

소각비산재로 제조한 광촉매 흡착제의 벤젠과 톨루엔 제거특성

Removal of Benzene and Toluene by Photo-catalyst Adsorbent Prepared from MSWI Fly Ash

최 소 영 · 심 영 숙 · 이 우 근*

강원대학교 환경공학과

(2005년 3월 31일 접수, 2005년 7월 28일 채택)

So-Young Choi, Young-Sook Shim and Woo-Keun Lee*

Department of Environmental Engineering, Graduate School, Kangwon National University

(Received 31 March 2005, accepted 28 July 2005)

Abstract

In order to apply the photocatalytic decomposition of aromatic VOCs, adsorbent prepared from MSWI fly ash was coated by TiO_2 solution to endow with photo-catalytic function. The effects of coating number, existence of light source and the type of TiO_2 solution used for coating were examined. Adsorbent coated with amorphous TiO_2 solution showed higher adsorptivity than adsorbent coated with crystal TiO_2 solution. Without light source, breakthrough curve of photo-catalyst adsorbent for VOCs removal was similar to that of adsorbent made from MSWI fly ash. On the other hand, breakthrough time was enlarged with light source and total removal efficiency of benzene and toluene was also increased. It can be explained as photo-decomposition effect of TiO_2 photo-catalyst.

Total removal efficiency of benzene and toluene was increased according to the increase of coating number with light source. It was due to the effect of adsorption and photo reaction of photo-catalytic adsorbent. But total removal efficiency of benzene was lower than that of toluene. Because benzene was removed more effectively than toluene by adsorption, but photo-decomposition effect of toluene was more high than benzene.

Key world : Fly ash, TiO_2 , Adsorption, Volatile organic compound

1. 서 론

환경문제가 대두되면서, 지난 20여 년 간 미국과

일본을 비롯한 선진국을 중심으로 금속산화물을 광촉매로 이용하여 방향족 VOCs를 환경 친화적으로 처리하고자 하는 연구들이 활발히 진행되어 왔다. 이러한 연구들 중에는 TiO_2 을 이용한 광촉매 분야가 최근 주목을 받고 있으며, 기존의 활성탄 흡착 (Activated-Carbon Adsorption), 화학처리, Air Strip-

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)33-250-6355, E-mail : woklee@kangwon.ac.kr

ping, 오존분해 (Ozonization) 및 소각 등의 처리 방법과 비교하여 환경 친화적이며 경제성 등 뛰어난 장점을 지니고 있어 현재 많은 연구가 진행 중이다.

고급산화법 (Advanced Oxidation Process, AOP)에 속하는 TiO_2/UV process는 불균일계 (Heterogeneous system) 반응으로서 OH radical을 생성하여 오염물질을 제거하는 공정이다 (김창수와 박옥현, 2004). 또한 TiO_2 는 기존의 여타 산화제들 보다 산화력이 월등히 좋고 반응속도가 매우 빠르며 거의 모든 유기물과 반응하는 것으로 알려져 있다 (박윤창, 1999).

광촉매에 의한 VOCs 제거 공정은 지금까지 폐수 속의 VOCs 제거에 관한 연구가 주를 이루어 왔으나 (Augugliaro *et al.*, 2002; Ohno *et al.*, 1998), 최근에는 대기 중 기상으로 존재하는 VOCs의 광분해에 관한 연구도 많이 이루어지고 있다 (Hager and Bauer, 1999; Lichtin and Sadeghi, 1998). 기상의 VOCs 제거는 적당한 기질 표면에 TiO_2 를 코팅하여 UV 광원을 조사하는 것만으로도 오염물질을 분해시킬 수 있는 장점이 있다 (Augugliaro and Coluccia, 1999; Alberici *et al.*, 1998; Canela *et al.*, 1998; Yu *et al.*, 1997). 그러나 광촉매를 이용한 VOCs 처리의 경우 다른 공정에 비해 처리용량이 작고 고농도 처리에 적합하지 않다는 단점을 가지고 있어 광촉매 단독공정으로 산업현장에 적용하기 어려운 실정이다 (김성욱, 2002). 이에 광촉매 공정과 활성탄 혹은 소각비산재로 제조한 흡착제를 이용한 흡착 공정을 복합적으로 사용함으로써 처리효율의 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 이전에 소각비산재를 이용하여 제조한 VOCs 제거용 흡착제에 대표적인 광촉매 물질인 TiO_2 를 코팅하여 흡착과 광분해 능력을 동시에 가질 수 있는 광촉매 흡착제를 제조하고 이 흡착제를 이용하여 VOCs 제거 실험을 수행하여 흡착특성을 알아보겠다 하였다.

2. 실험방법

2.1 광촉매 흡착제의 제조

소각비산재를 이용한 광촉매 흡착제는 다음의 두 단계로 제조되었다. 우선 1단계에서는 비산재내의 중

금속을 용출하고 비표면적을 증가시키기 위해 수열합성을 수행한 후 입상의 VOCs 제거용 흡착제를 제조하고, 2단계에서는 제조된 흡착제에 광촉매 물질인 TiO_2 를 코팅하여 광촉매 흡착제를 제조하였다.

2.1.1 VOCs 제거용 흡착제 제조

TiO_2 를 코팅 할 입상 흡착제는 심영숙 등 (2003)의 연구결과에 따라 소각비산재를 수열합성한 후 탄소원과 활성화제로 각각 콜타르피치와 K_2CO_3 를 무게비로 4:4:2의 비율로 혼합하여 직경 3 mm, 길이 6 mm의 cylinder type의 성형체로 제조하였다. 제조된 입상 성형체는 수분을 제거하기 위해 건조기 (dry oven)에서 $100 \pm 5^\circ C$ 로 12시간 이상 건조 한 후 온도조절이 가능한 전기로 (Tube furnace, Lindberg/Blue M, USA)에서 불활성 분위기로 $800^\circ C$, 1시간 동안 활성화 하였다. 활성화 후 표면에 남아있는 미반응 물질을 제거하고 흡착제의 pH를 중성으로 낮추기 위해서 0.5 N HCl과 증류수로 수회 세척하였으며, 세척 후 흡착제는 $100 \pm 5^\circ C$ 의 건조기 (dry oven)에서 12시간 이상 건조하여 광촉매 흡착제 제조용 시료로 사용하였다.

2.1.2 광촉매 흡착제 제조

제조된 VOCs 제거용 흡착제에 광촉매 기능을 부여하기 위해 대표적인 광촉매 물질인 TiO_2 를 함침법으로 코팅하였다. 사용한 TiO_2 졸 용액은 L사의 제품으로 고형분 함량은 약 1%였다. 코팅은 결정질과 비정질 TiO_2 졸 용액에 대해서 수행하였으며 결정질 1회 코팅의 경우 30 mL의 TiO_2 졸 용액속에 흡착제 30g을 넣고 3~4초 경과 후 체로 걸러 흡착제와 용액을 분리 한 후 $70^\circ C$ 에서 12시간 동안 건조하였다. 3회 코팅의 경우 함침과 건조를 1회 코팅과 같은 방법으로 2회 더 반복하여 흡착제를 제조하였다.

비정질 용액의 1회 코팅방법은 결정상 형성 (비정질 \rightarrow anatase)을 위하여 용액에 함침시키고 건조한 후 산화분위기로 $300^\circ C$ 에서 1시간 열처리 하였다 (조태환 등, 1992). 비정질 3회 코팅은 함침과 건조를 3회 반복하여 실시 한 후 세 번째 건조가 끝난 후 산화 분위기로 $300^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리 하였다.

2.2 실험방법

그림 1은 TiO_2 를 코팅한 흡착제를 이용하여 VOCs

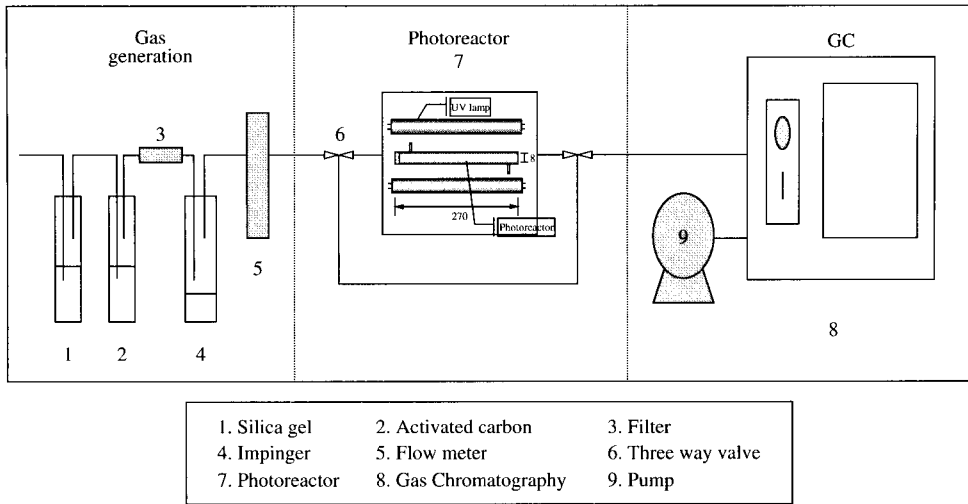


Fig. 1. Schematic apparatus of photo-catalytic reactor.

Table 1. Analysis conditions of Gas Chromatography.

| Items | Condition |
|----------------|---|
| Column | CP8752 (30 m, 0.32 mm I.D.) |
| Detector | Flame Ionization Detector (FID) |
| Detector temp. | 220°C |
| Oven temp. | 40°C (2 min) → 10°C/min → 160°C (1 min) |

분해실험을 위한 실험장치도를 나타낸 것이다. 가스 발생 장치 입구에는 수분 및 이물질 제거를 위해 실리카겔과 활성탄층을 설치하였으며, 유입가스 중의 VOCs 농도를 일정하게 유지하기 위해서는 유량계를 사용하여 연속식 공정으로 실험하였다. 흡착실험은 25°C의 등온조건을 유지하였다.

실험에 사용한 광반응기는 pyrex 재질로 직경 8 mm, 길이 270 mm의 튜브모양으로 제작하였으며 광반응기의 유입부분과 유출부분에는 도입기체가 충분히 분산되도록 glass wool을 채워 넣었다. 또한 원활한 광반응을 위하여 반응기의 양옆으로 UV 램프를 설치하였으며, UV 램프는 352 nm의 파장과 출력 10 W를 가진 Black light (Sankyo)를 사용하였다. 광촉매 반응 전·후의 가스 중 벤젠과 톨루엔의 농도는 FID (Flame Ionization Detector)가 장착된 GC (Gas Chromatograph, varian star 3400)를 이용하여 분석하였다. GC의 분석조건은 표 1에 나타내었다.

유입 가스 중의 벤젠과 톨루엔의 광촉매 제거효율

은 광반응기의 입구농도와 출구농도를 측정하여 평가하였으며, 반응기 개수, 코팅 횟수, 반응 물질에 따른 영향을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광촉매 흡착제의 흡착능 평가

본 연구는 이전에 소각비산재를 이용하여 제조한 VOCs 흡착제에 광촉매를 코팅하여 VOCs 제거효율을 향상시키기 위한 것으로 TiO₂ 코팅에 따른 제거효율과 코팅된 흡착제에 광원의 유·무에 따른 VOCs 제거효율, 코팅횟수에 따른 제거효율을 각각 알아보았다.

표 2와 3은 이전에 심영숙 등(2003)에 의하여 제조된 VOCs 흡착제의 물리적 특성을 나타낸 것이다. 요오드 흡착능과 비표면적은 각각 455 mg/g, 325 m²/g을 나타냈으며, total pore volume은 0.2 cc/g을 나타냈다. 또한 원소분석과 공업분석 결과 탄소의 함량은 42.1%를 나타냈고 ash의 함량은 48.5%를 각각 나타냈다.

그림 2는 TiO₂를 코팅한 광촉매 흡착제의 성능을 평가하고 적절한 코팅용액을 선정하기 위하여 TiO₂ 코팅 용액의 종류와 코팅 횟수를 달리하여 각각 벤

젠과 톨루엔의 기상 흡착능을 측정하였다. 기상 흡착능은 흡착 전·후의 무게변화를 측정하여 사용된 흡착제에 대한 흡착된 물질의 무게를 백분율로 나타낸 것으로 TiO₂ 코팅 전(V-A)에는 벤젠 10.7%, 톨루엔 10.2%의 흡착능을 나타냈으나 비정질 TiO₂ 용액으로 1회 코팅한 경우(A-1)에는 벤젠과 톨루엔의 흡착능은 각각 12.2, 12.5%, 3회 코팅한 경우(A-3)에는 13.0, 12.9%를 나타냈다. 반면, 결정질 TiO₂ 용액을 사용하여 코팅한 경우에는 오히려 코팅으로 인하여 벤젠과 톨루엔의 평형 흡착능이 감소하는 것으

로 나타났으며, 그 때 흡착능은 1회 코팅(C-1)의 경우 벤젠과 톨루엔에 대해 각각 6.4, 5.8%로 VOCs 흡착제에 비해 약 40% 감소하였으며, 3회 코팅(C-3)의 경우에는 3.9, 4.0%를 각각 나타냈다.

이것은 비정질 용액으로 코팅한 경우, 산화분위기로 300°C에서 열처리를 수행하므로 이 과정으로 인해 흡착제에 부착된 티타늄 입자의 표면에 cracking이 일어나 비표면적이 증가되어 높은 흡착능을 나타낸 것으로 판단된다. 따라서 본 연구의 다음 실험에서는 VOCs 흡착제에 비정질 TiO₂ 용액을 코팅하여 벤젠과 톨루엔에 대한 흡착 및 광분해 실험을 수행하였다.

Table 2. Physical properties of adsorbent prepared to remove VOCs.

| Material | Iodine adsorptivity (mg/g) | Specific surface area (m ² /g) | Total pore volume (cc/g) | Pore diameter (Å) |
|----------------|----------------------------|---|--------------------------|-------------------|
| VOCs adsorbent | 455 | 325 | 0.2 | 28 |

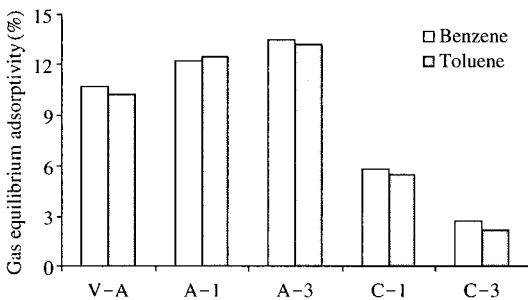
Table 3. Proximate and ultimate analysis of adsorbent prepared.

| Proximate analysis (%) | | Ultimate analysis (%) | |
|------------------------|------|-----------------------|-------|
| Moisture | 8.4 | C | 42.08 |
| Ash | 48.5 | H | 0.54 |
| Volatiles | 27.3 | O | 7.64 |
| Fixed carbon | 15.8 | N | 0.24 |

3. 2 광촉매 흡착제를 이용한 벤젠 및 톨루엔의 제거실험

그림 3과 4는 VOCs 흡착제(V-A)와 TiO₂를 코팅한 흡착제의 광원 유·무에 따른 톨루엔과 벤젠의 파과곡선을 나타낸 것이다. VOCs 흡착제(V-A)와 광원을 조사하지 않은 광촉매 흡착제(A-1)의 경우, 톨루엔의 파과곡선 유형이 비슷하게 나타났으나 광원을 조사한 TiO₂ 흡착제(A-1-P)는 파과시간이 2배 정도 증가하는 것으로 나타났다.

벤젠의 경우도 톨루엔과 유사하게 광원을 조사한 광촉매 흡착제의 파과시간이 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 톨루엔의 경우 벤젠과 달리 150분의 반응시간에서 입구대 출구비율이 0.2를 나타낸 반면 벤젠은 약 0.7 정도를 나타냈다. 이것은 벤젠의 분자구조가 톨루엔보다 더 안정한 공명구조로 이루어져 있기 때문에 광분해 되기 어려운 것으로 판단된다.



V-A: VOCs adsorbent prepared from MSWI fly ash, A-1: adsorbent coated one time with amorphous TiO₂ solution on V-A, A-3: adsorbent coated three times with amorphous TiO₂ solution on V-A, C-1: adsorbent coated one time with crystal TiO₂ solution on V-A, C-3: adsorbent coated three times with crystal TiO₂ solution on V-A.

Fig. 2. Gas equilibrium adsorptivity of prepared adsorbent.

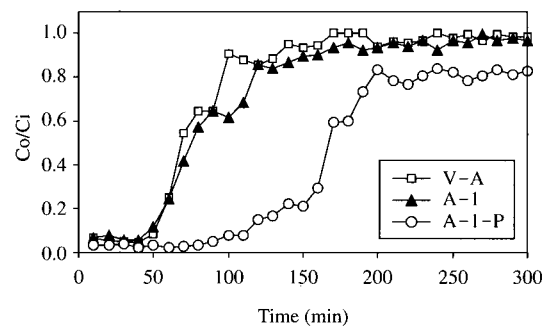


Fig. 3. Breakthrough curve of toluene for prepared adsorbent.

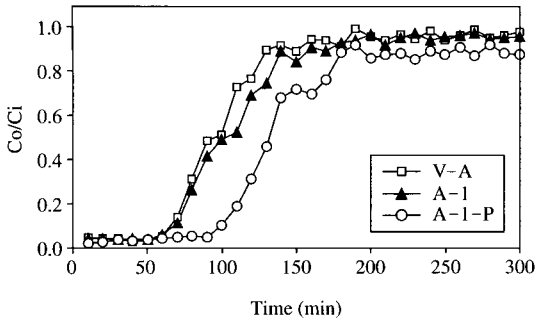


Fig. 4. Breakthrough curve of benzene for prepared adsorbent.

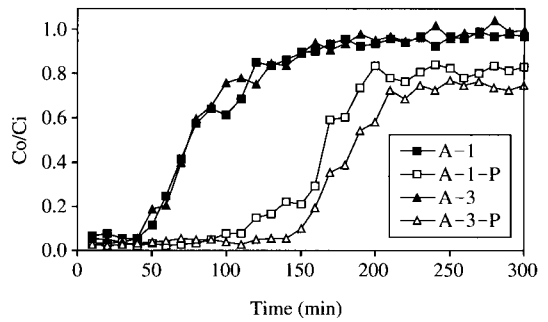


Fig. 6. Breakthrough curve of toluene according to coating number.

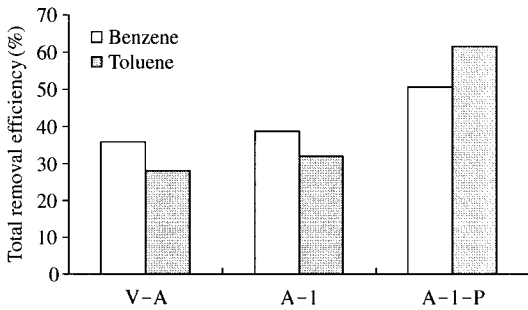


Fig. 5. Comparison of the removal efficiency of toluene and benzene according to the irradiation of the light source.

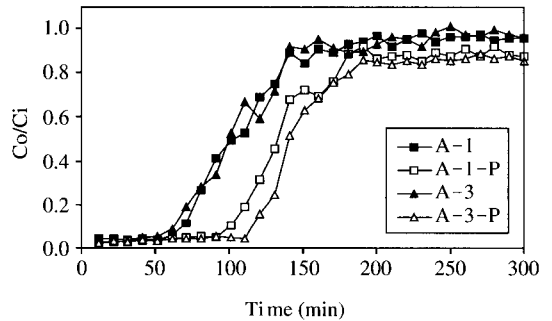


Fig. 7. Breakthrough curve of benzene according to coating number.

또한 반응시간 300분까지의 제거율을 유입량과 제거량에 기초해서 총제거율로 계산한 결과(그림 5) VOCs 흡착제에 대한 톨루엔의 제거율은 28.2%의 제거율을 나타냈고 광원의 유·무에 따른 광촉매 흡착제에 대해서는 각각 32.1%와 61.5%로 광을 조사한 경우 광을 조사하지 않은 경우보다 29.4%의 효율향상이 확인되었다. 벤젠에 대해서는 TiO₂ 코팅 유·무에 따른 제거율은 35.9, 38.7%로 그 차이가 미미하였으나, 광을 조사한 경우는 50.6%의 제거율을 나타냄으로써 광을 조사하지 않은 경우와 비교할 때 약 11.9%의 효율이 향상됨이 관찰되었다.

3.3 코팅 횟수에 의한 영향

광촉매 반응을 이용한 효과는 촉매제의 코팅 방법, 코팅 횟수 등에 따라 그 제거 효율에 차이가 있을

수 있다. 본 연구에서는 흡착제에 비정질 TiO₂ 용액을 1회와 3회 코팅한 후 벤젠과 톨루엔에 대한 제거 효율을 비교하였으며 그 결과를 그림 6과 7에 나타내었다.

그림 6은 코팅횟수에 따른 톨루엔의 파과곡선을 나타낸 것으로 광원을 조사하지 않은 TiO₂ 흡착제는 코팅횟수와 상관없이 유사한 경향을 나타냈으나, 광원을 조사한 경우는 3회 코팅한 흡착제가 1회 코팅한 흡착제보다 파과시간이 길게 나타났다. 벤젠의 경우(그림 7)도 톨루엔과 유사하게 광원을 조사한 경우 3회 코팅한 흡착제의 파과시간이 1회 코팅한 흡착제보다 다소 길게 나타났다.

코팅 횟수에 따른 흡착제의 총제거율을 그림 8에 나타내었다. 광촉매 흡착제에 광을 조사하지 않은 경우(A)에는 톨루엔에 대해 1회와 3회 코팅한 흡착제의 총제거율이 32.1, 31.1%로 나타났으며 광을 조사

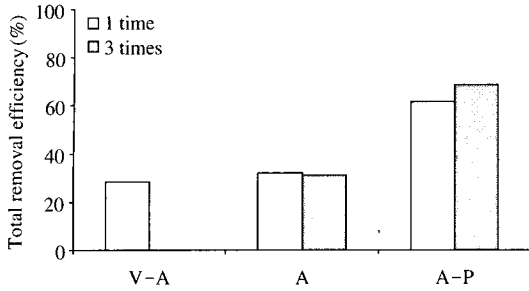


Fig. 8. Comparison of the total removal efficiency of toluene according to the coating number.

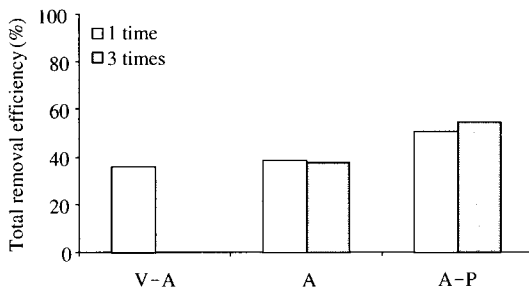


Fig. 9. Comparison of the total removal efficiency of benzene according to the coating number.

한 경우는 코팅 횟수 증가에 따라 제거율이 61.5%에서 68.8%로 증가하였다. 벤젠의 경우에는 광원을 조사한 경우 1회와 3회 코팅한 흡착제의 제거율이 50.6%와 54.8%로 각각 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조한 VOCs 흡착제에 TiO₂를 코팅한 후 제거율은 코팅횟수보다는 광원의 유무에 따라 큰 변화량을 나타냈으며 벤젠보다는 톨루엔에 대해서 더 높은 제거율을 나타냈다.

이것은 코팅횟수가 늘어남에 따라 흡착제 표면에 코팅되는 TiO₂ 입자의 수가 증가하여 더 많은 전자-정공 쌍을 생성하게 되고, 이 전자-정공 쌍의 산화·환원반응에 의해 더 많은 OH 라디칼이 만들어지며 이로 인해 유기물과 OH 라디칼의 반응이 활발해져 제거율이 향상된 것으로 판단된다(이윤정 등, 2002).

3.4 반응물질에 따른 영향

광촉매 흡착제의 반응 물질에 따른 제거특성을 살

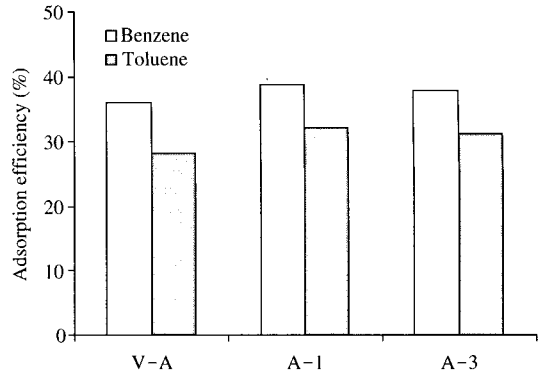


Fig. 10. Comparison of adsorption efficiency for toluene and benzene.

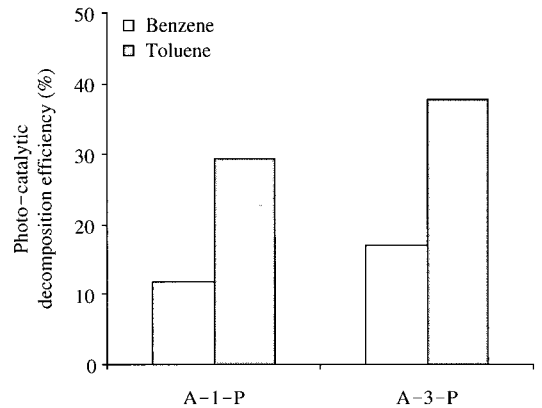


Fig. 11. Comparison of photo-catalytic decomposition for toluene and benzene.

펴보기 위하여 벤젠과 톨루엔의 흡착 효율과 광분해 효율을 비교하였다. 흡착 효율은 VOCs 흡착제와 TiO₂ 흡착제에 광을 조사하지 않았을 때의 제거효율을 이용하여 비교하였으며, 광분해 효율은 1회와 3회 코팅한 광촉매 흡착제에 광을 조사한 경우와 광을 조사하지 않은 경우의 제거율 차이로 산정하였다.

그림 10은 VOCs 흡착제와 광촉매 흡착제의 흡착 효율을 나타낸 것으로 벤젠의 경우 VOCs 흡착제는 35.9%, 1회 코팅한 광촉매 흡착제는 38.7%, 3회 코팅한 광촉매 흡착제는 37.8%로 나타났고, 톨루엔은 각각 28.2, 32.1, 31.1%로 벤젠보다 흡착효율이 낮은 것으로 나타났다. 또한 1회와 3회 코팅한 광촉매 흡착제의 흡착효율은 비슷한 것으로 나타났다.

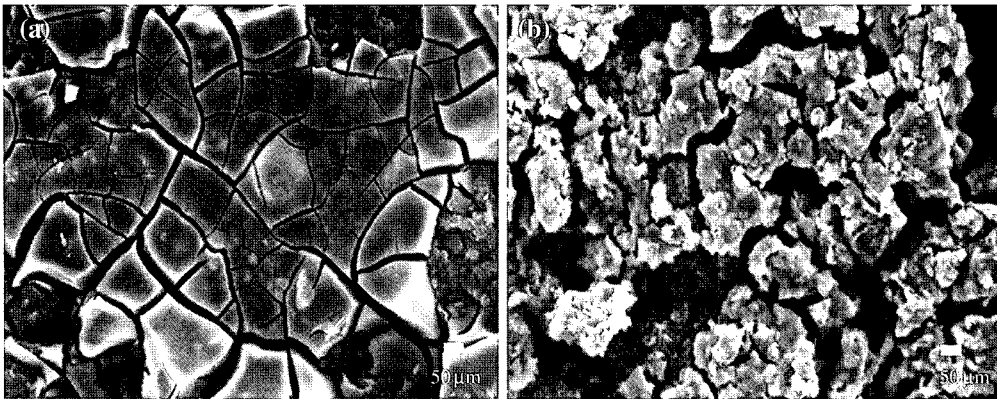


Fig. 12. SEM of photomicrographs; (a) adsorbent of single coating by crystal TiO₂ solution (b) adsorbent of single coating by amorphous TiO₂ solution.

그림 11은 1회 코팅한 것과 3회 코팅한 광촉매 흡착제의 광분해 효율을 벤젠과 톨루엔에 대해 비교한 것으로 1회 코팅한 광촉매 흡착제의 광분해 효율은 벤젠이 11.9%, 톨루엔이 29.4%였으며, 3회 코팅한 흡착제에서는 17.0%와 37.7%의 효율을 각각 나타냈다. 또한 코팅횟수가 3회로 증가함에 따라 분해율은 벤젠이 20.8%, 톨루엔이 42.7% 증가하는 것으로 나타났다.

3.5 TiO₂ 코팅에 따른 표면특성

그림 12는 TiO₂로 코팅한 흡착제의 표면을 SEM (Scanning Electron Microscope: JSM- 5410, Japan)을 이용하여 관찰한 것으로 비정질 용액으로 코팅한 경우는 결정질로 코팅한 것보다 흡착제에 부착된 티타늄 입자 표면에 crack이 많이 형성된 것을 확인 할 수 있었다.

일반적으로 촉매 입자크기는 반응활성에 영향을 주고 입자크기가 작을수록 활성이 좋은 것으로 알려져 있다(이도현과 하진욱, 2000). 이것은 입자크기가 작을수록 반응에 참여할 수 있는 촉매의 전체 부피와 면적이 증가하여 빛을 받을 수 있는 부분이 증가하고 빛을 받는 부분만 활성이 되는 광촉매 반응의 특성으로 본 연구에서도 입자표면에 crack이 많이 형성된 비정질 코팅 흡착제 (b)에서 VOCs 제거효율이 높게 나타남을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

소각비산재로 제조한 VOCs 제거용 흡착제에 TiO₂를 코팅한 광촉매 흡착제를 이용하여 벤젠과 톨루엔의 제거실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소각비산재로 제조한 VOCs 흡착제에 비정질 TiO₂ 용액으로 코팅하였을 경우 기상 평형 흡착능이 증가하였으나, 결정질 용액으로 코팅한 경우 흡착능이 감소하였다.
2. 광촉매 흡착제에 광을 조사하지 않은 경우, VOCs 흡착제와 유사한 파과곡선을 나타내었으나, 광을 조사한 경우 파과가 늦어지고 벤젠과 톨루엔의 총제거율이 증가하였다.
3. 광촉매 흡착제의 코팅 횟수에 따른 벤젠과 톨루엔의 제거 특성은 광 조사시 코팅횟수가 증가함에 따라 총제거율은 증가하였으며, 이것은 코팅횟수가 증가함에 따라 흡착제 표면에 코팅되는 TiO₂ 입자수가 증가하여 광반응이 더 활발해졌기 때문으로 판단된다.
4. 광촉매 흡착제의 반응물질에 따른 흡착효율과 광분해 효율을 비교한 결과, 흡착효율은 벤젠이 톨루엔보다 높았으나 광분해 효율은 톨루엔이 벤젠보다 높았다. 이와 같이 벤젠이 톨루엔보다 광분해 효율이 낮은 것은 벤젠의 분자 구조가 톨루엔보다 안정하여

광분해 되기 어렵기 때문인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 김성욱(2002) TiO₂ 광촉매를 이용한 VOC 제거와 광반응기 설계에 관한 연구, 경희대학교 석사학위논문.
- 김창수, 박옥현(2004) 광촉매 코팅지물을 이용한 톨레엔 처리에 관한 실험적 연구, 대한환경공학회지, 26(2), 139-145.
- 박윤창(1999) 산화티탄광촉매를 이용한 VOCs의 분해기술, 환경기술연구개발소식지, 9, 11-14.
- 심영숙, 구명희, 이우근(2003) 소각비산재와 Coal Tar Pitch를 이용한 성형 흡착제 제조 : K₂CO₃ 활성화, 대한환경공학회지, 25(3), 275-281.
- 이도현, 하진욱(2000) 광촉매 TiO₂의 표면특성 고찰, 산학기술성공학회 학술대회 자료집, 2000(1), 233-236.
- 이윤정, 임남웅, 임한진, 선주남, 김태년(2002) TiO₂로 코팅된 벽지와 한지를 이용한 포름알데히드 분해, 대한환경공학회지, 24(6), 967-976.
- 조태환, 송기세, 이용민, 송종택(1992) 금속티타늄 분말로부터 고순도 TiO₂ 미분말 합성, 한국세라믹학회, 30(3), 222-228.
- Alberici, R.M., M.A. Mendes, W.F. Jardim, and M.N. Eberlin (1998) Mass spectrometry on-line monitoring and MS² product characterization of TiO₂/UV photocatalytic degradation of chlorinated volatile organic compounds, American society for mass spectrometry, 9(12), 1321-1327.
- Augugliaro, V., C. Baiocchi, A.B. Porvot, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, and E. Pramauro (2002) Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation, Chemosphere, 49(10), 1223-1230.
- Augugliaro, V. and S. Coluccia (1999) Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst : mechanistic aspects and Ft-Ir investigation, Applied Catalysis B: Environmental, 20(1), 15-27.
- Canela, M.C., R.M. Alberici, and W.F. Jardim (1998) Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 112(1), 73-80.
- Hager, S. and R. Bauer (1999) Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide, Chemosphere, 38(7), 1549-1559.
- Lichtin, N.N. and M. Sadeghi (1998) Oxidative photocatalytic degradation of benzene vapor over TiO₂, Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 113(1), 81-88.
- Ohno, T., K. Nakabeya, K. Fujihara, and M. Mastusunura (1998) Relay of positive holes from photo irradiated Pt-loaded TiO₂ particles in an aqueous phase to t-butylhydroquinone in an oil phase, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 117(2), 143-147.
- Yu, J.C., J. Lin, and R.W.M. Kwok (1997) Enhanced photocatalytic activity of Ti_{1-x}VxO₂ solid solution on the degradation of acetone, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 111(1-3), 199-203.