

졸-겔법으로 제조된 TiO₂촉매에 의한 합성세제의 광분해

양천회[†] · 홍필선^{*}

한밭대학교 화학공학과 · *에너지·청정기술연구소
(2001. 4. 14. 접수 / 2001. 8. 23. 채택)

A Photocatalytic Degradation of Synthetic Detergents over TiO₂ Catalysts Prepared by Sol-Gel Method

Chun-Hoe Yang[†] · Phil-Sun Hong^{*}

Department of Chemical Engineering Hanbat National University · *Research Center of Energy and Clean Technology
(Received April 14, 2001 / Accepted August 23, 2001)

Abstract : An aqueous solution of a commercial liquid synthetic detergent for kitchen use was photodecomposed in the presence of titanium dioxides powder under an atmosphere of air at room temperature. Titanium dioxides were prepared by sol-gel method from titanium iso-propoxide at different R ratio(H₂O/titanium iso-propoxide) and calcined at 500°C. All titanium dioxides were characterized by XRD, BET surface area analyzer and UV-VIS spectrometer. The surface area of titanium dioxides prepared at R ratio=6 appeared higher volume about 20% than commercial TiO₂ catalysts. XRD patterns of titania particles were observed mixing phase together with rutile and anatase type. Titanium dioxides prepared by sol-gel method show higher activity about 6% than commercial TiO₂ catalysts on the photocatalytic degradation of a commercial liquid synthetic detergent for kitchen. The concentration of the detergent decreased to about 90% of its initial value at illumination times of 2 hour. Illumination for 30 minutes decreased the concentration of oxygen to about one-fifth of the initial value.

Key Words : synthetic detergent for kitchen, sol-gel method, XRD, BET

1. 서 론

하천이나 호수 또는 바다에 유입되는 폐수 중 산업폐수와 함께 미분해 합성세제에 의한 수질오염이 중요한 문제로 대두되고 있는데 이와 같은 미분해 합성세제를 광촉매에 의한 광화학반응으로 완전하게 분해시키고자 하는 노력이 최근에 계속되고 있다.

광촉매를 이용한 광전기화학반응은 태양에너지의 화학에너지로의 전환이라는 관점에서 물 혹은 알코올 등의 유기화합물로부터 수소를 발생시킨다던가, 환경오염 물질의 분해제거반응 등이 주된 연구 과제이었다. 지금까지 사용된 광촉매로는 TiO₂ 분말(anatase)형태의 것과 코팅된 유리섬유 형태의 것 등이 사용되었지만 후자의 것은 효율성과 내구성이 전자에 비해 좋지 않아 최근에는 대부분 분말

형태의 TiO₂가 주로 사용되고 있다. 따라서 광 촉매의 입자크기를 초 미립자화 하고 비 표면적을 증가시키기 위하여 함침법, 침전법, 이온교환법, 졸-겔법 등이 활용되고 있다.¹⁾

졸-겔법은 보다 치밀한 소결체를 비교적 저온에서 생성할 수 있으며, 제품의 균질성이 높고, 종래의 용융법 등에서 만들 수 없는 새로운 조성의 세라믹스를 만들 수 있는 특징을 가지고 있다. 이 방법은 액상에서 금속 알콕시드를 출발 물질로 하여 가수분해 및 중축합 반응에 의해 금속산화물 또는 수산화물의 졸로 만든 다음 적당량의 물을 첨가하여 겔화 시킨 뒤 몇 단계의 열처리 과정을 거쳐 목적하는 기능성 산화물을 제조하는 방법이다.²⁾ 출발 물질인 알콕시드(alkoxide)는 실온에서 물과 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 함으로써 가수분해 반응을 수행한다.³⁾

'80년대 중반에 졸-겔 공정의 중간제품으로 겔체

[†]To whom correspondence should be addressed.
chyang@hanbat.ac.kr

가 다공질임에 착안하여 촉매로서의 응용이 검토된 바 있으며, 이러한 졸-겔법에 의한 촉매 제조는 반응의 성격과 요구에 따라 그 제조 변수를 달리함으로써 기공구조, 표면적 등과 같은 물리적인 성질을 자유롭게 조절할 수 있어 다공성 비정질 재료합성은 물론 이상적인 촉매 담체나 촉매로서 여러 가지 장점을 보유하고 있는 것으로 알려져 있다.⁴⁾

광 촉매를 이용한 공정의 특징은 태양에너지를 이용할 수 있고, 오염물질을 완전 산화시켜서 최종적으로 무해한 H₂O, CO₂로 분해시키므로 다른 공정에 비해 2차적 환경오염을 방지할 수 있으며, 액상 및 기상 오염물질처리가 가능하고, 상온과 상압 및 저온에서도 처리가 가능하다. 따라서 그 동안 TiO₂에 의한 계면 활성제 단독의 광분해는 연구가 진행된 바 있지만⁵⁾ 복수의 계면활성제로 이루어진 합성세제는 그 성분의 복합성 때문에 별로 연구된 예가 없다. 따라서 하천과 같은 자연환경 속으로 유출된 합성 세제의 광분해성을 조사하는 것이 시급한 일이다.

본 연구에서는 시판되는 부엌용 합성세제 수용액을 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 광촉매를 사용하여 공기 중에서 광분해 시켜 폐수처리를 위한 광화학 반응의 거동을 살펴봄으로써, 앞으로 광화학 반응을 이용한 폐수처리공정 개발을 위한 광촉매 제조기술을 발전시키고자 함에 목적을 두었다.

2. TiO₂ 광 촉매의 특징

TiO₂와 같은 반도체 산화물들은 Fig. 1에 나타낸 것처럼 고유한 band gap 에너지보다 큰 에너지를 받게 되면 valence band(VB)의 전자가 여기 되어 con-

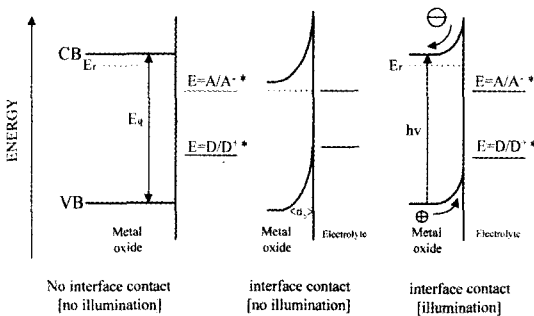


Fig. 1. Energy band of metal-oxide semiconductor
 CB : conduction band E_g : band gap
 VB : valence band hv : 공간전하층

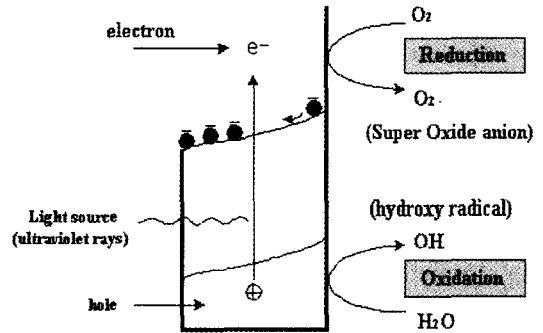


Fig. 2. Schematic diagram for the formation of the photocatalytic oxidation decomposition reaction

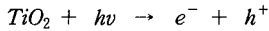
duction band(CB)로 전이되고 valence band에는 정공(hole)이 생성되어 이들이 TiO₂ 입자 표면으로 이동하게 된다.^{6,7)} 이때 TiO₂ 입자 표면에 있는 물이나 OH⁻이온 등이 정공과 반응하여 OH 라디칼을 생성하게 되고 이들이 TiO₂ 입자 표면에 흡착되어 있는 유기물을 산화하여 CO₂와 H₂O 등의 무해한 화합물로 분해시키게 된다.⁸⁾

이렇게 광에 의하여 생성된 전자와 정공은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 반도체 표면으로 이동하여 전자는 금속을 환원시키고, 정공은 반도체 표면에 흡착된 hydroxyl ion(OH⁻)을 hydroxyl radical(·OH)로 변화시킨다. 또한, valence band의 정공과 conduction band의 전자는 반도체 표면에 흡착된 물질과 산화-환원 반응을 일으키며, 특히 반도체 자신과의 반응으로 인해 변화를 일으키기도 한다. 금속 산화물 반도체와 수용액 표면에서 일어나는 산화-환원 반응의 양자 수율은 광생성된 전자와 정공이 얼마나 빠르게 반도체 표면으로 이동하느냐와 전자와 정공의 재결합 반응보다 빠르게 전자 전이를 통한 전자공여체 또는 수용체와 반응하느냐에 달려 있다.

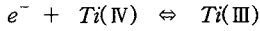
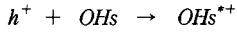
이들 중 TiO₂ 촉매의 band gap은 약 3.2eV며 파장으로 나타내면 387nm이기 때문에 387nm 이하의 자외선을 조사하면 광화학 반응이 진행된다. 즉, TiO₂ 광촉매는 가시광선에는 거의 반응하지 않는다. 그리고 여기 전자의 환원력에 비하여 정공의 산화력이 훨씬 강하기 때문에 유기화합물이나 질소 산화물 등을 산화 또는 분해를 할 수 있고, 광에 의하여 여기 되면 전자와 정공의 쌍이 생성되어 TiO₂ 위에 존재하는 물질과 산화-환원 반응을 일으키게 된다.

Martin⁹⁾ 등 여러 연구자들에 의하여 현재까지 제시된 광조사 중의 TiO₂ 표면에서의 반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

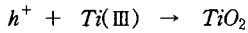
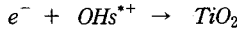
charge-carrier generation



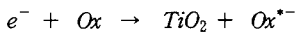
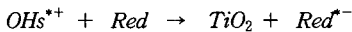
charge-carrier trapping



charge-carrier recombination



interfacial charge transfer



3. 실험

3.1. 광촉매 제조 및 구조분석

TiO₂ 광촉매를 제조하기 위하여 Titanium-tetra-isopropoxide, Ti(O-i-C₃H₇)₄ (TIP : Aldrich Co.)를 출발 원료로 사용하여 3시간 동안 상온에서 에틸알코올과 물에 의해 가수분해 시켰는데, 이때 가수분해 용 물은 균일 촉매로 염산을 사용하여 pH=2로 조정 한 산성 용액을 사용하였다. 그리고 TIP는 공기 중 에서 수분과 급격한 반응을 일으키므로 대기와 접촉을 방지하고 알코올의 증발을 막기 위하여 70°C에서 질소가스를 유입하면서 환류 냉각시켰다. 여기

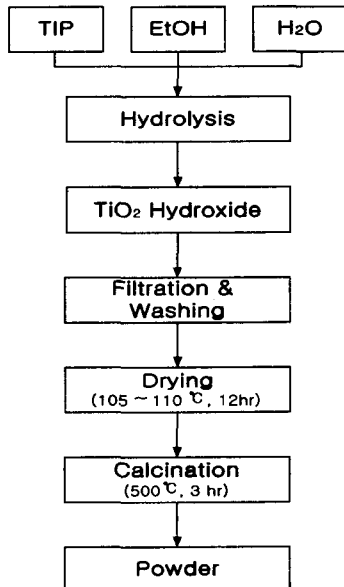


Fig. 3. Preparation of photocatalysts by sol-gel process

Table 1. Composition(molar ratio) of starting solution used in the experiment

sample number	amount of chemicals in molar ratio to alkoxide			
	TIP	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HCl
1	1	2	6	0.03
2	1	4	6	0.03
3	1	6	6	0.03
4	1	8	6	0.03
5	1	10	6	0.03

에 가수분해에 필요한 물의 양[H₂O/Alkoxide]=R]의 몰비 R=2,4,6,8,10로 변화시키면서 첨가하여 가수분해, 중축합을 거쳐 습겔(wet gel)을 합성하였다. 습겔은 괴상 겔체의 미세기공을 균일하게 생성시키기 위하여 48시간 동안 숙성시킨 뒤 105-110°C에서 12시간동안 건조하였다. 이 건조 겔을 다시 500°C에서 3시간동안 열처리하여 광촉매로 사용하였다. Fig. 3은 금속 알콕시드로부터 졸-겔법으로 광촉매 제조 공정을 나타낸 것이고 Table 1은 본 실험에서 사용된 촉매 조성의 몰 비를 나타낸 것이다.

또한 졸-겔법으로 제조된 시료의 결정 구조분석은 X-ray회절 분석장치(Monochrometer가 장착된 Siemens D-5000)에 의해 Cu-K α radiation으로 2 θ =20~80° 범위에서 측정하였으며, 알콕시드와 물의 몰비를 각각 달리한 조건에서 제조된 TiO₂ 비표면적은 질소 흡/탈착분석(ASAP-2010, Micromeritics, U.S.A.)를 사용하여 조사하였다. 이때 시료의 전처리는 300°C 진공조건에서 4h 이상 탈기시킨 후 액체질소(77 K)에서 정용적법(constant-volume method)에 의하여 비표면적을 측정하였다.

3.2. 광촉매 활성 및 합성세제 농도 분석

광화학 반응을 위한 광원으로는 450W 수은램프를 사용하였으며, 램프를 장착시킬 내부 조사 셀(cell)은 석영 재질의 것을 사용하였다. Fig. 4는 사용한 광화학 반응 장치를 나타낸 것으로 광원 lamp의 길이는 30.5cm, arc length 121.92mm이다.

광원에서 나오는 스펙트럼은 40~48%가 자외선 영역이었고, 40~43%가 가시광선 영역이었으며, 그 나머지는 적외선 영역으로 분석되었다. 그리고 강한 스펙트럼은 반응액의 온도를 상승시켜 반응의 활성에 큰 영향을 줄 수 있으므로, 반응액과 UV 램프 사이에 냉각수를 흘려줌으로써 반응액의 온도를 25°C

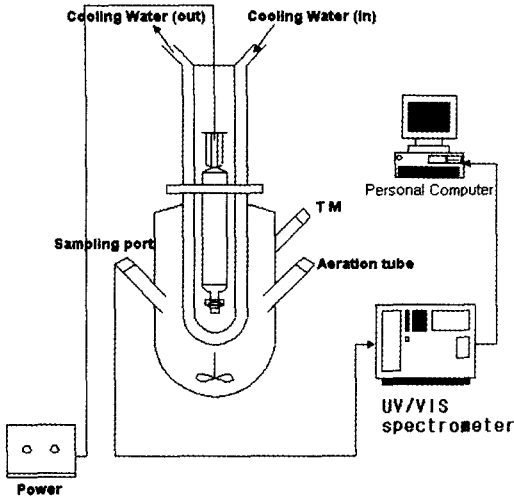


Fig. 4. Experimental apparatus for photochemical reaction

내외로 유지하였고 초기 반응물량은 500ml로 하였다.

합성세제는 국내 Y사 제품으로 액상 부엌용 세제를 사용하였다. 이 합성세제는 α -올레핀계, 고급 알코올계 및 직쇄상 알킬벤젠계 음이온 계면활성제가 20%, 가용화제 등 기타 성분이 80% 함유된 것이지만 구성물질인 3종류의 계면활성제 성분비 및 구조식 그리고 계면활성제의 탄소수는 확인하지 않았다. 촉매 활성은 초기 MBAS(Methylene Blue Active Substances)농도가 60.51ppm인 가정용 합성세제 수용액의 분해정도를 광전분광광도계(PERKIN ELMER UV/VIS spectrometer Lambda 16)를 사용하여 수질오염공정시험방법에 의한 음이온 계면활성제 측정법인 흡광광도법(메틸렌 블루법)으로 측정하였고, 용액속의 용존산소량은 DO meter를 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 촉매의 비표면적과 구조분석

제조된 촉매의 비표면적은 Fig. 5에 나타난 것과 같다.

일반적으로 졸-겔법에 의한 촉매 제조에서는 알콕시드의 농도 또는 가수분해에 사용된 물의 양과 반응시간 등에 따라 분말 입자의 크기나 형태가 결정되는 중요한 변수가 되는 것으로 알려졌다.³⁾ 본 실험에서는 pH=2, R>2 이상의 조건에서 보다 큰 기공 겔이 형성되었고, R=6에서 비표면적이 가장 높게 나타났으며, R>6에서는 오히려 비 표면적이 감

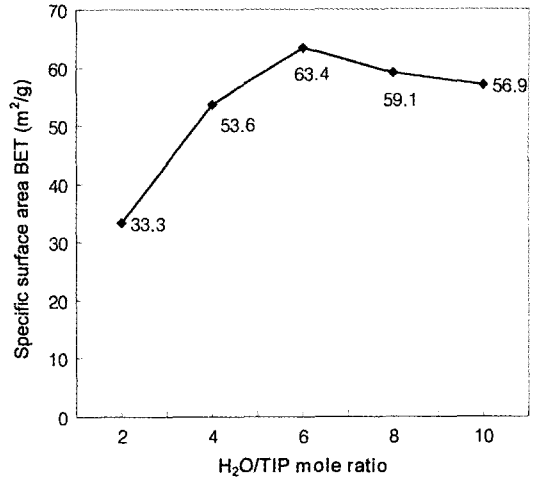


Fig. 5. Variation of specific surface area of TiO₂ powder prepared from TIP sols hydrolysed with different amounts of water

소하였다. 이것은 물과 TIP의 몰 비(H₂O/TIP=R)에서 R=2정도면 가수분해에 필요한 물의 양은 축합공정에서 물이 또 생기기 때문에 이론적으로는 충분할 것으로 생각할 수 있으나 이들 반응은 중간 생성물들이 형성되기 때문에 R=2에서는 가수분해 반응이 완전히 완결되지 못하여 비표면적이 작게 되고, 알콕시드와 물의 몰비(R)가 그 이상이 되면 비표면적이 큰 기공 겔이 형성되는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 물의 양이 너무 많아지면 TIP의 빠른 가수분해 속도 때문에 치밀한 겔이 형성되는 것으로 판단된다. 상품화된 TiO₂광촉매(Degussa P-25)의 비표면적이 42m²/g인 것에 비하면 본 실험에서 제조된 TiO₂의 비표면적은 이것보다 20%정도 상승되어 63

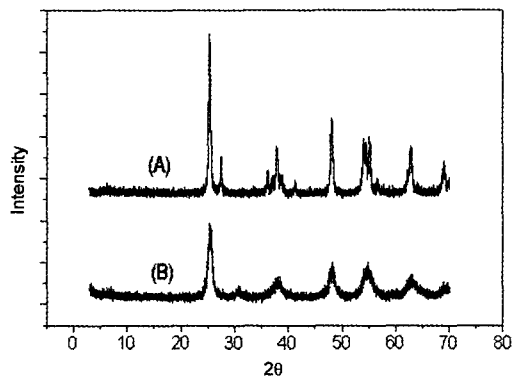


Fig. 6. XRD patterns of a commercial TiO₂ catalyst and photocatalyst prepared by Sol-Gel method at mole ratio 6 (A): Degussa P-25, (B): TiO₂ Photocatalyst

m²/g로 나타났다.

한편 비표면적이 가장 크게 나타난 R=6에서의 X-Ray회절분석 결과는 Fig. 6과 같다. anatase와 rutile 상의 혼재되어 있음을 보여주고 있으나 anatase상이 60% 이상인 것으로 나타났다. TiO₂는 rutile쪽이 anatase보다 band gap 에너지가 크기 때문에 rutile쪽이 anatase보다도 광촉매활성은 분명히 떨어진다. 그렇지만 rutile 쪽이 anatase 보다도 장파장의 빛을 이용할 수 있는 것으로 알려져 있다.³⁾ 따라서 광촉매활성은 다소 떨어지지만 가시광선 주변 파장의 빛을 이용할 수 있기 때문에 rutile상이 40%정도 포함된 TiO₂를 사용하는 것은 큰 의미가 있다.

4.2. TiO₂ 촉매에 의한 광분해

시판되는 부엌용 합성세제를 대상으로 줄-겔법으로 제조된 TiO₂ 촉매를 사용하여 광분해 반응을 실시하였다. 촉매활성은 초기 MBAS농도가 60.51 mg/l인 합성세제 수용액을 사용하였으며 반응시간은 120분, 촉매농도는 1g/l로 하였다.

본 실험에서는 촉매와 폭기를 하지 않은 상태에서 광조사만으로 광분해 반응시켜 합성세제의 광분해효율을 살피고 DO(Desolved Oxygen)농도의 변화량을 관찰하였다.

Fig. 7은 TiO₂ 광촉매 없이 광조사만으로 합성세제의 분해 효율과 TiO₂ 촉매들을 함께 사용했을 때 합성세제 분해 효율을 비교한 것이다. 그림에 나타난 것과 같이 광조사만으로도 합성세제가 분해됨을 알 수 있었는데 시판되는 합성세제에는 표시된 계

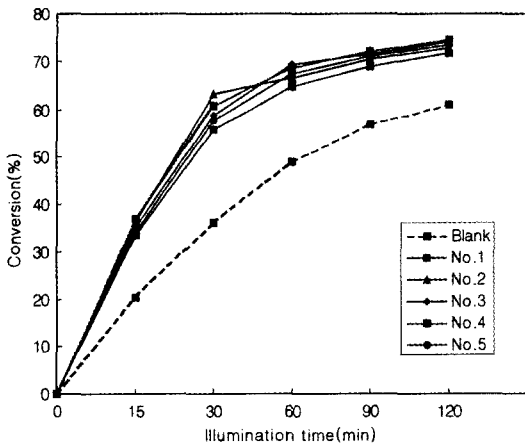


Fig. 7. Photochemical reaction of desolved synthetic detergent-water solution on preparation conditions of TiO₂ based catalyst

면 활성제 이외에도 소량의 표시되지 않은 첨가물이 함유되어있다. 이들 첨가물 중에는 빛에 대하여 증감작용을 가진 물질이 존재하고 있어 공시험에서도 자연분해가 상당부분 일어나는 것을 알 수 있다. 실제로 계면활성제 속에는 제오라이트와 같은 무기물 충전제 등이 포함된 경우가 많아 이러한 현상이 생기는 것으로 판단된다. 그러나 광촉매를 사용한 경우 상승효과가 크게 나타났는데, 특히 반응초기인 30분 이내에 분해율이 20% 이상 향상되었으나 시간이 경과할수록 둔화되는 경향을 보였다. 이는 반응용기속의 합성세제 수용액에 용존산소가 부족하여 촉매의 활성이 저감되어 졌을 것으로 사료된다. 본 실험에 사용된 광원램프는 실제 자연광보다는 훨씬 강한 세기의 빛이므로 촉매 없이도 광조사 120분 후 초기농도의 60%정도가 분해되었으나 실제 자연 환경에서는 이보다는 훨씬 적게 분해 될 것으로 판단된다.

분해된 합성세제는 여러 가지 기체 생성물이 발생될 것으로 추정되었는데 이 경우 합성세제가 분해될 때 산소가 필요하므로 합성세제 수용액 중의 산소 농도를 조사해 보았다. 따라서 Fig. 8은 촉매를 사용하지 않는 경우와 R=6에서 제조한 광촉매를 사용한 경우 합성세제 용액 속에서의 산소 농도변화를 나타낸 것이다. 촉매가 사용되지 않은 경우에도 산소의 농도는 감소하였는데 이 때의 변화는 비교적 적은 반면 촉매 사용 후에는 비교적 크게 감소함을 보여 TiO₂광촉매 활성이 존재함을 알 수 있었다.

산소는 전자를 포획하는 촉진제로 알려져 있는데 유기물의 광촉매 산화반응을 촉진함에 따라, 이때

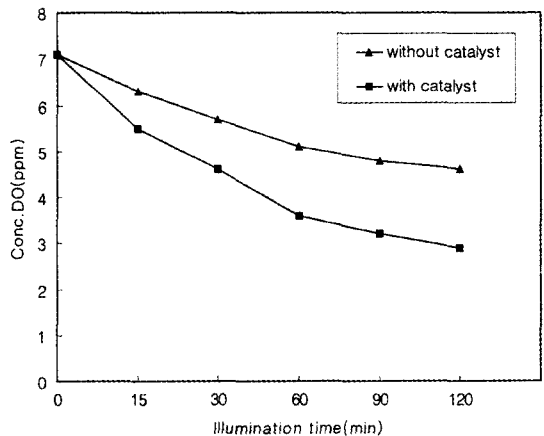


Fig. 8. Concentration of oxygen in a suspension of a synthetic detergent-water solution under an air atmosphere

반응계 내의 산소 농도는 당연히 감소하게 된다. 따라서 반응시간이 30분을 경과하면 반응액 중 용존 산소 농도가 초기 농도의 20%정도 감소하는 것으로 보아 TiO₂광촉매를 이용하여 가정용 합성세제를 분해시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 분해 도중 중간생성물들이 다양하게 생길 것으로 판단되나 본 실험에서는 확인할 수 없었다.

Hidaka 등⁴⁾은 계면 활성제를 TiO₂에 의해 광분해시킨 결과 CO₂가 발생되었다고 보고한 바 있다. 그렇지만 Kato¹⁰⁾는 에틸알코올을 산소 존재 하에서 TiO₂에 의해 광분해시킬 때 CO₂ 이외에 다른 기체도 생성된다는 것을 알았다. 따라서 에틸알코올에 비해 훨씬 복잡한 분자 구조를 가진 계면활성제의 분해에서는 CO₂ 이외의 기체도 생성될 수 있음을 예상할 수 있다.

본 연구에서 공기의 유통이 원활하지 못한 반응장치를 사용하였지만 만일 반응장치에 산소가 항상 보급될 수 있도록 개방된 장치내에서 광을 조사하면 합성세제의 분해는 한층 촉진될 것으로 판단되었다.

4.3. 산소 폭기에 의한 광분해

산소 폭기가 광분해 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 광조사를 하면서 촉매하에서 산소를 2,000ml/min으로 일정하게 공급하면서 광분해 반응을 실시하였다. 이 때는 외부공기의 유입을 막고 반응장치내에서 외부로의 가스유출을 돕기 위해 sampling port에 아울러 vent설비를 함께 부착해 두었다. 그 결과 Fig. 9에서와 같이 광분해 반응은 활발하게 진행되어 산소 폭기를 시킨 경우가 그렇지 않는 경우보다 분해효율이 20%정도 향상되었다.

본 연구에 사용된 반응기와 같이 닫힌 시스템에서는 인위적인 산소주입에 따라 반응조 내에 분압을 발생시키므로 인해서 촉매 표면에 산소 흡착을 증가시킨다. 흡착된 산소는 촉매 표면의 conduction band에 위치한 전자 수용체의 양을 증가시켜 식(3), (4), (5) 및 (6)의 순서로 진행되는 연쇄반응에 의해서 전자가 소모되어 conduction band의 전자(ecb)와 valence band의 정공(hvb+)의 재결합을 방지시키고 동시에 HO₂ 라디칼(HO₂·)과 OH 라디칼(OH·)을 증가시킨다. 결국 촉매표면에 흡착된 산소의 증가는 광촉매 산화반응에서 유기물의 고리를 깨뜨리는 역할을 주도하는 HO₂ 라디칼과 OH 라디칼의 양을 증가시킬 수 있다.

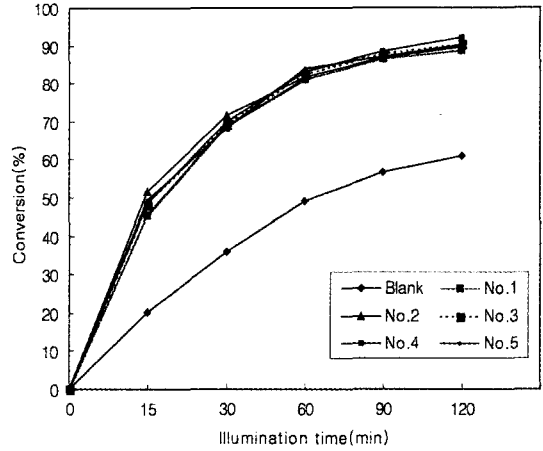


Fig. 9. Photochemical reaction of desolved synthetic detergent-water solution on preparation conditions of TiO₂ based catalyst under an airation

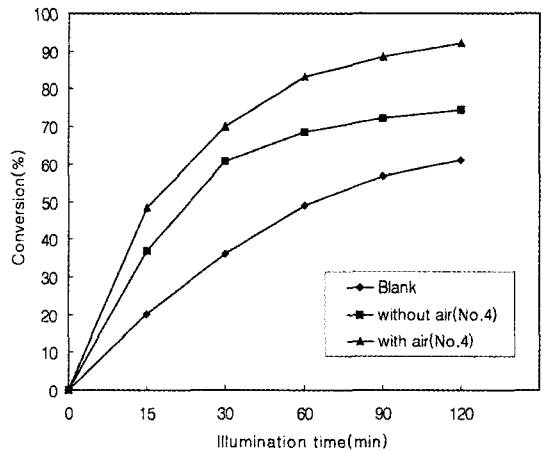
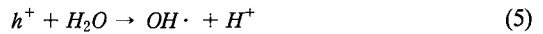
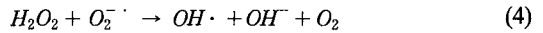


Fig. 10. Conversion of synthetic detergent-water solution under presence an airation

Tanguay¹¹⁾ 등이 dichloromethane을 광촉매 분해한 연구결과에 의하면 반응용액에 산소를 주입하였을 경우에 광촉매의 활성이 45%정도 증가하고 촉매의 비활성화가 지연되었으나, 질소가스를 주입하여 반응용액 내의 산소를 제거하였을 경우에는 촉매의 활성이 현저히 감소한다고 하였다.

Fig. 10은 여러 촉매들 중 가장 큰 활성을 나타낸 촉매(R=8, NO. 4)를 가지고 산소를 폭기한 경우와 그렇지 않는 경우 합성세제의 분해효율을 비교 한 것으로 산소를 폭기했을 때가 약 20%정도 분해효율이 증가하였음을 보여주었으며 반응시간 2시간 이내에 최대 90%까지 분해되었다. 이는 물 속의 산소가 반응속도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

5. 결론

졸-겔법에 의해서 TiO₂ 광촉매를 제조 변수를 변화시켜 제조하여 결정구조와 비표면적을 측정하였고 이 촉매로 합성세제의 광분해 효과를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 졸-겔법으로 제조된 TIP에 대한 물의 몰 비 R=6에서의 TiO₂ 광촉매의 비표면적은 63.4m²/g으로 상 품화된 TiO₂ 광촉매의 비표면적 42m²/g보다 20%정도 상승되었다. 그러나 몰 비 R=6 이상에서는 비표면적 증가율이 감소되었다. TiO₂ 광촉매의 X-선 분석에서는 anatase결정상이 비교적 많았으나 rutile상도 일부 혼재되어 있었다.

2) 합성세제는 강한 빛의 세기에서 촉매없이도 분해되었으나 촉매 존재 하에서는 20% 이상 분해효율이 증가되었다. 실험 결과 비표면적의 증가가 촉매의 활성도에 큰 영향을 미치지 않는지만 대체적으로 비표면적이 증가하면 촉매의 활성도가 증가하였다.

3) 산소폭기시에는 그렇지 않은 경우에 비해 20% 정도 분해율이 증가하였으며 반응시간 2시간 이내에 최대 90%까지 분해되었다.

합성세제는 공기중에서 TiO₂ 존재하에서 빛을 조사하면 충분히 분해될 수 있음을 알았다. 이 실험에서 사용된 가정용 합성세제는 매우 일반적인 것이어서 다른 합성세제의 분해에 관해서도 참고가 될 것으로 판단된다.

기호설명

- OHs : Hydroxyl ion
 OHs^{*•} : Hydroxyl radical
 Red^{*•} : Predominant reductant
 Ox^{*•} : Predominant oxidant

감사의 글 : 이 논문은 1999년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받았음.

참고문헌

- 1) 김학동, "Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over some xTiO₂-ySiO₂ Photocatalysts", 석사학위논문, 한밭대학, 1999.
- 2) S. Sakka, Treatise on Materials Science and Technology, Academic Press, New York, p. 129, 1982.
- 3) K. D. Keefer, The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymer, Better Ceramics Through Chemistry, ed. C. J. Brinker and D. R. Ulrich, pp. 15~24, North-Holland, 1984.
- 4) M. Fujihira, Y. Satoh, T. Osa, "Heterogeneous Photocatalytic Reactions on Semiconductor Materials", *J. Electroanal. Chem.* Vol. 126, pp. 277~281, 1981.
- 5) H. Hidaka, J. Zhao, E. Pelizzetti, N. Serpone, "Photodegradation of Surfactants", *J. Phys. Chem.* Vol. 96, pp. 2226~2230, 1992.
- 6) K. Tennakone, O. A. Ileperuma, J. M. S. Bandara, "TiO₂ and WO₃ Semiconductor Particles in Contact", *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 7, p. 423, 1992.
- 7) H. Hidaka, J. Zhao, "Photodegradation of Surfactants Catalyzed by a TiO₂ Semiconductor", *Colloids and Surf.*, Vol. 67, p. 165, 1992.
- 8) 이상훈, "산화티탄 광촉매의 응용기술과 전망", 월간세라믹스, Vol. 7, pp. 61~64, 1999.
- 9) S. T. Martin, C. L. Morrison and M. R. Hoffmann, "Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-doped TiO₂ particles", *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, p. 13695, 1994.
- 10) K. Kato, "Photosensitized Oxidation of Ethanol on Alkoxy-derived TiO₂ Powders", *Bull. Che. Soc. Jpn.*, Vol. 65, p. 35, 1992.
- 11) J. F. Tanguay, S. L. Suib and R. W. Coughlin, "Dichloromethane Photodegradation using Titania Catalysts", *J. of Catalysis*, Vol. 117, pp. 335~347, 1989.