation Efficiencies of Gas Phase Hydrocarbons for Photocatalysis Reactor with TiO<sub>2</sub> Thin Film

박종숙 · 이진홍\* · 김진석<sup>1)</sup> · 오상협<sup>1)</sup> · 김동현<sup>2)</sup>

충남대학교 환경공학과 대기오염연구실,

<sup>1)</sup>한국표준과학연구원 물질량표준부, <sup>2)</sup>(주)펩콘

(2001년 2월 6일 접수, 2002년 5월 22일 채택)

Jong-Sook Park, Jin-Hong Lee\*, Jin Seog Kim<sup>1)</sup>,  
Sang-Hyub Oh<sup>1)</sup> and Dong-Hyun Kim<sup>2)</sup>

*Air Pollution Lab., Department of Environmental Engineering, Chungnam National University*

*<sup>1)</sup>Division of Chemical Metrology and Materials Evaluation,*

*Korea Research Institute of Standards and Science*

*<sup>2)</sup>Pepcon Co. Ltd*

(Received 6 February 2002, accepted 22 May 2002)

### Abstract

Titania photocatalytic oxidation reactors were studied to investigate degradation efficiencies of hydrocarbons. In general, it is well known phenomena that thin layered titania oxidizes most of hydrocarbons to carbon dioxide and water under UV light. In this study, degradation efficiencies were measured due to changes in reactor structures, UV sources, the number of titania coatings, and various hydrocarbon chemicals. It was proven that gas degradation efficiencies are related to such factors as UV transmittance of coating substance, collision area of surface, and gas flow rate. For packing type annular reactor, about 98% degradation efficiency was achieved for propylene of 500 ppm level at a flow rate of 100 ml/min. Several gases were also tested for double-coated titania thin film under the condition of continuous flow of 100 ml/min and 365 nm UV source. It was shown that degradation efficiencies were decreasing in the order: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

**Key words** : titania, photo-oxidation, propylene, degradation efficiencies

### 1. 서 론

광촉매란 특정 파장 이상의 에너지를 가지는 빛

을 받음으로써 촉매작용을 하는 물질로, 빛이 광촉매에 도달하면 전자-정공쌍 (electron-hole pair)이 발생되어 광촉매와 접촉하고 있는 물질이 산화 환원되는 반응을 야기 시키는 역할을 한다. Fujishima and Honda (1972)가 물을 수소와 산소로 분해하면서 광촉매 반응의 연구가 시작된 후, 수질오염물질

\* Corresponding author

Tel : +82-(0)42-823-7546, E-mail : jinlee@cnu.ac.kr

의 분해에 관한 연구가 수행되었다(Blake, 1996, 1995, 1994). Lichtin과 Avudaithai(1996)는 트리클로로에틸렌(C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>)이 TiO<sub>2</sub> 광촉매에 의하여 일정한 온도와 광원 조건에서 액상보다 기상상이 쉽게 분해된다는 것을 밝혔으며, 이를 계기로 광촉매를 이용한 기상상 물질에 관한 연구가 활발히 진행되었다(Vorontsov *et al.*, 1997).

광촉매에는 여러 종류의 금속산화물이 사용될 수 있지만 화학적 안정성을 가지고 있는 TiO<sub>2</sub>가 가장 많이 사용되고 있다. 광촉매를 이용한 오염물질의 분해효율을 높이기 위하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 변형시킨, 즉 다른 금속이온의 도핑, 침착 등에 대한 변형 TiO<sub>2</sub>의 제조방법에 관한 많은 연구가 수행되었다(Yasumori, 1998). TiO<sub>2</sub>를 광촉매로 사용하는 방법으로는 분말형과 박막형이 있으며 기상상 오염물질에는 주로 박막형을 이용하는 추세이다. TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하는 방법에는 CVD법, sputtering법 및 졸겔법 등이 있는데 저가의 설치비와 조성 변경이 자유로운 졸겔법이 많이 연구되고 있다(Bischoff and Anderson, 1995).

본 연구는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) 분해시, 반응기의 내부형태에 따른 분해효율을 조사하여 최적 반응기를 결정하였다. 또한 최적 광촉매 반응기의 내부구조에서 아세틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), 에틸렌(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 에탄(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 노르말 부탄(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), 벤젠(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 및 톨루엔(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) 등과 같은 탄화수소 가스의 분해효율을 조사하였다. 본 연구는 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용해 여러 가지 탄화수소 화합물의 분해가능 여부를 실험을 통해 확인하는데, 그 의의가 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1 광촉매

본 연구에 사용된 TiO<sub>2</sub> 촉매는 졸겔법(Bischoff and Anderson, 1995)으로 제조하였으며((주)썬콘), TiO<sub>2</sub> 졸의 입자직경은 약 60 nm이고, 표면적은 약 120 m<sup>2</sup>/g, 그리고 동공의 평균 반지름은 17Å이었다. 이 TiO<sub>2</sub>를 유리관에 코팅하여 XRD(D/MAX-RC, Rigaku)로 측정된 결과, 순수한 아나타제 결정상이었다.

### 2.2 실험 장치

본 연구는 그림 1과 같은 형태의 연속식 annular형 반응기를 사용하였다. 그리고 지지체에 코팅된 광촉매량의 영향을 측정하기 위하여 지지체가 하나의 관인 관형과 작은 유리관들이 충전된 충전형의 2가지 방법으로 실험하였다. 반응기의 외함은 스테레스 스틸로 제작하였고, Viton O-ring을 이용하여 PTFE spacer와 유리관을 밀폐시켰다. 관형 반응기에서는 TiO<sub>2</sub>를 박막으로 코팅한 유리관 또는 석영관을 보호관으로 사용하였고, 충전형 반응기에서는 광촉매가 코팅되지 않은 유리관을 UV-lamp 보호관으로 장착한 후, raschig ring(재질; borosilicate, 직경: 5 mm)에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하여 외함과 보호관 사이에 충전하여 사용하였다. 보호관의 직경은 40 mm이고 두께는 1 mm이었으며, 내부 용적은 약 750 ml였다. 보호관에 삽입한 UV 광원은 15 W black light blue lamp(Model F15T8BLB, Sankyo Denki) 365 nm와 15 W 254 nm를 사용하였다. 실험에 사용된 시료가스는 공기를 바탕가스로 제조된 아세틸렌, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 노르말 부탄, 벤젠 및 톨루엔이었고 모든 가스는 한국표준과학연구원에서 제조한 2차 표준가스를 사용하였다. 각 시료가스의 농도와 분석에 사용된 *m/e* 및 감도는 표 1에 나타나 있다. 그림 2는

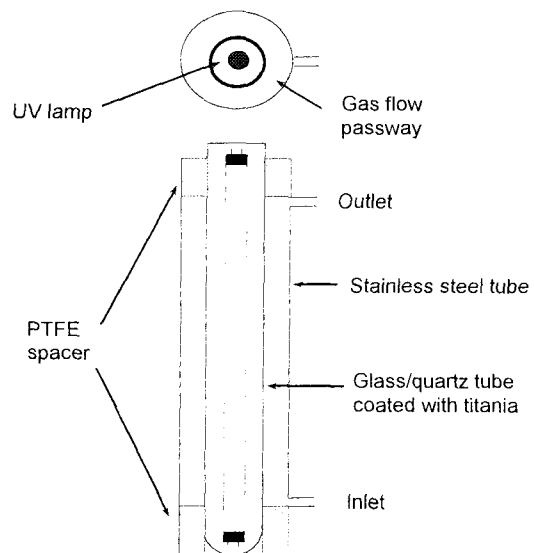


Fig. 1. The structure of continuous annular type photocatalytic reactor.

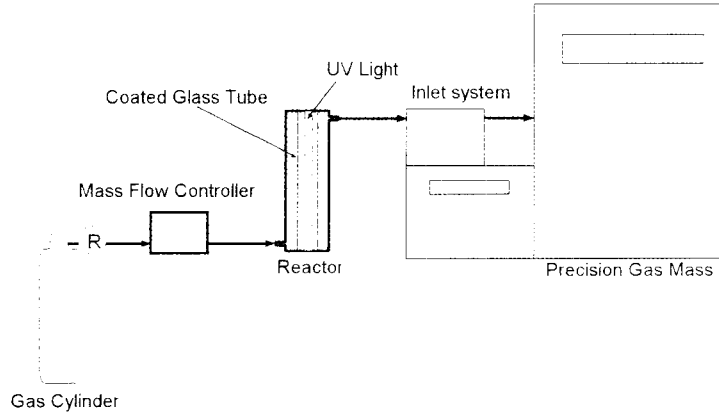


Fig. 2. Schematic diagram of whole reaction system including measurement system.

Table 1. Sample gas, concentration, m/e, and sensitivity used in the study.

Gas	Initial concentration (ppmv, air balance)	m/e	Sensitivity (V/mbar)
Acetylene	506	26	116.6
Ethylene	340	27	56.2
Ethane	519	27	39.4
Propylene	514	41	79.7
n-Butane	509	43	127.9
Benzene	500	78	157.3
Toluene	283	91	181.4

Table 2. Test conditions of substrate material and light source.

	Q-254	Q-365	P-254	P-365
Substrate material	Quartz	Quartz	Pyrex	Pyrex
Light source	254 nm	365 nm	254 nm	365 nm
Temp.	70 ~ 80°C			

반응장치와 분석장비의 모식도이다. 시료가스의 유량은 Brooks사의 MFC (Mass Flow Controller)로 조절하였고, Autonic사의 T4WI Thermometer로 유리관 내부의 온도를 측정하였다. 반응기에서 처리되어 나온 가스는 정밀가스 질량분석기 (Precision Gas Mass Spectrometer, Finnigan MAT 271)의 시료주입부에 연결되어 on-line으로 분석되었다.

### 2.3 실험 방법

각 반응기의 조건에 따른 주입가스와 배출가스의 농도를 측정하여 반응기의 효율을 산출하였다. 실험 순서는 먼저 UV 광원을 끄고 시료가스를 한시간 흘려준 후 배출되는 가스의 농도를 측정하여 실제 주입한 가스의 농도가 나오는지 확인하였고, 광원을 켜고 난 후부터 매 20분마다 배출가스의 농도변화를 측정하였다. 가스종에 따른 농도 확인은 질량스

펙트럼을 참조하여 주피이크의 m/e에서 측정하였고, 각 가스종의 감도는 표준가스를 이용하여 보정하였다. 분석시 테이타의 직선성, 간섭보정, 측정불확도 (measurement uncertainty) 등은 표준과학연구원의 시험 절차서에 따라 평가되었다. 각 가스의 주피이크의 m/e와 감도 (sensitivity)는 표 1에 나타나 있으며, 측정 불확도는 95% 신뢰수준에서 상대 확장 불확도 (expanded uncertainty)가 3%였다 (김진석 등, 1999). 그리고 반응기 보호관 재질과 광원 (3.1절 참조)에 관한 분석 조건은 표 2에 나타나 있다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 반응기 보호관 재질과 광원에 따른 분해효율

그림 3은 광촉매의 지지체로 사용된 보호관의 재질과 광원에 따른 시료가스의 분해효율을 나타낸 것으로 실험조건은 표 2와 같다. 시료가스는 514 ppm 프로필렌이고, 반응기로 유입되는 시료가스의

유량은 100 ml/min로 하였다. 초기 농도를 514 ppm으로 설정한 것은 반응기 내부형태를 결정함에 있어 분해효율을 가지적으로 보기 위함이었다. 그림 3에서 보는 바와 같이, 프로필렌의 분해효율은 Q-254 (98%), Q-365 (94%), P-365 (88%), P-254 (15%)의 순으로 감소하였다. 이 결과로부터 시료가스의 분해효율은 보호관의 재질 및 광원에 따라 달라지는 것을 알 수 있으며, 이것은 빛의 투과도와 에너지 세기가 분해효율에 영향을 미친다는 것을 보여준다. 즉, UV 투과도가 큰 석영 보호관이 유리 보호관보다 높은 분해효율을 나타내며, 에너지가 큰 단파장의 광원을 사용한 경우에 분해효율이 높은 것을 알 수 있다. 유리 보호관은 254nm의 UV를 투과시키지 못하므로 365 nm UV 광원을 사용하였을 때보다 더 낮은 분해효율을 나타낸 것으로 판단되고 단지, 254 nm 이외의 빛이 소량 존재하여 15%의 분해효율을 보인 것으로 사료된다. 프로필렌이 산화되면서 생성되는 이산화탄소의 생성량을 보면 Q-254 (1443 ppm), Q-365 (1362 ppm), P-365 (1240 ppm), P-254 (236 ppm)의 순으로 감소하였다. 이는 각각 이론적 이산화탄소 생성량의 92%, 90%, 88%, 78%가 발생된 것으로, 실제 프로필렌의 이산화탄소로의 전환율이 Q-254: 90%, Q-365: 85%, P-365: 77%, P-254: 12%임을 나타낸다. 이산화탄소의 생성량은 분해효율에 비례함을 알 수 있으며, 이때 발생하는 이산화탄소는 프로필렌의 분해 생성물임을 알 수

있다.

### 3. 2 반응기 보호관의 TiO<sub>2</sub> 코팅 횟수에 따른 분해효율

그림 4는 반응기 보호관의 TiO<sub>2</sub> 코팅 횟수에 따른 프로필렌 가스의 분해효율을 보여주고 있다. 유리 보호관의 외벽에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하였으며, 1~4회 코팅된 TiO<sub>2</sub>의 무게는 각각 17 mg, 42 mg, 71 mg, 105 mg이었다. 시료가스의 유량은 100 ml/min였고 주피이크 365 nm인 광원을 사용하였다. 코팅 횟수가 1회에서 2회로 증가하면 분해효율이 75%에서 91%로 약 16% 증가하였으나, 2회에서 3회 및 4회로 코팅 횟수를 변화시켜도 분해효율은 더 이상 크게 증가하지 않았다. 따라서 시료가스의 분해효율은 보호관에 코팅된 TiO<sub>2</sub>의 양에 어느 정도 비례 관계가 있음을 알 수 있다. 다만, 코팅 횟수를 더 증가시켜도 분해효율이 향상되지 않는 이유는 두 가지 요인으로 설명할 수 있다. 첫째, UV의 투과도는 TiO<sub>2</sub>를 1~2회 코팅했을 때 보다 3회 이상 코팅했을 때 현저히 떨어져 UV가 코팅막을 통과하기 어렵고 (Sirisuk *et al.*, 1999), 따라서 보호관 외벽에 있는 TiO<sub>2</sub> 박막의 광촉매 성능이 저하되어 일정한 두께 이상에서는 촉매 효과가 증가하지 않기 때문이다. 둘째로는, 본 연구에서 사용한 반응기는 시료가스를 흘려주는 방식이므로 유량이 빨라 박막 TiO<sub>2</sub>의 내부로 가스가 확산되기 어렵기 때문에 광촉매 표면

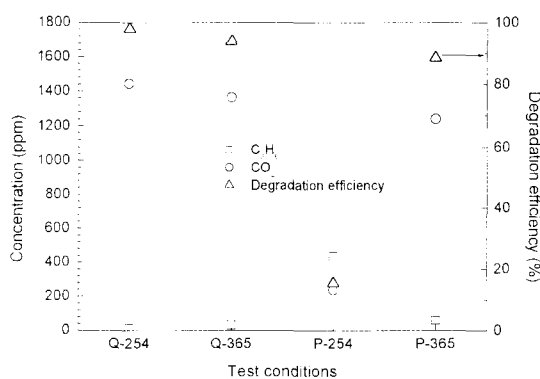


Fig. 3. Effects of substrate materials of TiO<sub>2</sub> thin film and light sources on the degradation efficiency of propylene in in tube type reactor. Sample gas was C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> of 514 ppm and its flow rate 100 ml/min, respectively.

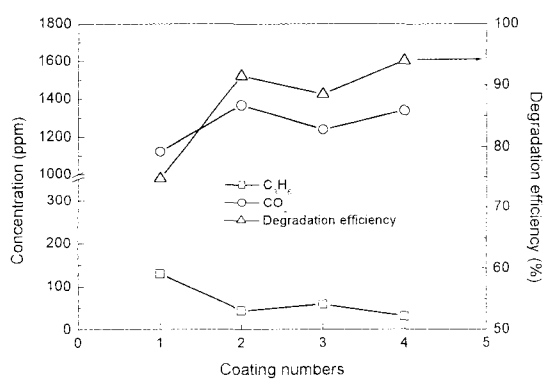


Fig. 4. Effects of the number of TiO<sub>2</sub> coating on the degradation efficiency of propylene in tube type reactor. Substrate was glass and 365 nm UV lamp was used. Sample gas was C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> of 514 ppm and its flow rate was 100 ml/min, respectively.

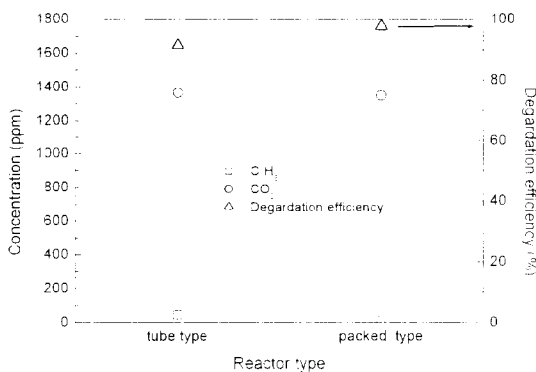
에서만 반응이 진행되고 따라서, 코팅면 안쪽은 반응에 참여할 수 없기 때문인 것으로 사료된다.

**3.3 관형 반응기와 충전형 반응기의 분해효율**

그림 5는 관형 반응기와 충전형 반응기의 분해효율을 보여주고 있다. 관형 반응기는 유리 보호관 외벽에 TiO<sub>2</sub>를 2회 코팅한 것이고, 충전형 반응기는 TiO<sub>2</sub>가 코팅되지 않은 유리 보호관을 사용하였다. 충전제로는 직경과 길이가 각각 5 mm인 borosilicate 재질의 raschig ring에 TiO<sub>2</sub>를 2회 코팅하여 사용하였다. 각 반응기에서 시료가스의 유량은 100 ml/min으로 하였고, 주피이크가 365 nm인 UV 광원을 사용하였다. 시료가스인 프로필렌의 초기농도는 514 ppm이었다. 결과에서 보듯이, 관형과 충전형 반응기의 최대 분해효율은 각각 91%와 98%로 충전형 반응기가 관형 반응기에 비해 분해효율이 좋은 것을 볼 수 있다. 그 원인으로는 충전형 반응기에서 시료가스와 TiO<sub>2</sub> 박막과의 충돌 가능성이 크기 때문인데, 이는 충전형 반응기에 사용된 TiO<sub>2</sub>의 무게는 540 mg으로 관형 반응기의 42 mg 보다 약 10 배 이상이므로 광촉매 반응이 일어날 수 있는 표면적도 그 만큼 크기 때문이다.

**3.4 유량에 따른 분해효율**

그림 6은 시료가스의 유량이 50 ml/min~5 l/min으로 변화될 때 충전형 반응기의 분해효율을 측정

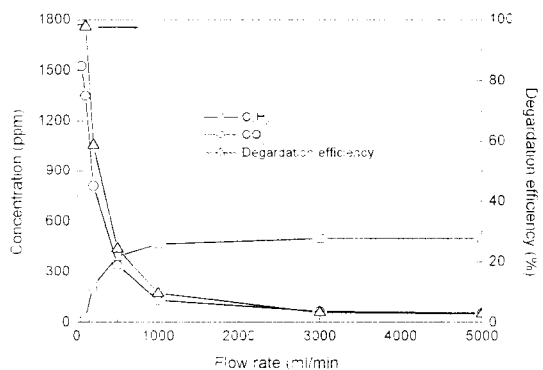


**Fig. 5.** Effects of reactor types on the degradation efficiency of propylene. Substrate was glass and 365 nm UV lamp was used. Sample gas was C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> of 514 ppm and its flow rate was 100 ml/min, respectively.

한 것이다. 시료가스는 514 ppm 프로필렌이었고, 주 피이크가 365 nm인 UV 광원을 사용하였다. 결과에서 보듯이 유량이 50 ml/min에서 500 ml/min으로 증가하면 분해효율이 99%에서 24%로 감소하였으며, 1 l/min의 유량에서는 10%의 낮은 분해효율이 나타났다. 이로써 실제 산업체에서 발생가스 제어용으로 TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응기를 사용할 경우, 최대의 분해효율을 얻기 위해 최적 유량을 결정해야 된다는 것을 확인하였다. 유량이 증가하면서 지수함수적으로 분해효율이 감소하였는데, 이는 시료가스의 유량이 빨라져 촉매표면에서의 접촉시간이 짧아졌기 때문이다.

**3.5 다양한 시료가스의 분해효율**

그림 7은 충전형 반응기를 이용하여 다양한 시료가스의 분해효율을 측정된 결과를 보여주고 있다. 표 1의 가스들을 사용하였고 가스의 유량은 100 ml/min, 광원은 주피이크 365 nm인 UV lamp를 사용하여 얻은 20분에서 100분까지의 농도 변화인데, (a)~(f)에서 보듯이 초기 농도에 비하여 20분 후에 측정된 각 가스의 농도가 크게 감소하였고 그 이후에는 농도 변화가 매우 작은 것을 볼 수 있다. 본 연구에 사용된 충전형 반응기에서 시료가스의 반응기 통과 시간이 약 10분이므로 반응기의 분해 속도가 매우 빠른 것을 알 수 있고 가스에 따라 분해효율이 다른 것을 또한, 알 수 있다. 그리고 이산화탄



**Fig. 6.** Effects of sample flow rates on the degradation efficiency of propylene in packed type reactor. Substrate was glass and 365 nm UV lamp was used. Sample gas was C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> of 514 ppm and raschig rings of double-coated TiO<sub>2</sub> thin film were used.

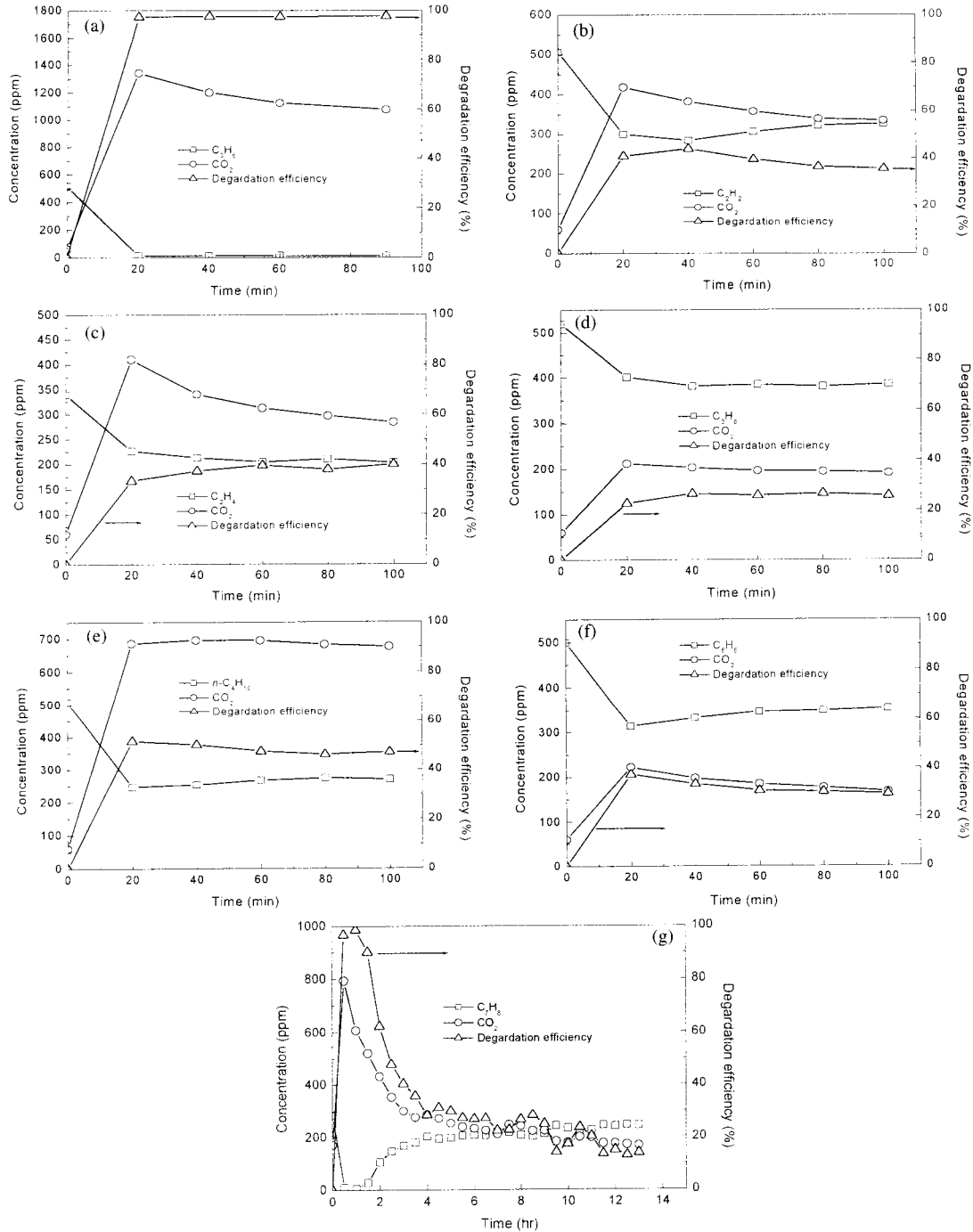


Fig. 7. Changes of the degradation efficiency of several gases in packed type reactor using 365 nm UV lamp. Flow rate of from (a) to (f) was 100 ml/min and flow rate of (g) was 50 ml/min, respectively. (a)  $C_0(C_3H_6) = 514$  ppm; (b)  $C_0(C_2H_2) = 506$  ppm; (c)  $C_0(C_2H_4) = 340$  ppm; (d)  $C_0(C_2H_6) = 519$  ppm; (e)  $C_0(n-C_4H_{10}) = 509$  ppm; (f)  $C_0(C_6H_6) = 500$  ppm; and (g)  $C_0(C_7H_8) = 283$  ppm.

소의 농도는 시료가스의 분해효율에 비례하는 것을 알 수 있다.

각 시료가스의 분해효율을 보면, 그림 7(a)의 프로필렌(98%)이 가장 높고, 노르말 부탄(47%), 에틸렌(40%), 아세틸렌(35%), 벤젠(30%) 및 에탄(26%)의 순서로 분해효율이 감소하였다. 이러한 결과는 각 가스의 구조 및 TiO<sub>2</sub> 박막의 흡착성능에 관계가 있는 것으로 추정된다. 즉, 시료가스에서 이중결합, 삼중결합 그리고 단일결합의 순서로 분해효율이 감소하였고 분해 엔탈피가 작을수록 분해효율이 증가하는 경향이 나타났다. 또한 각 가스의 이론적인 이산화탄소 발생량과 실제 발생량과의 관계를 보면, 아세틸렌의 경우 발생하는 이산화탄소의 양은 이론값의 약 90%, 에틸렌은 100%, 에탄은 72%, 프로필렌은 78%, 노르말 부탄은 71%, 그리고 벤젠은 18%였다. 따라서 시료가스에서 탄소의 수가 많을수록, 그리고 다중결합일수록 생성되는 이산화탄소의 양이 이론값 보다 작아지므로 광촉매 반응에서 중간 생성물이 많이 생성될 것으로 추정할 수 있다. 분해효율과 중간생성물에 관한 기상연구는 기존연구가 부족한데, 추후 더 많은 연구가 수행되어야 할 것이다.

그림 7(g)는 앞의 실험 조건에서 50 ml/min의 유량으로 톨루엔을 흘리면서 20 ~ 30분마다 농도변화를 조사한 것이다. 톨루엔이 굴뚝 배출구로 나오는 경우, TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용해 제거하기 위한 실험으로, 톨루엔의 농도 변화를 보면 다음과 같다. 실험을 시작하여 약 1시간 후에 283 ppm에서 약 5 ppm으로 농도가 크게 감소하였다. 그러나 다시 농도가 서서히 증가하여 약 4시간 후부터는 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 따라서 톨루엔은 실험 초기에는 광촉매 반응에 의해 분해가 되지만, 약 1시간이 경과하면 분해효율이 크게 감소하는 것을 알 수 있으며, 이때 톨루엔의 분해에서 발생하는 이산화탄소의 양은 이론적으로 생성되어야 할 양의 40%였다. 이는 이산화탄소와 물 이외의 중간 생성물이 생성되기 때문인 것으로 사료되고, 일정 시간이 지난 후에 촉매의 분해효율이 감소하는 것은 중간 생성물이 광촉매 표면에 흡착되어 반응을 방해하기 때문인 것으로 판단되는데, 본 연구에서는 실험이 끝난 광촉매의 표면이 옅은 갈색으로 변한 것을 확인할 수 있었다. 기존 연구에서는 기상 중간생성물은 발견되지 않고 액상만 발견된 바, 기상에 관한 연구가

필수적이라 하겠다(Martra *et al.*, 1999; D'Hennezel *et al.*, 1998; Mendezroman and Cardonamartinez, 1998).

#### 4. 결 론

관형 반응기의 경우, TiO<sub>2</sub>의 코팅 횟수가 1회에서 2회로 증가하면 프로필렌의 분해효율이 증가하였으나 3회 및 4회로 코팅 횟수를 변화시켜도 분해효율은 더 이상 크게 증가하지 않았는데, 이는 UV광의 투과도와 시료가스의 빠른 유량에 기인한 것으로 판단된다. 코팅 지지체를 UV에 대한 투과도가 좋은 석영을 쓰고, UV 광원으로 에너지가 큰 단파장(254 nm) 광원을 사용하면 프로필렌의 분해효율이 증가되는 것을 확인하였다. 관형 반응기와 충전형 반응기 중에서는 시료가스가 촉매에 충돌하는 횟수가 많은 충전형 반응기가 좋은 효율을 보였다. 한편, 시료가스의 유량이 커질수록 분해효율은 지수 함수적으로 감소하였다.

충진형 반응기의 경우, 동일한 실험 조건에서 프로필렌, 노르말 부탄, 에틸렌, 아세틸렌, 벤젠 및 에탄의 순으로 분해효율이 감소하였고 특히, 톨루엔은 실험 초기에는 분해효율이 높았으나 약 1시간이 경과하면 분해효율이 크게 감소하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 이산화탄소와 물 이외의 중간 생성물이 생성되기 때문이고 이 중간 생성물이 광촉매 표면에 흡착되어 반응을 방해하기 때문인 것으로 사료된다. 기존 연구에서는 기상 중간생성물은 발견되지 않고 액상만 발견된 바, 기상에 관한 연구가 필수적이며 따라서, 추가 연구를 수행할 예정이다.

#### 사 사

본 연구는 (주)PEPCON과의 공동연구로 수행되었는데, 박막 광촉매, 반응장치 등을 제공해 준 PEPCON에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

김진석, 김병문, 김광섭(1999) SiH<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> 가스 농도

- 측정 시험 절차, 한국표준과학연구원. T-02-001, 1-11.
- Bischoff, B.L. and M.A. Anderson (1995) Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO<sub>2</sub>), *Chem. Mater.*, 7, 1772-1778.
- Blake, D.M. (1994) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, NREL/TP-430-6084, National Renewable Energy Laboratory.
- Blake, D.M. (1995) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, updated number 1 to June 1995, NREL/TP-473-20300, National Renewable Energy Laboratory.
- Blake, D.M. (1996) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, updated number 2 to June 1996, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory.
- D'Hennezel, O., P. Pichat, and D.F. Ollis (1998) Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H<sub>2</sub>O and HCl pretreated TiO<sub>2</sub>: by-products and mechanism, *J. Photochem and Photobio.*, 118, 197-204.
- Fujishima, A. and K. Honda (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37-38.
- Lichtin, N.N. and M. Avudathai (1996) TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed oxidative degradation of CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> supplied as vapors and in aqueous solution under similar conditions, *Environ. Sci. and Tech.*, 30, 2014-2020.
- Martra, G., S. Coluccia, L. Marchese, A. Augugliaro, and V. Loddo (1999) The role of H<sub>2</sub>O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO<sub>2</sub> catalyst a FTIR study, *Cat. Today*, 53, 695-702.
- Mendezroman, R. and N. Cardonamartinez (1998) Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, *Cat. Today*, 40, 353-365.
- Sirisuk, A., C.G. Hill Jr, and M.A. Anderson (1999) Photocatalytic degradation of ethylene over thin film of titania supported on glass rings, *Cat. Today*, 54, 159-164.
- Vorontsov, A.V., E.N. Savinov, G.B. Barannik, V.N. Troitsky, and V.N. Parmon (1997) Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO<sub>2</sub>, *Cat. Today*, 39, 207-218.
- Yasumori, A. (1998) Preparation of TiO<sub>2</sub> based multiple layer thin film photocatalyst, *J. Mater. Chem.*, 8, 2521-2524.