

나노크기의 Mo/Ti 혼합광촉매 제조 및 특성조사

윤우석 · 설용건 · 주현규* · 전명석* · 이태규*†

연세대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소 태양에너지변환연구센터
(1999년 10월 28일 접수, 2000년 1월 26일 채택)

Preparation and Characterization of Nano-sized Mo/Ti Photocatalyst

Woo Sug Yoon, Yong Gun Shul, Hyunku Joo*, Myung Seok Jeon* and Tai Kyu Lee*†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*Photocatalysis and Photoelectrochemistry Research Center, Korea Institute of Energy Research

(Received 28 October 1999; accepted 26 January 2000)

요 약

본 실험에서는 광촉매의 빛의 흡수파장을 가시광선 영역으로 이동시키고, 효율을 향상시키기 위하여 Mo⁵⁺를 0-2.5 mol%의 농도범위로 TiO₂에 첨가한 혼합광촉매인 Mo/Ti를 제조하였다. 제조한 Mo/Ti 혼합광촉매의 특성을 UV/VIS, TEM-EDP, XRD, EDAX, 그리고 XPS를 사용하여 관찰하였으며, dichloroacetic acid(DCA)의 광분해 반응속도와 actinometry를 통한 빛의 세기(2.68 μE/sec)측정을 통하여 농도별 혼합광촉매의 photonic efficiency를 조사하였다. TEM-EDP와 XRD pattern의 관찰결과, 입자의 지름이 약 4 nm인 anatase TiO₂임을 확인하였으며, Mo⁵⁺의 첨가량이 증가할수록 Mo/Ti의 빛의 흡수파장 onset이 순수 TiO₂와 비교하여 red-shift되는 것이 밝혀졌다(2.5% Mo/Ti의 경우 순수 TiO₂보다 약 0.22 eV 감소). EDAX 결과로부터 제조된 혼합광촉매가 이론적인 Mo의 농도와 근사함을 확인하였으며, XPS로 Mo(V)의 존재를 관찰할 수 있었다. Photonic efficiency는 본 실험조건하에서 0.5 mol% Mo/Ti의 경우 0.28로 최대이었는데, 이는 다양한 혼합광촉매에서 공통적으로 나타나는 경향으로 dopant의 함유량이 증가할수록 점진적으로 전자트랩 효과에 의하여 광촉매 효율이 상승하다가, 적정농도 이상이 첨가되는 경우에는 오히려 전자/정공 트랩장소간의 거리 감소로 인하여 전자-정공의 재결합이 촉진되기 때문이다. 열처리 온도가 증가할수록 측정된 photonic efficiency는 감소하였는데, 이는 열처리 후 촉매입자들의 agglomeration에 의한 비표면적 감소와 광화학적 비활성인 rutile결정의 생성이 주된 원인으로 분석되었다.

Abstract – In this study, molybdenum-doped TiO₂(Mo/Ti) mixed oxide nanoparticles were prepared with the Mo⁵⁺ content varying from 0 up to 2.5 mol% to shift the absorption onset into the visible part, and to enhance the efficiency by retarding the e⁻-h⁺ recombination. They were characterized by UV/VIS, TEM-EDP, XRD, EDAX, and XPS. Photonic efficiency was also investigated with the degradation rate of dichloroacetate(DCA) and light intensity measured by actinometry(2.68 μE/sec). TEM-Electron diffraction and X-ray diffraction patterns showed that particles were in the form of anatase with the diameter of ca. 4 nm. Appreciable red-shift in UV/VIS absorption spectra was observed with the addition of Mo, starting UV/VIS absorption in the case of 2.5% Mo/Ti at around 0.22 eV less than in nano-sized pure TiO₂(around 3.42 eV). EDAX verified that the amount of Mo in the prepared mixed oxides was obtained as wished and XPS revealed that Mo(V) existed in TiO₂ lattice. Measured photonic efficiency turned out to be increased up to 0.28 at 0.5 mol% Mo, and then decreased as Mo content kept increasing higher than that. This was explained by the changing prevailing phenomena - electron trapping and recombination - as the amount of dopant increased.

Key words: Photocatalyst, Q-size Particle, Mixed Oxides(Mo/Ti), Photonic Efficiency

1. 서 론

반도체 성질의 광촉매를 활용한 연구는 1970년대에 착수되어 근래에 전세계적으로 가장 활발하게 진행되고 있는 고급산화기술 중의 하나인데, 이와 같은 활용연구에는 수처리와 기상처리(배가스, 실내공기정화, 악취

제거, 살균 등) 등의 환경개선 이외에도 anti-fogging과 self-cleaning 등의 작용을 하는 코팅, 그리고 습식태양전지에의 적용 등을 광범위하게 포함하고 있다. 이러한 목표를 위하여 수행되고 있는 연구분야에서의 방향은 고효율이며 가시광선도 이용할 수 있는 광촉매의 제조와 이와 병행된 시스템의 개발이라 할 수 있는데, 이러한 접근에의 핵심기술이 바로 투명코팅이 가능한 초미세입자 혼합광촉매라 할 수 있다.

초미세입자 혼합광촉매는 전자-정공의 재결합 속도를 늦춰주는 trap

†E-mail: tklee@kier.re.kr

site의 첨가, 전자기동거리 감소로 인한 재결합의 억제, 가시광선의 활용을 도와주는 띠틈에너지(E_g)의 감소, 그리고 초미세크기로 인한 비표면적의 증가와 구동력 증가, 투명성 확보, 빛의 산란 감소에 의한 빛의 효율적 이용 등 여러 가지의 장점을 갖는 것으로 판단되는데, 실제로 많은 경우에서 첨가물이 doping된 TiO_2 광촉매들이 doping되지 않은 것들보다 장파장의 빛에너지를 사용할 수 있고, 비교적 높은 광촉매 효율을 나타낸다고 보고되고 있다[1-4]. 또한 Choi[5-7] 등은 전자의 life time의 측정으로 V(IV)-, Ru(III)- 등이 doping된 나노크기 광촉매의 경우(약 50 ms)가 doping되지 않은 촉매(200 μ s)보다 월등히 증가한다는 것을 보고한 바 있다. 그러나 경우에 따라서는 오히려 흡수파장이 단파장으로 이동되거나 효율이 떨어지는 경향도 나타나는데, 이는 doping된 TiO_2 의 광반응활성이 dopant의 농도, dopant 종류(TiO_2 격자 안에서의 dopant energy level, dopant의 d-electron의 형태), dopant의 분포, electron-donor의 농도와 빛의 세기 등 복잡한 변수들의 상호작용에 좌우되기 때문인 것으로 알려져 있다.

광촉매로서 널리 사용되고 있는 bulk상태의 TiO_2 는 띠틈에너지가 ~3.2 eV(초미세입자는 ~3.4 eV)로 다소 크지만 무독성, 용액에서의 안정성, 광부식 문제해소 등 광촉매로서 활용하기에 비교적 안정적이므로, 이 금속산화물을 근간으로 효율을 증가시키면서, 자연광, 조명광에서도 활용될 수 있게 하는 개질 노력이 수행되고 있다[8-11]. 따라서 본 실험에서는 나노크기의 molybdenum 이온(Mo^{5+})을 첨가물로 하는 Mo/Ti 혼합광촉매를 제조하였으며, 제조된 Mo/Ti의 띠틈에너지의 변화를 관찰하기 위하여 UV/VIS 흡수율을 측정하였다. 이와 함께 혼합광촉매의 입자크기, 결정상태, 치환상태 등의 특성을 분석하였으며, 광촉매적 활성을 파악하기 위해서는 dichloroacetic acid(DCA) 분해율을 통한 photonic efficiency를 측정하였다.

2. 실험장치 및 제조/분석방법

2-1. Mo/Ti 혼합광촉매 제조

Milli-Q plus system을 이용하여 제조한 초순수(저항>18 M Ω cm) 600 ml를 1 °C이하로 냉각시킨 후 격렬하게 교반시키면서 $MoCl_5$ (Aldrich, Co.)를 0-2.5 mol%의 비율로 각각 섞어준 후, 이 용액에 -20 °C이하에서 보관된 $TiCl_4$ (Junsei, Co.)를 천천히 한 방울씩 첨가시켜서 콜로이드 상태의 원액을 제조하였다. 이 과정에 사용한 모든 시약들은 전처리 없이 그대로 사용하였다. 최종 콜로이드 상태의 입자들의 급격한 성장을 가급적 억제하고 안정화시키기 위하여 ionic strength를 감소시켰는데, 이를 위하여 원액 내에 존재하는 Cl⁻을 Spectra/Por Membrane(MWCO : 6-8000)을 사용하여 원액의 pH가 약 2.5-3.5 정도가 될 때까지 상온에서 dialyzing시켰다. Dialyzing을 종료한 후의 원액을 건조시키기 위하여는 rotary evaporator(BUCHI Rotavapor R-114)와 aspirator(EYELA, Tokyo Rikakikai Co. Ltd)를 사용하였다. Cold trap으로는 액체질소를 사용하였으며, 냉각수의 온도는 약 15-20 °C, 그리고 water bath의 온도는 상온으로 유지하면서 rotary evaporator 내의 압력을 약 25-30 mb 정도로 조절하며 건조시키다가 최종적으로는 압력을 약 1 mb가 되도록 진공을 만들어 주어 각각 0-2.5 mol%의 Q-sized Mo/Ti mixed oxide 분말을 제조하였다.

2-2. Mo/Ti 혼합광촉매의 분석

Mo가 첨가된 TiO_2 즉, Mo/Ti 혼합광촉매의 흡수 onset이 장파장 영역으로 red-shift 되는지의 여부를 관찰하기 위하여 제조분말의 빛의 흡수율을 UV/VIS spectrometer(Perkin-Elmer, Ramda ID)를 사용하여 200-800 nm의 파장범위에서 측정하였다. 그리고 bandgap 에너지의 변화를 확인하기 위하여 이 데이터는 각 파장별 absorption coefficient α 로 계산한 후 $\ln(\alpha)$ 와 photon energy(E_λ)로 재구성하였다[12]. Absorption coefficient

α 는 다음의 식 (1)과 변수값을 활용하여 계산하였다.

$$\alpha = \frac{2.303 \times \rho \times 1000}{c \times d} \times A(\lambda) \quad (1)$$

여기서 $A(\lambda)$ 는 각 파장에서 측정된 흡수율, 시료밀도 $\rho=3.9$ g/cm³, colloid 농도 $c=0.5$ g/L, 그리고 optical path length $d=1$ cm를 사용하였다.

제조된 Mo/Ti의 입자크기는 TEM(Philips EM430, 200 kV, L=600, $\lambda=0.025\text{\AA}$)를 작동하여 관찰하였으며, 결정구조는 electron diffraction(EDP)과 X-ray diffraction(XRD) pattern으로서 확인하였다. 또한 제조한 혼합광촉매에서 Mo의 분산정도와 Mo/Ti의 열처리 전과 후의 상태를 관찰하기 위하여 energy dispersive x-ray spectrometer(EDAX, Philips PV99)를 사용하였다. 치환된 Mo의 존재 상태 확인은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Fisons, ESCALAB220I-XL, Al K α , 10 kV, 15 mA, 2.8×10^{-8} mbar)를 사용하였으며, 얻어진 데이터는 C_{1s} (284.6 eV)를 기준으로 charge effect 및 work function에 의한 shift를 보정하여 주었다.

최종적으로 제조된 촉매의 광화학적 활성도를 파악하기 위하여 photonic efficiency를 측정하였는데, 분해 대상물질로는 1 mM DCA(Aldrich Chemical Co. Inc.)를 선정하였다. 50 mL quartz 반응기에 Mo/Ti 혼합광촉매를 0.5 g/L의 농도로 만든 후 xenon lamp(500 W)로부터의 빛을 조사하여 DCA의 광반응 분해속도를 측정하였다. DCA 분해속도는 614 Impulsemat, 713 pH meter와 665 Dosimat(Metrohm Co.)를 사용한 'pH-stat' 방법으로 측정하였으며, Aberchrome 용액을 사용한 actinometry 방법으로 측정한 결과 광원의 세기는 2.68 μ E/sec이었다. 조사되는 광에너지만에 의한 직접적인 광분해를 방지하기 위하여 320 nm cut-off filter를 통하여 빛이 조사되었고, 산소를 10 ml/min로 반응기에 주입하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. UV/VIS 흡수율, TEM-EDP, EDAX, 그리고 XPS 분석

Fig. 1a는 UV/VIS spectrometer를 사용하여 0.5 mol% Mo/Ti 용액의 제조 단계별로 흡수율의 측정치를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 dialyzing 시간이 경과함에 따라서 분자궤도모델에 의하여 설명될 수 있는 red-shift가 나타나는데[13], 이는 colloid용액 내에서 particle들이 성장함을 나타내며 1시간 이후부터 흡수파장이 일정한 것으로 보아 성장이 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 순수 TiO_2 의 경우에서의 흡수파장이 bulk상태의 ca. 385 nm보다 단파장으로 이동한 것으로 보아(Fig. 1b와 Fig. 2), 제조된 입자크기가 quantum confinement 효과를 나타내는 크기임을 증명하는 또 하나의 단서가 될 수 있으며, 다른 문헌에 나타난 수치인 3.37 eV와도 유사한 결과를 얻었다[14].

Fig. 1b는 혼합된 Mo mol% 변화에 따른 콜로이드 용액의 흡수율 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 Mo^{5+} 의 양이 증가하면 흡수파장은 점진적으로 red-shift되고 있으며, 이러한 결과는 앞서 식 (1)의 $\ln(\alpha)$ 와 photon energy(E_λ)간의 관계식으로부터 도출한 Fig. 2에서 확인할 수 있다(순수 TiO_2 : 3.42 eV, 0.5% Mo/Ti : 3.34 eV, 2.5% Mo/Ti : 3.2 eV). 이는 Mo/Ti 혼합광촉매를 제조할 때, 순수 TiO_2 격자 내에 치환된 Mo(V)의(Fig. 4) redox potential이 TiO_2 전도띠(conduction band, CB) 아래 존재하여 순수한 TiO_2 의 E_g 보다 낮은 에너지로도 전자가 여기될 수 있으며, 또한 dopant Mo와 TiO_2 의 CB 사이의 전하이동을 통하여 가시광선의 흡수를 유발하는 charge-transfer transitions도 일어나는 것으로 설명될 수 있다.

치환된 Mo^{5+} 주위에는 Ti^{4+} 간에 전기적 평형을 이루기 위하여 전자군이 형성되어 주전하가 전자인 n-type의 반도체 성질을 향상시키게 되는데, 이렇게 전자를 trap하게 되어 e^-/h^+ 쌍의 재결합 속도를 늦춰 주게 되며 광효율에 영향을 주기도 하는 것이다[15].

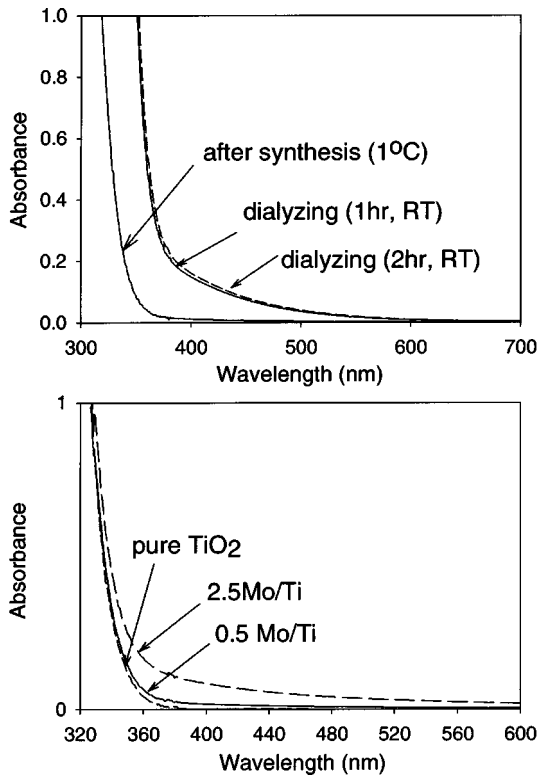


Fig. 1. UV/VIS spectra of Mo/Ti(0.5 g/L in water, top: at each stages, bottom: with mol% of Mo).

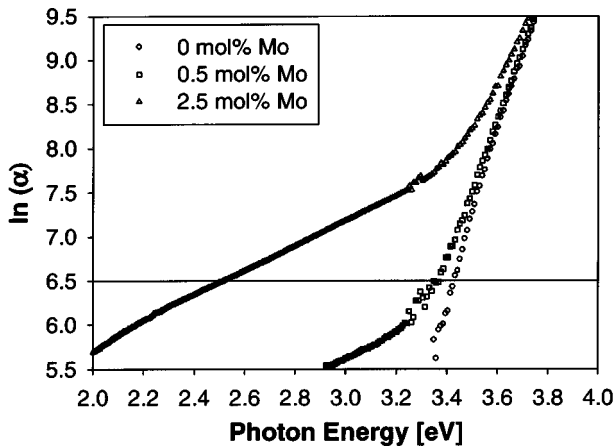


Fig. 2. Plot of $\ln(\alpha)$ vs photon energy.

Fig. 3는 TEM 분석결과와 사진으로 사진 상에 표시된 타원은 Mo/Ti 입자로 particle size를 나타내고 있다. 이 타원과 사진 상의 dimension 표시를 비교하면 입자의 지름이 약 3-4 nm 이고 격자 간격이 약 3.57 Å임을 알 수 있다. EDP에서도 다음 식 (2)에서 결정된 d 값에 의해 (101), (200), (103) anatase결정구조의 TiO₂가 확인되었다.

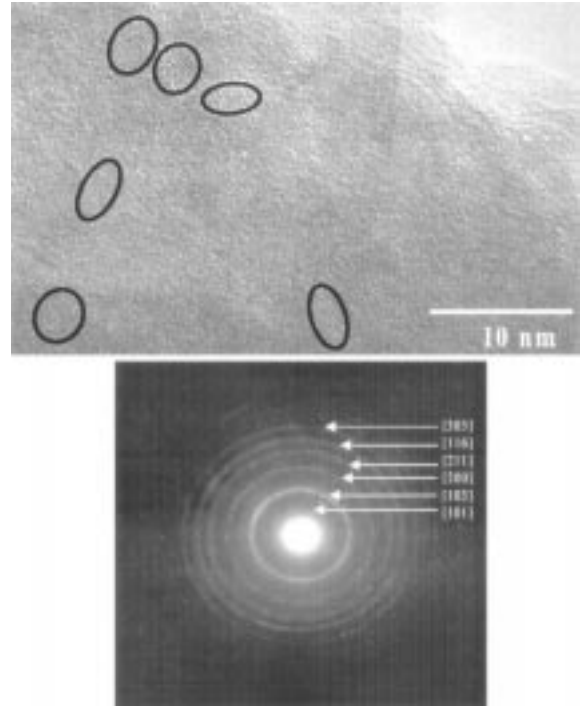


Fig. 3. TEM-EDP of the prepared 0.5 mol% Mo/Ti.

$$\lambda \cdot L = R_v \cdot d \tag{2}$$

EDP에서 Scherrer선이 넓게 퍼져있는 것은 초미세의 결정을 의미하며 TEM과 EDP에서 순수 TiO₂와 Mo/Ti와의 차이점은 없었다[16, 17]. EDAX 분석으로 실제 Mo의 농도를 확인해 본 결과 이론적으로 계산한 Mo의 농도와 일치함을 확인하였으며(Table 1), XPS로 치환된 형태가 Mo(V)(3d_{3/2} 233.1 eV, 3d_{5/2} 231.5 eV)임을 확인하였다[Ti(IV)의 경우 2p_{1/2} 464.2 eV, 2p_{3/2} 458.5 eV](Fig. 4).

Fig. 5는 2.5 mol% Mo/Ti의 온도별 열처리 후 XRD 분석결과로, 처리온도가 증가할수록 anatase TiO₂ 양과 rutile결정이 증가함을 나타내고 있다. 그리고 이와 같은 열처리 후의 photonic efficiency를 측정 한 결과 열처리 온도가 증가할수록 효율이 점차적으로 줄어드는 현상이 관찰되었는데(Fig. 6), 이는 SEM분석(Fig. 7)에서 볼 수 있듯이 열처리를 수행함으로써 particle들이 agglomeration이 된 것과 광화학적 비활성상태로 알려진 rutile 결정의 생성이 주된 원인이라 설명할 수 있다.

3-2. Photonic Efficiency

Fig. 8는 Mo첨가에 따라 photonic efficiency를 측정한 결과 0.5 mol%에서 최대를 나타내고, 그 이후의 농도증가에서는 오히려 photonic efficiency가 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 감소경향은 다른 dopant 첨가에 관한 연구에서도 흔히 관찰되는데[7], 이유는 첨가된 dopant의 양의 증가에 따라 trap된 전자-정공 사이의 거리가 감소하여, 결과적으로 재결합속도 증가하는 것으로 설명될 수 있으며, 다음과 같은 식 (3)에 의해 표현된다[18, 19].

Table 1. EDAX analysis of Mo/Ti

Element	0.5 mol% Mo-TiO ₂		1 mol% Mo-TiO ₂		2.5 mol% Mo-TiO ₂	
	25 °C	450 °C, 2 hr	25 °C	450 °C, 2 hr	25 °C	450 °C, 2 hr
Ti(atom%)	84.94	98.83	84.07	98.05	80.91	96.78
Mo(atom%)	0.94	1.17	1.85	1.95	3.69	3.22
Cl(atom%)	14.12	0	14.08	0	15.40	0

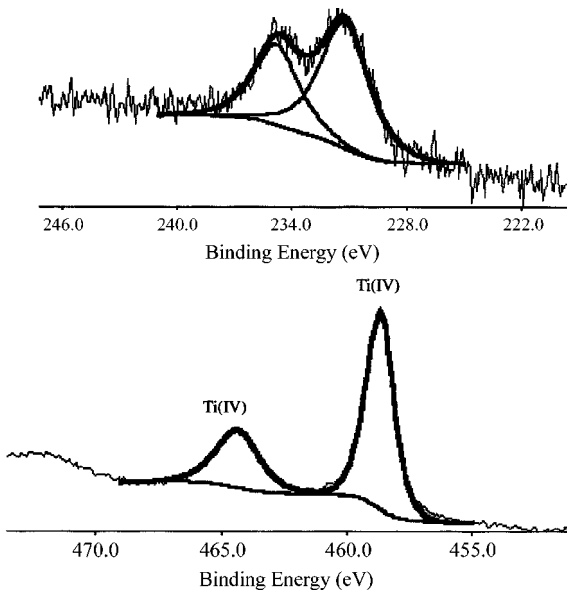


Fig. 4. XPS fitting of the 0.5 mol% Mo/Ti mixed oxides(Mo(V) 3d_{3/2} 233.1 eV, 3d_{5/2} 231.5 eV; Ti(IV) 2p_{1/2} 464.2 eV, 2p_{3/2} 458.5 eV).

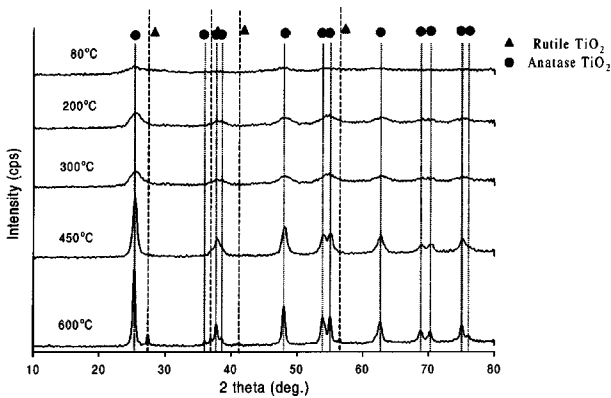


Fig. 5. XRD pattern of 2.5 Mo/Ti with different heat treatment temperatures.

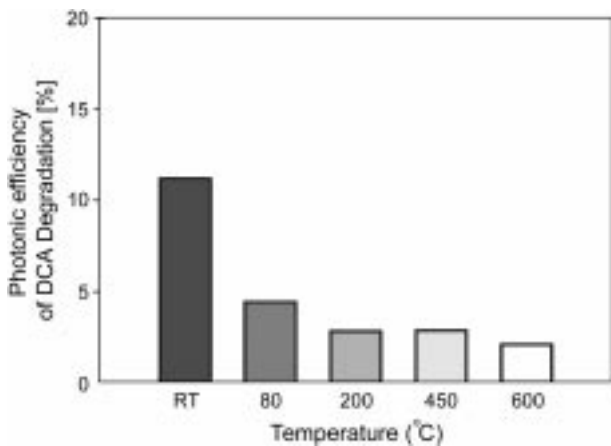


Fig. 6. Photonic efficiencies for the heat-treated 2.5 Mo/Ti mixed oxides for 2 hr.

$$k_{recomb} \propto \exp(-2R/a_0) \quad (3)$$

여기서 a_0 는 trap된 전자들의 hydrogenic wave function이고 R은 trap

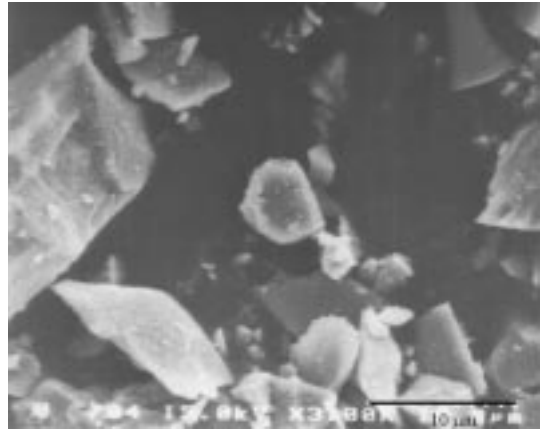


Fig. 7. SEM image of affloerated particles after heat treatment at 450 °C for 2 hr.

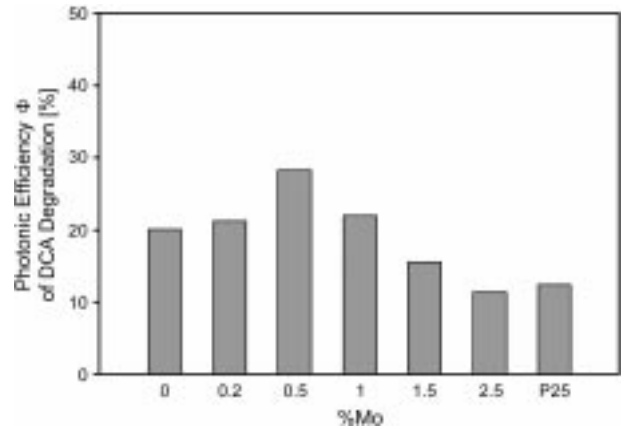


Fig. 8. Photonic efficiency for the photocatalytic degradation of DCA with 0.5 g/L Mo/Ti mixed oxide colloids of different Mo content (1 mM DCA, measured at pH 3, O₂-sat.)

된 전자-정공 사이의 거리이다. 이 식에서 알 수 있듯이 dopant 농도에 증가함에 따라 particle내에 dopant의 수가 증가하므로 trap site의 평균 거리가 감소하여 재결합속도를 증가시키게 된다. 결론적으로 trap site의 효율적 이용과 재결합 가능성과의 조화에 의해 최적의 dopant 농도는 결정된다.

4. 결 론

Mo⁵⁺를 0-2.5 mol%의 농도범위로 TiO₂에 첨가한 Mo/Ti는 UV/VIS spectrometer 측정결과, 광촉매의 빛의 흡수파장을 가시광선 영역으로 이동시키고 동시에 광촉매의 효율을 향상시킴을 관찰할 수 있었다. TEM, EDP와 XRD pattern의 조사결과 입자의 지름이 약 4 nm인 anatase TiO₂ 임을 확인하였으며, EDP에서도 anatase결정구조의 TiO₂를 확인하였다. EDAX결과 제조된 Mo/Ti혼합광촉매 내의 Mo의 함량은 제조하고자하는 이론값과 근사하였으며, XPS로 Mo(V)의 존재를 확인하였다. Mo⁵⁺의 첨가량이 증가할수록 Mo/Ti의 빛의 흡수파장대가 red-shift되는 것이 밝혀졌으며 2.5 mol% Mo가 첨가된 Mo/Ti 광촉매의 경우 흡수파장의 onset이 3.2 eV 정도로 이동하였으나, DCA분해를 통한 photonic efficiency는 0.5 mol% Mo/Ti의 경우 0.28로 최대이었다. 이는 Mo의 함유량이 증가할수록 점진적으로 전자트랩 효과에 의하여 광촉매 효율이 상승하다가, 0.5 mol% 이상이 첨가되는 경우에는 오히려 전자/정공 트랩 거리의 감소로 인하여 전자-정공의 재결합이 증진되기 때문으로 여

겨진다. 열처리 온도가 증가할수록 측정된 photonic efficiency는 감소하였는데, 이는 열처리 후 촉매입자들의 agglomeration에 의한 비표면적 감소와 광화학적 비활성인 rutile결정의 생성이 주된 원인으로 분석되었다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업의 일부 결과로, 과학기술부의 재정지원에 감사드리며, TEM-EDP분석에 도움을 주신 한국과학기술원 재료공학과 이정용 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, T. K., Joo, H. K., Shul, Y. G., Choi, W. and Choi, J. H.: in Auh, C. M. and Lee, K. W.(Eds.), "Photochemical Conversion and Applications," KISTEP 99-05(1999).
2. Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *J. of KSEE*, **21**(6), 1231(1999).
3. Kim, D. H., Lee, T. K., Kim, K. B. and Lee, S. W.: *Korean J. of Materials Research*, **6**(3), 282(1996).
4. Yoon, J. K., Kang, J. W., Lee, T. K., Jeon, M. S. and Joo, H. K.: *J. of KSEE*, **21**(5), 1003(1999).
5. Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M. R.: *J. Phys. Chem.*, **98**, 13669 (1994).
6. Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M. R.: *Angew. Chem.*, **106**, 1148 (1994).
7. Choi, W.: Ph. D. dissertation, California Institute of Technology, Pasadena, USA(1996).
8. Bahnemann, D. W.: in E. Pelizzetti and M. Schiavello(Eds.), "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Publisher, Netherlands(1991).
9. Bahnemann, D. W.: *Israel J. of Chemistry*, **33**, 115(1993).
10. Jeon, M. S., Lee, T. K., Kim, D. H., Joo, H. K. and Kim, H. T.: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **57**(1999).
11. Bahnemann, D. W., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P. and Serpone, N.: in G. R. Helz, R. G. Zepp, and D. G. Crosby(Eds.), "Aquatic and Surface Photochemistry," Lewis Publishers(1994).
12. Bockelmann, D., Lindner, M. and Bahnemann, D.: in E. Pelizzetti (Ed.), "Fine Particles Science and Technology," Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 675(1996).
13. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
14. Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 5196(1988).
15. Kikkawa, H., O'Regan, B. and Anderson, M. A.: *J. Electroanal Chem.*, **309**, 91(1991).
16. Powder Diffraction File. Setd 21-22; JCPDS: Swarthmore, Vol. PDIS-22iRB, 21-1272(1980).
17. Cullity, B. D.: "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd ed., Addison Wesley, MA(1978).
18. Grätzel, M.: "Heterogeneous Photochemical Electron Transfer Reaction," CRC Press, Boca Ration, Florida, USA(1987).
19. Grätzel, M.: in Serpone, N. and Pelizzetti, E.(Eds.), "Photocatalysis: Fundamentals and Applications," John Wiley & Sons, New York(1989).