

ZnO 수용액중에서 일산화탄소의 광화학적 거동

박철호¹ · 장우석 · 김용성 · 박형련*

전남대학교 자연과학대학 화학과

¹전남과학대학 보건환경과

(2003. 4. 4 접수)

Photochemical Behavior of Carbon Monoxide in Aqueous Suspension of ZnO

Chul-Ho Park¹, Woo-Suk Chang, Yong-Sung Kim, and Hyoung-Ryun Park*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

¹Department of Health and Environment, Chonnam Techno College, Koksung 516-911, Korea

(Received April 4, 2003)

요 약. 일산화탄소가 포화된 수용액에 광촉매로서 산화이연을 용액 1 ml 당 0.4 mg의 양을 첨가한 다음, 25±0.1 °C에서 253.7 nm의 자외선을 조사시켜 일산화탄소의 광화학적 변환반응을 연구하였다. 그 결과 일산화탄소가 포화된 수용액은 253.7 nm의 자외선에 의해 카르복실화반응과 카르보닐화반응이 진행되어 포름산, 옥살산, 글리옥실산, 포름알데하이드 및 글리옥살이 주로 생성되었다. 이들 화합물들의 생성은 용액의 pH값에 영향을 받았는데, 산성용액에서는 포름알데하이드와 글리옥살의 생성이 증가하였으나, 염기성용액에서는 오히려 감소하였다. 하지만 유기산의 경우에는 산성용액에서는 큰 변화가 없었으나, 포름산의 경우에는 11.5 이상의 pH에서 급격히 증가하였다. 반응의 결과 생성된 각 생성물들에 대한 초기양자수득율을 계산하였으며, 이들 결과로부터 산화이연이 포함된 일산화탄소 수용액의 광화학 반응에 대한 가능한 반응메카니즘을 제시하였다.

주제어: 일산화탄, 산화이연, 광촉매, 광화학반응메카니즘

ABSTRACT. The photochemical transformation of carbon monoxide in aqueous solution has been investigated at 25±0.1 °C using ZnO as a photocatalyst. After irradiation of 253.7 nm UV light in the solution, carboxylation and carbonylation processes were carried out, and the formation of formic acid, oxalic acid, glyoxylic acid, formaldehyde and glyoxal was observed. The formation of the products depended on the pH values in the solution. The yield of formaldehyde and glyoxal increased in acidic solution whereas it decreased in basic solution. When the pH values in the solution increased above 11.5, the yield of formic acid increased rapidly. The initial quantum yields of the products were determined and the probable mechanisms for the reactions were presented on the basis of the products analysis.

Keywords: Carbon Monoxide, Zincoxide, Photocatalyst, Photochemical Reaction Mechanism

서 론

과학과 기술의 발전은 많은 에너지원의 수요를 촉진시켰으며, 에너지원의 대부분을 차지하는 화석연료의 사용은 그 연소과정에서 질소 산화물, 황 산화물 그리

고 탄소 산화물 등이 대량으로 방출된다. 이러한 물질들은 대기오염을 일으키는 주된 기체들으로써, 그 중에서도 화석연료의 불완전 연소시 발생하는 일산화탄소는 무색, 무미, 무취의 기체로써 중독성이 있으며, 이산화탄소나 황산화물 또는 니트로산화물등의 다른 기체들

의 분해시간보다 훨씬 긴 200일 정도의 분해시간을 가지고 있는 기체로서 인간이나 동물들에게는 산소의 체내 유입을 억제하여 산소대신에 헤모글로빈과 배위결합착물(CO-Hb)를 형성함으로써 체내 각 기관들의 손상에 따른 신체적 장애를 유발한다고 알려져 있다.¹ 따라서 이제 화학은 풍요로운 삶의 부산물로서 일어난 이러한 오염물질의 제거에 노력해야하며, 그러한 방법중의 하나로 비교적 반응을 간단히 처리할 수 있는 광화학적 방법이 이용될 수 있다. 일산화탄소의 광화학적 변환반응에 대한 연구는 대기오염물질인 일산화탄소를 제거하는 것 이외에 산업에서 다시 이용할 수 있는 원자재를 합성시킬 수 있는 두 가지 커다란 장점이 있어 폐기체의 재활용측면에서도 꾸준한 연구가 필요한 분야이다. Steinbach² 나 그 이외의 다른 연구자들은^{3,4} 기체상태의 일산화탄소를 제거하기 위해 일산화탄소의 광화학적 산화반응을 연구하였으나 반응의 결과 생성되는 이산화탄소가 지구온난화를 초래하므로 환경적인 측면에서는 별로 큰 도움을 주지 못하였다. 그러나 Holian⁶ 등은 일산화탄소가 수소원자와 결합해 CHO 라디칼을 형성한다는 것을 발표하였으며 이 라디칼의 존재가 Marx⁷ 등에 의해 E.S.R. Spectroscopy를 통해 증명된 후, Arai⁸ 나 그밖의 다른연구자들은^{9,10} 기체상태 일산화탄소의 환원반응에 대해 관심을 갖고 꾸준히 연구하였다.

본인들은 단지 일산화탄소만이 포함되어 물에 184.9 nm의 파장을 갖는 진공자외선을 조사시킨 결과 액체상에서 일산화탄소는 환원반응을 일으켜 carbonylation 생성물이 산화반응으로 carboxylation 생성물과 함께 생성되어지고 이들 생성물들은 pH값에 크게 의존한다는 사실을 반응메카니즘과 함께 발표하였다.¹¹ 또한 환원반응의 결과 생성된 CHO 라디칼의 반응성을 연구한 결과, CHO 라디칼이 물에 녹은 상태인 CH(OH)₂ 라디칼에 비하여 그 반응성이 훨씬 크다는 사실을 밝혔으며¹² 이 라디칼은 다른 물질의 존재하에서 carbonylation 반응이 가능하다는 것을 보고하였다.^{13,14} 이러한 연구결과들은 대부분 진공자외선을 이용하여 수용액상태의 물을 직접 광분해 시켜 생성된 라디칼들의 공격에 의한 광화학반응 연구로서 지구표면에 도달하는 태양에너지들 직접 이용할 수 없는 단점이 있다. 지구표면에 도달하는 태양에너지를 직접 이용하기 위해서는 광촉매를 이용해야 하며, 광촉매로서 TiO₂나 Si등을 이용한 광화학반응들이 보고되어 있지만 대부분 광산화반응에 대해 연구하였다.¹⁵⁻²⁰

광 화학반응은 조차는 간편하지만 아주 짧은 시간동안에 반응이 다양하게 진행되기 때문에 전체적인 광 화학 반응메카니즘의 고찰은 반응생성물의 정량적인 분석에 의한 방법으로 유추하는 것이 보편화되어 있다. 따라서, 본 연구에서는 산화아연을 광촉매로 선택하여 일산화탄소가 포화된 수용액에 253.7 nm의 자외선을 조사시켜 생성된 생성물들의 초기양자수득율을 계산하고, 이 값에 기초한 정량적인 결과로부터 산화아연이 포함된 수용액에서 일산화탄소의 광 화학적 기동에 대한 반응메카니즘을 제시하고자 한다.

실 험

광원 및 광량측정. 실험에 이용한 광원은 253.7 nm의 단색광만을 발생시키는 Osram HNS 10W/U OFR 지압수은 램프를 사용하였으며, 광화학반응에 이용된 반응용기는 막대형태인 램프를 넣을 수 있도록 pyrex를 이용해 원통형으로 제작하였는데, 광원과 반응물 사이의 벽은 253.7 nm의 빛이 통과할 수 있도록 석영관을 이용하였다. 광원으로부터 발생하는 253.7 nm의 파장을 갖는 빛의 세기는 monochloroacetic acid(CICH₂COOH)를 이용한 광량측정법 [Q(Cl⁻)=0.32 at 25 °C]²¹으로 측정하였는데 25 °C에서 4.29×10¹⁸ quanta · mL⁻¹ · min⁻¹의 광량이 방출되었으며, 실험이 진행되는 동안에 빛의 세기는 거의 변하지 않고 일정하게 유지됨을 확인하였다.

시약 및 실험방법. 광촉매로 사용된 산화아연(ZnO)은 powder형태로 99.99%의 순도를 갖는 Aldrich사의 시약을 구입하여 그대로 사용하였고, 그 이외 본 실험에서 사용된 다른 시약들은 Aldrich사와 일본 Junsei제 특급시약을 이용하였다. 일산화탄소는 99.999% 이상의 순도를 갖는 한국가스를 사용하였다. 일산화탄소가 포화된 반응용액은 1차 증류수를 Barnstead(U.S.A) Nanopure II Deionization System에 통과시켜 비저항이 18MΩ·cm 이상인 초순수증류수 일정량(80 mL)을 반응용기에 취하고 일산화탄소를 약 60분 동안 통과시켜 포화시킨 다음, 광촉매로서 산화아연을 첨가하여 제조하였다. 반응용액의 pH는 HClO₄ 나 NaOH를 이용하여 조정하였으며, 광화학반응은 순환항온조(VEELA model UA-10, Tokyo Rikakikai Co., Japan)를 사용하여 반응용기를 25 °C로 유지시켜 실험하였고 광반응시키는 동안에도 일산화탄소를 계속 통과시켰다. 광촉매로 사용한 powder 형태의 산화아연은 물에 불용성인 물질이기 때문에, 광

반응후에 반응용액중에 존재하는 산화아연은 원심분리기(Model 11A-300 Hamil. Science Industryal co. LTD)를 사용하여 제거하고, 순수한 용액만을 채취하여 분석에 이용하였다.

생성물의 분석. 생성물을 정성분석하기 위하여, 먼저 원심분리기에 의해 산화아연이 제거된 반응용액 50 ml를 회전증발기를 이용하여 5 ml 정도의 양으로 농축시켜 시료용액을 제조하였다. 제조된 시료용액은 DB-5 Capillary column(ID: 0.32 μ m, 60 m)이 장착된 Varian 3700 기체크로마토그래피를 이용하여(주입구 온도 250 $^{\circ}$ C, FID검출기의 온도 280 $^{\circ}$ C, column의 온도: 60 $^{\circ}$ C에서 270 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C min의 속도) 분리하였다. 따라서 분리된 피크들은 Varian satum GC-MS system(Hil method)을 이용하여 생성물들의 질량스펙트럼을 측정하였다[product m z(rel. intensity), formaldehyde: 28(10), 29(100), 30(35), glyoxal: 28(13), 29(100), 30(28), 31(70), 58(22), formic acid: 17(20), 29(100), 44(40), 46(60), oxalic acid: 18(20), 28(60), 29(30), 45(100),46(80), glyoxylic acid: 28(40), 29(100), 44(30), 45(60), 56(20)]. 각각의 피크에 대한 질량스펙트럼의 fragmentation pattern을 library research와 비교한 결과 포름산, 옥살산, 글리옥살산, 포름알데하이드 및 글리옥살이 생성됨을 확인하였으며, 시판되는 시약들과의 retention time을 비교하여 재확인하였다. GC-MS system에 의해 확인된 생성물들의 정량분석은 열이나 증발에 따른 분석오차를 줄이기 위해, 회전증발기를 이용하여 농축하지 않고 원심분리기에 의해 산화아연만을 제거한 반응용액을 분석에 이용하였다. 하지만 기체크로마토그래피법에 의한 정량분석에서는 재현성이 좋지 않아 유기산의 정량분석은 IC-PAKTM Ion-Exclusion column(waters, 50 \AA , 7 μ m, 7.8 \times 300 mm)이 장착된 액체크로마토그래피에서(Young-Lin M930, 용매: 0.01N H₂SO₄, UV검출기)를 이용하여 수행하였는데, 내부표준물질로 시트릭산을 사용하여 각각의 실험 조건에서 검량선을 작성해 분석하였으며, 포름알데하이드와 글리옥살은 각각 Hanz²²와 Banks²³에 의해 발표된 분광광도법을 이용하여 검량선을 작성한 다음, 정량분석 하였다.

결과 및 고찰

광촉매로 산화아연(ZnO)을 용액 1 mL당 0.4 mg의 비율로 첨가된 수용액에 일산화탄소를 포화시켜 25.3.7

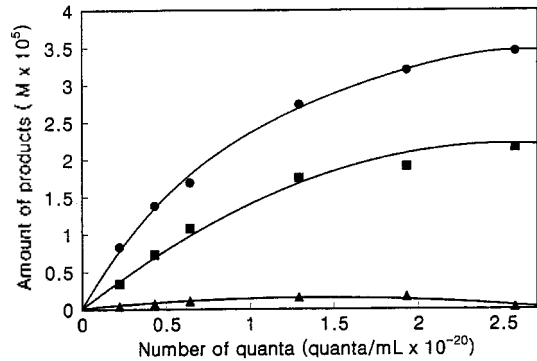


Fig. 1. Formation of carboxylic acids after irradiation of aqueous carbon monoxide containing ZnO (0.4 mg/mL) as a function of the number of quanta: (●) is formic acid, (■) is glyoxylic acid, (▲) is oxalic acid.

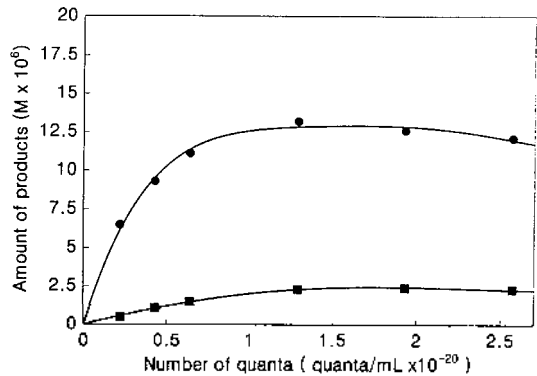


Fig. 2. Formation of aldehydes after irradiation of aqueous carbon monoxide containing ZnO (0.4 mg/mL) as a function of the number of quanta: (●) is formaldehyde, (■) is glyoxal.

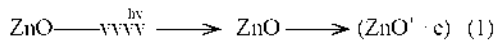
nm의 빛을 조사해 광 반응시킨 결과, 포름산, 옥살산 그리고 글리옥살산들의 유기산과 포름알데하이드와 글리옥살이 생성되었다. 이들 생성물들은 Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 조사되는 빛의 세기가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향성을 보여 주지 않고 있다. 이러한 현상은 광화학반응의 초기에는 빛의 세기에 비례하여 생성물이 생성되다가, 빛의 세기가 더욱 증가하면 생성물들이 계속되는 빛의 조사에 의하여 다시 광분해되거나, 또는 광화학반응의 과정에서 생성되는 중간체들이 생성물들을 공격하여 분해되는 이차적인 광화학반응이^{12,21-25} 일어나기 때문이라고 판단한다. 따라서 생성물들의 생성을 정량적으로 관찰해 보기 위하여 반응 초기의 수득율을 의미하는 초기양자수득율(Q)의 값을 Fig. 1과 Fig. 2의 그래프에서 원점을 지나는 접선을

Table 1. Initial quantum yields (Q_i) of the products after irradiation ($\lambda=253.7$ nm) of the aqueous carbon monoxide containing ZnO (0.4 mg/mL) at 25 °C

Products	Qi of the products (X 10 ⁴) at pH								
	1.6	2.1	3.2	4.5	7.0	9.6	10.3	11.6	12.3
Formic acid	2.25	2.28	2.32	2.34	2.41	2.87	3.35	5.37	10.3
Oxalic acid	0.073	0.081	0.087	0.101	0.109	0.115	0.118	0.121	0.123
Glyoxylic acid	1.23	1.22	1.24	1.31	1.34	0.93	0.34	0.21	0.02
Formaldehyde	3.87	3.78	3.81	2.86	1.91	1.25	0.45	0.18	0.03
Glyoxal	0.198	0.198	0.196	0.165	0.136	0.072	0.031	0.014	0.008

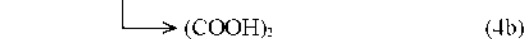
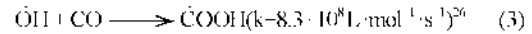
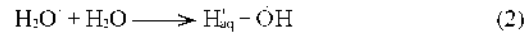
그리고, 이 집신의 기술기로부터 계산하는 방법을 이용하여 생성물들의 초기양자수득율을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

반응용액 중에 존재하는 세 가지 성분 중에서 일산화탄소와 물은 실험에 사용된 253.7 nm의 빛을 흡수하지 않는다고 알려져 있다.^{26,27} 하지만 산화아연은 띠틈격에너지(band gap energy)가 3.2 eV로써,²⁸ 이는 387 nm의 파장에 해당하는 에너지이기 때문에 253.7 nm의 빛을 흡수할 수 있다. 따라서 산화아연이 포함된 수용액에서 일산화탄소의 광 화학적 변환은 전자적으로 들뜬 산화아연에 의해서 개시되어 생성물들을 생성한다는 것을 의미한다. 산화아연과 같은 광촉매들은 빛을 흡수하게 되면 전도띠(conduction band)에서 원자가띠(valence band)로 전자들이 이동하면서 홀(h⁺)을 생성한다고 알려져 있으며,²⁹ 253.7 nm의 자외선이 산화아연에 조사되면 전자적으로 들뜬 산화아연은 다음과 같은 변화가 일어난다고 판단된다.



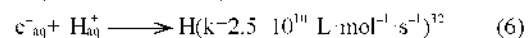
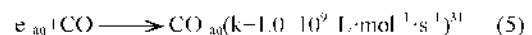
전자적으로 들뜬 상태에서 생성된 홀(h⁺)과 전자들은 용액중에 존재하는 물이나 일산화탄소에 의해 포획되어 광산화반응이나 광환원반응이 진행될 수 있다. 하지만 일산화탄소의 물에 대한 용해도는 20 °C에서 1 10⁻³ M정도로써²⁷ 물의 농도보다 훨씬 낮은 농도로 존재하고 있기 때문에, 빛에 의해 들뜬 산화아연표면에서 생성된 홀(h⁺)과 전자들은 일산화탄소보다는 주로 물에 의해 포획되어 H₂O⁺화합종이나 용매화된전자라고 불리는 c_{aq}⁻(H₂O)⁻가 생성된다고 판단한다. 따라서, 포름산이나 옥살산과 같은 유기산의 생성은 아래 반응식에 나타낸 바와 같이 생성된 H₂O⁺ 화합종이 불과 반응하여 OH 라디칼과 하이드로늄이온을 생성하고, OH 라디칼

은 용액중에 존재하는 일산화탄소와 결합하여 COOH 라디칼로 변환한 다음, COOH 라디칼의 불균등분해반응이나 또는 이합체화반응에 기인한 것으로 설명할 수 있다.

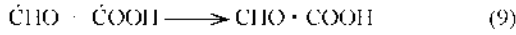
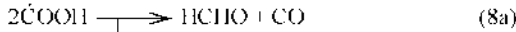
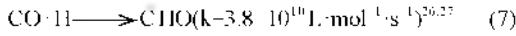


그러나 Table 1에 나타낸 바와 같이 pH가 7인 중성 용액에서 포름산의 초기양자수득율은 옥살산보다 약 20 배정도 더 큰 값이 얻어짐을 보여주고 있다. 이는 COOH 라디칼이 이합체화반응 보다는 불균등분해반응이 더 빠르게 진행된다는 사실을 알려주는 결과이다.

빛에 의해 전자적으로 들뜬 산화아연표면에서 홀(h⁺)이외에 전자 역시 물에 의해 포획되어 용매화된전자, c_{aq}⁻(H₂O)⁻가 생성된다. 비록 용매화된전자의 수명은 25 °C의 수용액중에서 나노초 정도로 매우 짧지만,³⁰ 포름알데하이드와 글리옥살의 생성은 용매화된전자가 일산화탄소의 변환에 기여하고 있음을 나타내고 있는 증거이다. 용매화된전자는 용액중에 존재하는 일산화탄소와 결합하여 CO_{aq}⁻를 생성하거나 또는 반응식(2)에서 생성된 하이드로늄이온과 결합하여 수소원자로 변할 수 있다.



반응 (6)에 의해 생성된 수소원자는 용액중에 존재하는 일산화탄소와 결합하여 CHO 라디칼로 변화하고, CHO 라디칼의 불균등분해반응이나 또는 이합체화반응에 의해 포름알데하이드와 글리옥살이 생성된다고 해석할 수 있으며, 글리옥살산의 생성은 CHO 라디칼과 COOH 라디칼과의 결합에 의해 생성된다고 설명할 수 있다.



하지만 Table 1에서 보여주고 있는 바와 같이 pH가 7인 중성용액에서 포름알데하이드의 초기양자수득율은 $1.91 \cdot 10^{-4}$ 보씨 글리옥살보다 약 10배정도 더 많이 생성되고 있음을 보여주고 있다. 이 또한 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼은 이 합체화반응 보다는 불균등분해반응이 더 빠르게 진행된다는 사실을 알려주는 결과이다. 특히 전자적으로 들뜬 산화아연표면에서 생성되는 홀(h⁺)의 양만큼 전자들이 생성되며, 더욱이 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼을 생성하는 수소원자가 반응식 (6)에 나타낸 바와 같이 용매화된전자와 하이드로늄이온의 결합에 의해 생성되고, 하이드로늄이온은 반응식 (2)에 나타낸 바와 같이 $\dot{\text{C}}\text{H}$ 라디칼과 같은 양이 생성되므로 유기산의 초기양자수득율의 합은 알데하이드의 초기양자수득율의 합과 같아야 한다. 그러나 pH가 7인 중성용액에서 유기산의 초기양자수득율의 합은 알데하이드의 합보다 더 큰 값을 가지고 있다. 이러한 결과는 용매화된전자가 하이드로늄이온과 결합하는 반응 (6)이 일산화탄소와 결합하는 반응 (5)와 서로 경쟁반응이라는 것을 의미하는 것으로, 각 생성물들의 초기양자수득율은 하이드로늄이온의 농도에 의존한다고 판단할 수 있으며, 실제로 Fig. 3에서 보여주고 있는 바와 같이 포름알데하이드는 산성용액에서 더 많이 생성되고 있다. 따라서 용액의 pH를 변화시키

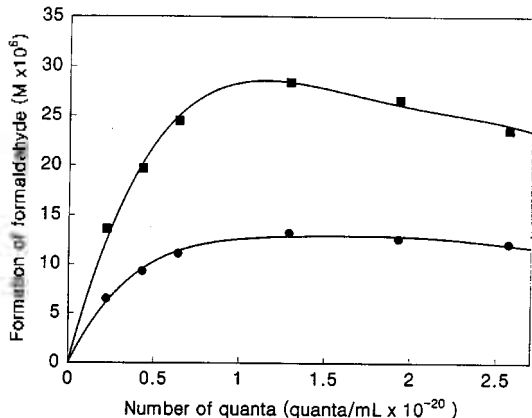


Fig. 3. Formation of formaldehyde after irradiation of aqueous carbon monoxide containing ZnO (0.4 mg/mL) at pH 2.1 (■) and pH 7.0 (●) as a function of the number of quanta

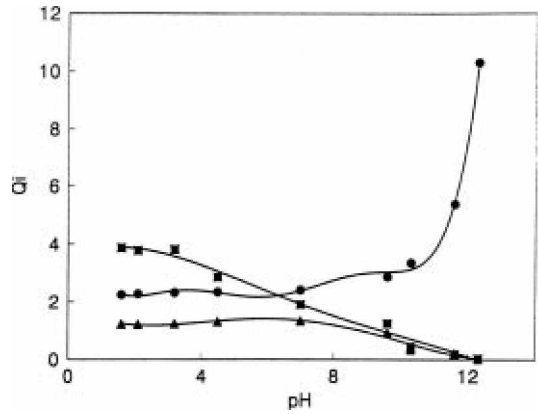


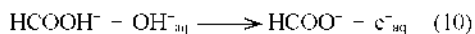
Fig. 4. Initial quantum yields (Q_0) of the products after irradiation of the aqueous carbon monoxide containing ZnO (0.4 mg/mL) as a function of the pH values in the solution: (●) is formic acid, (■) is formaldehyde, (▲) is glyoxylic acid.

면서 각 생성물들의 초기양자수득율을 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 종합하였다.

광반응의 결과 생성된 생성물들의 초기양자수득율은 용액의 pH에 의존하였는데, Fig. 4에 나타낸바와 같이 포름알데하이드의 생성은 산성용액에서 증가하였으나 염기성용액에서는 감소하였으며 pH 11.5 이상에서는 거의 생성되지 않았으며, 글리옥살에서도 비슷한 경향성을 나타내었다. 이러한 결과는 광반응의 결과 생성되는 알데하이드가 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼에 의해서 생성된다는 사실을 지지해 주는 결과로서 산성용액에서는 하이드로늄이온의 농도가 증가하여 반응식 (6)에 의한 수소원자의 생성을 증가시켜 더 많은 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼을 생성하고, 그 결과 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼의 불균등분해반응과 이합체화반응에 의해 생성되는 포름알데하이드와 글리옥살의 양을 증가시키기 때문이라고 판단된다. 하지만 염기성용액에서는 반응식 (2)에 나타낸 바와 같이 H_2O^+ 화학종이 불과 반응하여 생성된 하이드로늄이온이 용액중에 존재하는 하이드록시이온(OH^-)과 결합하여 물로 변화되는 반응이 일어나기 때문에 수소원자의 생성을 억제하고, 그 결과 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼이 적게 생성되기 때문에 이들 생성물들도 적게 생성된다고 해석할 수 있다.

포름산이나 옥살산 그리고 글리옥살산의 경우에는 산성용액에서의 초기양자수득율이 중성에서의 값들과 큰 차이가 없이 거의 일정하게 유지되었다. 이는 이들 유기산들이 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼에 의해 생성된다는 것을 의미하는 것으로, $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼의 생성은 반응식 (2)에 나

타넨 마와 같이 용액의 pH와는 무관하게 H_2O^+ 화학종이 물과 반응하여 $\dot{\text{C}}\text{H}$ 라디칼을 일정하게 생성하기 때문이라고 해석할 수 있다. 그러나 포름산의 경우에는 염기성용액에서는 오히려 많이 생성되었으며, 특히 pH가 11.5 이상에서는 급격히 증가하였다. 이는 염기성용액에서는 포름산의 생성이 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼의 불균등분해반응 이외에 또 다른 반응이 기여하고 있음을 나타내고 있는 결과로써, 반응식 (5)에 나타낸 마와 같이 용매화된 전자가 일산화탄소와 결합하여 생성된 CO_{aq}^- 화학종은 HCOOH^- 화학종과 동일시 할 수 있으며, HCOOH^- 화학종은 염기성용액중에 존재하고 있는 하이드록시이온(OH_{aq}^-)과 결합하여 반응식 (10)에 나타낸 마와 같이 HCOO^- 와 e_{aq}^- 를 생성하고, 생성된 e_{aq}^- 이 다시 반응식 (5)에 의해 일산화탄소와 결합하여 CO_{aq} 를 생성하는 연쇄반응이 일어나기 때문이라고 판단한다.¹¹



결 론

광촉매로 산화아연이 포함된 수용액에서 일산화탄소의 광 화학적 변환은 전자적으로 들뜬 산화아연에 의해 개시되어 포름산, 옥살산 그리고 글리옥실산등의 유기산과 포름알데히드와 글리옥살이 생성되었다. 포름산이나 옥살산과 같은 유기산의 생성은 h^+ 이 물에 의해 포획되어 생성된 H_2O^+ 화학종이 물과 반응하여 $\dot{\text{O}}\text{H}$ 라디칼과 하이드로늄이온을 생성하고, $\dot{\text{O}}\text{H}$ 라디칼은 용액중에 존재하는 일산화탄소와 결합하여 $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼로 변화한 다음, $\dot{\text{C}}\text{OOH}$ 라디칼의 불균등분해반응이나 또는 이합체화반응에 기인하였으며, 포름알데히드와 글리옥살의 생성은 용매화된 전자가 용액중의 하이드로늄이온과 결합하여 수소원자로 변화면서 일산화탄소와 결합하여 생성된 $\dot{\text{C}}\text{HO}$ 라디칼의 불균등분해반응이나 이합체화반응에 의해 생성함을 알았다. 생성물의 수득율은 용액의 pH에 영향을 받았는데, 산성용액에서는 포름알데히드와 글리옥살의 수득율이 증가한 반면에 유기산의 생성은 감소하였으며, 염기성용액에서는 알데히드의 생성은 감소하였으나 유기산의 생성은 증가하였다. 특히 pH가 11.5 이상에서는 포름산의 생성이 급격히 증가하였는데, 이는 용매화된 전자가 일산화탄소와 결합하여 생성된 CO_{aq}^- 화학종($-\text{HCOOH}^-$)이 염기성용액중에 존재하고 있는 하이드록시이온(OH_{aq}^-)과 결합하

여 HCOO^- 와 e_{aq}^- 를 생성하고, 생성된 e_{aq}^- 이 다시 일산화탄소와 결합하여 CO_{aq} 를 생성하는 연쇄반응이 일어나기 때문이라고 설명할 수 있었다.

이 논문은 2001년도 전남대학교 연구년교수연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 임계규: 김영해 *대기화학*, 동화기술, 서울, 대한민국, 1995: p 39.
2. Steinbach, F. *Nature* **1952**, *215*, 152.
3. Schwab, G.; Noller, H.; Steinbach, F.; Venugopalan, M. *Nature* **1962**, *193*, 774.
4. Nagarjuna, T. S.; Calvert, J. G. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 17.
5. Amigues, D.; Teichner, S. J. *Discuss. Faraday Soc.* **1966**, *41*, 362.
6. Hofian, J.; Scholes, G.; Weiss J. J. *Nature*, **1961**, *193*, 1386.
7. Marz, R.; Chachaty, C. *J. Chem Phys.* **1961**, *58*, 527.
8. Arai, H.; Nagai, S.; Hatada, M. *Z. für Phys. Chem.* **1981**, *126*, 187.
9. Zecchina, A.; Spoto, G.; Garrone, E.; Boiss, A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2575.
10. Charles, F.; Hanrahan, R. *J. Radiat. Phys. Chem.* **1985**, *24*, 475.
11. Park, H. R.; Getoff, N. *J. Photochem.*, **1988**, *43*, 155.
12. Park, H. R.; Getoff, N. *Z. für Naturforschung* **1988**, *43a*, 430.
13. Park, H. R.; Li, G.; Getoff, N. *Z. für Naturforschung* **1988**, *43a*, 1126.
14. Park, H. R.; Lugovoi, Y. M.; Getoff, N. *Radiat. Phys. Chem.* **1989**, *33*, 473.
15. Park, H. R.; Lugovoi, Y. M.; Nikiforov, A.; Getoff, N. *Radiat. Phys. Chem.* **1991**, *37*, 469.
16. Park, H. R.; Getoff, N. *Z. für Naturforschung* **1992**, *47a*, 985.
17. Lee, H. C.; Kim, H. J.; Park, H. R. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1994**, *15*, 1129.
18. Dobosz, A.; Sobczynski, A. *Water Research* **2003**, *37*, 1489.
19. Yeo, S. W.; Kim, J. H.; Lee, H. I. *J. Kor. Chem. Soc.* **2002**, *46*, 64.
20. Yamamura, S.; Kojima, H.; Kawai, W. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *186*, 309.
21. Rabani, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 868.
22. Nasch, T. *Biochem. Journal* **1958**, *55*, 418.
23. Bank, T.; Vaughn, C.; Marshall, L. *Analyt. Chem.* **1955**,

27. 1348.
24. Calvert, J. G.; Pitts, J. N. *Photochemistry*. John Wiley & Sons Inc.: New York, U.S.A., 1967: p106-109, p428-430.
25. Wine, P. H.; Astalos, R. J.; Mauldin III, R. I. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2620.
26. Raef, Y.; Swallow, A. J. *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 1631.
27. Seitner, D.; Getoff, N. *Atomatsh. Chemie* **1969**, *100*, 1868.
28. Nozik, A. *J. Annu. Rev. Phys. Chem.* **1980**, *295*, 453.
29. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry*, 4th Ed. Harper Collins College Publishers: New York, U.S.A., 1993; p561-567.
30. Jonah, C. D.; Matheson, M. S.; Miller, J. R.; Hart, E. J. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1267.
31. Seitner, D.; Getoff, N. *Z. Phys. Chem.* **1969**, *66*, 22.
32. Dorfman, L. M.; Taub, I. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2370.
-