J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 17, No. 1, February 2006, 100-105

UV/TiO_2 허니컴 반응기에서 페놀의 광산화 반응

한포근 · 박상은 · 이상화†

경원대학교 화학생명공학과

(2005년 11월 14일 접수, 2005년 12월 15일 채택)

Photocatalytic Degradation of Phenol in UV/TiO_2 Honeycomb Reactor

Po-Keun Han, Sang-Eun Park, and Sang-Wha Lee†

Department of Chemical and Bio Engineering, Kyungwon University, San 65, Bockjung-dong, Soojung-gu, Seongnam-shi, Kyunggi-do, Korea

(Received November 14, 2005; accepted December 15, 2005)

UV/TiO_2 허니컴 광촉매가 고정된 반응기에서 여러 운전 변수에 따른 페놀의 분해반응을 고찰하였다. 광촉매의 종류에 따른 페놀의 분해능을 비교한 결과, 이시하라사 STS-02로 코팅한 허니컴 광촉매는 데구사 P25에 비해 약간 높은 광산화 활성을 나타내 주었다. 반면에 국내 N사의 광촉매로 코팅한 허니컴의 경우에는 페놀의 광분해 효과가 거의 나타나지 않았다. 허니컴 광촉매는 데구사 P25의 코팅량이 증가함에 따라 페놀의 광산화 반응속도가 증가하는 경향을 나타내주었다. 데구사 P25로 코팅된 허니컴 반응기의 경우에 원수의 유량이 증가함에 따라 페놀의 광산화 속도가 지속적으로 증가하다가 500 mL/min 이상의 유속에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 광촉매 표면이 페놀에 의해 미리 흡착된 경우에는 초기 반응시간에 자외선 조사에 의한 페놀의 부분산화 반응이 일어나 오히려 269 nm에서 페놀의 흡광도가 상승하는 결과를 나타내 주었다.

The photocatalytic activity of phenol degradation was investigated with the variation of operating parameters in UV/TiO_2 honeycomb reactor. In the comparison of phenol degradation rates among various TiO_2, Ishihara (STS-02)-coated honeycomb exhibited a slightly higher photocatalytic activity than Degussa P25-coated honeycomb. On the other hand, honeycomb coated by alcohol-mixed TiO_2 (N Co.) did not exhibit any photocatalytic activity on phenol degradation. With the increase of Degussa P25 coating amounts, the honeycomb reactor exhibited the gradual increase of phenol degradation rates. The degradation rate of phenol over UV/TiO_2 (Degussa P25) honeycomb reactor was asymptotically increased up to 500 mL/min, subsequently followed by a slight decrease as the recirculation rate (100～700 mL/min) was increased. UV absorption at 269 nm was high due to partial degradation of phenol at initial reaction time because the honeycomb surface was pre-adsorbed by phenol prior to UV irradiation.

Keywords: *UV/TiO_2, photocatalyst, fixed-bed, honeycomb, phenol*

1. 서 론

1970년대 TiO_2 반도체 물질에 빛 에너지를 조사하게 되면 물이 수소와 산소로 분해되는 광촉매 반응의 원리가 Fujishima와 Honda에 의해 보고된 이래 광화학적으로 안정성이 높은 TiO_2 반도체 물질의 산화환원 반응 특성을 이용하여 저온에서 선택적인 광분해능이 뛰어난 친환경적 재료로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 광촉매 반응을 이용하여 수질 및 대기 중의 오염성분을 처리하기 위한 많은 상업적 공정에서는 주로 제한된 부피의 오염 폐수를 지속적으로 순환시키면서 처리하는 고정상 반응 시스템을 도입하고 있다[1-3].

반도체 광촉매를 미립자 형태로 분산시키게 되면 표면적 증가에 의한 광활성이 높아지는 반면에 처리 후 여과공정을 거쳐 광촉매를 회수해야 하는 단점이 있다. 반면에 광촉매를 적당한 고정상 담체에 코팅하게 되면 촉매의 회수(혹은 제거)에 따른 여과공정을 생략할 수 있으나 물질전달 및 조사되는 반응 표면적의 감소로 인하여 광분해능이 떨어지는 단점이 있다[4]. 광촉매를 코팅할 수 있는 고정상 담체들의 예를 들어보면 활성탄, 유리비드, 코일형태의 튜브, 광섬유, 고분자 필름, 허니컴 등이 있다[5-8].

고정상 광촉매 반응기에서는 UV가 조사되는 표면에서만 분해 반응이 일어나므로 빛이 조사될 수 있는 광촉매의 표면적을 극대화하는 것이 매우 중요하다. 촉매 코팅의 기질(substrate)로 사용되는 담체의 형태들은 판상(plate)형, 비드(bead)형, 허니컴형 등으로 나눌 수 있는데, 허니컴 monolith 형태의 담체는 비드형이나 판상에 비해 10～100 이상의 넓은 표면적을 가지나 작은 직경의 채널 끝까지 빛의 조사가 이루어지는데 한계성을 지닌다[9,10]. 효율적인 빛의 조사가 어려운 허니컴 담체는 이러한 단점에도 불구하고 매우 높은 표면적과 낮은

† 주 저자(e-mail: lswha@kyungwon.ac.kr)

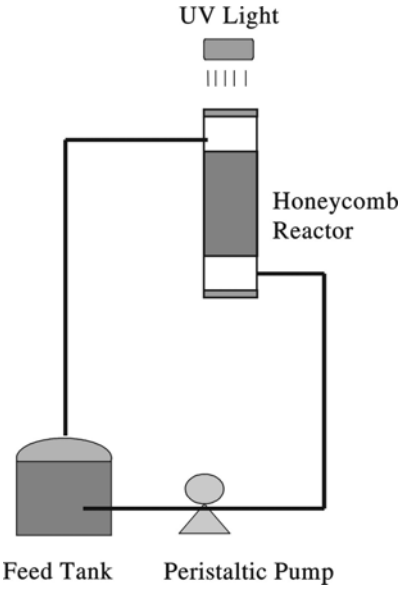


Figure 1. Configuration of photocatalytic UV/TiO_2 honeycomb actor.

압력강화, 그리고 유량을 높게 유지할 수 있다는 장점 때문에 대기 및 수질 오염 정화에 효과적으로 적용할 수 있다.

외국의 연구결과들을 살펴보면 세라믹 허니컴 담체를 이용한 광촉매 반응에서는 Ishihara STS-01 졸을 코팅하여 methylene blue의 광분해능을 측정한바 조사되는 빛의 각도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 TiO_2 광촉매가 코팅된 허니컴 내에서의 이소프로판올 가스의 분해 속도는 조사되는 빛의 세기에는 명확한 의존성을 나타내지 않았으나 물질전달 속도에는 영향을 받는 것으로 나타났다[11,12]. 국내에서는 비표면적이 넓고 내구성이 뛰어난 허니컴 담체의 특성을 이용하여 대기 중의 VOC를 효과적으로 제거하기 위한 흡착, 소각 및 촉매 연소반응의 담체로 사용하고 있으며, 광촉매로 코팅한 허니컴 셀 안에 저온 플라즈마를 발생시켜 광원으로 사용하여 자동차 배출가스의 저감하고자 하는 연구를 진행한 바 있다[13-15].

본 연구에서는 UV 조사하에서 광촉매가 코팅된 허니컴 담체를 이용하여 수질내 유기성 오염물질인 페놀의 분해반응을 고찰하고자 하였다. 광학적 활성 및 안정성이 뛰어난 TiO_2가 코팅된 허니컴 광산화 시스템에서 UV 램프의 종류 및 거리, 광촉매의 종류 및 코팅량, 전처리효과, 원수의 유량에 따른 페놀의 분해 반응을 고찰하였다. 또한 UV/TiO_2 허니컴형 광촉매가 원수내 유기 오염성분을 효율적으로 처리할 수 있는 광산화 반응 시스템의 가능성도 살펴보았다.

2. 실 험

본 실험에서는 허니컴형 고정상 담체에 TiO_2를 코팅하여 UV 조사하에서 페놀의 분해반응을 고찰하였다. 이때 광촉매 코팅의 담체로 사용된 벌집모양의 허니컴은 코디어라이트 재질로써 크기를 50×50×50 (100 CPSI) mm^3로 절단하여 내부를 광촉매로 코팅한 후 두 개를 연속으로 배열하여 한 방향으로 UV 광원을 비쳐서 반응 실험을 진행하였다. UV 램프의 종류 및 거리, 광촉매의 종류 및 코팅량, 원수의 유량, UV 전처리 시간 등이 광산화 반응에 미치는 효과를 고찰하였다. Figure 1은 허니컴 광촉매가 고정된 반응기내 원수가 지속적으로 순환되는(recycling) 반응시스템으로서 UV 광원, 정량 펌프, 원수조 등으로 구성된다. 고정상 광산화 반응기내에 5×5 cm^2 치수의 허니컴을 나란히 배열한 후 외부에 위치한 UV 램프의 조사하에서 원수를 일정한 유량으로 흘려보내면서 6 h 동안 반응을 진행하였다. 이때 운전 온도는 일정하게 유지하면서 다양한 운전변수에 따른 광산화 반응속도를 비교하였다.

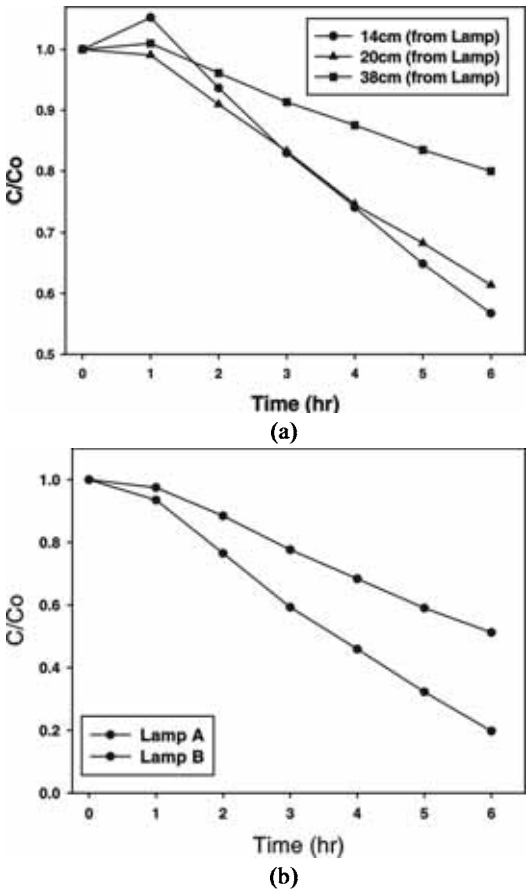


Figure 2. Photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO_2 hone comb reactor at 400 mL/min: (a) distance variation from UV (Lam A), (b) types of UV lamps.

허니컴에 코팅한 광촉매는 콜로이드 졸 형태의 STS-02 (Ishihara사), 혼합알코올 TiO_2 분산형(국내 N사), 수용액에 분산시킨 1.0 wt%의 Degussa P25를 dip-coating에 의해 허니컴 담체에 코팅시킨 후 건조 및 강열과정을 수차례 반복하면서 코팅을 수행하였다. 실험에 사용한 고압 수은 UV 램프는 300~425 nm 파장대의 UV를 발산하도록 설계되어 있으며 광원의 세기는 각각 500 W와 1000 W를 사용하였다. 광산화 반응의 대상물질은 증류수에 약 100 ppm으로 희석된 페놀을 사용하였다. 원수가 지속적으로 재순환되는 허니컴 광산화 반응기로부터 처리수를 시간별로 샘플링하여 269 nm에서 페놀의 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 램프의 거리 및 종류

반응물인 페놀의 농도는 100 ppm, 유량은 400 mL/min으로 고정한 후에 허니컴과 UV 램프간의 거리에 따른 페놀의 분해반응을 고찰하였다. Figure 2(a)에 따르면 UV 램프와의 거리가 가까울수록 광산화

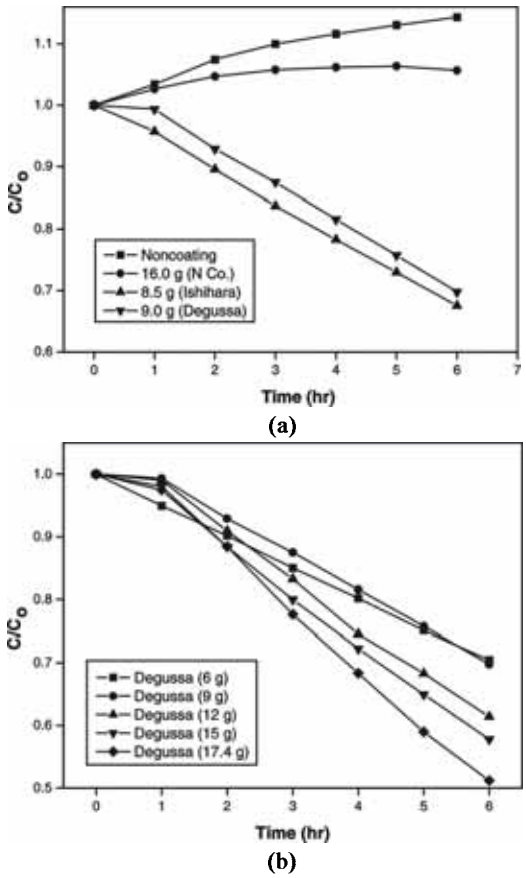


Figure 3. Photocatalytic degradation of phenol in UV(Lamp A /TiO_2 honeycomb reactor at 400 mL/min: (a) various stationar matrix coated by Ishihara STS-02, (b) coating amounts of Nan and Degussa P25.

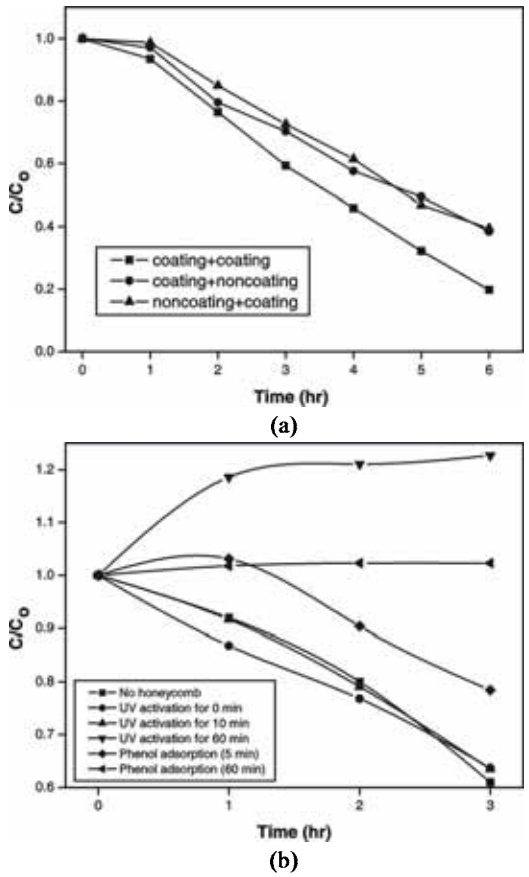


Figure 4. Photocatalytic degradation of phenol in UV(Lamp B /TiO_2 honeycomb reactor at 400 mL/min: (a) honeycomb arrang ments, (b) honeycomb w/out pre-adsorbed phenol prior to U irradiation.

반응 속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 허니컴 반응기와 램프와의 거리가 너무 근접한 14 cm의 경우에는 UV 광원에서 발산되는 열에너지에 의해 허니컴 외벽이 그을리는 현상이 발생하였다. 따라서 페놀의 광산화 반응은 허니컴 반응기와 UV 램프와의 거리를 20 cm로 유지한 조건하에서 진행하였고, 이때 원수의 온도는 약 75 ℃로 일정하게 유지되었다.

UV 광원의 에너지가 각각 500 W (Lamp A)와 1000 W (Lamp B)일 경우에 페놀의 분해반응에 미치는 효과를 살펴보았다. Figure 2(b)에 따르면 1000 W의 UV 램프가 500 W의 UV 램프보다 페놀의 광산화 분해능이 큼을 확인할 수 있었다. 이는 조사되는 UV 에너지의 양이 2배이므로 허니컴 담체에 코팅된 TiO_2의 표면에 흡수되는 에너지도 상대적으로 증가하기 때문이다.

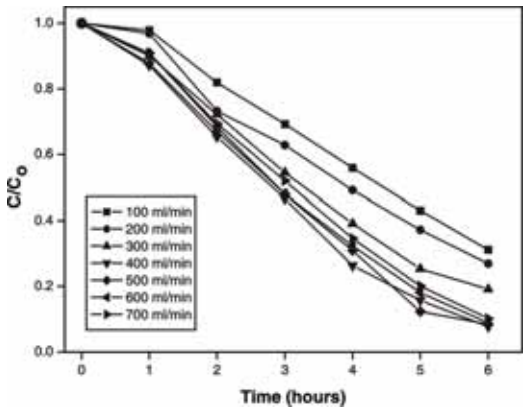
3.2. 광촉매 종류 및 코팅량

UV 광원과의 거리는 20 cm에서 유량 400 mL/min의 조건하에서 허니컴 담체 및 TiO_2의 종류에 따른 광산화 반응속도를 비교하였다. Figure 3(a)에는 허니컴 담체에 Ishihara STS-02, Degussa P25, alcohol-mixed TiO_2 졸을 코팅하였을 때 페놀의 분해반응 속도를 비교하였는데, STS-02 코팅한 허니컴 담체의 광분해능이 P25보다 약간 높게 나타났으며 국내 N사의 TiO_2 졸의 경우에는 페놀의 광분해 효과가 거의 나타나지 않았다[16]. TiO_2가 코팅되지 않은 허니컴 담체의 경우에 페놀의 흡광도가 오히려 크게 증가하는 경향을 나타내어 주었는데 이는 UV 조사에 의한 페놀성분의 부분 분해반응에 기인하는 것으로 사료된다.

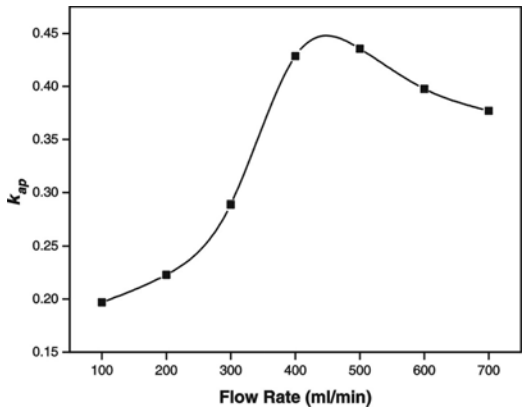
Figure 3(b)에는 허니컴 담체에 코팅된 TiO_2의 종류에 따른 페놀의 분해반응 속도를 비교하였는데 국내 N사의 혼합알코올 분산형 TiO_2는 페놀의 분해반응을 전혀 일으키지 않은 것으로 나타났다. 반면에 Degussa P25가 코팅된 허니컴인 경우에는 코팅량이 증가할수록 광산화 반응속도가 지속적으로 증가하는 양상을 나타내었다. Figure 3(a)와 비교하여 거의 동일한 코팅량에 대해 Ishihara사 광촉매가 Degussa보다 약간 높은 것으로 나타났다. 허니컴 담체에 Degussa P25를 코팅할 경우에는 반복적인 코팅, 강열과정을 통해 광산화 반응속도가 증가되었는데 이는 허니컴 담체에 TiO_2가 더욱 균일하게 고착화되는 효과 및 TiO_2의 최적화된 코팅량에 아직 도달하지 못했기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. 허니컴 배열 및 전처리 시간

Figure 4(a)에는 고정상 반응기내에 허니컴 담체(치수: 5×5×5 cm^3) 2개를 직렬로 연결하였을 때 허니컴 광촉매의 배열에 따른 페놀의 분해반응을 고찰하였다. TiO_2로 코팅한 허니컴 담체가 1개인 경우에는 배열 순서와는 상관없이 페놀의 분해반응 속도는 거의 동일하게 나타났으며, 코팅한 허니컴을 2개로 연속하여 붙였을 경우에 페놀의 분해능이 가장 좋게 나타났다. 특히 허니컴 광촉매가 UV 램프에 직접적으로 노출되거나 비활성 허니컴을 통해서 UV가 간접적으로 전달되

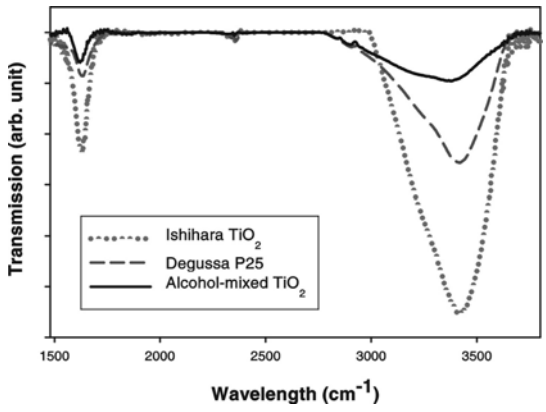


(a)

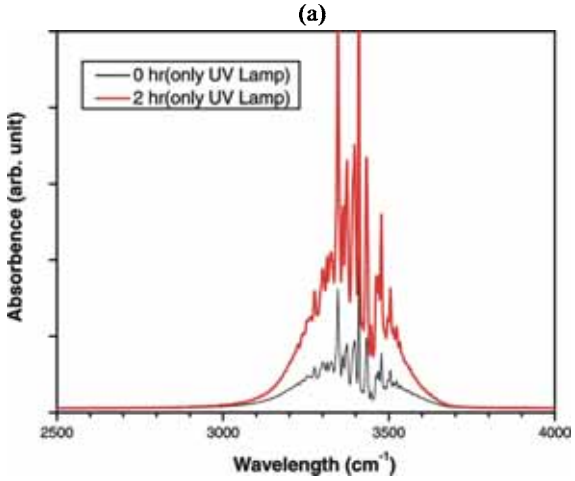


(b)

Figure 5. Effect of flow rate on the photocatalytic degradation phenol in UV(Lamp B)/TiO_2 honeycomb reactor: (a) various flo rates, (b) apparent reaction rate coefficient.



(a)



(b)

Figure 6. FTIR analysis: (a) transmittance of TiO_2 powders, (absorbance of UV-irradiated phenols.

어도 거의 동일한 페놀 분해능을 나타내주었다. 약 20 cm 떨어진 UV 램프로부터 조사되는 빛이 허니컴 내부로 전달되는데 있어서 광흡수의 효율 감소가 크게 일어나지 않았음을 나타내준다.

Figure 4(b)에는 UV의 전처리 조건에 따른 페놀의 분해반응 속도를 비교한 실험인데, 페놀이 흡착되기 전에 UV로 미리 전 처리한 경우에는 페놀의 분해속도가 지속적으로 증가하는 경향을 나타내 주었다. UV로 활성화된 광촉매 표면상에서의 페놀의 분해반응 속도의 차이는 전처리 시간에 상관없이 거의 유사하게 나타났다. 그러나 페놀을 먼저 주입한 다음에 UV 램프를 조사한 경우에는 미리 흡착한 페놀에 기인하여 광촉매 표면이 비활성화 되므로 페놀의 분해반응이 완전히 이루어지지 않았다. 페놀의 흡착시간이 짧은 5 min인 경우에는 페놀의 흡광도가 약간 증가하다가 감소하는 경향을 나타내 주었고 페놀의 흡착이 1 h 동안 충분히 이루어진 경우에는 허니컴의 광촉매반응에 의한 페놀의 분해가 거의 나타나지 않았다. 또한 광촉매의 첨가 없이 UV만 조사하였을 경우에는 오히려 페놀의 흡광도가 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 고에너지의 UV 조사에 의해 페놀의 부분적 산화가 이루어진 결과에 기인한다고 볼 수 있다. 따라서 Figure 2(a)나 Figure 3(b)의 경우에 초기 반응시간에 페놀의 흡광도가 오히려 증가하는 현상은 비활성화된 광촉매 표면상에서 페놀의 부분적 산화가 이루어지기 때문으로 사료된다.

3.4. 원수의 유량에 따른 광산화 반응

Degussa P25가 코팅된 허니컴 2개를 반응기내에 장착한 후에 UV 램프의 조사 하에서 페놀의 분해반응을 진행하였다. 원수내 페놀의 농도는 100 ppm으로 고정하고 UV 램프간의 거리는 20 cm로 유지하면서 원수의 유량을 100~700 mL/min으로 변화시켜 가면서 페놀의 분해반응 속도를 고찰하였다. Figure 5에 따르면 원수의 유량이 증가할수록 페놀의 분해 속도는 증가하는 양상을 보여주는데 400 mL/min 이상의 유량에서는 더 이상 페놀의 분해속도가 증가하지 않는 것으로 나타났다.

$$-\ln\left(\frac{[phenol]}{[phenol]_o}\right) = k_{ap}\, t \qquad (1)$$

또한 페놀의 1차 분해반응식에 의해 속도상수 값을 구한 결과 원수의 유량이 증가할수록 페놀의 분해반응 속도상수가 증가하다가 500 mL/min 이상에서는 오히려 감소하는 양상을 나타내 주었다. 이는 페놀의 분해반응이 원수의 유속이 한계량에 도달하기까지는 물질전달 속도에 영향을 받는다는 것을 나타내주며, 한계유량 이상에서는 조사되는 UV가 효율적으로 광촉매 표면으로 흡수가 이루어지지 않았거나 혹은 물질전달 속도의 감소요인에 의해 페놀의 분해반응 속도가 오히려 떨어지는 것으로 사료된다.

Table 1. Comparison of Physico-chemical Properties of Colloidal TiO_2 Sols

Property	Ishihara[a]	Degussa[b]	N사[c]
Colloidal size	90.1 nm	276.5 nm	94.6 nm
Particle Zeta-potential	+43.52 mV	+17.46 mV	-18.05 mV
pH of colloidal solution	1.7	5.6	6.0
Surface Area	97.1 m^2/g	49.7 m^2/g	161.3 m^2/g

[a] 증류수로 10배 희석하여 pH 및 제타전위를 측정하였음
[b] 증류수로 1.0 wt%로 분산시킨 후에 pH 및 제타전위를 측정하였음
[c] 메탄올로 100배 희석하여 pH 및 제타전위를 측정하였음

3.5. FTIR 특성 분석

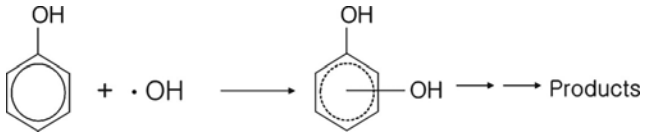
허니컴 담체에 코팅한 여러 종류의 광촉매의 제타전위, BET 표면적, 입도분포, FTIR 분석을 수행하였다(Table 1). Ishihara사 STS-02와 Degussa P25의 제타포텐셜 값은 각각 +43 mV와 +17.46 mV으로 나타났다. 특히 나노미립자 형태로 분산시킨 Degussa P25는 수용액상에서 분산 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. SEM 분석 결과 Degussa P25의 1차 입자 크기는 약 30~50 nm의 크기로 나타났으며 ELS 입도분석기로 측정한 입자의 크기는 일반적으로 알려진 1차 입자크기보다 크게 나타났다. 이는 열분무 분해법에 의해 파우더를 제조시 1차 입자들의 agglomeration이 일어나 용액 상에 분산된 입자의 사이즈가 크게 나오기 때문이다[17].

Figure 6(a)의 FTIR transmittance 분석에 의하면 Degussa P25와 Ishihara사 광촉매의 경우 TiO_2 특성피크가 뚜렷하게 나타난 반면에 N사의 경우 피크의 강도가 상대적으로 매우 낮게 나타났다. 예를 들어 약 3420 cm^{-1}에서 나타나는 OH (수산화기) 피크의 경우에 Ishihara사의 광촉매가 매우 높게 나타났는데 이는 Ishihara사의 광촉매 표면적이 Degussa P25보다 약 2배 정도의 표면적을 가지고 있어서 상대적으로 수분의 흡수능이 증가한 결과로 사료된다. 반면에 N사의 광촉매의 경우에는 매우 높은 표면적을 가지고 있음에도 불구하고 FTIR 특성피크는 매우 약하게 나타났으며 또한 광촉매의 활성도 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 약 1620 cm^{-1}에서 나타난 피크는 Ti-O-Ti 표면특성과 관련되는 것으로 사료된다.

Figure 6(b)에는 허니컴 광촉매가 없이 UV 조사만 이루어진 경우에 부분적 산화가 일어난 페놀의 FTIR absorbance를 측정하였다. 페놀의 분해가 상당히 이루어진 샘플의 경우에는 약 3000~3500 cm^{-1}에 해당하는 페놀의 OH 특성피크가 상당히 감소한 것을 볼 수 있었다. 반면에 UV만 조사된 경우에는 원수의 페놀에 비해 오히려 특성피크가 증가한 결과를 나타내 주었는데 이는 페놀의 부분산화에 의해 OH 기가 첨가된 부반응 생성물이 증가하였기 때문으로 사료된다[18]. 예를 들면 Scheme 1에서 나타나듯이 고에너지의 UV 조사에 의해 -OH 라디칼이 발생되면 페놀과 쉽게 반응하여 벤젠고리에 수산화기(-OH)가 2개 이상 결합된 Polycatecol 화합물이 쉽게 형성될 수 있는 것이다. 따라서 초기 반응시간에 관측된 페놀의 흡광도 상승이나 FTIR 분석에서 3200~3600 cm^{-1}에서 특성피크가 증가하는 이유는 수산화기가 첨가된 페놀 유도체의 형성에 기인한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

허니컴 UV/TiO_2 광산화 반응기에서 원수의 유량, 광촉매의 종류, 코팅량, UV 광원의 세기 및 거리, 페놀의 농도, 전처리 효과 등이 페놀 분해 반응에 미치는 효과를 고찰하였다. 허니컴형 광산화 반응기에서 원수의 유량이 증가할수록 광산화 반응 속도가 증가하였다. 그러나 유량이 400 mL/min 이상에서는 광산화 반응속도의 뚜렷한 증가가 나타나지 않았으며 유속이 500 mL/min 이상 증가함에 따라 오히려 페놀의 분해속도가 약간 감소하는 경향을 나타내주었다. 즉, 한계유량에 도달하기까지는 광촉매 활성이 광촉매 표면에서의 물질전달 속도에 영향을 받는 것을 나타내주며, 한계유량 이상에서는 조사되는 UV가 광촉매 표면에 효율적으로 흡수가 이루어지지 않아 오히려 광분해능이 떨어지는 것으로 사료된다.



Scheme 1. Partial degradation of phenol compounds.

허니컴 광촉매와 UV 램프간의 거리가 가까울수록, 그리고 UV 램프의 세기가 증가할수록 페놀의 분해속도는 증가하였다. 또한 광촉매의 종류별 페놀의 분해능을 비교한 결과 Ishihara사 광촉매가 Degussa P25에 비해 약간 높은 광산화 속도를 나타내 주었고, 국내 N사의 광촉매는 페놀의 분해반응을 거의 일으키지 않았다. 허니컴형 광촉매의 경우에는 Degussa P25의 코팅량이 증가할수록 광산화 반응속도의 지속적인 증가가 나타났으며, 페놀이 흡착되기 전에 UV로 전 처리할 경우에는 페놀의 분해속도가 증가하는 경향을 나타내주었다. 그러나 페놀이 미리 흡착된 광촉매 표면에 UV를 조사한 경우에는 269 nm에서 흡광도가 오히려 증가하는 경향을 나타내 주었는데 이는 페놀의 부분적 산화에 의해 수산화기가 첨가된 페놀유도체가 생성되기 때문으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. K. S. Jung and H. I. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **41**, 682 (1997).
2. M. Grätzel, Heterogeneous Photochemical Electron Transfer, CRC Press, Boca Raton, FL (1989).
3. A. E. Cassano, C. A. Martin, R. J. Brandi, and O. M. Alfano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2155 (1995).
4. S. W. Lee and K. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 492 (2004).
5. N. Serpone, E. Borgarello, R. Harris, P. Cahill, and E. Pelizzetti, *Sol. Energy Mater.*, **14**, 121 (1986).
6. J. Sabate, M. A. Anderson, H. Kikkawa, M. Edwards, and C. G. Hill, Jr, *J. Catal.*, **127**, 167 (1991).
7. R. W. Matthews, *Solar Energy*, **38**, 405 (1987).
8. N. J. Peill and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2974 (1995).
9. J. W. Ha, *Perspectives of Industrial Chemistry*, **4**, 38 (2001).
10. M. M. Hossain and G. B. Raupp, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3027 (1999).
11. S. Teekateerawej, J. Nishino, and Y. Nosaka, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 693 (2005).
12. R. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, and K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **136**, 111 (2000).
13. Y. J. Yoo, C. H. Cho, H. S. Kim, Y. S. Ahn, and G. E. Jang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 852 (2003).
14. K. S. Kim, J. D. Chung, and S. K. Kang, *J. KSEE*, **25**, 1246 (2003).
15. 윤승원, 손건석, 고성혁, 송재원, 이귀영, 배기경, 한국자동차공학회, 춘계학술대회논문집, 172 (2002).

16. R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328 (1987).
17. D. W. Shin, B. J. Kim, and Y. T. Kim, *Perspectives of Industrial Chemistry*, **4**, 18 (2001)
18. K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, and M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015 (1985).