

나노구조 TiO₂ 용사코팅의 미세조직 제어 공정기술 개발과 광촉매 특성평가 - Part I: TiO₂ 코팅 -

이창훈* · 최한신* · 이창희* · 김형준** · 신동우***

*한양대학교 신소재공학부

**포항산업과학연구원

***경상대학교 재료공학부

Photocatalytic Property of Nano-Structured TiO₂ Thermal Sprayed Coating - Part I : TiO₂ Coating -

Changhoon Lee*, Hanshin Choi*, Changhee Lee*, Hyungjun Kim** and Dongwoo Shin***

*Division of Advanced Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST), Center for Advanced Plasma
Center for Advanced Plasma Surface Technology(CAPST), Pohang 790-784, Korea

***Division of Materials Science & Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

Abstract

Nano-TiO₂ photocatalytic coatings were deposited on the stainless steel 304(50x70x3mm) by the APS(Atmospheric Plasma Spraying). Photocatalytic reaction was tested in MB(methylene blue) aqueous solution. For applying nano-TiO₂ powders by thermal spray, the starting nano-TiO₂ powder with 100% anatase crystalline was agglomerated by spray drying. Plasma second gas(H₂) flow rate and spraying distance were used as principal process parameters which are known to control heat enthalpy(heat input). The relationship between process parameters and the characteristics of microstructure such as the anatase phase fraction and grain size of the TiO₂ coatings were investigated. The photo-decomposition efficiency of TiO₂ coatings was evaluated by the kinetics of MB aqueous solution decomposition. It was found that the TiO₂ coating with a lower heat input condition had a higher anatase fraction, smaller anatase grain size and a better photo-decomposition efficiency.

* Corresponding author : chlee@hanyang.ac.kr

(Received December 27, 2002)

Key Words : Nano powder, TiO₂ photocatalytic coatings, APS(Atmospheric plasma spraying), Anatase, Photo-decomposition efficiency

1. 서 론

현재 산업화에 의한 환경오염이 심각한 사회문제로 대두됨에 따라 환경 정화용 소재인 광촉매에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다. 광촉매는 TiO₂, ZnO, CdS, WO₃ 등이 있으며 각 광촉매마다의 오염 유기물질의 분해능력에는 큰 차이가 없으나, TiO₂를 제외한 다른 촉매들은 촉매 자신이 빛에 의해 분해되어 유해한 이온을 발생시키며, 특정 물질에 대해서만 효율이 우수하기 때문에 사용영역이 매우 제한된다¹⁾.

반면 TiO₂는 반영구적으로 사용할 수 있으며, 거의 모든 유기 오염물질을 분해할 수 있기 때문에 현재 살균, 대기, 수질정화의 용도로 폭 넓게 사용되고 있다. 따라서, 이런 우수한 특성을 나타내는 TiO₂를 기능성 소재에 적용시키기 위해 코팅기술이 대두되고 있으며, 코팅기술에는 크게 습식(wet coating)과 건식(dry coating)의 두 가지 코팅기술로 양분된다. 졸-겔(Sol-gel)법을 응용하는 dip-coating 등과 같은 습식 코팅법은 결정화를 위한 후열처리 공정이 부가되고, 평판 형상의 코팅형성에 제한되며, 코팅이 모재와의 충분한 결합력을 가지기 위해서 adhesive나 본드 코팅이 중간층에

삽입되어야하는 단점이 있다²⁾.

전식 코팅법은 화학적 증착법 (CVD), 물리적 증착법 (PVD), 이온 플레이팅법 (Ion plating), 용사 코팅법 (Thermal spray coating) 등이 있지만, 본 연구에 적용된 용사 코팅법을 제외한 다른 코팅법들은 진공장치가 요구되며, 모재의 3차원 형상에 적층시키기 어려운 단점이 있다. 하지만, 용사 코팅법은 고용점의 세라믹 등 코팅 재료의 선택 범위가 넓고, 빠른 성막속도에 의한 코팅이 가능하여 생산성이 높고, 모재의 형상이나 두께 제어가 용이하다는 장점이 있기 때문에 최근 들어 각광을 받고 있는 코팅기술이다³⁾.

현재 여러 가지 벌크구조 용사 코팅법은 산업전반에 걸쳐 널리 사용되고 있지만, 나노구조 TiO₂ 광촉매 코팅기술은 벌크에 비해 유기물과의 반응면적인 비표면적을 크게 할 수 있다는 장점을 갖고 있음에도 불구하고 아직까지 개발되고 있지 못하고 있는 실정이다. 나노 분말을 용사 코팅소재로 적용하게 되면, 너무 작은 질량으로 인해 용사 공정시 플라즈마 화염 내에서 쉽게 기화되며, 분말 송급시 유동성이 좋지 않기 때문에 코팅 모재에 적층되기 어렵기 때문이다.

따라서, 용사 코팅공정에서 나노구조를 코팅에 적용시킬 수 있는 적절한 공정조건 제어를 통해 코팅을 형성시킬 수 있다면, 나노구조가 갖는 비표면적 증가에 의한 TiO₂ 광촉매 분해 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 나노구조 TiO₂ 분말을 이용하여 최적의 용사 코팅층을 형성시키기 위한 공정조건과 형성된 코팅층의 미세조직을 비교하여 미세조직과 TiO₂ 광 특성과의 관계를 규명하여 광분해 특성에 영향을 미치는 인자를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 분무건조법(spray drying)

나노분말은 plasma jet내에 침투시키기 어려울 뿐

아니라 쉽게 기화되기 때문에 TiO₂ 나노분말 700 g을 증류수 1000 ml와 혼합하여 슬러리를 제조한 후 분산제(dispersant) 2.1 g, 슬러리의 기포방지를 위한 소포제(defoamer)를 2.1 g 씩 첨가하여 12시간 동안 ball milling을 실시한 후, 분말의 결합을 위한 결합제(binder) 21 g를 첨가하여 3시간동안 ball milling을 실시하였다. 첨가제가 포함된 slurry를 약 200 °C의 공정하에서 spray drying을 통해 용사공정에 적합한 수 십 μm의 조대화된 분말을 얻을 수 있었다⁴⁾.

초기 분말과 분무건조한 분말의 특성평가는 XRD, SEM을 통하여 이루어졌으며, 분말의 결정크기는 XRD의 main peak 결과로부터 Scherrer formula를 이용하였다⁵⁾.

2.2 용사공정

모재는 AISI Stainless steel 304를 50×70×3 mm³의 크기로 가공하였으며, 모재표면의 불순물 제거를 위한 연마를 실시하였다. 모재 표면에 거칠기를 주어 모재와 코팅층간의 기계적 결합력을 증가시키기 위해서 모재 표면에 5.0kg/cm²의 압력으로 Al₂O₃ (-30+80 mesh) 분말을 이용하여 grit-blasting을 실시하였다. 용사코팅은 Metco 3MB Plasma gun과 533B Nozzle을 사용하였으며, 플라즈마 1차 가스로는 Ar, 2차 가스로는 H₂를 사용하였다. 여러 가지 용사공정 변수 중 분말의 열 에너지에 가장 큰 영향을 미치는 2차 가스인 H₂의 유량과 건 노즐로부터 모재 사이의 거리인 용사거리를 공정변수로 정하였으며 Table 1에 대기 플라즈마 용사코팅의 공정변수를 나타내었다.

2.3 코팅 특성평가

2.3.1 상분을 측정

각 용사 공정조건 별 상조성을 알아보기 위해 XRD (40kV, 120mA, Cu Ka radiation)을 이용하여 상분율을 측정하였다. XRD를 통한 정량적인 상분율 측정 방법은 아나타제와 루타일의 최대 강도를 나타내는

Table 1 Process parameters of plasma spray coatings

| Parameters | Value | | | |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Primary Ar gas | 100psi-80 FMR | 100psi-80 FMR | 100psi-80 FMR | 100psi-80 FMR |
| Second H ₂ gas | 100psi-5 FMR | 50psi-10 FMR | 50psi-5 FMR | 50psi-10 FMR |
| Arc current | 500A | 500A | 500A | 500A |
| Voltage | 50V | 50V | 50V | 55V |
| Powder feed rate | 30g/min | 30g/min | 30g/min | 30g/min |
| Carrier gas(Ar) | 120psi-12FMR | 120psi-12FMR | 120psi-12FMR | 120psi-12FMR |
| Spray distance | 65mm | 65mm | 100mm | 100mm |

peak으로부터 면적을 계산하여 다음과 같은 식에 의해 측정하였다⁶⁾.

$$Ra(\text{anatase ratio}) = I_{\text{anatase}} / (I_{\text{anatase}} + I_{\text{rutile}})$$

2.3.2 미세구조 관찰

TiO₂ 코팅층에 Pt를 코팅한 후, 코팅의 표면과 두께를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였으며, 상조성의 분포를 조사하기 위해 Raman 분석기기를 이용하였다.

2.3.3 광분해 실험

광분해용 오염 유기물은 염료인 MB(Methylene blue) 증류수와 혼합하여 액상을 만든 후, 50 ppm을 정량으로 사용하였다. MB의 pH에 의해 광분해 속도가 달라지므로 모든 조건을 7.2로 하였으며, TiO₂ 광촉매 반응에 대한 광반응을 발생시키는 광 에너지원으로 UV lamp(mercury, 80W/cm²)가 사용되었다. 액상의 균일한 농도를 유지하기 위해 magnetic bar를 이용하여 stirring을 시켰으며 UV lamp에 의한 MB 용액의 과열에 의한 분해를 방지하기 위해 외부에서 수냉을 시켜 18℃로 고정하였다. UV lamp를 조사하여 매 시간마다 (0, 5, 10, 20, 30, 60min) 광분해된 MB용액을 5ml씩 일정량 sample을 취한 후, TiO₂의 광촉매 반응에 의해 시간이 지남에 따라 감소하는 MB의 농도를 UV-VIS lights spectrometer를 이용하여 분석하였다⁷⁻¹²⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 APS(Atmospheric plasma spraying) TiO₂ coatings

3.1.1 초기 분말 특성평가

Fig. 1은 초기 TiO₂ 분말의 XRD 결과이며, 입자크기는 XRD의 main peak를 이용한 Scherrer formula와 Fig. 2의 TEM(Transmission Electron Microscope)

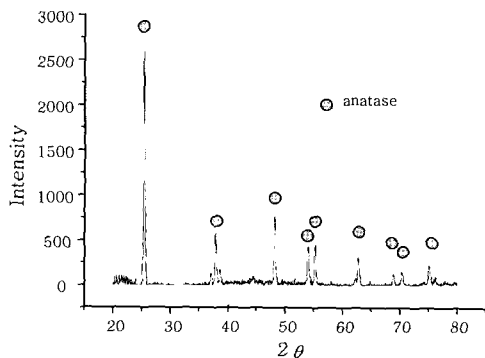


Fig. 1 XRD data of pure TiO₂ powder

사진을 통하여 약 20 nm 정도임을 확인할 수 있었고, 상분석 결과 초기 TiO₂ 분말은 anatase 상으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에는 Spray dried powders의 형상을 나타내었다. 그림과 같이 spray dried powders은 구형의 유동성이 우수한 분말이었으며, 입도분석 결과 약 50 μm 크기의 용사공정에 적합한 입자크기임을 확인할 수 있었다.

3.1.2 코팅 미세조직

(a) SEM analysis

Fig. 4에서 알 수 있듯이 동일한 용사거리 조건일 때, 수소의 유량이 증가함에 따라 플라즈마 열원의 온도가 증가하게 되고 이를 통과하는 각 분말입자가 받는 열 에너지가 증가함으로 인해 코팅의 표면 용융정도가 향상되었다. 또한 동일한 수소의 유량 조건일 때, 용사거리 증가에 따라 분말입자가 플라즈마 화염내에서의 체류시간으로 분말입자에 전달되는 열 에너지가 증가하여 코팅의 표면 용융상태 역시 증가하는 경향이 나타났다. 그리고 전체적으로 볼때 상당히 porous한 표면을 갖는 것으로 나타났다.

(b) XRD analysis

Fig. 5는 각 용사 공정조건 별 코팅층에 대한 XRD 상분석 결과이다. 고온의 대기 플라즈마 용사공정을 거

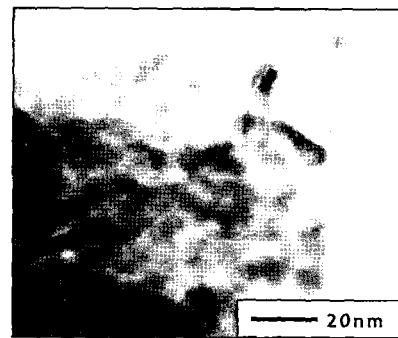


Fig. 2 TEM image of pure TiO₂ powder

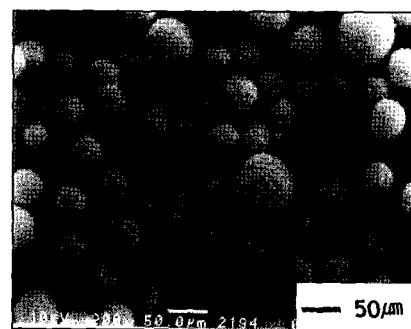
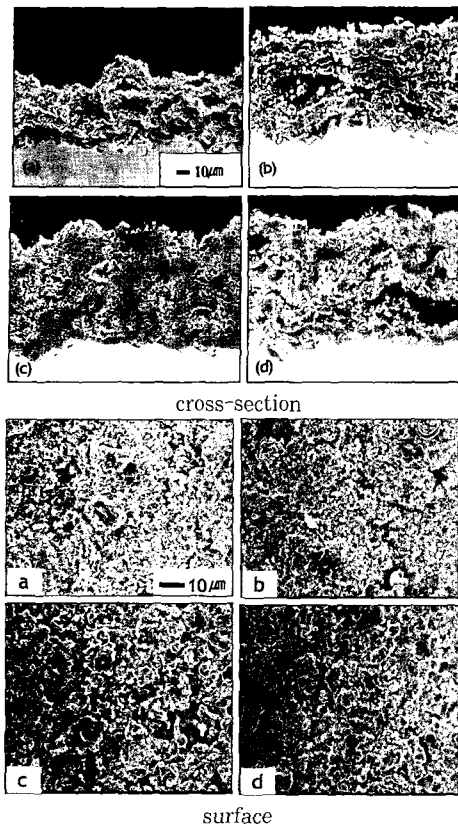
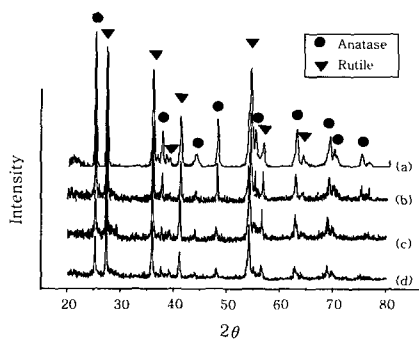


Fig. 3 SEM morphology of pure TiO₂ powder



(a) 80Ar-5H₂(D65mm) (b) 80Ar-10H₂(D65mm)
(c) 80Ar-5H₂(D100mm) (d) 80Ar-10H₂(D100mm)

Fig. 4 SEM morphologies of pure TiO₂ coatings



(a) 80Ar-5H₂(D65mm) (b) 80Ar-10H₂(D65mm)
(c) 80Ar-5H₂(D100mm) (d) 80Ar-10H₂(D100mm)

Fig. 5 XRD data of TiO₂ coatings

친 후, 평형상인 루타일상이 공존하는 혼재된 상임을 알 수 있었다. 이는 용사공정이 진행되면서 초기의 아나타제상 분말이 고온의 플라즈마 화염내로 공급되어 비행하면서 플라즈마의 열 에너지 전달에 의해 루타일상으로 상변화가 발생했으며, 상분석 결과로 미루어 이 상변화 반응은 비가역 반응이므로 초기 분말은 완전 용융이 아닌 부분 용융과정을 거쳤음을 알 수 있었고, 각 공정조건마다 아나타제 상분율이 다르게 관찰된 것으로 미루어 조건마다 분말입자가 받는 열 에너지가 상이함

을 알 수 있었다.

Fig. 6은 용사 공정조건별 코팅층의 상분율을 도식화한 결과이다. 동일한 용사거리 조건에서 2차 가스인 수소의 유량이 증가함에 따라 플라즈마 화염 온도증가로 인해 분말입자가 받는 열 에너지가 증가하여 보다 적은 아나타제 상분율 값을 나타냈으며, 동일한 수소 유량의 조건에서 용사거리가 증가함에 따라 플라즈마 화염내를 비행하는 분말입자의 체류시간이 증가하여 평형상인 루타일로의 비가역 상변태 과정이 더욱 많이 발생하였다.

(c) Raman analysis

Fig. 7은 미세조직의 형태에 따른 상조성 분포를 관찰하기 위한 Raman 결과이다. 그림과 같이 상대적으로 용융상태가 많은 (a)영역에서는 평형상인 루타일 active mode(250, 430, 625 cm⁻¹)가 강한 성향을 나타냈으며, 미 용융된 (c)영역에서는 비평형상인 아나타제 active mode(150, 195, 395, 640 cm⁻¹)가 강한 성향이 나타난 것으로 보아 열원의 조건이 가혹하여 용융 상태가 많을수록 아나타제 상에서 루타일 상으로 상변화가 증가되었음을 확인할 수 있었다.

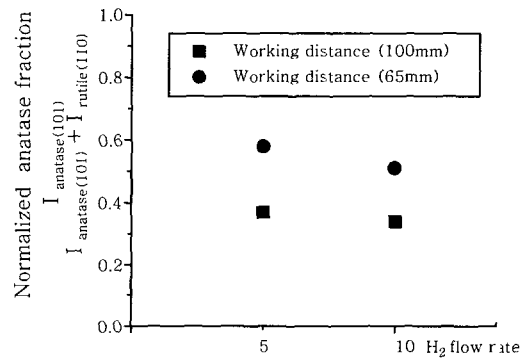


Fig. 6 Normalized anatase fraction of coatings by using XRD main peaks

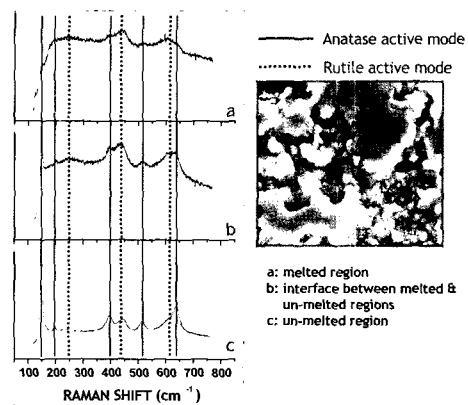
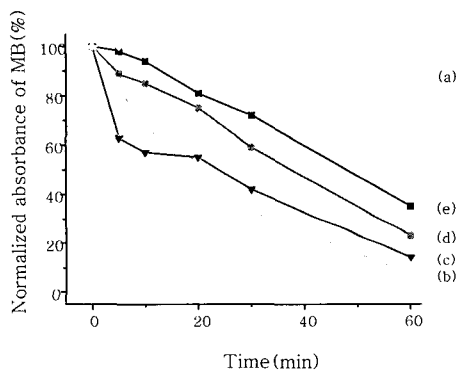


Fig. 7 Raman data of 80Ar-5H₂(D65mm) coating

3.1.3 광분해 결과

Fig. 8은 용사 공정조건별 TiO₂ 코팅의 MB에 대한 광분해 결과이다. UV 조사 후, 시간이 지남에 따라 TiO₂의 광분해에 의한 MB의 농도 감소에 따른 absorbance가 감소하는 것을 확인할 수 있고, 각 공정 조건마다 서로 다른 분해효율을 보이고 있다.

분석 결과 MB에 대한 TiO₂ 코팅의 광분해 결과는 Fig. 11의 결과와 같이 아나타제 상분을 측정값과 경향성이 일치함을 알 수 있었다. 그리고, 광분해에 영향을 미치는 인자인 입자크기에 의한 비표면적과 상조성에 따른 광분해 특성 중 어느 인자가 광분해 효율에 더욱 지배적인 인자인지 알아보기 위해 다음과 같이 직경이 10 mm인 pellets를 제작하여 광분해 실험에 임하였다. 우선 입자크기에 따른 비표면적에 의한 영향을 알아보기 위해 Table 2와 같이 모두 100% 아나타제 상을 가진 분말의 pellets를 준비하였으며, 비표면적 측정결과 (b)pellet의 경우 (a)pellet보다 약 10배 정도 비표면적이 크다는 것을 확인할 수 있었다. 이 두 pellet을 코팅시편과 동일한 조건으로 다음과 같이 광



(a) only uv irradiation (b) 80Ar-5H2(D65mm)
(c) 80Ar-10H2(D65mm) (d) 80Ar-5H2(D100mm)
(e) 80Ar-10H2(D100mm)

Fig. 8 Photo-decomposition data of TiO₂ coatings using MB solution

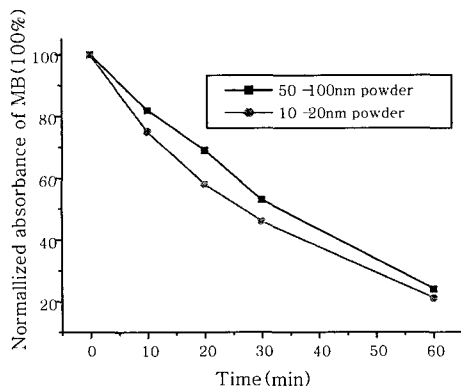


Fig. 9 Photo-decomposition data of two TiO₂ pellets formed with different grain size

분해 실험에 임하였다.

Fig. 9와 같이 비표면적이 약 10배 정도 차이가 남에도 불구하고, 광분해 결과는 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과로 미루어 보아 입자의 크기에 의한 비표면적과 상조성의 두 인자 중 입자크기에 따른 비표면적은 광분해에 지대한 영향을 미치는 인자가 아님을 간접적으로 확인할 수 있었다. 그리고, 상조성의 차이에 의한 광분해 특성을 알아보기 위해 다음과 같은 pellets를 제작하였으며, pellets 제작 방법은 위와 동일하게 제작되었다.

Fig. 10은 상조성 차이에 의한 광분해 특성을 알아보기 위한 pellets의 XRD 분석결과이다. XRD의 상분석 결과는 main peaks의 최대 강도로 다음과 같은 식 Anatase ratio = I anatase / (I anatase + I rutile)에 의해 구하였으며, 이 결과로 상조성은 각각 100% 아나타제 상, 40%아나타제-60%루타일의 혼재된 상, 100% 루타일 상의 3가지 상조성으로 구성된 pellets를 제작하였다. Table 3에는 pellets의 상조성과 비표면적 값을 나타냈다. 3가지 pellets은 모두 서로 다른 상조성을 나타냈으며, 위와 동일한 광분해 실험조건으로 실험에 임하였으며, 본 실험의 전제 조건은 앞선 비표면적 pellets 실험의 분석 결과, 광분해 효율에 있어서 비표면적의 차이는 큰 영향을 미치지 않는 인자로 가정하고 실험에 임하였다.

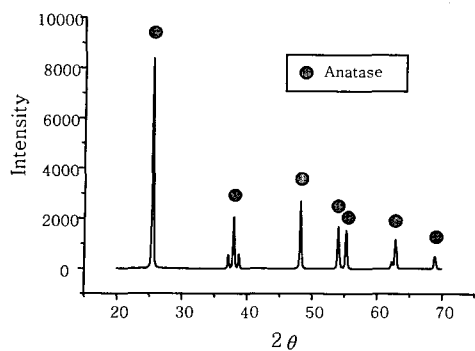
Fig. 11은 상조성에 따른 3가지 경우 pellets의 광분해 실험결과이다. 그림과 같이 광분해 효율이 우수한 (a)100% 아나타제 상의 pellet이 100% 루타일 상의 pellet(c)에 비해 월등히 높은 광분해 효율을 나타냈다. 그리고, 혼재된 상의 pellet(b)는 비표면적 값이 (c)보다 훨씬 작음에도 불구하고, 광분해 효율에 있어서는 더욱 우수한 특성을 나타낸 것으로 미루어 광분해 효율에 영향을 미치는 인자인 비표면적과 상조성 중 지대한 영향을 미치는 인자는 상조성임을 다시 한번 확인할 수 있었다.

4. 결 론

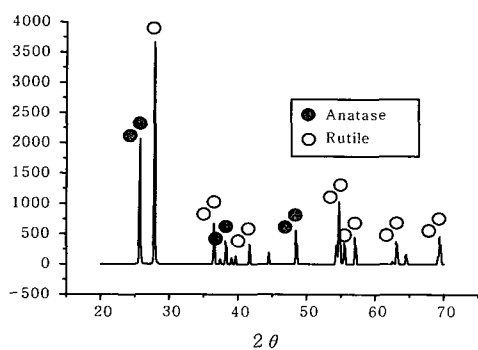
본 연구에서는 나노구조 TiO₂ 분말을 이용하여 용사 코팅을 할 수 있었으며, 우수한 광분해 효율을 나타내

Table 2 Pellets of TiO₂ with different specific surface area

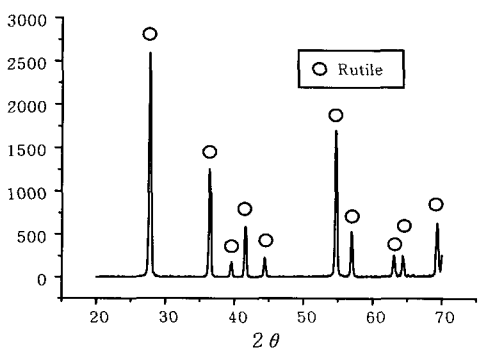
| 100% anatase powder | Specific surface area |
|---------------------|------------------------|
| 20mm | 107.8m ² /g |
| 50-100mm | 11.05m ² /g |



(a)



(b)



(c)

Fig. 10 XRD data of the three TiO₂ pellets formed with different phase-composition (a)100% anatase (b)40% anatase-60% rutile (c) 100% rutile

는 가장 적절한 용사 공정조건을 확립할 수 있었다. MB에 대한 TiO₂ 코팅의 광분해 결과는 아나타제 상분율의 경향과 일치하였다. 이는 곧 각 용사공정조건에서 동일한 수소유량일때 플라즈마 화염내 입자가 열에 노출되는 시간이 짧을수록, 동일한 용사거리일때 수소유량이 적을수록 상대적으로 아나타제 상분율이 증가하여 광분해 효율도 향상됨을 확인하였다. 끝으로, 광촉매 TiO₂ 용사 코팅층의 광분해 효율에 영향을 미치는 인자들은 용사 공정조건에 의해 결정되며, 각 인자에 대해 다음과 같이 정리하였다.

Table 3 Pellets of TiO₂ with different phase-composition

| Phase-composition | Specific surface area |
|------------------------|------------------------|
| 100% anatase | 12.56m ² /g |
| 40% anatase-60% rutile | 1.8m ² /g |
| 100% rutile | 6.15m ² /g |

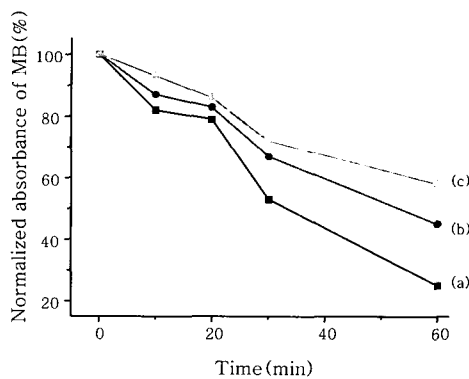


Fig. 11 Photo-decomposition data of three TiO₂ pellets formed with different phase-composition (a) 100% anatase (b) 40% anatase-60% rutile (c) 100% rutile

4.1 코팅층의 입자크기(grain size)에 의한 영향

현재 조사된 연구문헌에 의하면, 입자크기가 작을수록 표면반응인 TiO₂ 광촉매의 비표면적이 증가하여 오염 유기물과의 반응면적을 크게 함으로써, 광분해 효율을 증가시킨다 라고 보고되고 있으나, 본 연구에서는 100 % 아나타제 상을 가지는 각각의 20 nm, 50-100 nm 입자크기를 가지는 분말을 사용하여 제작한 pellets의 간접 실험으로 확인한 결과, 입자크기에 의한 비표면적의 차이가 10배 정도의 큰 차이에도 불구하고 광분해 효율은 미세한 차이를 나타냈다. 따라서, 입자크기에 대한 광분해의 영향은 큰 변수가 아님을 확인할 수 있었다.

4.2 상조성(phase composition)에 의한 영향

비 평형상인 아나타제는 플라즈마 용사공정을 거치면서 고온의 열원을 비행하는 동안 평형상인 루타일로의 비가역 상변화가 발생하고 비행입자는 공정변수인 열원의 특성과 용사거리에 따른 화염내의 잔류시간에 따라 그 상조성 범위가 달라진다. 또한 에너지 밴드갭이 루타일의 그것보다 크기에 오염 유기물과의 반응시간이 증가하게 되고 이로 인해 우수한 광분해 효율을 나타낸다. 본 연구결과에서 알 수 있듯이, 100 % 아나타제 상의 pellet이 100 % 루타일 상의 pellet에 비해 우

수한 광분해 효율을 나타내었고 혼재된 상의 pellet 또한 비표면적 값이 100 % 루타일 상보다 훨씬 작음에도 광분해 효율에 있어서는 더욱 우수한 특성을 나타내었다. 따라서 광분해 효율의 결과는 아나타제 상분율과 밀접한 관계가 있음을 확인하였고, 광분해 효율의 관점에서 가장 적절한 공정조건은 80Ar-5H₂(D65mm) 조건으로 플라즈마 열원의 온도가 가장 낮고, 비행입자의 잔류시간이 짧은 조건일수록 분말입자가 받는 열 에너지의 양은 감소하게 되어, 루타일 상으로의 비가역적 상변화를 억제시켰다고 사료되며, 이에 따른 상대적으로 높은 아나타제 상분율 값이 광분해 효율을 향상시킬 수 있을 것이다.

후 기

본 연구과제는 2001 한양대학교 공모과제(한대공모, Brain Hanyang 21)의 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, TiO₂ PHOTOCATALYSIS Fundamentals and Applications, 144, BKC, Tokyo (1999)
2. V. Brezova, Photochem and Photobio A: Chemistry, 177, 109 (1997)

3. Lech Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coatings, 33, JOHN WILEY & SONS, New York (1995).
4. Leon L. Shaw, Daniel Goberman, Ruiming Ren, Maurice Gell, Stephen Jiang, You Wang, T. Danny Xiao, Peter R. Strutt : "The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions", Surface and Coating Technology, 130, 1-8 (2000)
5. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 99-102, Addition-Wesley, London (1978)
6. A. Ohmori, H. Shoyama, S. Matsusaka, K. Ohashi, K. Moriya and C. J. Li, Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference, 317-323 (2000)
7. Jean-Marie Herrmann, Catalysis Today 53, 115-129 (1999).
8. Ammar Houas and Hinda Lachheb, Applied Catalysis B : Environmental 31, 145-157 (2001).
9. P.B Dejohn and R.A. Hutchins, Tex. Chem. Color. 8, 69 (1976).
10. Tianyong Zhong, Toshiyuki Oyama and nick Serpone, Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 140, 163-172 (2001).
11. B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, Banumathi Arabindoo and V. Murugesan, Hazardous Materials B89, 303-317 (2002).
12. Fotini Kiriakidou, Dimitris I. Kondarides and Xenophon E. Verykios, Catalysis Today 54, 119-130 (1999).