

〈研究論文(學術)〉

소취 섬유의 제조에 관한 연구(Ⅲ)
- 산화티탄(Ⅳ)을 이용한 소취 섬유의 제조 및
TiO₂ sol 용액의 농도가 소취율에 미치는 영향 -

오선화 · 강영수* · ¹박수민

부산대학교 섬유공학과

*부경대학교 화학과

(2001. 10. 22. 접수/2001. 12. 24. 채택)

Study for the Preparation of Deodorizing Fiber(Ⅲ)
- Preparations of Deodorizing Fibers using TiO₂ and
Effects of TiO₂ sol Concentration on the Deodorant Activity-

Sun Wha Oh, Young Soo Kang*, and ¹Soo Min Park

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University

*Dept. of Chemistry, Pukyong National University

(Received October 22, 2001/Accepted December 24, 2001)

Abstract—The preparations of deodorizing fibers using TiO₂ have been investigated. TiO₂ is known to be an excellent photocatalyst for the degradation of organic and inorganic contaminants in water. TiO₂ catalyst have been supported on the glass fiber by a dip-coating procedure. The resulting materials have been characterized by XRD and SEM. The immobilized catalysts were tested in the photocatalytic degradation of NH₃, CH₃SH and CH₃CHO. The deodorant activity(D.A.) of these deodorizing fibers was measured by chromogenic gas detector tubes. The efficient deodorant activity results have been achieved through the increase of TiO₂ sol concentration.

Keywords : deodorizing fibers, TiO₂ catalyst, dip-coating procedure, deodorant activity

1. 서 론

산업이 고도로 발전되어감에 따라 산업 공해성 악취 증가가 심각한 환경 문제로 대두되고 최근에 광촉매 TiO₂를 이용한 환경 정화가 주목받고 널리 다루어지고 있다. TiO₂를 이용한 광촉매 분해 반응은 물의 오염 물질인 유기물과 무기물을 산화 반응으로 제거하여 물을 정화시키는 연구 결과는

최근 많은 논문에서 보고되어져 있다¹⁻⁵⁾.

오염된 수용액에서의 이러한 광분해 반응의 연구는 주로 분말 TiO₂(주로 Degussa P-25)의 suspension을 이용하였으나 TiO₂의 입자가 너무 작아 여과에 문제점이 있어 지지체(support)에 고정화시키는 방법을 도입하였다⁶⁻⁸⁾.

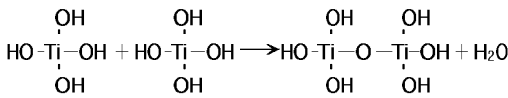
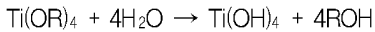
TiO₂의 고정화 과정은 TiO₂ 분말을 이용하는 방법과 Sol-Gel 과정을 이용한 두 가지 방법이 알려져 있다⁹⁾. TiO₂ 분말을 이용하는 고정화 방법은 TiO₂ 현탁 수용액과 지지체를 혼합시키고 여과하여 evaporation → drying → calcination 과정으로

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

얻어진다.

Sol-Gel 과정¹⁰⁻¹³⁾을 이용한 TiO₂ 고정화 방법은 colloidal suspension의 hydrolysis → polycondensation → drying 과정을 거친다. 금속 산화물 형성의 일반적인 과정은 scheme 1에 요약하였듯이 알콕시드 금속염 (M(OR)₄)의 가수분해로 hydroxide sol이 얻어지고 축합 과정으로 M-O-M 결합이 형성된다. 다중 축합 반응(polycondensation)으로 거대한 그물망의 M-O-M 결합의 콜로이드 입자를 형성하는데 이때 [water]/[alkoxide] 비는 입자의 크기에 영향을 주며 적당한 지지체에 코팅시켜 건조와 calcination 과정을 거친다.

Scheme 1



TiO₂ 분말을 이용한 고정화 과정은 화학적 안정성을 가지며 Sol-Gel 과정을 이용한 TiO₂ 고정화 방법은 촉매 활성이 우수하며 400~600 °C에서의 열처리에 의해 anatase 형태의 TiO₂ 반도체를 선택적으로 얻을 수 있다.

TiO₂를 고정화시키는 지지체 (supporting material)로는 유리, 석영, 실리카겔, 유리섬유¹⁴⁻¹⁶⁾, 셀룰로스, 제올라이트, 알루미늄, 철, 폴리에틸렌 등이 알려져 있다. Sol-Gel 과정을 이용한 TiO₂ 고정화 방법에서는 [water]/[alkoxide] 비, pH, 용매의 종류, calcination 온도가 촉매 활성에 영향을 주는 인자로 작용할 수 있다.

매우 효율적인 광촉매로서 TiO₂는 물에서 공해 물질로 검출되고 있는 벤즈아미드¹⁷⁾, 페놀¹⁸⁻¹⁹⁾, 카르복시산²⁰⁻²¹⁾ 등을 자외선 조사 하에서 분해하여 제거하는 우수한 촉매 활성을 가짐이 밝혀졌다. 또한 최근의 문헌에서는 대기 중 환경 오염 물질인 질소 산화물 (NO_x) 제거에도 촉매 활성이 나타난다고 보고되어져 있다²²⁻²³⁾.

이러한 광촉매 (photocatalyst) TiO₂가 효율적으로 유기 및 무기 오염 물질을 분해하는 연구 결과를 토대로 일상 생활에서 접하는 악취도 산화 환원 반응 메커니즘에 따라 제거할 수 있으리라 기대하고 본 연구에서 TiO₂의 지지체 (supporting material)로는 유리섬유(glass fiber)를 도입하고 TiO₂의 고정화 과정은 Sol-Gel 방법을 이용하여

소취 섬유(deodorizing fiber)의 제조 가능성을 검토하였다.

광촉매 TiO₂를 Sol-Gel 과정으로 유리 섬유에 도입하여 소취 성능을 평가함에 있어 [water]/[alkoxide] 비의 변화, TiO₂ 코팅 횟수의 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.

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

2.1.2 시약

TiO₂ Sol 용액의 합성에는 시판용 Aldrich 시약인 Ti(OCH(CH₃)₂)₄과 isopropanol을 사용하였다. 악취 물질로 암모니아, 메틸 메르캅탄과 아세트알데히드는 28% 암모니아 수용액, CH₃SH 표준용액(1μg/mL benzene solution), 3% 아세트알데히드 수용액을 사용하였다.

2.2 TiO₂ 코팅된 유리섬유의 제조

질소를 공급해주면서 isopropanol(1.29mL, 16.9 mmol)와 Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (3wt% : 5mL, 16.9 mmol, 5wt% : 8.33mL, 28.2mmol)를 넣어 30분 동안 교반 시킨 후 0.1M HNO₃ 30mℓ를 적하관 (dropping funnel)을 이용하여 적하 시킨다 80 °C에서 8시간 동안 반응시킨 후 상온으로 식혀서 TiO₂ sol 용액을 얻었다.

각각의 유리 섬유(0.5g)는 불순물 제거를 위해 전기로에서 400 °C로 10시간 처리하였다. 제조된 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 °C로 1시간 동안 구워낸다. (전기로 온도 상승은 30분당 100 °C 증가시킨다.) 이와 같은 방법으로 10회 반복

코팅하였다. TiO₂ 코팅된 유리섬유의 제조 과정은 Fig. 1에 요약하였다.

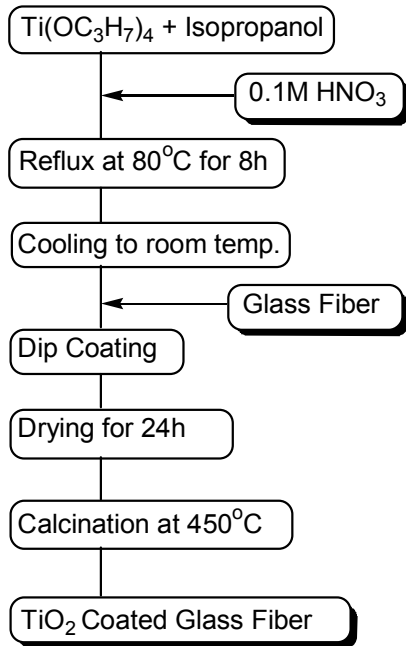


Fig. 1. Dip coating procedure of TiO₂ on glass fiber.

2.3 TiO₂ 코팅된 유리 섬유의 구조 분석

제조한 소취 섬유에서 TiO₂의 구조를 확인하기 위해 X-ray Diffractometer(Rigaku Model D/Max-2400, Japan)를 측정하였으며, TiO₂ 코팅된 유리 섬유의 표면 구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM(Hitachi S-4200, Japan)을 측정하였다

2.4 암모니아에 대한 소취율 측정

제조한 TiO₂가 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(1ℓ)의 용기(pyrex)에 각각의 유리 섬유(미처리 섬유, TiO₂가 2회 코팅된 유리섬유, TiO₂가 5회 코팅된 유리섬유, TiO₂가 10회 코팅된 유리섬유)를 넣고 28% 암모니아수 적당량을 주입하고 포화시켜 완전히 기체 상태로 변환시켜 초기 농도를 가스 검지관으로 측정하였다.

각각의 용기는 UV 램프(40W)와 거리가 20cm

가 되도록 평행하게 놓고 조사하여 10분 간격으로 농도를 측정하였다. 암모니아의 농도 변화를 가스 검지관으로 정량하여 아래식을 이용하여 소취율(Deodorant Activity, D.A.)을 결정하였다

$$\text{소취율 (\%)} = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \text{ (단, } C_0 \text{는 초기 농도, } C \text{는 섬유 도입 후 변화된 농도)}$$

2.5 메틸 메르캅탄에 대한 소취율 측정

메틸 메르캅탄에 대한 소취율 측정은 CH₃SH 표준용액(1μg/mL benzene solution)을 이용하여 암모니아와 동일한 방법으로 소취 성능을 측정하였다.

2.6 아세트알데히드에 대한 소취율 측정

아세트알데히드에 대한 소취율 측정은 3% 아세트알데히드 수용액을 이용하여 암모니아와 동일한 방법으로 소취 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유리 섬유에 코팅된 TiO₂의 구조 분석

제조한 TiO₂ 코팅된 유리 섬유는 X-ray Diffractometer을 이용하여 TiO₂의 구조를 확인하였으며 Fig. 2에 나타내었다. TiO₂는 광 촉매 활성을 갖는 반도체로 잘 알려져 있으며 anatase와 rutile의 두 가지 결정 구조를 가진다. Fig. 2의 XRD pattern은 5wt% TiO₂ Sol 용액을 유리 섬유에 dip-coating하여 450°C에서 구워낸 것이고 anatase 결정 구조를 가지며 이는 보고된 문헌¹³⁾에서의 연구 결과와 일치함을 확인하였다.

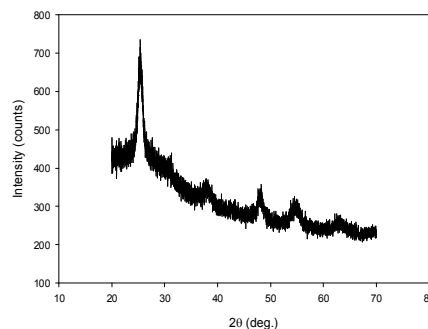


Fig. 2. Low angle XRD diffractogram for TiO₂ sample supported on glass fiber.

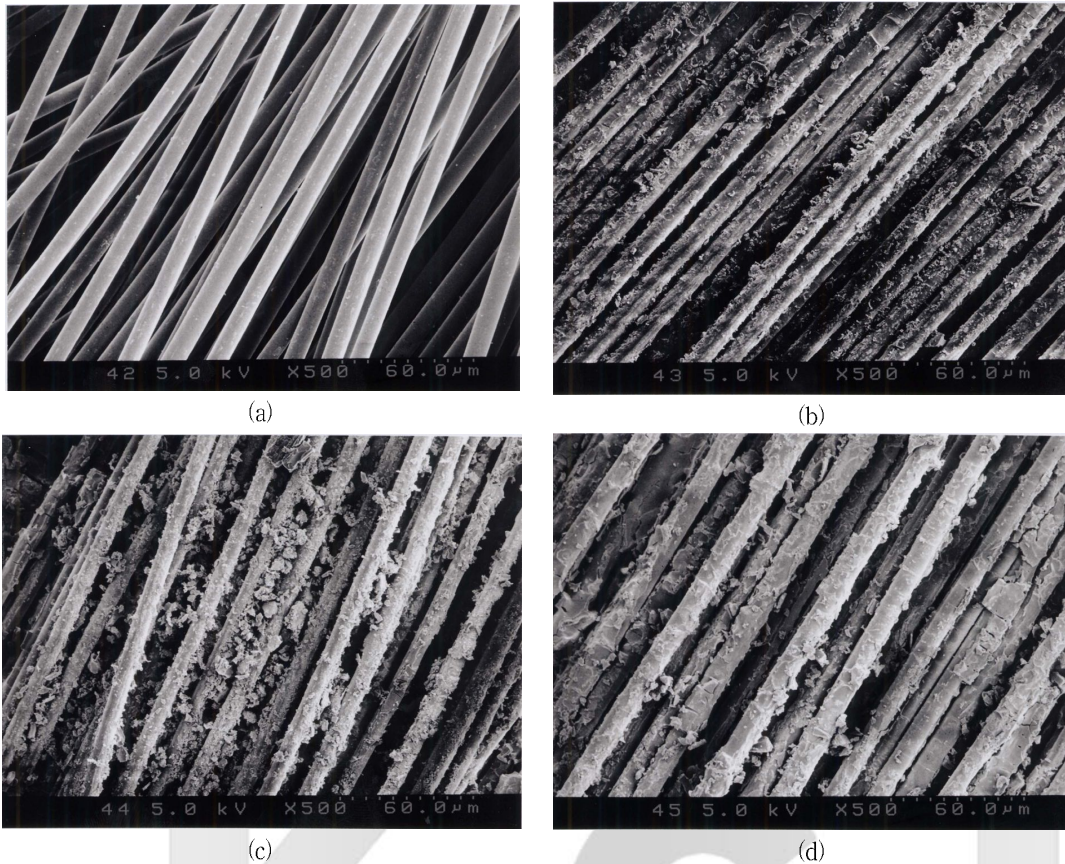


Fig. 3. SEM images of uncoated glass fiber (a), twice (b), five (c) and ten times (d) TiO_2 coated glass fiber with 5wt% TiO_2 sol.

SEM을 이용하여 TiO_2 코팅된 유리 섬유 표면 구조를 관찰하였으며 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 SEM 사진은 5wt% TiO_2 Sol 용액을 유리 섬유에 dip coating 하여 450°C 에서 열처리한 것으로 (a)는 미처리 유리 섬유이고 (b)는 2회 코팅, (c)는 5회 코팅, (d)는 10회 코팅한 유리 섬유를 측정 한 것이다. SEM 사진은 유리 섬유에 코팅된 TiO_2 입자의 구조를 보여주며 코팅 횟수가 증가할수록 광 촉매 활성이 증가함을 알 수 있었다.

3.2 암모니아에 대한 소취 성능

제조한 광촉매 TiO_2 가 코팅된 유리섬유를 약취 가스인 암모니아에 대한 소취 능력을 가스 검지관으로 분석하였다. 0.5g의 미 처리 유리섬유와 TiO_2 가 코팅된 유리섬유를 비교하여 소취 성능을 관찰하였다. [water]/[alkoxide] 비(sol 용액의 농도 변화)에 따른 소취 효과 관찰을 위해 3wt%와

5wt% TiO_2 sol 용액으로 처리한 유리 섬유의 소취 성능을 검토하였으며 TiO_2 코팅 횟수에 따른 소취 속도의 변화 관찰을 위해 미처리 유리 섬유, 2회, 5회, 10회 코팅한 소취 섬유의 소취 효율을 검토하였다.

암모니아 가스에 대한 자외선 조사시간에 따른 농도 감소율은 Fig. 4와 5에 요약하였다. Fig. 4는 TiO_2 sol 용액의 농도 변화시켜 10회 dip-coating하여 얻어진 소취 섬유에 대한 암모니아의 자외선 빛 조사시간에 따른 상대적인 농도 감소를 나타낸 것이고, Fig. 5는 sol-gel 과정으로 얻어진 5wt% TiO_2 sol 용액으로 유리 섬유에 dip-coating하여 450°C 에서 구워낸 소취 섬유를 약취 가스인 암모니아에 대한 코팅 횟수 증가에 따른 소취율 측정 결과를 나타낸 것이다.

TiO_2 코팅 횟수가 증가함에 따라 소취 속도가 빨라지고 sol 용액의 농도 증가(3wt% \rightarrow 5wt%)

에 따라 효율적인 소취 효과를 나타남을 관찰하였다. 3wt% TiO₂ sol 용액을 10회 코팅한 유리 섬유를 이용했을 경우 120분간 자외선 조사 후 92%의 암모니아가 제거되었고, 5wt% TiO₂가 10회 코팅된 유리섬유는 동일한 조건에서 99%의 암모니아를 분해시켰다.

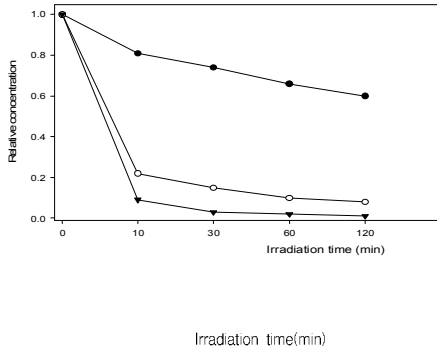


Fig. 4. Disappearance of NH₃ with TiO₂ uncoated glass fiber (—●—), TiO₂ coated glass fiber with 3wt% TiO₂ sol (—○—) and 5wt% TiO₂ sol (—▼—).

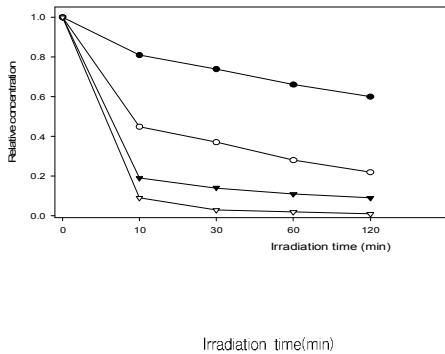


Fig. 5. Disappearance of NH₃ for uncoated glass fiber (—●—), twice (—○—), five (—▼—) and ten times (—▽—) TiO₂ coated glass fiber with 5wt% TiO₂ sol.

3.3 메틸 메르캅탄에 대한 소취 성능

3wt%와 5wt% TiO₂ sol 용액으로 코팅하여 제조한 소취 기능성 유리 섬유를 대표적인 생활 악취인 메틸 메르캅탄에 대한 소취 능력을 가스 검지관으로 암모니아와 동일한 방법으로 분석하였다.

Fig. 6는 TiO₂ sol 용액의 농도 변화시켜 10회

dip-coating 하여 얻어진 소취 섬유에 대한 메틸 메르캅탄의 자외선 조사시간에 따른 상대적인 농도 감소비를 나타낸 것이고, Fig. 7은 sol-gel 과정으로 얻어진 5wt% TiO₂ sol 용액으로 유리 섬유에 dip-coating하여 450 °C에서 구워낸 소취 섬유를 악취 가스인 메틸 메르캅탄에 대한 코팅 횟수 증가에 따른 소취율 측정 결과를 나타낸 것이다.

예상한 것과 마찬가지로 코팅 횟수와 sol 용액의 농도가 증가할수록 소취 효율이 증가함을 관찰하였다. Fig. 6과 7에 요약하였듯이 3wt%와 5wt% TiO₂ sol 용액을 10회 코팅한 유리 섬유를 이용했을 경우 모두 60분간 자외선 조사 후 100%의 메틸 메르캅탄이 제거되었다.

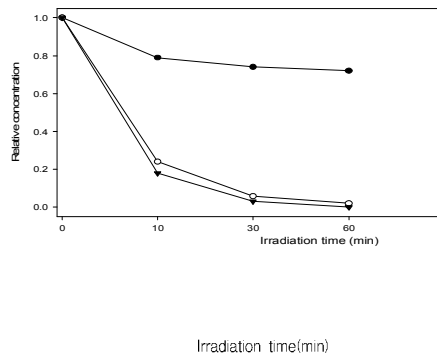


Fig. 6. Disappearance of CH₃SH with TiO₂ uncoated glass fiber (—●—), TiO₂ coated glass fiber with 3wt% TiO₂ sol (—○—) and 5wt% TiO₂ sol (—▼—).

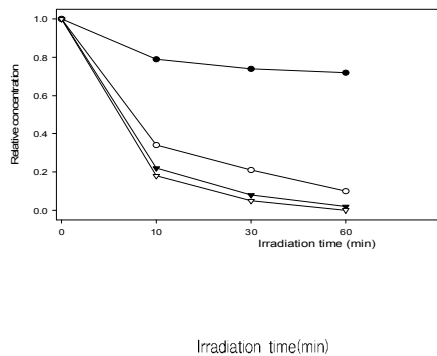


Fig. 7. Disappearance of CH₃SH for uncoated glass fiber (—●—), twice (—○—), five (—▼—) and ten times (—▽—) TiO₂ coated glass fiber with 5wt% TiO₂ sol.

3.4 아세트알데히드에 대한 소취 성능

제조한 TiO₂가 코팅된 유리섬유를 또 다른 악취 가스인 아세트알데히드에 대한 소취 능력을 가스 검지관으로 암모니아와 동일한 방법으로 분석하였다. 아세트알데히드 가스에 대한 자외선 조사시간에 따른 농도 감소율은 Fig. 8와 9에 요약하였다.

Fig. 8는 3wt%와 5wt% TiO₂ sol 용액으로 10회 dip-coating 하여 얻어진 소취 섬유에 대한 아세트알데히드의 자외선 조사시간에 따른 상대적인 농도 감소비를 나타낸 것이고, Fig. 9은 sol-gel 과정으로 얻어진 5wt% TiO₂ sol 용액으로 유리 섬유에 dip-coating하여 450℃에서 구워낸 소취 섬유를

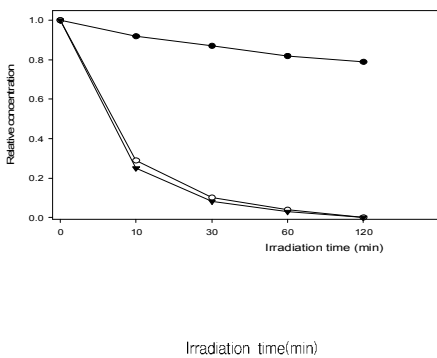


Fig. 8. Disappearance of CH₃CHO with TiO₂ uncoated glass fiber (—●—), TiO₂ coated glass fiber with 3wt% TiO₂ sol (—○—) and 5wt% TiO₂ sol (—▼—).

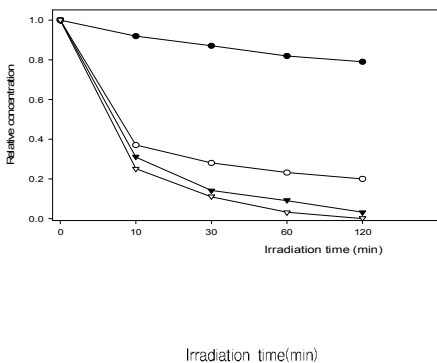


Fig. 9. Disappearance of CH₃CHO for uncoated glass fiber (—●—), twice (—○—), five (—▼—) and ten times (—▽—) TiO₂ coated glass fiber with 5wt% TiO₂ sol.

악취 가스인 아세트알데히드에 대한 코팅 횟수 증가에 따른 소취율 측정 결과를 나타낸 것이다.

암모니아와 메틸 메르캅탄에서와 마찬가지로 제조한 소취 섬유는 매우 우수한 소취 효율을 가지며 TiO₂ 코팅 횟수와 sol 용액의 농도 증가에 따라 역시 소취 속도가 빨라짐을 관찰하였다. 3wt%와 5wt% TiO₂ sol 용액을 10회 코팅한 유리 섬유를 이용했을 경우 모두 120분간 자외선 조사 후 100%의 아세트알데히드가 제거되었다.

3.5 소취 메커니즘

3.2eV이상의 band gap을 가지는 반도체 TiO₂는 자외선 조사에 의해 광 촉매 분해반응(photo-catalysis)을 하여 원자가 띠(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자가 방출되면서 positive hole(h⁺)이 형성된다. 이러한 positive hole(h⁺)은 TiO₂ 표면에 흡착된 물 혹은 유기 오염 물질과 반응한다. 오염 물질이 매우 반응성 있는 라디칼(·OH)과 positive hole(h⁺)과의 직접적인 반응으로 분해되는 메커니즘은 아래의 scheme 2에 요약하였다¹⁷⁾.

Scheme 2

- (1) TiO₂ + hv → h⁺ + e⁻
- (2) H₂O_(ads) + h⁺_(valence band) → ·OH + H⁺
- (3) h⁺ + pollutant_(ads) → pollutant⁺ → CO₂
- (4) ·OH + pollutant → CO₂ + H₂O
- (5) NH₄⁺ + 2H₂O + 6h⁺ → NO₂⁻ + 8H⁺
- (6) NO₂⁻ + H₂O + 2h⁺ → NO₃⁻ + 2H⁺

본 실험에서의 소취 메커니즘은 scheme 2에서 보듯이 유리 섬유에 흡착된 TiO₂는 자외선 조사에 의해 전자를 방출하고 얻어진 positive hole(h⁺)이 유기 악취 물질인 메틸 메르캅탄, 아세트알데히드와 반응하여 분해되어져 효율적인 소취 작용을 할 수 있었다. 악취 물질 중 암모니아의 소취 메커니즘은 반응식 (5)와 (6)에 나타내었듯이 양성자와 반응하여 얻어진 암모늄 이온(NH₄⁺)이 NO₂⁻, NO₃⁻로 산화되어져²⁴⁾ 악취가 제거됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 광분해 반응의 촉매로 널리 이용되고 있는 TiO₂를 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_2 의 코팅 횟수가 증가함에 따라 소취 속도가 빨라져 효율적인 소취 성능을 가짐을 알 수 있었다.

Sol 용액의 농도([water]/[alkoxide] ratio) 변화에 따른 소취 성능의 비교 실험에서는 3wt% 농도에서 5wt% 농도로 증가함에 따라 세 가지 악취 기체(암모니아, 메틸 메르캅탄과 아세트알데히드) 모두 소취 속도가 증가함을 관찰하였다. XRD pattern에서 살펴보았듯이 TiO_2 가 anatase 결정 구조로 얻어졌으며 이는 $450^\circ C$ 에서 광분해 반응에서 촉매 활성이 뛰어난 anatase 구조가 잘 얻어짐을 알 수 있었다. 이러한 소취 섬유는 실생활의 악취 제거의 널리 응용될 수 있으리라 기대한다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 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 "immobilization" 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 photocatalytic 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 nano-crystalline titania powders via a sol-gel process, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 21

- ~22(1995).
14. V. Brezova, A. Blazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, and M. Ceppan, Phenol 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. A. Piscopo, D. Robert, and J. V. Weber, Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO_2 photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **139**, 253~256(2001).
 18. 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).
 19. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya, Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO_2 powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015~2022(1985).
 20. D. Robert and J. V. Weber, Photocatalytic degradation of methylbutandioic acid(MBA) in TiO_2 aqueous suspension : influences of MBA adsorption on the solid semiconductor, *Journal of Cleaner Production*, **6**, 335~338(1998).
 21. D. Robert and J. V. Weber, Study of the adsorption of dicarboxylic acids on titanium dioxide in aqueous solution, *Adsorption*, **6**, 175~178(2000).
 22. N. Negishi, K. Takeuchi, and T. Ibusuki, The surface structure of titanium dioxide thin film photocatalyst, *Applied Surface Science*, **121/122**, 417~420(1997).
 23. T. Ibusuki and K. Takeuchi, Removal of low concentration nitrogen oxides through photo-assisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis*, **88**, 93~102(1994).
 24. 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 photocatalysis, *Chemosphere*, **41**, 353~362(2000).