

광화학 반응을 이용한 고도 수처리에 관한 연구

김민식·성대동*
경남정보대학 식품화학부·'동아대학교 화학과
(1999년 3월 13일 접수)

A Study on Water Advanced Water Treatment by Photochemical Reaction

Min-Sik Kim and Dae-Dong Sung*

Div. of Food & Chemical Engineering, Kyungnam College of Information & Technology, Pusan 617-701, Korea
*Dept. of Chemistry, Dong-A University, Saha-Gu, Pusan 604-714, Korea
(Manuscript received 13 March, 1999)

The Photodegradation efficient of total organic compounds in the drinking water has been studied using the methods of photocatalytic reaction and laser beam irradiation.

The results are summarized as follows:

1. The photodegradation efficiency of total organic compounds shows as 50% to 80% as within one hour and after this the efficiency is decreased slowly.
2. The photodegradation efficiency of total organic compounds shows as 65 to 90% within 3.3min. when Nd : YAG beam is irradiated to the water layer.
3. An excellent observation of the organic compound removal efficiency gives revealed in that case of the longest wavelength of 532nm is irradiated among the three kinds of laser beam sources of 532nm, 355nm and 266nm.
4. The organic compound removal efficiency shows high in the case of UV beam irradiation in the thin layer of water. However the efficiency is not depended on the thickness of water layer severely.
5. The removal efficiency of the organic compounds in the direct irradiation shows higher than the indirect irradiation in the case of UV beam, but the efficiency is not depended on the direction of irradiation in the case of Nd : YAG beam irradiation.

Key words : photochemical reaction, trihalomethanes, Nd : YAG laser, photocatalytic reaction, total organic compound, ozonation.

1. 서론

고도 정수 처리시 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds : VOCs)의 제거는 주로 광산화 촉매법¹⁾에 의존하고 있다. 광산화 촉매법은 에너지가 큰 단파장의 빛을 이용하여 물분자를 OH라디칼로 변화시킨 후 OH라디칼이 휘발성 유기화합물 또는 난분해성 유기화합물을 분해시키는 방법이다. 그러나 휘발성 유기화합물 또는 난분해성 유기화합물의 광산화 촉매법에 의한 제거효율은 크게 떨어지는 것으로 알려져 있다. 에너지가 큰 자외선이 통과하는 수층의 깊이에 따른 빛의 세기의 감소로 광촉매에 의하여 생성된 광자수가 이들 유기화합물에 도달하기 전에 급격히 줄어들기 때문에 광산화 효율의 저감²⁾이 커진다. 또한 광산화법에 의한 휘발성 유기화

합물의 분해는 반응속도에 따라 큰 영향을 받는데 반응 속도에 영향을 주는 인자로는 TiO₂, CdS, ZnO등의 고정 촉매의 유효 흡착면적³⁾과 빛의 투과량에 대한 광활성 양자수득율⁴⁾등이 있다. 따라서 광산화 촉매법에 의한 휘발성 유기화합물의 분해제거는 아직도 실용화 단계에 이르지 못하고 있는 실정이다.

본 연구는 상수원에 존재하는 유기화합물과 정수장에서 염소처리후 생성되는 trihalomethane류와 같은 휘발성 난분해성 유기화합물의 효율적 처리를 위해 새로운 광산화촉매법을 개발하고 대단위 고도정수처리를 위한 레이저빔에 의한 휘발성 난분해성 유기화합물을 분해 처리하고자 하였다.

TiO₂ 광촉매 존재하에서 UV량의 조사에 의한 난분해

생 유기물의 분해제거 효율과 오존처리-UV조사 이후의 유기물질의 분해와의 상관관계도 알아보았다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 고도정수 pilot-plant의 흐름도와 개략도는 Fig. 1에 나타난 것처럼 모래 여과수, 오존발생기, 오존접촉기, UV빔 조사기 및 Nd:YAG레이저빔 조사기로 구성되어 있다. pilot-plant의 원수는 기존 정수공정 중 여과공정이후의 분배조로부터 펌프를 이용하여 0.5m³/sec의 유속으로 원수조로부터 유입되며 이 원수에 곧 trihalomethane, 1,1,1-trichloroethane, tetrachloroethane, 및 trichloroethylene을 혼합하였다. 반응조는 trihalomethane과 그 외의 휘발성 유기화합물 및 난분해성 유기화합물에 의한 흡착과 용해를 방지하기 위하여 유리로 제작하였다.

오존발생기에서 발생하는 오존의 최대발생용량은 30mL/hr로 오존주입은 오존접촉조 하부의 미세다공관(diffuser)에 의하여 원수에 분산되게 하였다. 여분의 오존기체 배기는 오존접촉조 상부의 배기관에 연결된 배기오존처리 시설을 통해 대기 중으로 방출되게 하였다. UV조사기는 A-bed 윗부분의 수중에 직접 조사되도록 350nm-UV lamp를 장착하였다. 자외선은 A-bed의 유리층을 통하여 간접 조사하거나 혹은 수면 위에서 직접 조사하는 방법으로 두 가지 방법에 의존하였다. UV lamp는 최대과장 350nm의 Hanovia High Pressure lamp를 사용하였다. 반응물은 자석것개로 저어주었다.

UV조사에 의한 광산화 촉매의 효율을 높이기 위하여 TiO₂-유리판을 A-bed에 넣어주었다. 레이저빔이 닿는 B-bed와 A-bed는 각각 UV빔과 레이저빔이 잘 통할 수 있는 원통형 유리관으로 하였다. B-bed의 물 속에 존재하는 유리산소를 제거하기 위하여 질소기체를 흘려 보냈다. 레이저 섬광에 사용된 레이저 광원은 영국 Spectron사 제품인 SL400 Pulsed Nd:YAG 레이저로서 532nm, 355nm, 266nm standard beam source를 내며 각각의 파장에 대한 출력조건은 다음과 같다. 10Hz(condition); 532nm(100mJ), 355nm(55mJ), 266nm(30mJ); Pulse duration FWHM, 15nsec; Energy stability, 2rms; beam diameter nominal, 6mm; electrical supply(single phase), 3.5kVA이며 본 연구에서는 이들 세 가지 빔을 모두 응용하여 실험하였다.

2.2. 시약

본 연구에 사용한 시약중 trihalomethane은 각각 미국 Aldrich제 bromodichloromethane(CHBrCl₂), chlorodibromomethane(CHBr₂Cl), bromoform(CHBr₃), chloroform(CHCl₃), chlorodifluoromethane(CHClF₂), dichlorofluoromethane(CHCl₂F)을 구입하여 Gillo 등⁵⁾의 방법에 따라 정제한 후 사용하였다. 1,1,1-trichloroethane(CH₃CCl₃), tetrachloroethylene(C₂Cl₄=CCl₂), trichloroethylene(CICH=CCl₂)는 미국 Aldrich제 특급시약을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

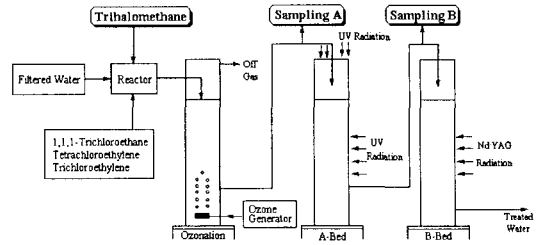


Fig. 1. Schematic diagram of advanced water treatment processes with ozone, UV radiation and Nd:YAG radiation systems(The diameter and height of sampling and ozonation towers are 290mm, 9800mm respectively).

TiO₂는 일본Tokyo Kasei제 특급시약을 구입하여 그대로 사용하였다. A-bed에 사용한 TiO₂촉매표면은 다음과 같이 만들었다. 입자의 크기가 5μ 이하인(99%+특급) TiO₂를 면적이 280mm×90mm인 유리판에 결합제와 물에 혼합시켜 고르게 도포한후 실온에서 5시간동안 건조시킨 후 이것을 120℃에서 3시간 동안 가열 소성시킨후 다시 500℃에서 1시간 동안 소성 시키고 마지막에 850℃에서 2시간 동안 소성 시킨다. 일반적으로 음용수 기준 정수처리시 trihalomethane류의 농도는 0.1ppb 이하를 적용 받고 있으나 본 연구에서는 고농도의 trihalomethane류 존재시 광화학 반응을 통한 trihalomethane류의 제거 효율을 알아보기 위하여 trihalomethane류의 농도를 높게 하였다. 따라서 반응조에 가해진 trihalomethane 1,1,1-trichloroethane, tetrachloroethane 및 trichloroethylene을 사용하였고 이들을 각각 물에 희석하였을 때의 최종 농도로서 총 유기화합물의 양(total organic compounds : TOCS)은 3.5~5.0 ppm이 되게 하였다.

2.3. 실험 및 분석

실험은 4단계로 나누어 진행하였다.

제 1단계에서는 UV에 의한 광분해효율을 조사하기 위하여 TiO₂광산화 촉매 존재하에서 UV lamp를 조사시켜 가면서 TOC의 분해 효율을 관측하였다.

2~4단계에서는 Nd:YAG 레이저빔 조사시 광원을 각각 532nm, 355nm, 266nm의 조건에 맞추어 놓고 이들 각각의 빔 조사에 의한 TOC의 분해 효율을 관측하였다.

오존 주입농도는 0.5~5.0mg/ℓ, 오존접촉시간은 10.5~18.0min. 범위 내에서 조절하였다. 평균 접촉시간은 평균 오존주입농도 3mg/ℓ 일 때 12min이 되게 하였다. 물의 흐름 속도에 의한 점성계수가 변하지 않도록 유량을 23.0~16.5m³/hr로 하였고 이때 수온은 10℃로 유지하였다.

잔류 TOC분석은 용매추출법을 이용하여 GC/FID(Hewlett Packard HP-5990)으로 분석하였다. 시료는 테프론 마개가 달린 10mℓ의 유리시험관에 채취하여 hexane 2mℓ로 추출하고 GC에 주입하여 크로마토그램을 얻은 후 표준 용액으로 동일 방법에 의하여 작성된 검량선을 이용하여 정량분석 하였다.

본 연구에서는 TOC의 휘발에 의한 오차를 보정하기 위하여 자의선을 쪼여주지 않고 다른 조건에서 공시험을 한후 비교 검증하였다. TOC의 GC상의 분석결과와 비교하기 위하여 별도로 Shimadzu사의 제품인 Model TOC-5000을 이용하여 Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method에 의하여 TOC를 분석하였다. TOC분석에 사용된 기체크로마토그래프의 작동 조건은 다음과 같다. 30m×0.25mm×0.25 μ m인 VOC컬럼을 사용하였고, 주입구의 온도는 150 $^{\circ}$ C, microsyringe상의 시료 채취량은 1 μ l, oven의 온도는 70 $^{\circ}$ C-150 $^{\circ}$ C로 유지하였고 승온 온도는 5 $^{\circ}$ C/min. 이었다. 운반기체는 He을 사용하였고 이때 유속은 10ml/min. 이었다. 검출구의 온도는 300 $^{\circ}$ C로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광촉매 산화에 의한 TOC의 광분해 효율

350nm파장의 UV빔을 A-bed에 조사시켰을 때 TOC의 광분해효율을 알아보았다. Fig. 2에는 광산화촉매제인 TiO₂를 A-bed에 넣은후 반응시간에 따른 TOC의 광분해 제거효율을 나타내었다.

Fig. 2에서 보면 최초 UV빔 조사후 1시간 이내에 50%~80%의 제거 효율을 보이고 그 이후에는 서서히 분해 제거됨을 보인다. Trihalomethane은 할로젠화 에탄 및 할로젠화 에틸렌 보다 분해 제거 효율이 떨어짐을 보인다. 예로서 최초 UV조사후 20분에서 trihalomethane은 할로젠화 에탄 및 할로젠화 에틸렌보다 제거효율이 절반 이하로 떨어짐을 나타낸다. 이와 같은 현상은 탄소원자와 할로젠원자사이의 결합에너지와 탄소-탄소 원자사이의 결합에너지의 차이⁶⁾에서 오는 것으로 생각된다. 즉 C-C의 결합에너지는 343KJ·mol⁻¹인 반면에 C=C의 결합에너지는 615KJ·mol⁻¹이고 C-H의 결합에너지는 416KJ·mol⁻¹, 그리고 C-Cl의 결합에너지는 326KJ·mol⁻¹이며 C-F의 결합에너지는 490KJ·mol⁻¹⁷⁾이다. ClCH=CCl₂의 경우 C=C 이중결합을 갖고 있는 데도 불구하고 제거 효율이 뛰어난 것은 1-탄소와 2-탄소에 수소원자와 염소원자들이 비대칭으로 결합되어 광산화 촉매에 의한 원자와 원자사이의 신축-진동이 크게 증가하기 때문일 것으로 생각된다.

A-bed의 수층에 놓인 TiO₂는 350nm파장의 빛을 흡수하여 electron/hole쌍을 형성할 것이 예상된다.⁸⁾ TiO₂는 ZnO등과 같은 다른 광산화제에 비해 전자를 trapping 하는 효과가 크기 때문에 광전효과를 잘 나타낸다. TiO₂ 광산화제는 수층에서 광전효과를 일으켜 전자의 생성을 용이하게 하고 TiO₂ 촉매 표면과 수층에 투과된 빛에 의하여 band gap이 생긴다.⁹⁾ 이때 TiO₂주위에 있는 물분자는 광전변색효과(photoelectrochromic effect)를 나타내게 될 것이다. 광전변색 효과를 나타내는 TiO₂와 주위의 물분자는 전도띠에서 자유하전 운반체(free charge carrier in the conduction band : e_{CB})로 작용하게 되고 동시에 원자가 띠에서는 자유 하전 운반체(free charge carrier in the valence band : hv_B)로 작용할 것이다.¹⁰⁾ e_{CB}로 작용하는 TiO₂-H₂O 및 TiO₂(e_{CB})¹¹⁾는 곧 바로

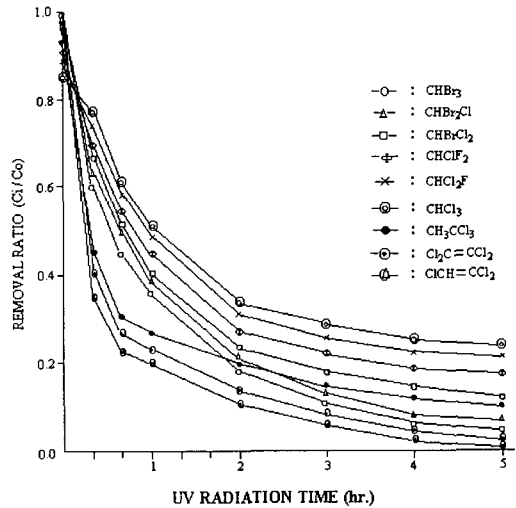


Fig. 2. Photodegradation of organic compounds with UV irradiation Ci/Co means the ratio of the remaining concentration of organic compound versus the original concentration of organic compound.

전자를 받아들여 TiO₂(e_v)¹²⁾상태로 되고 반면에 빛에너지(hv_B)로 작용하는 TiO₂-H₂O와 TiO₂(hv_B)는 양공(陽孔:hole)을 형성하여 TiO₂(ht)¹³⁾가 될 것이다.

3.2. Nd:YAG 레이저 빔에 의한 TOC의 광분해효율

TiO₂광산화 촉매제 존재하에서 B-bed에 Nd:YAG 레이저 빔을 조사했을 때 반응시간에 따른 TOC의 광분해

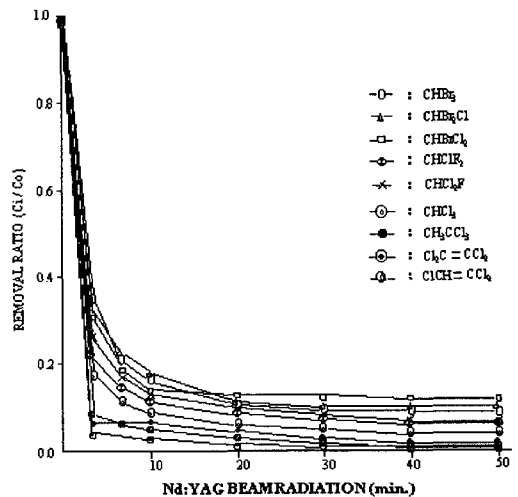


Fig. 3. Photodegradation of organic compounds with Nd:YAG beam(532nm) irradiation. Ci/Co means the ratio of the remaining concentration of organic compound versus the original concentration of organic compound.

제거효율을 알아보았다. Fig. 3에는 Nd:YAG 레이저 빔이 최대파장 532nm에서 발진되도록 한 후 시간 변화에 따른 TOC의 제거 효율을 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 보면 최초 Nd:YAG 레이저 빔을 조사후 3.3min. 이내에 65%~90%의 제거 효율을 보이고 10min. 이후부터는 TOC가 더 이상 제거되지 않고 일정한 비율을 유지한다. 수층에 Nd:YAG 레이저 빔을 조사시켰을 때의 TOC의 광분해 효율은 UV조사시의 광분해 효율보다 약 2~3배 크게 나타난다. 이것은 광산화 촉매제에 의한 UV조사시 수층에 있는 물분자와 TiO₂에 의한 band gap에 의한 광전변색효과에 의해 TOC가 분해되는 것보다도 파장이 긴 532nm의 레이저 빔에 의한 TOC분자들의 결합해리가 더욱 용이하게 진행됨을 뜻한다. 특히 trihalomethane보다도 할로젠화 에탄 및 할로젠화 에틸렌의 제거 효율이 크게 나타났는데 이것은 C-C결합과 C=C결합을 끊는데 532nm레이저 빔이 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 4에는 Nd:YAG 레이저 빔을 355nm에서 발진되게 한 후 시간 변화에 따른 TOC의 제거 효율을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보면 Nd:YAG 레이저 빔을 조사후 TOC의 제거효율은 시간 변화에 따라 완만히 변하고 있음을 보여준다. 앞서 532nm에서는 beam조사후 최초 3.3min. 이내에 TOC의 분해 제거가 크게 진행되는 데 비해 355nm에서는 최초 3.3min. 이내에서는 18%~47% 정도의 제거 효율을 보여준다. 이것으로 미루어 볼 때 TOC의 제거는 355nm에서 보다는 장파장인 532nm에서 그 효율이 커짐을 알 수 있다. 또한 trihalomethane과 할로젠화 에탄 및 할로젠화 에틸렌의 제거 효율의 차이도 크게 나타나지 않는다.

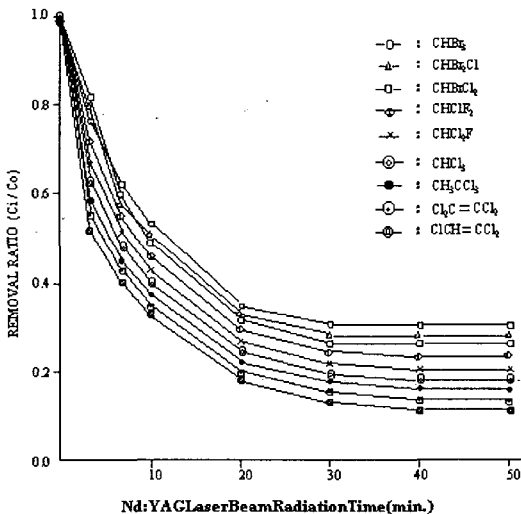


Fig. 4. Photodegradation of organic compounds with Nd:YAG laser beam(355nm) irradiation. Ci/Co means the ratio of the remaining concentration of organic compound versus the original concentration of organic compound.

Fig. 5에는 Nd:YAG 레이저 빔을 266nm에서 발진되게 한 후 시간 변화에 따른 TOC의 제거 효율을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보면 Nd:YAG 레이저 빔을 조사후 TOC의 제거 효율은 앞서 355nm의 Nd:YAG 레이저 빔 조사때 보다 크게 감소함을 보인다. 즉 빔 조사후 50min. 이후에서도 TOC의 분해 제거 효율은 45%~65%수준에 그치고 있다. 이것은 Nd:YAG 레이저 빔 조사시 단파장의 레이저 빔은 수층에 있는 TOC를 효율적으로 분해시키지 못하기 때문이다.

3.3. 수층의 두께 및 광조사 방법에 따른 분해 효율

Table 1에서는 UV빛 조사에 의한 광촉매 산화에 따른 TOC의 분해 효율과 Nd:YAG 레이저 빔 조사에 의한 TOC의 분해 효율을 각각 나타내었다. 각 유기물질의 농도는 수층의 두께에 관계없이 4.0ppm이 되게 일정하게 유지하였다.

Table 1에서 보면 UV빔조사나 Nd:YAG레이저빔 조사에 관계없이 수층의 두께가 40cm에서 80cm로 두꺼워질수록 제거효율이 떨어짐을 알 수 있다. 수층이 40cm인 경우 수층이 80cm인 경우에 비해 UV빔 조사시 제거효율은 약 7.6 %~8.5 %가량 떨어짐을 알 수 있다.

반면에 Nd:YAG레이저 빔일 경우는 수층의 두께변화에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이것은 다량의 물속에 녹아 있는 휘발성 유기물과 난분해성 유기물질의 분해제거에는 UV빔 조사에 의한 광촉매 산화법 보다는 레이저 빔에 의한 직접분해가 더욱 효율적임을 뜻한다. 그리고 UV빔 조사에 의한 효율은 레이저 빔조사에 의한 효율보다 52배에서 746배 정도까지 떨어짐을 알 수 있

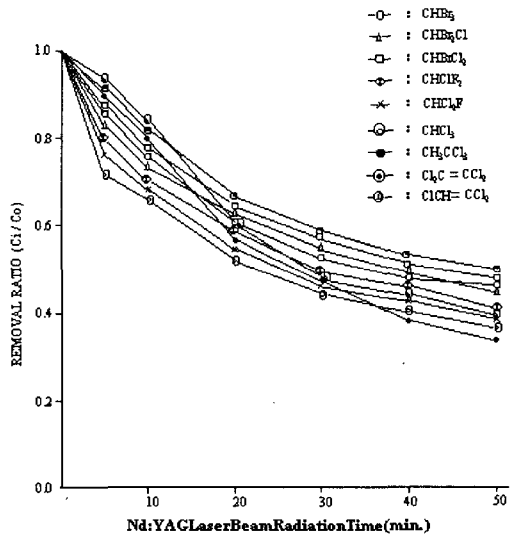


Fig. 5. Photodegradation of organic compounds with Nd:YAG laser beam(266nm) irradiation. Ci/Co means the ratio of the remaining concentration of organic compound versus the original concentration of organic compound.

Table 1. Remaining Amounts of The Organic Compounds on Different Water Thickness by Irradiations of UV Beam and Laser Beam

Water thickness (cm)	*Organic compound	UV irradiation (350nm)**	Laser beam irradiation(532nm)**
40	CHBr ₃	0.970	0.0013
	CHBrCl ₂	0.930	0.0016
	CH ₃ CCl ₃	1.080	0.0210
	ClCH=CCl ₂	1.230	0.0190
60	CHBr ₃	0.840	0.0012
	CHBrCl ₂	0.760	0.0014
	CH ₃ CCl ₃	0.920	0.0200
	ClCH=CCl ₂	0.940	0.0190
80	CHBr ₃	0.820	0.0012
	CHBrCl ₂	0.750	0.0014
	CH ₃ CCl ₃	0.920	0.0190
	ClCH=CCl ₂	0.930	0.0180

* The original concentration of each organic compound has been maintained as 4.0ppm constantly from the entrance to the way out.

** The irradiation time was 2 hours for UV beam and 50minutes for laser beam.

다. 즉 CHBr₃의 경우 UV빔조사후 수층에 잔존하는 양은 0.97ppm인 반면에 레이저빔 조사후 수층에 잔존하는 양은 0.0013ppm으로 잔존 CHBr₃의 양은 UV빔 조사시 가 약 746배 많음을 알 수 있다.

Table 2에는 광조사 방법에 따른 TOC의 분해효율을 각각 나타내었다.

Table 2에서 보면 레이저 빔조사시 TOC의 제거효율은 빔을 수층에 직접 조사한 것과 유리층을 통과한 간접 조사의 것과 비교해 볼 때 거의 차이가 나지 않는다. 반면에 UV빔 조사시 직접조사와 간접조사는 큰 차이를 보인다. UV빔 조사시 UV빔이 직접 수층에 닿기 전에 유리층에 의하여 350nm의 빔이 많이 흡수되어 수층에 도달하는 광자수가 절대적으로 줄어들면서 광산화 효율에 영향을 미침을 뜻한다.

4. 결 론

TiO₂광산화 촉매 존재하에서 UV빔 조사와 Nd:YAG 레이저빔 조사시 물 속에 녹아 있는 휘발성 유기화합물 및 난분해성 유기화합물의 분해 제거 효율을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 광촉매 산화에 의한 TOC의 분해 제거 효율은 UV 조사후 1시간이내에 50%~80%를 나타내었고 그 이후에는 서서히 감소하였다.

2) Nd:YAG레이저 빔에 의한 TOC의 분해제거 효율은 빔 조사후 3.3min. 이내에 65%~90%를 나타내었고 10min. 이후부터는 더 이상 제거되지 않고 일정한 비율

Table 2. Remaining Amounts of The Organic Compounds on Direction of Irradiation of UV Beam and Laser Beam for 1 Hour

*Direction of Irradiation	**Organic compound	UV irradiation (350nm)***	Laser beam irradiation(532nm)***
Direct Contact	CHBr ₃	1.43	0.0012
	CHBrCl ₂	1.17	0.0014
	CH ₃ CCl ₃	1.62	0.0190
	ClCH=CCl ₂	1.65	0.0170
Indirect Contact	CHBr ₃	2.14	0.0011
	CHBrCl ₂	2.08	0.0014
	CH ₃ CCl ₃	2.43	0.0190
	ClCH=CCl ₂	2.71	0.0170

* The thickness of water was 40cm.

** The original concentration of each organic compound has been maintained as 4.0ppm constantly from the entrance to the way out.

*** Both water tanks of UV beam and laser beam are irradiated for one hour.

로 유지되었다.

3) Nd:YAG레이저 빔 조사시 532nm, 355nm 및 266nm의 세 파장에서 관측한 결과 532nm의 장파장에서 TOC의 제거효율이 가장 크게 나타내었다.

4) UV빔 조사시 수층의 두께가 얇을수록 TOC의 분해제거 효율이 양호하였다. Nd:YAG의 경우 수층의 두께에 영향을 받지 않았다.

5) UV빔의 경우 수층에 직접 조사하였을 때 TOC의 분해제거 효율이 간접 조사보다 우세하였다. 그러나 Nd:YAG레이저 빔의 경우 직접 조사와 간접조사에 큰 영향을 받지 않았다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) American Society for Testing and Materials(ASTM), 1993, Standard Definitions of Terms and Abbreviations Relating to Physical and Chemical Characteristics of Refuse Derived Fuel in 1993, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.04, ASTM, Philadelphia, PA.
- 2) Vickers, 1994, A. Handbook of Water Conservation, Lewis Publishers, 121 S. Main St., Chelsea, MI 48118.
- 3) Laird, C., 1991, Water-Efficient Technologies : A Catalog for the Residential / Light Commercial Sector, Rocky Mountain Institute, Snowmass, Colo.
- 4) U. S. Environmental Protection Agency (USEPA),

- Methodology for Assessing Environmental Release and Exposure to Municipal Solid Waste Combustor Residuals, USEPA, Office of Research and Development, EPA/600/8-91/031, Washington, D. C.
- 5) Gillo, L., 1939, *Ann. Chim.*, 12, 281.
 - 6) Wall, F. T., 1974, *Chemical Thermodynamics*, 3rd ed., Freeman, W. H., San Francisco, 63.
 - 7) Clark, R. J. H. and D. M., 1975, *Rippon, Chem. Commun.*, 1971, 1295 ; Clark, R. J. H., and Mitchell, P. D. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 71, 515.
 - 8) Bahnmann, D., A. Henglein, and L. Spanhel, 1984, *Faraday Discuss, Chem Soc.* 88, 4278.
 - 9) Dimitrijevic, N. M., 1922, *Chem. Phys. Lett.*, 194, 457.
 - 10) Steigrwald, M. L. and L. E. Bruns, 1990, *Acc. Chem. Res.*, 23, 183.
 - 11) Haase, M., H. Weller, and A. Henhlein, 1988, *J. Phys. Chem.*, 92, 482.
 - 12) Dubois, D., K. M. Kadish, S. Flanagan, and L. J. Wilson, 1991, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 7773.
 - 13) Lawson, D. R., D. L. Feldheim, C. A. Foss, P. Dorhout, C. M. Elliot, C. R. Cartin, and B. Parkinson, 1992, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 268.