

UV/Photocatalysis 시스템을 이용한 EtOH의 분해 및 H₂S의 산화

김진길 · 김성수* · 홍성창* · 이의동** · 강 용†

충남대학교 화학공학과
305-764 대전광역시 유성구 대학로 99
*경기대학교 환경에너지시스템공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6
**하나검사기술(주)
465-220 경기도 하남시 초이동 337-10
(2012년 9월 17일 접수, 2013년 4월 9일 채택)

Decomposition of EtOH and Oxidation of H₂S by using UV/Photocatalysis System

Jin-Kil Kim, Sung-Su Kim*, Sung-Chang Hong*, Eui-Dong Lee** and Yong Kang†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Deahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Environmental Energy Systems Engineering, Kyonggi University, San 94-6, Iui-dong, Suwon, Youngtong-gu, Gyeonggi-do, Korea

**HANA I&E, 337-10 Choi-dong, Hanam, Gyeonggi-do 465-220, Korea

(Received 17 September 2012; accepted 9 April 2013)

요 약

악취 유발 물질인 H₂S를 처리하기 위한 UV/photocatalysis의 성능 향상에 관한 연구를 수행하였다. 광촉매 물질을 선정하기 위하여 EtOH을 기준물질로 사용하였으며, 광촉매 반응기의 광활성은 광촉매 반응기의 표면에 코팅된 광촉매의 표면특성과 높은 상관성을 나타냄을 확인하였다. PS 광촉매(STS-01)가 코팅된 광촉매 반응기는 기체선속도가 0.01 m/s, 상대습도가 40%의 조건에서 약 80%의 H₂S 산화효율을 보였으나, 그 이상의 선속도에서 반응활성은 급격히 감소하였다. 광촉매 반응기의 성능유지를 위하여 백금을 광촉매에 담지하였는데 이는 같은 실험조건에서 95% 이상의 우수한 H₂S 전환율을 나타내었다.

Abstract – Enhancement of photocatalytic activity of UV/photocatalysis was carried out to oxidize the gaseous H₂S in a tubular reactor coated with photocatalyst of sol type TiO₂. EtOH was used as the standard material to select the photocatalyst, and it was confirmed that the reactor activity was dependent on the coated surface characteristics. The selected photocatalytic reactor, which coated with STS-01, showed about 80% conversion when the gas linear velocity was 0.01 m/s and relative humidity was 40%. However, the conversion level of the reaction decreased significantly with increasing gas linear velocity. Pt was loaded on the photocatalyst to enhance and maintain the performance of the reactor, which enhanced the conversion level of H₂S more than 95% under the same experimental condition.

Key words: UV, TiO₂, H₂S, Photocatalysis, Pt

1. 서 론

현대사회는 급격한 산업화와 도시화가 진행되면서 NO_x, SO_x 등 유해 기체의 발생과 관련한 대기환경오염문제에 매우 민감하게 반응하여왔다. 또한, 인간의 의식수준이 향상됨에 따라 더 높은 삶의 질을 추구하게 되면서 악취문제에 많은 관심을 보이게 되었다.

악취는 다양한 물질에 의해 발생하는 감각공해로써 개인마다 느끼는 정도의 차이가 있는 것이 큰 특징이다. 악취물질 중 황화수소는 계란 썩는 냄새가 나는 무색의 유독한 기체이며 인체의 위장이나 폐에 흡수되어 질식, 폐 질환, 신경중추마비 등을 발생시킬 수 있다

[1,2]. 황화수소 가스는 폐기물 매립장, 석유정제공장, 펄프공장, 도시가스 제조업장, 암모니아 공장, 하수 처리장 등 다양한 곳에서 발생되고 있다[3-7].

황화수소를 처리하기 위하여 전통적으로 흡수, 흡착, 열소각 등의 방법들이 사용되어 왔다. 흡수는 AMP, MDEA, MEA, DIPA 등의 화학흡수제를 사용하여 황화수소를 처리하는 방법이지만 2차 오염물(폐수)의 발생이 불가피한 단점이 있고, 흡착법 또한 사용된 활성탄 등을 다시 처리하여야 하는 단점이 있다. 열소각은 2차 오염물 발생이 적고 연속적 처리가 가능한 장점이 있지만 공정의 운전을 위한 열에너지 소모가 매우 큰 단점이 있어 황화수소를 처리하기 위한 새로운 접근이 필요한 실정이다.

황화수소를 제거하기 위한 방법의 일환으로써 광촉매산화법이 최

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

근 응용되고 있다[5]. 광촉매산화법은 빛에 의해 활성화되는 촉매를 사용하는 방법으로 광촉매만 확보된다면 매우 효과적으로 유기물질이나 유해물질들을 분해할 수 있는 방법으로 최근 관심이 고조되고 있다[8-13]. 광촉매는 광촉매 자체가 가지고 있는 band gap 이상의 energy를 받으면 전자-정공 쌍의 분해가 일어나기 때문에, 전자는 환원반응에 정공은 산화반응에 참여함으로써, 산화-환원반응에 의해 물이나 유기물 또는 유해물질의 분해가 진행되는 계(system)를 형성할 수 있기 때문이다[14-16]. 최근 광촉매 성능향상을 위한 개질 및 지지체상에서의 박리 문제를 해결하기 위한 고정화 연구가 활발히 진행되어 상용화 시스템으로의 적용이 매우 용이한 장점을 가지게 되었다[6-8].

본 연구에서는 2차 오염이 발생하지 않는 광촉매 시스템을 개발하고자 자외선 영역에서 광활성이 있는 TiO_2 를 기본물질로 한 졸 형태의 광촉매를 이용하여 H_2S 를 산화하는 공정에 적용하고자 하였으며, 처리효율증진을 위하여 조촉매의 첨가 영향도 검토하였다.

2. 실험

광촉매 용액의 제조 및 광촉매를 관상반응기의 벽면에 코팅하는 데는 다음의 방법을 사용하였다. 즉, Isopropyl alcohol (Samchun Co., Ltd), tetraethyl orthosilicate (98%, Acros organic Co.), dimethoxy dimethylsilane (95%, Aldrich Co.)를 일정비율 혼합한 용액에 isopropylalcohol과 증류수, 질산 등의 혼합액을 1 h 동안 적하시킨 후 2 h 동안 일정속도로 교반하여 바인더 용액을 제조하였다. 위의 과정으로 제조된 binder와 isopropylalcohol, 증류수를 혼합한 용액에 졸 형태의 5가지의 TiO_2 (Ishihara Co., Versa Tech., Globe Crystal Co., K-Tion Co., Evergreen Co.)를 각각 적하 및 교반하여 5가지의 광촉매 용액을 제조하였다. Pyrex 관내에 제조한 광촉매를 코팅하여 반응기로 사용하였다. 졸 형태의 광촉매를 반응관 내벽면에 코팅하기 위하여 관의 하부에 밸브를 연결하고 밸브와 연결된 정량펌프를 이용하여 일정량의 광촉매 용액을 반응관 내부에 채운 후 70~80 °C의 일정온도에서 반응관 내벽면에 광촉매 용액이 잘 접촉하고 일정두께로 분포되도록 반응관을 회전시켜 반응관 내부면에 광촉매 용액이 코팅되도록 하였다. 코팅이 완료된 반응관은 1시간 동안 실온으로 건조한 후 105 °C에서 1시간 동안 건조하고 400 °C에서 4시간 동안 소성하였다. 제조된 5가지의 광촉매는 제조회사에

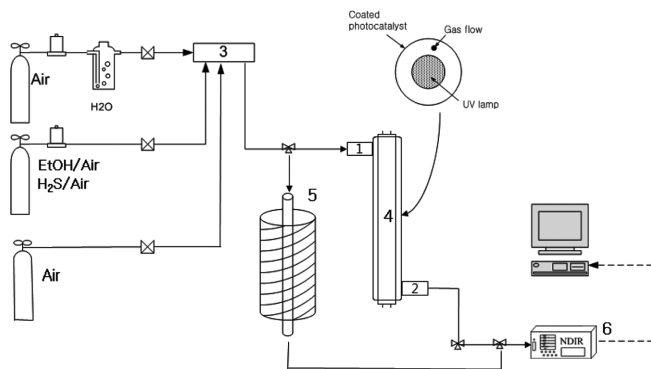


Fig. 1. Schematic diagram a fixed bed reaction system consisted of gas feeder, main reaction and analysis.

1. Inlet
2. Outlet
3. Mixing chamber
4. Photocatalyst reactor
5. Oxidation tower
6. CO_2 analyzer

Table 1. Experimental conditions

Dimension of Reactor $\times 10^3$	Diameter : 50 m, Length : 215 m
Light Source : Lamp	10 W UV Lamp
Concentration of Inlet gas	25 ~ 100 ppm
RH(%)	40%
Linear velocity of inlet gas $\times 10^3$	4.8 ~ 79 m/s

따라 각각 PI (Ishihara Co.), PV (Versa Tech.), PS (Globe Crystal Co.) 및 PK (K-Tion Co.) PE (Evergreen Co.)로 명명하여 사용하였다. 광촉매반응에 사용된 광원은 주파장이 254 nm인 UV 램프(TUV 10W/G10T8, Philips)를 사용하였다.

실험 장치는 크게 가스주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 가스공급관은 스테인레스스틸관을 사용하여 제작하였으며, 반응기로 유입되는 가스 주입 부분은 단열을 위하여 유리솜으로 감아서 사용하였다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 THC (Total Hydrocarbon 55C, Thermo Ins.)와 CO_2 분석기 (CO_2 analyzer high level 43C, Thermo Ins.)를 사용하였으며, 기체가 분석기로 유입되기 전에 수분은 완전히 제거한 후 유입하였다. 본 연구의 실험조건은 Table 1에 정리하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 실험에서 최적 활성을 갖는 광촉매를 선정하기 위하여 졸 형태의 광촉매 6가지를 동일한 방법으로 반응기에 코팅하여 기준물질인 EtOH과 H_2S 기체의 광촉매분해반응을 수행하였다. 대상 물질을 에탄올(EtOH)로 하여 에탄올이 각각의 광촉매를 사용한 광촉매 반응에 의해 CO_2 로 분해되는 전환율을 고찰하였다. 광촉매 반응기에 유입되는 EtOH의 선속도가 에탄올이 CO_2 로 전환되는 전환율에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 각 종류의 광촉매 활성은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 PS와 PV (I), PV(II)가 우수한 EtOH 분해전환율을 보였고 나머지 촉매들은 저조한 활성을 나타내었다. 각 촉매 반응기의 성능을 평가하기 위하여 에탄올의 농도가 변화함에 따라 에탄올이 CO_2 로 전환하는 전환율을 각 반응기에서 측정하여

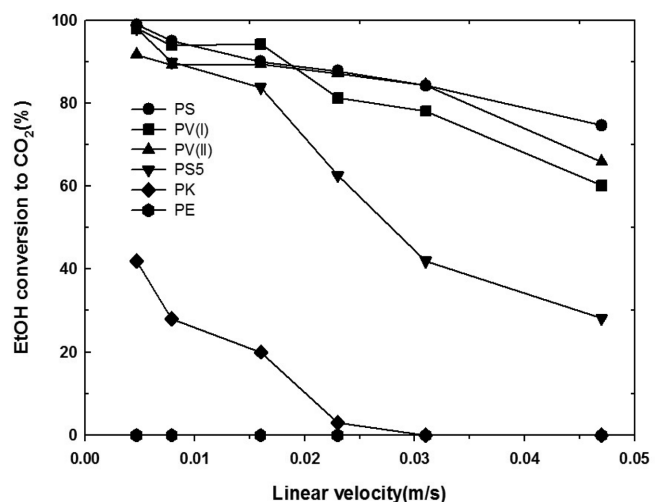


Fig. 2. Effects of linear velocity of EtOH on Conversion to CO_2 in a photocatalytic reactor coated with various kinds of photocatalysts.

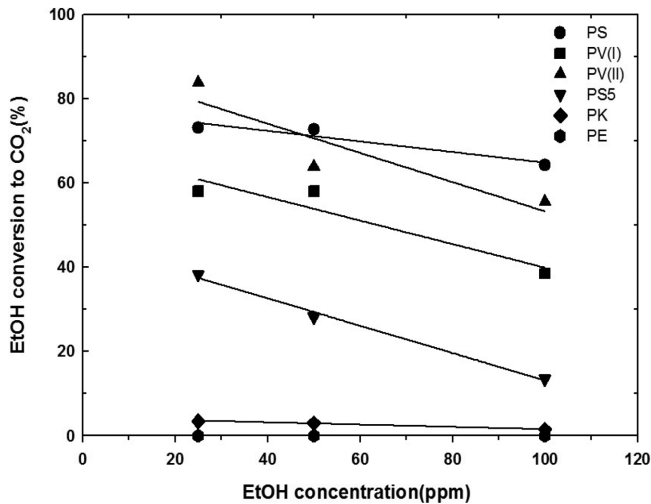


Fig. 3. Effects of EtOH concentration on conversion to CO₂ in a photocatalytic reactor coated with various kinds of photocatalysts.

Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 에탄올의 CO₂로의 전환율은 처리대상물질인 에탄올의 농도가 증가함에 따라 6가지의 모든 촉매반응기에서 거의 선형적으로 감소하였다. 특히, 광촉매로 PK나 PE를 사용한 경우에는 거의 광활성이 일어나지 않은 반면 광촉매로 PS나 PV(II)를 사용한 경우에는 매우 높은 EtOH의 분해전환율을 나타내었다. 이와같이 각 광촉매 반응기마다 광촉매의 활성 차이를 보이는 이유를 조사하기 위하여 코팅된 광촉매의 표면을 SEM으로 분석하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 PS와 PV의 광촉매를 코팅한 반응기들은 코팅한 표면이

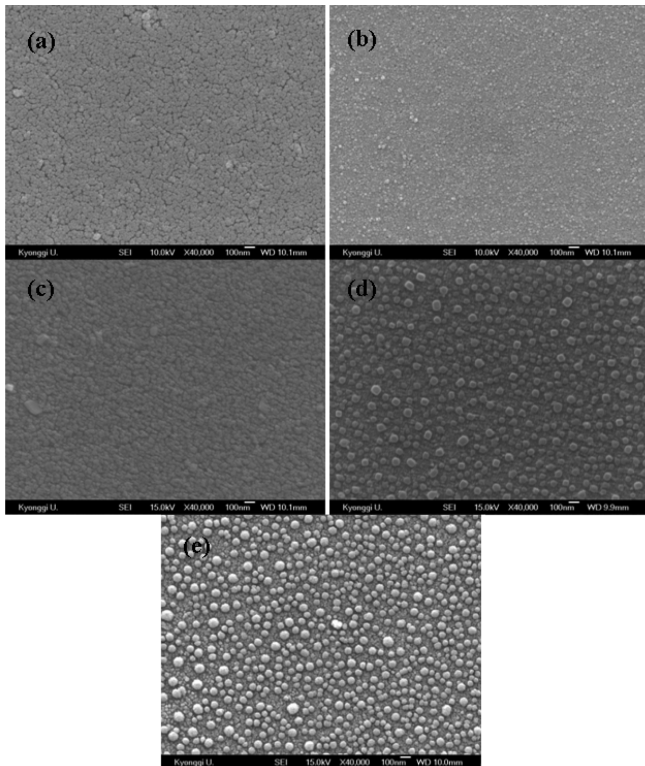


Fig. 4. FE-SEM Photographs of glass coated various TiO₂ catalysts (Sample : Table 2).

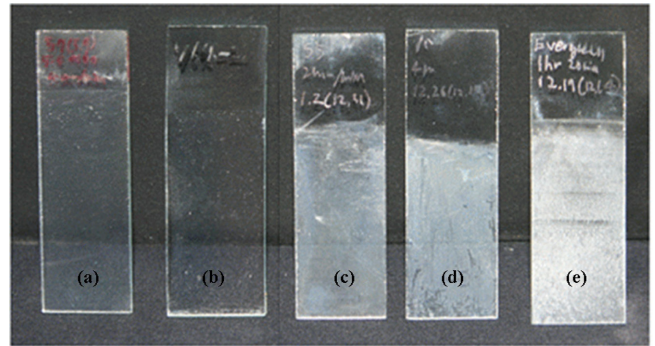


Fig. 5. Photograph of glass coated TiO₂ (Sample : Table 2).

매우 우수한 분산도와 일정한 particle size를 보이는 데 반해 나머지 촉매들은 agglomeration effect가 극심한 표면상태를 나타냄을 알 수 있다. 이러한 표면상태가 반응기의 가시적인 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 각 반응기 샘플의 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 PV와 PS의 광촉매를 코팅한 반응기는 매우 투명하게 코팅이 된 반면 나머지 촉매 반응기들의 벽면은 불투명한 코팅상태를 보임을 알 수 있다. 결과적으로, agglomeration 효과 없이 표면에 고르게 잘 분산된 TiO₂ 광촉매들이 우수한 활성을 나타낼 수 있는 것으로 판단되었다[17-22]. 이와같은 EtOH의 광분해 성능 결과를 바탕으로 PS, PV(I) 및 PV(II)의 광촉매를 선정하여 H₂S의 산화반응에 대한 반응성을 고찰하였다.

H₂S의 광촉매 반응기로 유입되는 선속도가 이물질의 SO₂로의 전환율에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 광상반응기에 흐르는 기체의 선속도가 증가함에 따라 H₂S의 광분해 전환율은 점점 감소함을 알 수 있다. 광상반응기를 흐르는 기체의 선속도가 낮은 영역에서는 PS 광촉매를 코팅한 반응기가 PV 계열을 코팅한 반응기보다 20~43% 정도의 우수한 황화가스의 SO₂로의 전환율을 보이지만 기체흐름 선속도가 높은 실험영역에서는 광촉매의 종류에 상관없이 거의 유사한 성능을 나타냈다. 이와 같

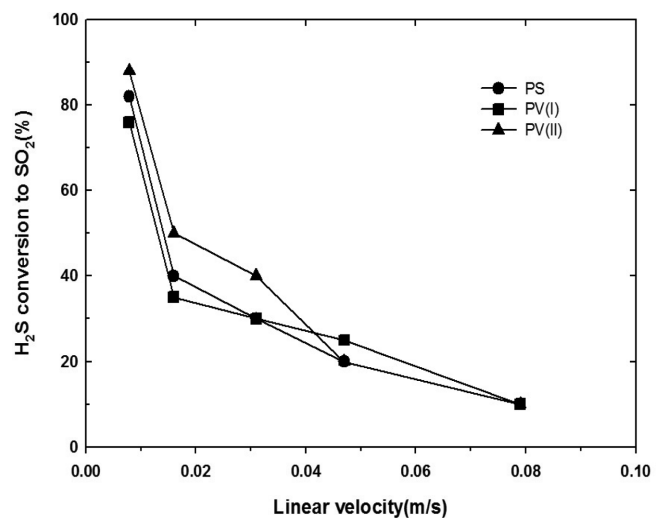


Fig. 6. Effects of linear velocity of H₂S on conversion to SO₂ in a photocatalytic reactor coated with photocatalysts (Experimental condition : moisture RH : 40%, Inlet H₂S concentration=10 ppm).

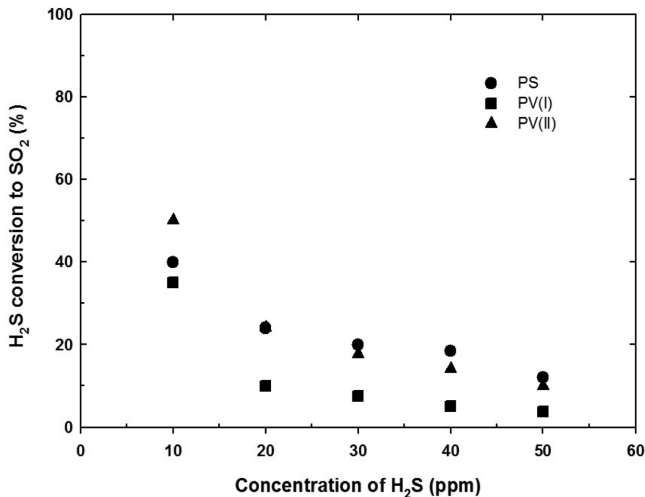


Fig. 7. Effects of concentration of H₂S on conversion to SO₂ in a photocatalytic reactor coated with photocatalysts (Experimental condition: RH=40%, Linear velocity=0.016 m/s).

은 현상은 관상반응기를 흐르는 기체의 선속도가 증가함에 따라 H₂S의 광분해를 위한 반응관 벽면과 기체성분의 접촉효과가 현격히 감소하기 때문으로 해석할 수 있다. 즉, 반응관 벽면에 코팅된 광촉매의 종류에 상관없이 기체성분과 광촉매 간의 접촉효율이 감소하기 때문에 광분해전환율이 떨어지며 광촉매의 종류에 상관없이 매우 작은 값을 나타냄을 알 수 있다. PS 촉매와 PV(I) 및 PV(II)를 각각 코팅한 광촉매 반응기의 성능 고찰을 위하여 관상반응기에 유입되는 H₂S기체의 농도가 H₂S의 SO₂로의 전환율에 미치는 영향을

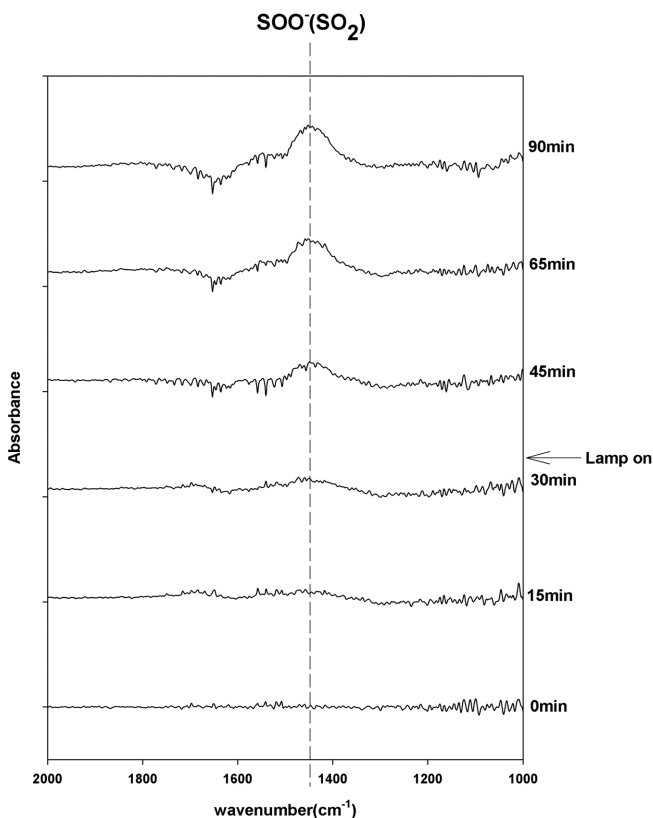


Fig. 8. FT-IR spectra recorded as a function of irradiation time in the photooxidation of H₂S on PS.

Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 관상반응기를 흐르는 기체에 포함된 H₂S의 농도가 증가함에 따라 PS, PV(I) 및 PV(II)의 광촉매를 코팅한 광촉매 반응기 모두에서 H₂S의 SO₂로의 전환율은 점점 감소하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 PS와 PV(II) 광촉매를 코팅한 경우가 PV(I)을 코팅한 경우보다 H₂S의 전환율이 높게 나타났다. 광촉매가 코팅된 관상반응기에서 H₂S의 SO₂로의 전환반응 결과 촉매의 표면에 생성물인 SO₂ 이외에 다른 물질 즉, 중간생성물(Intermediate)이 존재하는지의 여부를 확인하기 위하여 반응기 표면의 생성물질을 FT-IR로 분석하였다. Fig. 8에 나타난 것과 같이 반응기 표면에 생성된 물질은 SO₂ peak외에 다른 peak는 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있었고, 이 결과에 의하여 광화학 반응에 참여한 H₂S는 모두 SO₂로 전환되는 것을 알 수 있었다.

광촉매가 코팅된 촉매반응기의 H₂S 전환효율은 관상반응기에 유입되는 기체의 선속도 기체중 H₂S의 농도가 증가하면 감소하는 경향을 나타내었다. 이와같은 광촉매 반응기의 성능을 개선하기 위하여 5가지의 금속(Pt, W, Ag, Fe, Mn)을 광촉매의 표면에 담지하여 사용하였으며 이들 광촉매 반응기들의 사진을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 금속이 담지된 광촉매 반응기도 금속이 담

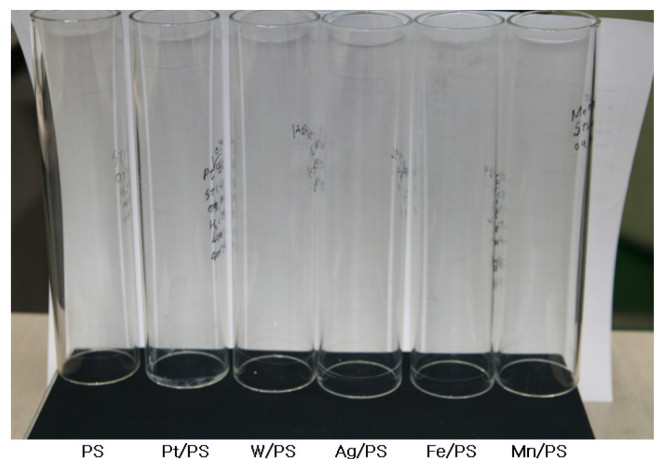


Fig. 9. The photographs of Metal/PS photocatalytic reactor.

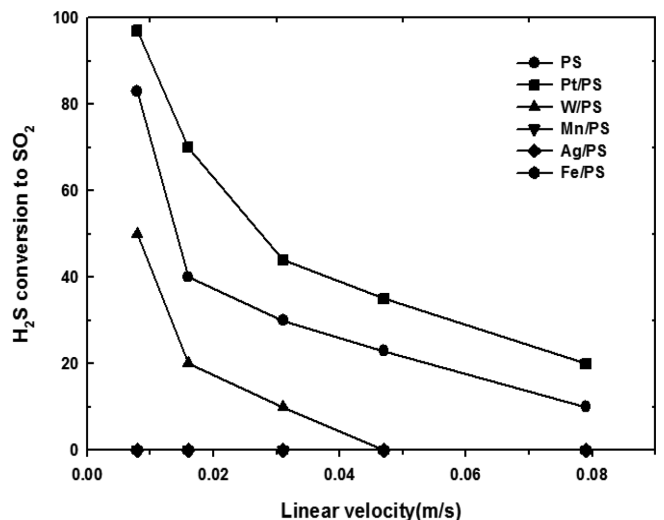


Fig. 10. Effects of linear velocity of H₂S on conversion to SO₂ in a photocatalytic reactor coated with metal/PS (Experimental condition: RH=40%, Inlet SO₂ concentration=10 ppm).

Table 2. Ti contents and rate constants of EtOH and H₂S oxidation

	Catalysts	Ti (%)	BET (m ² /g)	EtOH (kg ⁻¹ ·sec ⁻¹)	H ₂ S (kg ⁻¹ ·sec ⁻¹)
(a)	PS	30	104	2.08×10^{-10}	1.04×10^{-2}
(b)	PV(I)	6	114	9.88×10^{-11}	7.22×10^{-3}
(c)	PV(II)	16	170	1.86×10^{-10}	7.77×10^{-3}
(d)	PS5	20	136	7.87×10^{-11}	-
(e)	PK	1	132	2.68×10^{-13}	-
(f)	PE	10	108	-	-

지되지 않은 반응기와 마찬가지로 매우 투명한 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 광촉매 표면에 담지된 금속이 매우 고른 분산 특성을 나타내기 때문이라고 판단되었다[23-27].

이들 5가지의 금속이 표면에 담지된 광촉매 반응기의 성능을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 Pt를 제외한 4개의 금속을 담지한 경우의 광촉매들은 금속을 담지하지 않은 광촉매보다 그 활성이 낮게 나타난 반면 Pt를 담지한 광촉매 반응기는 실험의 모든 영역에서 금속을 담지하지 않은 광촉매 반응기보다 더 우수한 성능을 나타내었다. 이는 백금성분이 광촉매의 광활성 과정에서 발생된 전자와 정공은 효과적으로 분리하여 광분해 반응에 사용되도록 하여 전자와 정공의 재결합을 막아주는 역할을 하기 때문으로 해석할 수 있다[25-27].

4. 결 론

줄 형태의 TiO₂의 다양한 광촉매 및 금속이 담지된 TiO₂가 벽면에 코팅된 관상형 광촉매 반응기를 이용하여 H₂S의 산화특성에 대한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

광분해 반응에 사용되는 광촉매는 입자형태보다 줄 형태의 광촉매를 코팅하는 경우보다 효과적이었으며, 줄 형태의 광촉매가 코팅된 광촉매반응기의 표면특성은 광촉매 자체의 광활성에 크게 영향을 미치는 것을 기준물질로 적용된 EtOH 산화실험을 통해 확인할 수 있었다. 선정된 PS, PV(I) PV(II)를 코팅한 광촉매반응기에서 H₂S 기체의 산화 전환율은 관상반응기를 흐르는 기체의 선속도 및 농도가 증가함에 따라 크게 감소하였으나 Pt의 첨가를 통해 이러한 영향을 크게 완화할 수 있었다. 또한 FT-IR 분석을 통하여 광촉매산화에 의해 H₂S로부터 전환되는 생성물은 SO₂ 이외의 다른 물질을 형성하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과, Pt가 담지된 줄형태의 TiO₂(PS)가 코팅된 광촉매 반응기를 사용하여 H₂S가 포함된 악취가스를 효과적으로 산화 처리할 수 있었다.

참고문헌

1. Lee, S. J., Cho, I. H., Lee, H. K. and Zoh, K. D., "A Study on the Treatment of High Explosives (TNT, RDX, HMX) Using TiO₂ Photocatalyst," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **24**(6), 1071-1080(2002).
2. Oh, K. J., Choi, W. J., Lee, S. S., Lee, J. J. and Shon, B. H., "The Degradation of CO₂ and H₂S Using Aqueous Alkanolamine Solutions," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **24**(6), 985-994(2002).
3. Yang, Y. and Allen, E. R., "Biofiltration Control of Hydrogen Sulfide. 1. Design and Operational Parameters," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 863-868(1994).
4. Chung, Y. C., Huang, C. and Tseng, C. T., "Biodegradation of Hydrogen-Sulfide by a Laboratory-Scale Immobilized *Pseudomonas-Putida* Ch11 Biofilter," *Biotechnol. Prog.*, **12**(6), 773-778(1996).
5. Lim, K.-H., Park, S.-W. and Lee, E.-J., "Simultaneous Treatment of Hydrogen Sulfide and Ammonia Contained in Waste-air with a Hybrid System Composed of Photo-catalytic Reactor and Biofilter with the Media Fixed with Hydrogen Sulfide Oxidizing Strain *Enterobacter* sp. YES-1153 and Ammonia Oxidizing Strain *Bacillus cereus* YCa-1214," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **12**, 524-527(2006).
6. Asano, A., Keisuke, O. and Kei, K., "Fixing of Titania Powder by an Arc Thermal Spraying and Photo-Oxidation Ability," *Kenkyu Hokoku - Ehime-Ken Kogyo Gijutsu Senta*, **35**, 45-50(1997).
7. Avila, P., Bahamonde, A., Blanco, J., Sanchez, B., Cardona, A. I. and Romero, M., "Gas-phase Photo-assisted Mineralization of Volatile Organic Compounds by Monolithic Titania Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **17**, 75-88(1998).
8. Fu, X., Zhang, X., Song, S., Wang, S. and Tao, M., "Preparation of Nano-Sized TiO₂/Pt/Glass Thin Films by Sol-Gel Process and Their Photoelectro Catalytic Properties," *Gongneng Cailiao*, **28**(4), 411-414(1997).
9. Poon, C. S. and Cheung, E., "NO Removal Difficiency of Photocatalytic Paving Blocks Prepared with Recycled Materials," *Constr. Build. Mater.*, **21**, 1746-1753(2007).
10. Kwon, T. R., Roo, W. H., Lee, C. W. and Lee, W. M., "Industrial Chemistry, Catalysis/Reaction Engineering : Preparation of Wall Paper Coated with Modified TiO₂ and Their Photocatalytic Effects for Removal of NO in Air," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**, 1-8(2005).
11. Dibble, L. A. and Raupp, G. B., "Fluidized-bed Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Contaminated Air Astreams," *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 492-495(1992).
12. Hoffmann, A. J., Carraway, E. R. and Hofmann, M. R., "Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-sized Semiconductor Colloids," *Environ. Sci. Tech.*, **28**, 776-785(1994).
13. Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hofman, M. R., "Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions," *Environ. Sci. Tech.*, **25**, 494-500(1991).
14. In, S. I., "Efficient Visible Light Activated Anion Doped Photocatalysts," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 505(2011).
15. Park, K. M., Kim, T. Y., Kim, J. G. and Cho, S. Y., "Efficiency Characteristics of Dye-sensitized Solar Cells with Heat Treatment Temperature of P-25 photocatalyst," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**, 505(2011).

- HAK KONGHAK*), **48**, 649(2010).
16. Kwon, T. R., Roo, W. H., Lee, C. W. and Lee, W. M., "Preparation of Wall Paper Coated with Modified TiO_2 and Their Photocatalytic Effects for Removal of NO in Air," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**, 1(2005).
 17. Chen, D. and Ray, A. K., "Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1561-1570(2001).
 18. Arai, T., Horiguchi, M., Yanagida, M., Gunji, T., Sugihara, H. and Sayama, K., "Complete Oxidation of Acetaldehyde and Toluene over a Pd/WO_3 Photocatalyst Under Fluorescent- or Visible-light Irradiation," *Chem. Commun.*, **43**, 5565-5567(2008).
 19. Yang, C. C., Yu, H., Linden, B., Wu, J. C. S. and Mul, G., "Artificial Photosynthesis over Crystalline TiO_2 -based Catalysts: Fact or Fiction?," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8398-8406(2010).
 20. Carbajo, M., Enciso, E. and Torralvo, M. J., "Synthesis and Characterization of Macro-meso Porous Titania," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **293**, 72-79(2007).
 21. Maira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y., Yue, P. L. and Chau, C. K., "Size Effects in Gas-phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-sized TiO_2 Catalysts," *J. Catal.*, **192**, 185-196(2000).
 22. Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K. and Matsumura, M., "Morphology of a TiO_2 Photo Catalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases," *J. Catal.*, **203**, 82-86(2001).
 23. Yang, J., Zhang, J., Zhu, L., Chen, S., Zhang, Y., Tang, Y., Zhu, Y. and Li, Y., "Syntheses of Nano Titania Particles Embedded in Mesoporous SBA-15: Characterization and Photocatalytic Activity," *J. Hazard. Mater., B*, **137**, 952-958(2006).
 24. Kubo, W. and Tarsuma, T., "Photocatalytic Remote Oxidation with Various Photocatalysts and Enhancement of Its Activity," *J. Mater. Chem.*, **30**, 3104-3108(2005).
 25. Zhan, S., Chen, D., Jiao, X. and Tao, C., "Long TiO_2 Hollow Fibers with Mesoporous Walls : Sol-Gel Combined Electrospun Fabrication and Photocatalytic Properties," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11199-11204(2006).
 26. Kozlova E. A., Lyubina T. P., Nasalevich M. A., Vorontsov A. V., Miller, A. V., Kaichev, V. V. and Parmon, V. N., "Influence of the Method of Platinum Deposition on Activity and Stability of Pt/TiO_2 Photocatalysts in the Photocatalytic Oxidation of Dimethyl Methylphosphonate," *Catal. Commun.*, **12**, 597-601(2011).
 27. Obee, T. N. and Brown, R. T., " TiO_2 Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene and 1,3-butadiene," *Environ. Sci. Tech.*, **29**, 1223-1231(1995).