

졸-겔법에 의한 TiO_2 분체 합성 및 주방용 합성세제의 광분해 효과

정용준* · 류완호** · 양천희†

*대구기능대학 환경화학과

**한밭대학교 에너지·청정기술연구소

한밭대학교 화학공학과

(2004년 1월 8일 접수 ; 2004년 4월 26일 채택)

Preparation of TiO_2 Powder by Sol-Gel Method and Their Photocatalytic Decomposition Effect of Synthetic Detergents for Kitchen Use

Young-Joon Chung* · Wan-Ho Roo** · Chun-Hoe Yang†

*Dept of Environmental and Chemical Engineering, Daegu Polytechnic College,
Daegu 703-721, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Hanbat National University RCECT,
Daejeon 305-719, Korea

Dept. of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

†e-mail : chyang@hanbat.ac.kr

(Received January 8, 2004 ; Accepted April 26, 2004)

Abstract: An aqueous solution of a commercial liquid synthetic detergent for kitchen use was photodecomposed in the presence of titanium dioxides powder under an atmosphere of air at room temperature. Titanium dioxides were prepared by sol-gel method from titanium iso-propoxide at different R ratio(H_2O /titanium iso-propoxide) and calcined at 500°C . All titanium dioxides were characterized by XRD, BET surface area analyzer and UV-VIS spectrometer. The surface area of titanium dioxides prepared at R ratio=6 appeared higher volume about 20% than commercial TiO_2 catalysts. XRD patterns of titania particles were observed mixing phase together with rutile and anatase type. Titanium dioxides prepared by sol-gel method show higher activity about 6% than commercial TiO_2 catalysts on the photocatalytic degradation of a commercial liquid synthetic detergent for kitchen. The concentration of the detergent decreased to about 90% of its initial value at illumination times of 2 hour. Illumination for 30 minutes decreased the concentration of oxygen to about one-fifth of the initial value.

Keywords : synthetic detergent for kitchen use, titanium dioxides, sol-gel method, photocatalytic degradation.

1. 서론

최근에 산화물 반도체인 TiO_2 가 환경정화용 광촉매로서 주목을 받고 있다[1]. 이것은 TiO_2 의 밴드갭 에너지가 약 3.2 eV로, 파장이 387 nm 이하의 빛이면 이들을 여기 시키는데 충분하기 때문이다. 촉매로는 TiO_2 계 이외에 $SrTiO_3$ 계, $K_4Nb_6O_{17}$ 계 등이 알려져 있지만, TiO_2 계 촉매가 보다 많이 연구되어져 있다. 지금까지 사용된 TiO_2 광촉매로는 분말 형태의 것과 코팅된 유리섬유 형태의 것 등이 사용되었지만 후자의 것은 효율성과 내구성이 전자에 비해 좋지 않아 최근에는 대부분 분말 형태의 TiO_2 가 주로 사용되고 있다. 또한 광촉매의 제조방법도 촉매 입자의 크기를 초 미립자화 하여 비 표면적을 증가시키기 위한 방법으로 합침법, 침전법, 이온교환법, 졸-겔법 등이 활용되고 있다.

졸-겔법은 보다 치밀한 소결체를 비교적 저온에서 생성할 수 있으며, 제품의 균질성이 높고, 종래의 용융법 등에서 만들 수 없는 새로운 조성의 세라믹스를 만들 수 있는 특성을 가지고 있다. 이 방법은 액상에서 금속 알콕시드를 출발 물질로 하여 가수분해 및 중축합 반응에 의해 금속산화물 또는 수산화물의 졸로 만든 다음 적당량의 물을 첨가하여 겔화 시킨 뒤 몇 단계의 열처리 과정을 거쳐 목적하는 기능성 산화물을 제조하는 방법이다[2]. 출발 물질인 알콕시드(alkoxide)는 실온에서 물과 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하므로써 가수분해 반응을 수행한다[3].

'80년대 중반에 졸-겔 공정의 중간제품으로 겔체가 다공질임에 착안하여 촉매로서의 응용이 검토된 바 있으며, 이러한 졸-겔법에 의한 촉매 제조는 반응의 성격과 요구에 따라 그 제조 변수를 달리함으로써 기공구조, 표면적 등과 같은 물리적인 성질을 자유롭게 조절할 수 있어 다공성 비정질 재료합성은 물론 이상적인 촉매 담체나 촉매로서 여러 가지 장점을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다[4]. 그 동안 TiO_2 에 의한 계면 활성제 단독의 광분해는 연구가 진행된 바 있지만[5,6] 복수의 계면활성제로 이루어진 합성세제는 그 성분의 복합성 때문에 별로 연구된 예가 없다. 따라서 하천과 같은 자연환경 속으로 유출된 합성 세제의 광분해성을 조사하는

것이 시급한 일이다.

본 연구에서는 TiO_2 광촉매 분체를 졸-겔법에 따라 합성할 때, H_2O/TIP 물 비율 다르게 하여 제조한 후 이들 생성물에 대한 특성을 XRD와 BET법 등을 이용하여 조사하였다. 아울러 이들 광촉매에 의한 부속용 합성세제의 광분해 효과에 대해서도 검토하였다.

2. 이론적 고찰

TiO_2 와 같은 반도체 산화물들은 Fig. 1에 나타난 것처럼 고유한 band gap 에너지보다 큰 에너지를 받게 되면 valence band(VB)의 전자가 여기 되어 conduction band(CB)로 전이되고 valence band에는 정공이 생성되어 이들이 TiO_2 입자 표면으로 이동하게 된다[7]. 이때 TiO_2 입자 표면에 있는 물이나 OH^- 이온 등이 정공과 반응하여 OH 라디칼을 생성하게 되고 이들이 TiO_2 입자 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 Fig. 2에서와 같이 CO_2 와 H_2O 등의 무해한 화합물로 분해 시키게 된다[8].

Fig. 1. Energy band of metal-oxide semiconductor[6].

Fig. 2. Schematic diagram for the formation of the photocatalytic oxidation decomposition reaction.

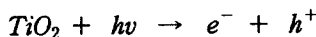
이렇게 광에 의하여 생성된 정공과 전자는 반도체 표면으로 이동하여 전자는 금속을 환원시키고, 정공은 반도체 표면에 흡착된 hydroxyl ion (OH⁻)을 hydroxyl radical (·OH)로 변화시킨다. 또한, valence band의 정공과 conduction band의 전자는 반도체 표면에 흡착된 물질과 산화-환원 반응을 일으키며, 특히 반도체 자신과의 반응으로 인해 변화를 일으키기도 한다.

금속 산화물 반도체와 수용액 표면에서 일어나는 산화-환원 반응의 양자 수율은 광 생성된 전자와 정공이 얼마나 빠르게 반도체 표면으로 이동하느냐와 전자와 정공의 재결합 반응보다 빠르게 전자 전이를 통한 전자공여체 또는 수용체와 반응하느냐에 달려있다.

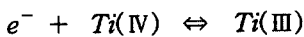
이들 중 TiO₂ 촉매의 band gap은 약 3.2eV며 파장으로 나타내면 387nm이기 때문에 387nm 이하의 자외선을 조사하면 광화학 반응이 진행된다. 즉, TiO₂ 광촉매는 가시광선에는 거의 반응하지 않는다. 그리고 여기 전자의 환원력에 비하여 정공의 산화력이 훨씬 강하기 때문에 유기화합물이나 질소 산화물 등을 산화 또는 분해를 할 수 있고, 광에 의하여 여기 되면 전자와 정공의 쌍이 생성되어 TiO₂ 위에 존재하는 물질과 산화-환원 반응을 일으키게 된다.

Martin 등[9] 여러 연구자들에 의하여 현재까지 제시된 광 조사 중의 TiO₂ 표면에서의 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

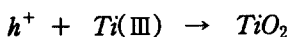
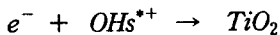
charge-carrier generation



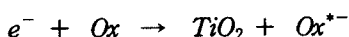
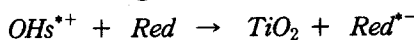
charge-carrier trapping



charge-carrier recombination



interfacial charge transfer



3. 실험

3.1. 광촉매 제조 및 구조분석

TiO₂ 광촉매를 제조하기 위한 alkoxide로는 titanium-tetra-isopropoxide, Ti(O-i-C₃H₇)₄ (TIP : Aldrich Chemical Co.) 를 출발 원료로 사용하여 3시간 동안 상온에서 에틸알코올과 물에 의해 가수분해 시켰는데, 이때 가수분해용액은 균일 촉매로 염산을 사용하여 pH=2로 조정된 산성 용액을 사용하였다. 그리고 TIP는 공기 중에서 수분과 급격한 반응을 일으키므로 대기와 접촉을 방지하고 알코올의 증발을 막기 위하여 70℃에서 질소가스를 유입하면서 환류 냉각시켰다. 여기에 가수분해에 필요한 물의 양 [H₂O/TIP=R]의 물 비율 R=2, 4, 6, 8, 10으로 변화시키면서 첨가하여 가수분해, 중축합을 거쳐 습겔(wet gel)을 합성하였다. 습겔은 피상 겔체의 미세기공을 균일하게 생성시키기 위하여 48시간 동안 숙성시킨 뒤 105-110℃에서 12시간 동안 건조하였다. 이렇게 건조한 겔을 다시 500℃에서 3시간동안 열처리하여 광촉매로 사용하였다. Fig. 3은 금속 알콕시드로부터 졸-겔법으로 광촉매 제조공정을 나타낸 것이고 Table 1은 본 실험에서 사용된 촉매 조성의 물비를 나타낸 것이다.

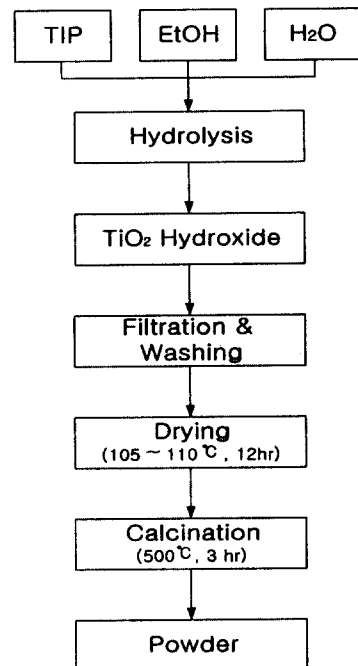


Fig. 3. Preparation of photocatalysts by sol-gel process.

Table 1. Composition (Molar Ratio) of Starting Solution Used in the Experiment

Sample No.	Alkoxide	Amount of chemicals in molar ratio to alkoxide		
	TIP	H ₂ O	EtOH	HCl
1	1	2	6	0.03
2	1	4	6	0.03
3	1	6	6	0.03
4	1	8	6	0.03
5	1	10	6	0.03

또한 줄-겔법으로 제조된 시료의 결정 구조 분석은 X-ray 회절 분석 장치(Monochrometer가 장착된 Siemens D-5000)에 의해 Cu-K α radiation으로 $2\theta = 20\sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였으며 비 표면적의 변화를 측정하기 위하여 BET 표면적 측정 장치 (ASAP-2010 (USA)-Micro Meritics)를 사용하였다.

3.2. 광촉매 활성 및 합성세제 농도 분석

광화학 반응을 위한 광원으로는 450W수은 램프를 사용 하였으며, 램프를 장착시킬 내부 조사 셀(cell)은 석영 재질의 것을 사용하였다. Fig. 4는 사용한 광화학 반응 장치를 나타낸 것으로 광원 lamp의 길이는 30.5 cm, arc length 121.92 mm이다.

광원에서 나오는 스펙트럼은 40-48%가 자외선 영역이었고, 40-43%가 가시광선 영역이었으며, 그 나머지는 적외선 영역으로 분석되었다. 그리고 강한 스펙트럼은 반응 액의 온도를 상승시켜 반응의 활성에 큰 영향을 줄 수 있으므로, 반응액과 UV 램프 사이에 냉각수를 흘려줌으로써 반응 액의 온도를 25 $^\circ$ C 내외로 유지하였고 초기 반응물량은 500 ml로 하였다.

광분해 시료용 합성세제는 국내 Y사 제품으로 액상 부엌용 세제를 사용하였다. 이 합성세제는 α -올레핀계, 고급알코올계 및 직쇄상 알킬벤젠계 음이온 계면활성제가 함유된 것이다. 시료의 성분은 단일 혹은 조합된 혼합계를 정량화하여 실시하는 방법도 있겠으나 본 실험에서는 환경오염을 유발시키는 시판용 합성세제를 그대로 사용하여 광분해 활성 여부만을 검토하고자 하는 것에 목적을 두어, 시료용 합성세제 구성 물질인 3종류의 계면활성제 성분비 및 구조식 그리고 계면활성제의 탄소 수는 확인하지 않았다. 촉매 활성은 초기 MBAS (methylene blue active substances) 농도가 60.51ppm인 가정용 합성세제 수용액의 분해정도를 광전분광광도계 (PERKIN ELMER UV/VIS spectrometer, Lambda 16)를 사용하여 수질오염공정 시험방법에 의한 음이온 계면활성제 측정법인 흡광광도법(메틸렌 블루법)으로 측정하였고, 용액속의 용존산소량은 DO meter를 사용하여 측정하였다.

Fig. 4. Experimental apparatus for photo-chemical reaction.

4. 결과 및 고찰

4.1. 촉매의 비표면적과 구조분석

제조된 촉매의 H₂O/TIP 물 비와 비표면적과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 졸-겔법에서는 사용하는 촉매나 알콕시드의 농도 그리고 가수분해에 사용된 물의 양과 반응시간 등에 따라 분말 입자의 크기나 형태가 결정되는 중요한 변수가 되는 것으로 알려졌다[3].

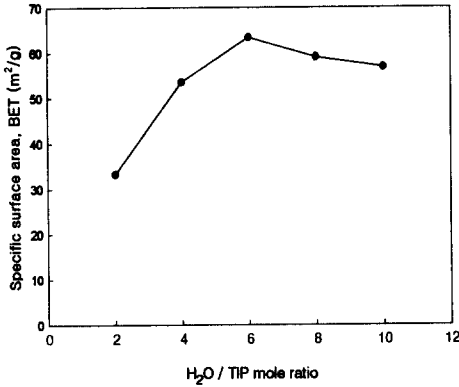


Fig. 5. Variation of specific surface area of TiO₂ powder prepared from TIP sols hydrolysed with different amounts of water.

본 실험에서는 pH=2, R>2이상의 조건에서 보다 큰 기공 겔이 형성되었고, R=6에서 비표면적이 63.4로 가장 높게 나타났으며, R>6에서는 오히려 비표면적이 감소하였다. 이것은 물과 TIP의 물 비(H₂O/TIP=R)에서 R=2정도면 가수분해에 필요한 물의 양은 축합공정에서 물이 또 생기기 때문에 이론적으로는 충분할 것으로 생각할 수 있으나 이들 반응은 중간 생성물들이 형성되기 때문에 R=2에서는 가수분해 반응이 완전히 완결되지 못하여 비표면적이 작지만 그 이상이 되면 비표면적이 큰 기공 겔이 형성되는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 물의 양이 너무 많지 않으면 TIP의 빠른 가수분해 속도 때문에 치밀한 겔이 형성되는 것으로 판단된다. 상품화된 TiO₂광촉매(Degussa P-25)의 비표면적이 42 m²/g인 것에 비하면 본 실험에서 제조된 TiO₂의 비표면적은 이것보다 20%정도 상승되는 것으로 나타났다.

한편 비표면적이 가장 크게 나타난 R=6에서의 X-Ray 회절분석 결과는 Fig. 6과 같다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 anatase와 rutile상의 혼재되어 있음을 보여주고 있으나 anatase상

이 60%이상인 것으로 나타났다.

TiO₂는 rutile쪽이 anatase보다 band gap 에너지가 크기 때문에 rutile쪽이 anatase보다도 광촉매활성은 분명히 떨어진다. 그렇지만 rutile쪽이 anatase보다도 장파장의 빛을 이용할 수 있는 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 광촉매 활성은 다소 떨어지지만 가시광선 주변 파장의 빛을 이용할 수 있기 때문에 rutile상이 40%정도 포함된 TiO₂를 사용하는 것은 큰 의미가 있다.

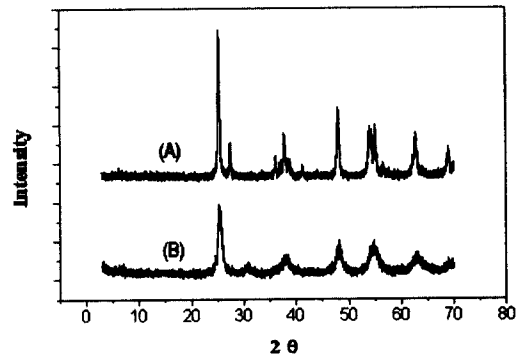


Fig. 6. XRD patterns of a commercial TiO₂ catalyst and photocatalyst prepared by Sol-Gel method. (A): Degussa P-25, (B): TiO₂ photocatalyst.

4.2. TiO₂ 촉매에 의한 광분해 효과

시판되는 부엌용 합성세제를 대상으로 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 촉매를 사용하여 광분해 반응을 실시하였다. 촉매활성은 초기 MBAS농도가 60.51 mg/l인 합성세제 수용액을 사용하였으며, 반응시간은 120분, 촉매농도는 1 g/l로 하였다.

본 실험에서는 촉매와 폭기를 하지 않은 상태에서 광조사만으로 광분해 반응시켜 합성세제의 광분해효율을 살피고 DO (Dissolved Oxygen)농도의 변화량을 관찰하였다.

Fig. 7은 TiO₂ 광촉매 없이 광조사만으로 합성세제의 분해 효율과 TiO₂ 촉매들을 함께 사용했을 때 합성세제 분해 효율을 비교한 것이다. 그림에 나타난 것과 같이 광조사만으로도 합성세제가 분해 됨을 알 수 있었는데 시판되는 합성세제에는 표시된 계면활성제 이외에도 소량의 표시되지 않은 첨가물이 함유되어 있다. 이들 첨가물 중에는 빛에 대하여 증감작용을 가진 물질이 존재하고 있어 공시험에서도 자연분해가

상당부분 일어나는 것을 알 수 있다. 실제로 계면활성제 속에는 제올라이트와 같은 무기물 충전제 등이 포함된 경우가 많아 이러한 현상이 생기는 것으로 판단된다. 그러나 광촉매를 사용한 경우 상승효과가 크게 나타났는데 특히 반응 초기인 30분 이내에 분해율이 20% 이상 향상되었으나 시간이 경과할수록 둔화되는 경향을 보였다. 이는 반응용기속의 합성세제 수용액에 용존산소가 부족하여 촉매의 활성이 저감되어 있을 것으로 사료된다.

Fig. 7. Photochemical reaction of desolved synthetic detergent-water solution on preparation conditions of TiO_2 based catalyst.

본 실험에 사용된 광원램프는 실제 자연광보다는 훨씬 강한 세기의 빛이므로 촉매 없이도 광조사 120분 후 초기농도의 60% 정도가 분해되었으나 실제 자연 환경에서는 이보다는 훨씬 적게 분해 될 것으로 판단된다. 분해된 합성세제는 여러 가지 기체 생성물이 발생될 것으로 추정되었는데, 이 경우 합성세제가 분해 될 때 산소가 필요하므로 합성세제 수용액 중의 산소 농도를 조사해 보았다. 따라서 Fig. 8은 촉매를 사용하지 않는 경우와 R=6에서 제조한 광촉매를 사용한 경우 합성세제 용액 속에서의 산소 농도변화를 나타낸 것이다. 촉매가 사용되지 않은 경우에도 산소의 농도는 감소하였는데 이때의 변화는 비교적 적은 반면 촉매 사용 후에는

비교적 크게 감소함을 보여 TiO_2 광촉매 활성이 존재함을 알 수 있었다. 산소는 전자를 포획하는 촉진제로 알려져 있는데 유기물의 광촉매 산화반응을 촉진함에 따라 이 때 반응계 내의 산소 농도는 당연히 감소하게 된다.

Fig. 8. Concentration of oxygen in a suspension of a synthetic detergent-water solution under an air atmosphere.

따라서 반응시간이 30분을 경과하면 반응액 중 용존 산소 농도가 초기 농도의 20% 정도 감소하는 것으로 보아 TiO_2 광촉매를 이용하여 가정용 합성세제를 분해 시킬 수 있음을 확인할 수 있었으며, 분해 도중 중간생성물들이 다양하게 생길 것으로 판단되나 본 실험에서는 확인할 수 없었다. Hidaka 등[4]은 계면활성제를 TiO_2 에 의해 광분해 시킨 결과 CO_2 가 발생되었다고 보고한 바 있다. 그렇지만 Kato[10]는 에틸알코올을 산소 존재 하에서 TiO_2 에 의해 광분해 시킬 때 CO_2 이외에 다른 기체도 생성된다는 것을 알았다. 따라서 에틸알코올에 비해 훨씬 복잡한 분자 구조를 가진 계면활성제의 분해에서는 CO_2 이외의 기체도 생성될 수 있음을 예상할 수 있다.

본 연구에서 합성세제의 분해 시 밀폐된 반응장치를 사용하였는데 만일 반응장치에 산소가 항상 보급될 수 있도록 개방된 장치 내에서 광을 조사하면 합성세제의 분해는 한층 촉진될 것으로 판단되었다.

4.3. 산소 폭기에 의한 광분해

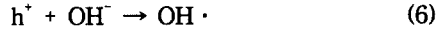
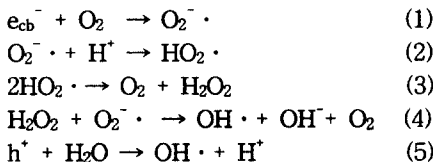
산소 폭기가 광분해 반응에 미치는 영향을

알아보기 위하여 광 조사를 하면서 촉매 하에서 산소를 2,000 ml/min으로 일정하게 공급하면서 광분해 반응을 실시하였다. 그 결과 Fig. 9에서와 같이 광분해 반응은 활발하게 진행 되어 산소 폭기를 시킨 경우가 그렇지 않는 경우보다 분해효율이 20%정도 향상되었다.

Fig. 9. Photochemical reaction of desolved synthetic detergent-water solution on preparation conditions of TiO₂ based catalyst under an airtation.

본 연구에 사용된 반응기와 같이 닫힌 시스템에서는 인위적인 산소주입에 따라 반응조 내에 분압을 발생시킴으로 인해서 촉매 표면에 산소 흡착을 증가시킨다. 흡착된 산소는 촉매 표면의 conduction band에 위치한 전자 수용체의 양을 증가시켜 식 (3), (4), (5) 그리고 (6)의 순서로 진행되는 연쇄반응에 의해서 전자가 소모 되어 conduction band의 전자 (e_{cb}⁻)와 valence band의 정공(h_{vb}⁺)의 재결합을 방지시키고 동시에 HO₂ 라디칼 (HO₂·)과 OH 라디칼(OH·)을 증가시킨다.

결국 촉매표면에 흡착된 산소의 증가는 광촉매 산화반응에서 유기물의 고리를 깨뜨리는 역할을 주도하는 HO₂ 라디칼과 OH 라디칼의 양을 증가시킬 수 있다.



Tanguay 등[11]이 dichloromethane을 광촉매 분해한 연구결과에 의하면 반응용액에 산소를 주입하였을 경우에 광촉매의 활성이 45%정도 증가하고 촉매의 비활성화가 지연되었으나, 질소가스를 주입하여 반응용액 내의 산소를 제거하였을 경우에는 촉매의 활성이 현저히 감소한다고 하였다.

Fig. 10은 여러 촉매들 중 가장 큰 활성을 나타낸 촉매(R=6, No. 3)를 가지고 산소를 폭기한 경우 후와 폭기 하지 않은 상태에서 합성세제의 분해효율을 비교 한 것으로 산소를 폭기 했을 때가 약 20% 정도 분해효율이 증가하였음을 보여주었으며 반응시간 2시간 이내에 최대 90%까지 분해 되었다. 이는 물 속의 산소가 반응속도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10. Conversion of synthetic detergent-water solution under presence an airtation.

5. 결 론

졸-겔법에 의해서 TiO₂ 광촉매를 제조하여 결정구조와 비표면적을 측정하였고 이 촉매로 합성세제의 광분해 효과를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 졸-겔법으로 제조된 TIP에 대한 물의 물비 R=6에서의 TiO₂ 광촉매의 비표면적은

- 63.4 m²/g 으로 상표화된 TiO₂ 광촉매의 비표면적 42 m²/g 보다 20%정도 상승되었다. 그러나 물 비 R=6 이상에서는 비표면적 증가율이 감소되었다. TiO₂ 광촉매의 X-선 분석에서는 anatase결정상이 비교적 많이 검출되었으나 rutile상도 일부 혼합되어 있음을 확인하였다.
- 합성세제는 강한 빛의 세기에서 촉매 없이도 분해는 가능하나 촉매 존재 하에서는 20%이상 분해효율이 증가되었다. 실험 결과 비표면적의 증가가 촉매의 활성도에 큰 영향을 미치지 않는 반면, 비표면적이 증가하면 촉매의 활성도가 상승되는 것으로 나타났다.
 - 주방용 세제의 광촉매에 의한 분해는 반응 시간 2시간 이내에 최대 90%까지 분해됨을 확인 하였으며, 특히 산소 폭기 시에는 그 분해 효율이 20%정도 증가하였다.
- ### 참고문헌
- D. F. Ollis, Destruction of Water Contamination, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1523 (1991).
 - S. Sakka, "Treatise on Materials Science and Technology", **22**, 129, Academic Press, New York (1982).
 - R. C. Mehrotra, Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides, *J. of Non-Crystal Solids*, **100**, 1 (1988).
 - M. Fujihira, Y. Satoh, and T. Osa, Heterogeneous Photocatalytic Reactions on Semiconductor Materials, *J. Electroanal. Chem.* **126**, 277 (1981).
 - H. Hidaka, J. Zhao, E. Pelizzetti, and N. Serpone, Photodegradation of Surfactants, *J. Phys. Chem.* **96**, 2226 (1992).
 - K. Tennakone, O. A. Ilperruma, and J. M. S. Bandara, TiO₂ and WO₃ Semiconductor Particles in Contact, *Semicond. Sci. Technol.*, **7**, 423 (1992).
 - H. Hidaka and J. Zhao, Photodegradation of Surfactants Catalyzed by a TiO₂ Semiconductor, *Colloids and Surf.*, **67**, 165 (1992).
 - 이상훈, 산화티탄 광촉매의 응용기술과 전망, *월간세라믹스*, **7**, 61 (1999).
 - S. T. Martin, C. L. Morrison, and M. R. Hoffmann, Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-doped TiO₂ Particles, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13695 (1994).
 - K. Kato, Photosensitized Oxidation of Ethanol on Alkoxy-derived TiO₂ Powders, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 35 (1992).
 - J. F. Tanguay, S. L. Suib, and R. W. Coughlin, Dichloromethane Photodegradation Using Titania Catalysts, *J. Catalysis.*, **117**, 335 (1989).