Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 15, No. 3, pp.35~41(2003. 6)

〈研究論文(學術)〉

소취 섬유의 제조에 관한 연구 (Ⅳ)
- 산화티탄(Ⅳ)을 이용한 소취 섬유의 제조 및 calcination 온도가 소취율에 미치는 영향 -

[1]박수민·오선화

부산대학교 섬유공학과
(2003. 4. 1. 접수/2003. 5. 14. 채택)

Study for the Preparation of Deodorizing Fiber (Ⅳ)
- Preparations of Deodorizing Fibers using TiO_2 and Effects of Calcination Temperature on the Deodorant Activity -

[1]Soo Min Park and Sun Wha Oh

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University
(Received April 1, 2003/Accepted May 14, 2003)

Abstract—The preparations of deodorizing fibers using TiO_2 have been investigated. The fibers were coated with TiO_2 for the purpose of deodorizing by dipping fibers into the TiO_2 sol solutions and calcined at 450 ℃ 500℃ and 750℃ for 1 h after coating. The surface structure of the coated fibers was studied with XRD on the different preparation conditions of calcination temperatures. The deodorizing function of the prepared fibers was studied by the determination of the decomposing capability for NH_3, CH_3SH and CH_3CHO. The deodorant activity(D.A.) of these deodorizing fibers was measured by chromogenic gas detector tubes. The deodorizing effect of the prepared fibers were shown to be similar for the three model compounds; 5wt% TiO_2 sol solution calcined at 450℃ < 5 wt% TiO_2 sol solution calcined at 500℃ < 5 wt% TiO_2 sol solution calcined at 750℃.

Keywords : *deodorizing fibers, TiO_2 catalyst, dip-coating procedure, deodorant activity*

1. 서 론

광 촉매 TiO_2를 이용한 유기 오염 물질의 광분해 반응은 물과 공기의 정화에 효율적인 방법으로 관심이 고조되고 있으며 최근 많은 논문에 보고되어져 있다[1~5]. 산업 기술적인 응용에 있어서 분말 TiO_2의 이용은 공정상의 문제점이 있어 최근의 연구는 적당한 지지체(supporting material)에 고정화시켜 활성을 띠는 TiO_2 layer 제조에 관심이 집중되고 있다[6~8].

TiO_2 layer는 sol-gel 방법으로 훌륭하게 제조될 수 있으며 그 구조와 광화학적 활성은 제조 과정의 온도에 의존한다[9~13]. 물의 오염 물질인 유기물과 무기물의 산화 반응에 관한 불균일 광 촉매의 연구는 분말 TiO_2(주로 Degussa P-25)의 suspension을 이용하여 수행되어 왔으나 TiO_2의 입자가 너무 작아 slurry의 여과가 힘든 문제점을 가지고 있다

최근 glass plate나 glass bead와 같은 지지체에 고정화시킨 광 촉매의 제조의 연구가 알려졌으며 지지체에 TiO_2를 가장 효율적으로 고정화시키는 방법은 gol-gel 과정이며 이는 쉽게 실험에 적용할

[1]Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2412; Fax.: +82-51-512-8175 ; e-mail : soominpark@hyowon.pusan.ac.kr

수 있다[14~16].

TiO_2를 이용하는 새로운 기술로 교통량이 많은 도로, 터널에 대기 오염 물질인 질소산화물(NO_x)을 환원 반응시켜 농도를 sub-ppm 수준으로 제거하는 연구가 보고되어졌다[17~18]. 지면에 건조한 석출 질소산화물(NO_x)을 연구하였으며 토양 입자 위에 질소산화물의 흡착 속도는 빛 조사에 따라 증가함이 밝혀졌다. TiO_2를 포함하는 토양 입자는 빛 조사 하에서 질소산화물 흡착에 매우 뛰어난 활성을 나타내고 TiO_2 표면에서 질소산화물(NO_x)의 60%가 질산(HNO_3)로 포획되어진다. 따라서 TiO_2에 의한 질소산화물에서 질산으로 광 촉매 산화 반응은 암모니아와 같은 여분의 반응물도 요구되지 않고 표면에서 질산을 trapping 할 수 있으므로 묽은 질소 산화물을 처리하는 가장 유익한 방법으로 기대된다. 수용액에서 유기 물질의 광 촉매 분해 반응은 sol-gel 방법으로 유리 섬유에 TiO_2를 고착시켜 광 촉매 기질을 이용한 연구 결과가 문헌에 보고되어져 있다[14~15].

본 연구에서는 이러한 광 촉매(photocatalyst) TiO_2가 효율적으로 유기 및 무기 오염 물질을 분해하는 연구 결과를 토대로 일상 생활에서 접하는 악취도 산화 환원 반응 메카니즘에 따라 제거할 수 있으리라 기대하고 본 연구에서 TiO_2의 지지체(supporting material)로는 유리섬유(glass fiber)를 도입하고 TiO_2의 고정화 과정은 sol-gel 방법으로 dip-coating하여 소취 섬유(deodorizing fiber)의 제조 가능성을 검토하였다.

광 촉매 TiO_2를 sol-gel 과정으로 유리 섬유에 도입하여 소취 성능을 평가함에 있어 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ sol 용액의 무게 퍼센트 농도 변화, TiO_2 코팅 횟수의 변화, calcination 온도 변화에 따른 촉매 활성을 비교 검토하였고 다양한 악취 물질(암모니아, 메틸 메르캅탄, 아세트알데히드 등)에 대한 소취 능력을 평가하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

시료 직물은 유리섬유를 사용하였으며 시료의 특성은 Table 1에 요약하였다.

2.1.2 시약

TiO_2 sol 용액의 합성에는 시판용 Aldrich 시약인 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$과 isopropanol을 사용하였다

Table 1. Characteristics of fabric

Fabric	Weave	Density (warp ×weft/5cm)	Yarn count		Weight (g/m^2)
			warp	weft	
Glass	Leno	63×32	225D	150D	51.5

악취 물질로 암모니아, 메틸 메르캅탄과 아세트알데히드는 28% 암모니아 수용액, CH_3SH 표준용액(1μg/mL in benzene solution, Wako), 3% 아세트알데히드 수용액을 사용하였다.

2.2 TiO_2 코팅된 유리섬유의 제조

질소를 공급해주면서 isopropanol(1.29mL, 16.9 mmol)와 $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (3wt% : 5mL, 16.9mmol, 5wt% : 8.33mL, 28.2mmol)를 넣어 30분 동안 교반시킨 후 0.1M HNO_3 30㎖를 적하관(dropping funnel)을 이용하여 적하 시킨다. 80℃에서 8시간 동안 반응시킨 후 상온으로 식혀서 TiO_2 sol 용액을 얻었다.

각각의 유리 섬유(0.5g)는 불순물 제거를 위해 전기로에서 400℃로 10시간 처리하였다. 제조된 TiO_2 sol 용액(3wt%, 5wt%)에 유리 섬유를 1분간 dip coating(30.00cm/min)한다. 1회 코팅 후 상온에서 완전히 건조(하루 정도)하여 전기로에서 450℃(500℃ 혹은 750℃)로 1시간 동안 구워낸다.(전기로 온도 상승은 30분당 100℃ 증가시킨다.) 이와 같은 방법으로 10회 반복 코팅하였다. TiO_2 코팅된 유리섬유의 제조 과정은 Fig. 1에 요약하였다.

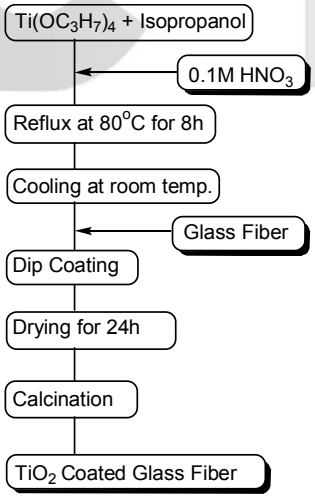

Fig. 1. Dip coating procedure of glass fibers with TiO_2 sol of isopropoxide.

2.3 TiO_2 코팅된 유리 섬유의 구조 분석

제조한 소취 섬유에서 TiO_2의 구조를 확인하기 위해 X-ray Diffractometer(Rigaku Model D/Max-2400, Japan)을 측정하였으며 본 실험에서는 1.00 deg/min scanning 속도로 CuK $_\alpha$을 이용하였다. TiO_2 코팅된 유리 섬유의 표면 구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM(Hitachi S-4200, Japan)을 측정하였고 TiO_2 코팅된 유리 섬유의 표면의 광학적 흡수 관찰을 위해 UV-vis optical absorption spectrophotometer(Varian Carry UV-vis spectrophotometer)를 측정하였다.

2.4 소취율 측정

제조한 TiO_2가 코팅된 유리 섬유의 소취 능력을 확인하기 위하여 대표적인 생활 악취 중 하나인 암모니아에 대하여 가스 검지관(Chromogenic gas detector tubes, Gastec, Japan) 을 이용하여 소취 섬유와 미처리 섬유의 암모니아 농도 변화를 측정하였다.

동일한 크기(1 ℓ)의 용기(pyrex)에 각각의 유리섬유(미처리 섬유, TiO_2가 2회 코팅된 유리섬유, TiO_2가 5회 코팅된 유리섬유, TiO_2가 10회 코팅된 유리섬유)를 넣고 28% 암모니아수 적당량을 주입하고 45℃에서 10분간 포화시켜 완전히 기체 상태로 변환시켜 초기 농도(약 500 ppm)를 가스 검지관(3M, 3La, gastec)으로 측정하였다.

각각의 용기는 UV 램프(40W, Ushio)와 거리가 20cm가 되도록 평행하게 놓고 조사하여 10분 간격으로 농도를 측정하였다. 실험 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 광분해 반응 실험에 따른 암모니아의 농도 변화는 초기 농도에 대한 실제 농도의 비로 나타내었고 농도는 ppm 단위로 측정하였다. 메틸메르캅탄에 대한 소취율 측정은 CH_3SH 표준용액(1μg/mL in benzene solution)과 가스검지관(92H, gastec)을 이용하였고, 아세트알데히드에 대한 소취율 측정은 3% 아세트알데히드 수용액과 가스검지관(92, gastec)을 이용하여 암모니아와 동일한 방법으로 소취 성능을 측정하였다.

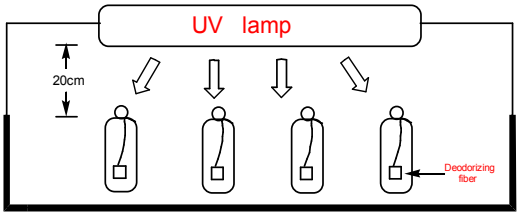

Fig. 2. Experimental set-up used for the photodegradation of the odors(NH_3, CH_3SH and CH_3CHO).

3. 결과 및 고찰

3.1 유리 섬유에 코팅된 TiO_2의 구조 분석

5wt% TiO_2 sol 용액으로 dip-coating하여 450℃, 500℃와 750℃에서 1시간 동안 calcination하여 제조한 TiO_2 코팅된 유리 섬유는 X-ray Diffractometer 이용하여 TiO_2의 구조를 확인하였으며 Fig. 3에 나타내었다. TiO_2는 광 촉매 활성을 갖는 반도체로 잘 알려져 있으며 anatase와 rutile의 두 가지 결정 구조를 가진다. 450℃와 500℃에서 main phase는 순수한 anatase 형태이나 calcination 온도가 500℃ 이상의 경우에는 rutile 형태가 나타나지 시작하였고 750℃에서는 main phase가 rutile 형태로 나타남을 관찰하였다. 500℃ 이상 calcination 온도가 증가하면 anatase로부터 rutile로 상전이가 일어남이 문헌에 보고되어 있으며[12,15] 본 실험에서 750℃에서 구워낸 시료는 minor anatase와 major rutile의 혼합된 형태를 가짐을 보여 주었다. TiO_2의 anatase phase가 광 촉매 활성이 뛰어난 형태임이 알려져 있다.

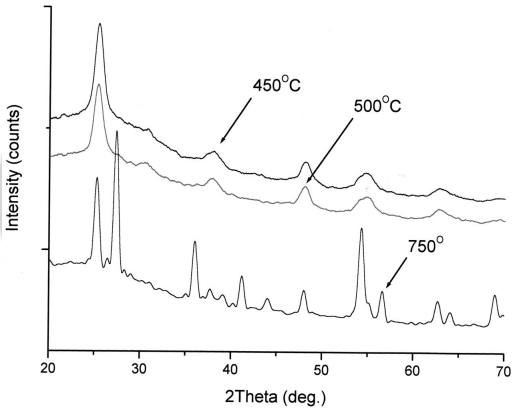

Fig. 3. Low angle XRD patterns of TiO_2 supported on glass fiber calcinated at 450℃, 500℃ and 750℃ after coating with 5 wt% TiO_2 sol solution.

SEM을 이용하여 5wt% TiO_2 sol 용액을 2회, 5회, 10회 코팅하여 450℃(500℃ 혹은 750℃)에서 1시간 구워낸 유리 섬유의 표면 구조를 관찰하였으며 유리 섬유에 코팅 횟수가 증가할수록 미 처리 섬유와 비교하면 표면 구조가 더욱 거칠어지고 표면적이 증가함은 이전의 연구 결과[19]와 동일함을 관찰하였다.

TiO_2가 코팅된 유리섬유의 두께는 코팅 횟수 증

가에 따라 증가하였으며 이는 Fig. 4 에 나타내었듯이 TiO_2 sol 용액의 코팅 횟수 증가에 따라 유리섬유의 TiO_2 입자의 광학적 흡광도가 비례적으로 증가함을 보여준다. Fig. 4에서 250~300nm에서 흡광도의 선형적인 증가는 TiO_2 광 촉매 입자가 유리섬유 표면에 결합되었음을 의미한다.

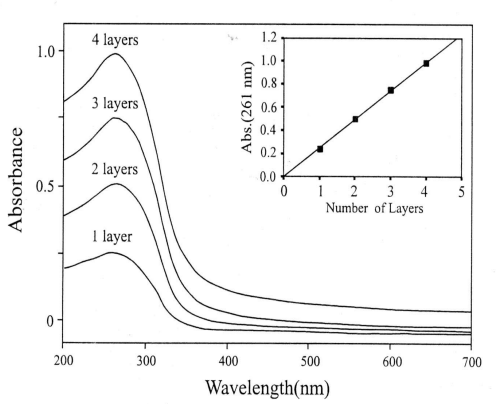

Fig. 4. Optical absorption spectra and optical absorbance of TiO_2 coated fibers versus TiO_2 sol coating numbers.

유리 섬유 표면에 코팅된 TiO_2 입자가 악취 물질의 광 분해에 촉매 특성을 가지며 수용성 계에서 유기 물질의 광분해 과정에서 유리 표면이나 유리 섬유의 고체 지지체에서 TiO_2 입자의 구조 및 성질은 이미 알려져 있다[20~22]. 최근의 연구에서는 표면에 코팅된 TiO_2 분말에 의해 낮은 농도의 질소 산화물의 광분해 반응으로 제거되어짐이 보고되어졌다[17~18].

대부분 이전의 연구에서는 TiO_2 광 촉매를 이용하여 물과 공기 정화의 효율적인 방법으로 유기 오염 물질의 광분해 반응만 주로 다루어 왔으나 분말 광 촉매의 사용은 기술 공정 처리에 많은 까다로운 문제점을 가진다. 그러한 기술상의 문제점를 고체 지지체인 유리 섬유나 고분자 섬유에 광 촉매 TiO_2를 고착시킴으로서 해결하고자 노력하고 있다. 유리 섬유나 고분자 섬유에 광 촉매 TiO_2의 결합은 표면에 고정화됨으로서 TiO_2 광 촉매의 활성의 표면적을 증가시킬 수 있다. 본 연구에서는 TiO_2 광 촉매를 sol-gel 방법으로 유리 섬유에 고정화시켜 소취 섬유을 제조하여 다양한 악취 물질(암모니아, 메틸 메르캅탄, 아세트알데히드 등)에 대한 소취 성능을 평가하였다.

3.2 암모니아, 메틸 메르캅탄 및 아세트알데히드에 대한 소취 성능

전체적인 광 촉매 활성은 악취 물질인 암모니아, 메틸 메르캅탄 및 아세트알데히드의 분해 속도에 의해 결정되었다. 제조한 광 촉매 TiO_2가 코팅된 유리섬유를 악취 가스인 암모니아에 대한 소취 능력을 가스 검지관으로 분석하였다. 0.5g의 미 처리 유리섬유와 TiO_2가 코팅된 유리섬유를 비교하여 소취 성능을 관찰하였다. TiO_2 코팅 횟수에 따른 소취 속도의 변화 관찰을 위해 미처리 유리 섬유, 2회, 5회, 10회 5wt% TiO_2 sol 용액으로 코팅하여 450℃(500℃ 혹은750 ℃) 에서 구워낸 소취 섬유의 소취 효율을 검토하였다. 암모니아의 광분해 반응의 속도는 TiO_2 코팅 횟수가 증가할수록 빨라졌으며 이는 이전의 연구 결과와 일치하였다[19]. 유리 섬유 표면에 코팅된 TiO_2 입자의 표면적 증가는 암모니아 제거 속도를 증가 시켰으며 유리 섬유에 TiO_2 흡착량의 증가로 인해 악취 물질의 소취 속도를 가속화하였다. TiO_2 코팅된 유리 섬유의 SEM image와 Fig. 4에 나타내었듯이 TiO_2의 광학적 흡착량의 증가는 본 연구 결과를 강력히 뒷받침해 주고 있다. 메틸 메르캅탄과 아세트알데히드의 광분해 반응에서도 유사한 연구 결과를 얻었다.

제조한 TiO_2 코팅된 소취 섬유를 이용하여 암모니아 가스에 대한 자외선 조사시간에 따른 농도 감소율은 Fig. 5에 요약하였다. Fig. 5는 3wt% 및 5wt% TiO_2 sol 용액을 유리 섬유에 dip-coating 하여 450℃(500℃ 및 750℃)에서 구워낸 소취 섬유와 미처리 섬유를 악취 가스인 암모니아에 대한 자외선 빛 조사시간에 따른 소취율 측정 결과를 나타낸 것이다. 암모니아 분자에 대한 광분해 반응 효율성은 450℃의 calcination 온도에서 유리 섬유에 코팅한 TiO_2 sol 용액의 농도가 5wt%까지 증가시킴에 따라 증가함을 나타내었고 이는 이전의 연구 결과와 일치하였다. TiO_2 sol 용액의 농도 증가는 유리 섬유에 표면에 코팅된 광 촉매 활성을 가지는 TiO_2 입자의 수적인 증가를 초래하고 이는 암모니아 분자의 광분해 반응의 효율성을 증대시킨다.

암모니아 가스에 대한 광분해 반응 효율성은 calcination 온도가 500 ℃ 및 750 ℃로 증가함에 따라 감소함을 관찰하였다. 이는 유리 섬유 표면에 코팅된 광 촉매 TiO_2가 anatase에서 rutile 형태로 상 전이가 일어났음을 의미하며 이미 알려졌듯이 anatase 상이 rutile 상보다 더 큰 광 촉매 활성을 가진다. Calcination 온도가 450 ℃에서 500 ℃, 750 ℃

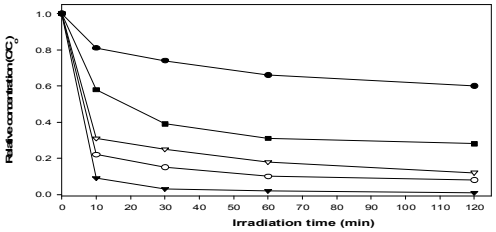

Fig. 5. The relative photodegraded concentration of NH_3 during UV light illumination with TiO_2 uncoated fiber(—●—), TiO_2 coated fiber with 3 wt% TiO_2 sol after calcinated at 450℃(—○—), TiO_2 coated fiber with 5 wt% TiO_2 sol after calcinated at 450℃(—▼—), TiO_2 coated fiber with 5 wt% TiO_2 sol after calcinated at 500℃ (—▽—) and TiO_2 coated fiber with 5 wt% TiO_2 sol after calcinated at 750℃(—■—) for 1 h.(Co and C : initial and actual concentration of NH_3 molecule)

로 증가함에 따라 암모니아 분자의 광분해 반응의 효율성은 유리 섬유 표면에 코팅된 광 촉매 TiO_2의 상 전이에 의해 감소함을 관찰하였다. 다른 악취 물질인 메틸 메르캅탄과 아세트알데히드에 대

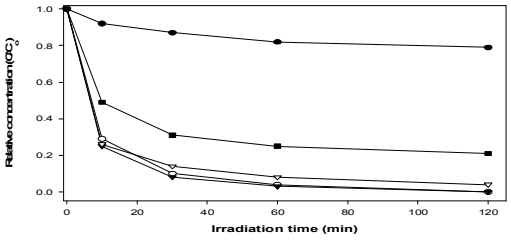

Fig. 6. The relative photodegraded concentration of CH_3SH during UV light illumination with TiO_2 uncoated fiber(—●—), TiO_2 coated fiber with 3 wt% TiO_2 sol after calcinated at 450℃ (—○—), TiO_2 coated fiber with 5 wt% TiO_2 sol after calcinated at 450℃(—▼—), 500℃(—▽—) and 750℃(—■—) for 1 h.(Co and C : initial and actual concentration of CH_3SH molecule)

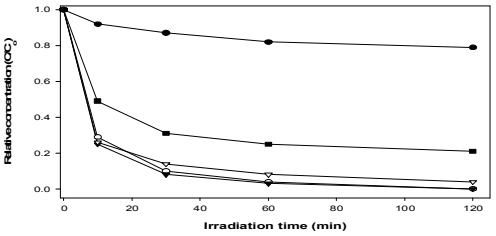

Fig. 7. The relative photodegraded concentration of CH_3CHO during UV light illumination with TiO_2 uncoated fiber(—●—), TiO_2 coated fiber with 3 wt% TiO_2 sol after calcinated at 450℃ (—○—), TiO_2 coated fiber with 5 wt% TiO_2 sol after calcinated at 450℃(—▼—), 500℃(—▽—) and 750℃(—■—) for 1 h.(Co and C : initial and actual concentration of CH_3CHO molecule)

한 소취 성능 실험에서도 암모니아 분자의 광분해 반응의 효율성과 유산한 경향성을 관찰하였으며 Fig. 6과 Fig. 7에 요약하였다.

결론적으로 TiO_2 sol 용액의 농도는 악취 물질의 분해 속도에 중요한 영향을 주고 가장 효율적인 calcination 온도는 450℃ 이다. 본 연구에서 수행한 다양한 시스템에서 소취 효율의 비교하면 다음과 같이 감소한다; 5wt% TiO_2 sol 용액으로 450℃에서 calcination 〉 3wt% TiO_2 sol 용액으로 450℃에서 calcination 〉 5wt% TiO_2 sol 용액으로 500℃에서 calcination 〉 5wt% TiO_2 sol 용액으로 750℃에서 calcination.

TiO_2 코팅된 유리 섬유에서 광분해 반응은 반도체 TiO_2의 자외선 조사에 의해 불균일 광촉매 분해 반응(photocatalysis)으로 진행되어진다. 원자가 띠(valence band)로부터 전도도 띠(conduction band)로 전자가 방출되면서 positive hole(h^+)이 형성되며 이러한 positive hole(h^+)은 TiO_2 표면에 흡착된 물 혹은 유기 악취 물질(메틸 메르캅탄과 아세트알데히드)과 반응하여 이산화탄소와 물로 분해되어진다. 유기 악취 물질 분해의 두 번째로 가능한 메카니즘은 반응 중 형성된 히드록시 라디칼의 공격에 의해 진행되어진다. 반면에 악취 물질 중 암모니아의 소취 메카니즘은 문헌[23]에 보고된 바와 마찬가지로 양성자와 반응하여 얻어진 암모늄 이온(NH_4^+)이 NO_2^-, NO_3^-로 산화되어져 악취가 제거됨

을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 광분해 반응의 촉매로 널리 이용되고 있는 TiO_2를 sol-gel 방법으로 도입하여 유리 섬유에 도입하여 소취 기능성 유리 섬유를 제조하여 소취 성능을 평가하였다.

일상생활에서 대표적인 악취 물질인 암모니아, 메틸 메르캅탄과 아세트알데히드에 대해서 가스 검지관으로 자외선 조사에 따른 소취 성능을 평가한 실험에서는 TiO_2 코팅된 유리 섬유가 우수한 소취 효율을 가짐을 관찰하였고 TiO_2의 코팅 횟수, TiO_2 sol 농도, calcination 온도가 소취 속도에 영향을 주는 요소임을 관찰하였다.

가장 효율적인 소취 성능은 5wt% TiO_2 sol 용액으로 유리 섬유에 dip-coating하여 450℃에서 calcination으로 제조한 소취 섬유에서 관찰할 수 있었고 calcination 온도가 500℃, 750℃로 증가함에 따라 유리 섬유 표면에 흡착된 TiO_2 입자가 anatase 상에서 rutile 상으로 전이되어 소취 속도가 감소함을 알 수 있었다. 본 연구에서 지지체로 사용한 유리 섬유는 가격이 저렴하고 코팅 방법도 매우 간단하여 제조한 소취 섬유는 실생활의 악취 제거의 널리 응용될 수 있으리라 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 두뇌한국21사업 핵심분야에서 지원 받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO_2 supported on polyethylene films, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.*, **87**, 177~179(1995).
2. P. A. S. S. Marques, M. F. Rosa, F. Mendes, M. C. Pereira, and J. Blanco, Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collector, *Desalination* **108**, 213~220(1996).
3. S. M. Rodriguez, C. Richter, J. B. Galvez, and M. Vincent, Photocatalytic degradation of industrial residual waters, *Solar Energy* **56(5)**, 401~410 (1996).
4. Y. Parent, D. Blake, M.-B. Kim, C. Lyons, C. Turchi. A. Watt, E. Wolfrum, and M. Prairie, Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization, *Solar Energy* **56(5)**, 429~437 (1996).
5. R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, TiO_2-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light, *Solar Energy*, **56(5)**, 471~477(1996).
6. M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, and H. Kazouan, On the "immoblization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent water, *J. Photochem. Photobiol. A :Chem.*, **91**, 137~144(1995).
7. A. Fernandez, G. Lassaletta, V. M. Jimenez, A. Justo, A. R. Gonzalez-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, and Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports(glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photo catalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental*, **7**, 49~63(1995).
8. J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, G. Lassaletta, A. R. Gonzalez-Elipe, and A. Fernandez, Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO_2 and Ag-TiO_2 coatings on quartz, *Applied Catalysis B : Environmental*, **13**, 219~228(1997).
9. R. L. Pozzo, M. A. Baltanas, and A. E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decomposition : State of the art, *Catalysis Today*, **39**, 219~231(1997).
10. L. L. Hench and J. K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.*, **90**, 33~72(1990).
11. D. Robert and J. V. Weber, Titanium dioxide synthesis by sol gel methods and evaluation of their photocatalytic activity, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 97~98(1997).
12. X.-Z. Ding and Y.-Z. He, Study of the room temperature ageing effect on the structural evolution of gel-derived nanocrystalline titania powders, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 320~322 (1996).
13. X.-Z. Ding, Z.-Z. Qi and Y.-Z. He, Effect of hydrolysis water on the preparation of nanocrystalline titania powders via a sol-gel peocess,

J. Mater. Sci. Lett., **14**, 21~22(1995).

14. V. Brezova, A. Blazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, and M. Ceppan, Phonol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.,* **109**, 177~183(1997).
15. D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, and J. V. Weber, Photocatalytic detoxification with TiO_2 supported on glass-fibre using artificial and natural light, *Catalysis Today*, **54**, 291~296 (1999).
16. M. Mikula, V. Brezova, M. Ceppan, L. Pach, and L. Karpinsky, Comparison of photocatalytic activity of sol-gel TiO_2 and P25 TiO_2 particles supported on the commercial fibreglass fabric, *J. Mater. Sci. Lett.,* **14**, 615~616(1995).
17. N. Negishi, K. Takeuchi, and T. Ibusuki, The surface structure of tiatnium dioxide thin film photocatalyst, *Applied Surface Science*, **121/122**, 417~420(1997).
18. T. Ibusuki and K. Takeuchi, Removal of low concentration nitrogen oxides through photo-assisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis* , **88**, 93~102(1994).
19. S. W. Oh, Y. S. Kang and S. M. Park, Study for the Preparation of Deodorizing Fiber(Ⅲ) -Preparations of Deodorizing Fibers using TiO_2 and Effects of TiO_2 sol concentration on the Deodorant Activity-, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14(3)** , 11~18(2002).
20. L. Zhang, T. Kanki, N. Sano, and A. Toyoda, Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous solution by a TiO_2-coated rotating-drum using solar light, *Solar Energy*, **70**, 331~337(2001).
21. D. Robert and J. V. Weber, Photocatalytic degradation of methylbutandioic acid(MBA) in TiO_2 aqueous suspension: influences of MBA adsorption on the solid semi-conductor, *Journal of Cleaner Production*, **6**, 335~338(1998).
22. D. Robert and J. V. Weber, Study of the adsorption of dicarboxylic acids on titanium dioxide in aqueous solution, *Adsorption*, **6**, 175~178(2000).
23. M.Klare, J. Scheen, K. Vogelsang, H. Jacobs and J. A. C. Broekaert, Degradation of short-chain alkyl- and alkanolamines by TiO_2- and Pt/TiO_2-assisted photocatlysis, *Chemosphere*, **41**, 353~362(2000).