

CaO/TiO₂에서 NO_x의 광촉매 산화반응에 대한 연구

신 중 혁 · 임 응 묵 · 전 진
동신대학교 환경공학과, 전남대학교 지구시스템공학부
(2005년 11월 15일 접수; 2006년 5월 25일 채택)

Photocatalytic Oxidation of NO_x on CaO/TiO₂

Joong-Hyeok Shin, Woong-Mook Lim and Jin Jun

Department of Environmental Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

Department of Geosystem Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Manuscript received 15 November, 2005; accepted 25 May, 2006)

Removal of NO_x on CaO/TiO₂ photocatalyst manufactured by the addition of Ca(OH)₂ was measured in relation with the amount of Ca(OH)₂ and calcination temperature. In case of pure TiO₂, the NO_x removal decreased greatly with the increase of calcination temperature from 500°C to 700°C, whereas in the photocatalyst added with Ca(OH)₂, the removed amount of NO_x was high and constant regardless of calcination temperature. Considering NO_x removal patterns depending on the amount of Ca(OH)₂ added(50, 30, 10wt%), high removal rate showed at the photocatalysts containing less than 30wt% of Ca(OH)₂, and it was about 30% higher than that of pure TiO₂. From the XRD patterns, it is seen that the addition of Ca(OH)₂ contributes to maintaining the anatase structure that is favourable to photocatalysis. It also indicates that the possibility of the formation of calcium titanate(CaTiO₃) by reacting with TiO₂ above 700°C. Apart from the favourable crystalline structure, the addition of Ca(OH)₂ helped increase the alkalinity of photocatalyst surface, thus promoting the photooxidation reaction of NO_x.

Key Words : Photocatalysis, Titanium dioxide, Calcium oxide, NO_x removal

1. 서 론

대기 오염의 주요 원인 물질로 알려진 질소산화물(NO_x)은 통상적으로 NO, NO₂를 칭한다. 이들은 산성비나 광화학스모그 그리고 지구온난화 등의 각종 심각한 환경문제를 유발하는 것으로 알려져 있다¹⁻⁴⁾. 특히, 자동차와 같은 이동배출원에서 배출되는 질소산화물은 처리가 쉽지 않으며, 이들에 의한 대기오염은 심각한 상태이다. 최근 들어 NO_x의 제거를 위해 반도체 산화물인 TiO₂ 광촉매를 이용하는 방법이 제시되고 있다. TiO₂는 상온 상압에서 밴드갭(band gap) 에너지 이상의 빛이 있을 경우 표면에서 생성되는 OH 라디칼 등의 활성 물질에 의해 오염물질의 분해가 가능하다. 또한, 화학적으로 안정하여 인체에 무해하고 가격도 저렴

하다는 장점 때문에 가장 널리 사용되고 있는 광촉매이다^{2,3)}. 특히, 대도시 지역을 중심으로 이동원에서 배출된 NO_x를 제거하기 위하여 TiO₂ 광촉매를 블록이나 방음벽 등의 다양한 지지체 표면에 코팅시켜 활용하는 방법이 제시되고 있다⁵⁻¹¹⁾. 그러나 이와 같은 방법이 실용화되기 위해서는 고효율의 광촉매 개발과 더불어 광촉매를 효과적으로 부착시키는 방법 및 태양광에서 광산화반응의 효율을 향상시킬 수 있는 방안 등이 강구되어야 한다. 이를 위해 TiO₂에 금속산화물이나 귀금속을 첨가하여 TiO₂ 광촉매의 구조와 전기적인 특성 등을 변화시키는 방법이나 반응물의 화학적 특성을 고려하는 방법 등이 제시되고 있으며, 특히 반응물이 NO_x인 경우 표면의 염기도가 제거율에 상관관계가 있음을 발표하였다^{12,13)}.

본 논문에서는 TiO₂ 표면의 염기성을 향상시키기 위하여 TiO₂에 Ca(OH)₂를 첨가하여 CaO/TiO₂를 제조한 다음 Ca(OH)₂의 첨가량과 소성온도에

Corresponding Author : Jin Jun, Department of Environmental Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea
Phone: +82-61-330-3157
E-mail: jinjun@dshu.ac.kr

다른 광촉매의 구조와 NO_x의 제거량을 측정하여 Ca(OH)₂의 첨가가 NO_x 제거에 미치는 영향을 살펴 보았다.

2. 실험 방법

2.1 촉매 제조 및 특성 분석

CaO/TiO₂는 상업용 TiO₂(Degussa, P25)와 Ca(OH)₂(Kanto, 특급)의 혼합비를 달리하여 제조하였다(Table 1). 일정 무게비로 혼합한 시료에 적당량의 물을 첨가하여 슬러리 상태를 유지하면서 2시간 동안 교반하였다. 다음 단계로 110°C에서 24시간 동안 건조한 후 전기로에서 500, 700°C로 각각 소성하였다. 제조된 CaO/TiO₂는 첨가한 Ca(OH)₂의 혼합비와 소성온도에 따라 Table 1과 같이 명명하였다.

CaO/TiO₂의 구조적 특성은 XRD(Rigaku, D/Max-2400)를 이용하여 분석하였다. 제조한 촉매들의 비표면적과 흡착특성은 BET 방법에 의한 표면적 측정장치(KICT-SPA3000)를 이용하였다.

2.2. NO_x 제거량 측정

제조한 CaO/TiO₂ 촉매를 이용하여 NO_x 제거율을 측정하기 위하여 3개의 UV lamp를 부착할 수 있도록 석영관이 설치된 1.4 L 부피의 원통형 반응기를 설계 제작하였다. NO_x 제거량 측정은 본 실험결과에 대한 실용화 여부를 함께 살펴보기 위하여 시멘트블록 표면에 분말 촉매가 코팅된 시편을 사용하였다. 시편은 일정량(220mg)의 분말상태 촉매를 소량의 물과 함께 혼합한 후 20 × 6 cm² 크기의 시멘트블록 시편에 코팅한 다음 110°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 사용하였다. NO_x 농도변화는 N₂ 기체로 희석한 96 ppm의 NO 기체를 dilution calibrator(API, Model-700)를 이용하여 고순도 공기와 희석시켜 500ppb로 낮춘 다음 2 L/min 유량으로 주입하면서 상온에서 연속적으로 측정하였다. 광반응에 이용한 lamp는 UV-C(365 nm)영역의 파장을 갖는 8 W의 BLB UV-lamp

(Blacklight Blue Lamp, Sankyo Denki)를 사용하였다. NO와 NO₂의 농도는 NO_x analyzer(API, Model-200)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-Ray diffraction 분석

TiO₂는 anatase, rutile, brookite의 3종류의 구조를 가진다. 이들 구조 중 anatase 형태는 표면에 존재하는 수산기의 양과 밴드갭(band gap) 에너지의 차이로 인하여 가장 높은 광촉매 활성을 나타낸다. 이들은 약 550°C 이상의 온도에서 구조적으로 안정하지만 광활성이 낮은 rutile 상으로 전환되는 것으로 알려져 있다¹⁴⁻¹⁶.

소성온도와 Ca(OH)₂ 함량을 달리하여 제조한 CaO/TiO₂와 순수한 TiO₂(P25)의 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 순수한 TiO₂는 500°C에서 소성한 경우 대부분 anatase 상을 유지하였으나 소성온도가 700°C로 증가함에 따라 50% 이상 rutile 구조로 전환됨을 보였다. 반면, Ca(OH)₂를 첨가한 시료는 500°C에서 소성한 경우 순수한 TiO₂에서와

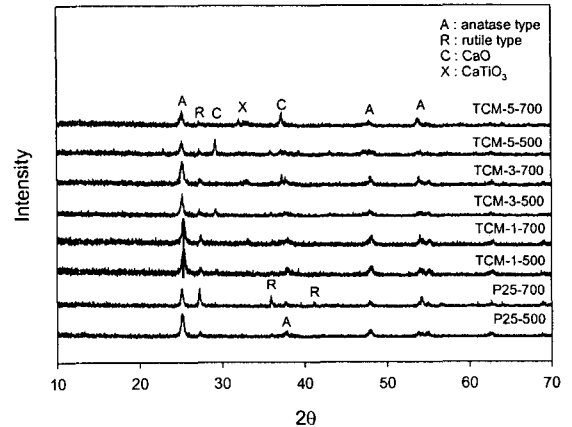


Fig. 1. XRD patterns of pure TiO₂ and CaO/TiO₂ depending on the amount of Ca(OH)₂ added and calcination temperature.

Table 1. List of photocatalysts and notation

| Sample label | Calcination Temperature(°C) | Ca(OH) ₂ content (wt%) | TiO ₂ (wt%) | BET surface area (m ² /g) |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| P25-500 | 500 | 0 | 100 | 50.3 |
| P25-700 | 700 | 0 | 100 | 46.5 |
| TCM-5-500 | 500 | 50 | 50 | 26.6 |
| TCM-5-700 | 700 | 50 | 50 | 34.6 |
| TCM-3-500 | 500 | 30 | 70 | 34.5 |
| TCM-3-700 | 700 | 30 | 70 | 35.9 |
| TCM-1-500 | 500 | 10 | 90 | 47.6 |
| TCM-1-700 | 700 | 10 | 90 | 40.9 |

마찬가지로 대부분 anatase 구조에 해당하는 패턴을 보였으며 소성온도가 700°C로 증가하더라도 여전히 anatase 구조를 유지하였다. CaO(2 θ = 29)에 해당하는 피크는 500°C에서 소성한 시료에서 나타났다가 소성온도가 700°C로 증가함에 따라 사라지고 새로운 peak가 나타났다.

첨가된 Ca(OH)₂가 TiO₂의 상 전환에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 TCM-3-500 시료에 대해 소성온도를 1200°C까지 증가하면서 결정 구조의 변화를 관찰하였다 (Fig. 2).

첨가한 Ca(OH)₂는 500°C 이상의 온도에서 CaO로 상 전환이 일어났으며, 500°C에서는 Ca(OH)₂와 공존하고 있음을 알 수 있었다. CaO/TiO₂에서 TiO₂는 순수한 TiO₂와는 다르게 700°C까지는 anatase 상을 그대로 유지하고 있었으며, 그 이상의 온도에서는 거의 모두 rutile 상으로 전환함을 알 수 있었다. 또한, CaO에 해당되는 peak (2 θ = 29, 32, 37)는 소성온도가 700°C 이상으로 증가함에 따라 사라지면서 2 θ = 23, 33, 47.5, 59 등에서 새로운 peak가 나타났으며, 소성온도가 증가하면서 intensity도 크게 증가하였다. 700°C 이상의 소성온도에서 새롭게 나타난 peak는 TiO₂와 CaCO₃ 혹은 CaO 사이의 고상반응에 의해 생성되는 CaTiO₃로 생각할 수 있다. CaTiO₃는 일반적으로 CaCO₃와 TiO₂를 반응시켰을 때 실온에서도 상당량 관찰되며, 920°C에서 반응이 완결되어 순수한 CaTiO₃가 형성되는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾.

TiO₂ 광촉매의 활성 증가를 위해서는 귀금속이나 금속산화물을 첨가하는 방법이 가장 많이 이용되고 있으며, 첨가된 물질은 TiO₂의 구조적, 전기적 특성을 변화시킴으로써 광활성이 향상되고 반응수율이 증가하는 것으로 보고되고 있다¹⁸⁻²⁰⁾.

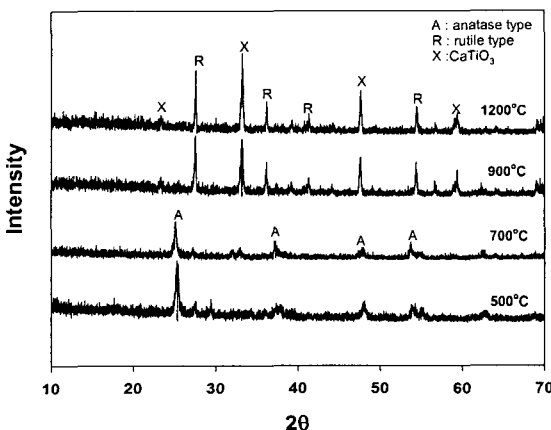


Fig. 2. XRD patterns of TCM-3 as a function of calcination temperature.

X.Z.Li 등은²⁰⁾ TiO₂ 광촉매에 WO₃를 도핑할 경우 순수한 TiO₂의 에너지 준위보다 더 낮은 값을 갖는 W_xTi_{1-x}O₂ complex가 형성된다는 것을 보고하였다. 이 착화합물은 가시광선영역의 빛에서도 전자가 여기될 수 있으며, rutile 상으로 전환을 억제함과 동시에 전자-정공의 재결합율도 감소되어 광활성이 증가한다고 제시하였다. 이와 같은 사실들을 미루어볼 때 첨가한 Ca(OH)₂가 낮은 온도에서는 TiO₂와 반응하여 Ca_xTi_{1-x}O₂ complex가 형성되고 소성온도가 700°C 이상으로 증가함에 따라 CaTiO₃의 구조로 결정화된다고 생각할 수 있다. 결국, 이러한 과정이 비교적 높은 온도인 700°C까지도 TiO₂가 광활성이 높은 anatase 구조를 유지하게 한다고 생각할 수 있다.

3.2. NO_x 제거

Ca(OH)₂의 첨가량(10, 30, 50wt%)과 소성온도(500, 700°C)를 달리하여 제조한 CaO/TiO₂와 순수한 TiO₂에서 NO와 NO₂의 농도변화를 측정하였다(Fig. 3과 Fig. 4). NO₂의 발생량은 모든 시료에서 거의 동일하게 나타났기 때문에 NO의 농도변화를 NO_x의 농도변화로 간주하였다. NO_x 제거량에 대한 경향은 소성온도와 Ca(OH)₂의 첨가량에 영향을 받았으며, 전반적으로 순수한 TiO₂에서보다는 Ca(OH)₂를 첨가한 시료에서 모두 높게 나타났다. CaO/TiO₂ 촉매가 코팅된 시편에서 NO_x는 60% 이상 제거되었으며, 소성온도와 Ca(OH)₂의 첨가량에 따라 약간의 차이는 있으나 순수한 TiO₂에 비해 최대 30% 이상 그 제거율이 증가하였다.

소성온도에 따른 NO_x 제거량을 살펴보면 500°C로 소성한 CaO/TiO₂ 촉매를 이용한 시편에서는 Ca(OH)₂가 10wt% 첨가된 TCM-1-500에서 가장 높게 나타났으며, 700°C로 소성한 촉매에서는 Ca(OH)₂를 30wt% 함유한 TCM-3-700에서 가장 높게 나타났으나 그 차이는 미미하였다.

순수한 TiO₂의 경우 소성온도가 500°C에서 700°C로 증가하면 NO_x의 제거량이 다소 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 XRD 결과에서 나타난 바와 같이 소성온도가 증가함에 따라 결정구조가 광활성이 낮은 rutile 형태로 전환되기 때문으로 생각할 수 있다. 반면, Ca(OH)₂를 첨가한 시료에서는 NO_x 제거량이 소성온도의 증가에 영향을 받지 않았으며, 오히려 700°C에서 소성한 시료에서 순수한 TiO₂와의 차이가 증가하였다. 이와 같은 사실은 Ca(OH)₂의 첨가로 인하여 TiO₂가 700°C의 소성온도에서도 대부분 anatase 상을 유지하고 있음을 보여주는 Fig. 1과 2의 XRD 결과로부터 설명된다.

Ca(OH)₂의 첨가량에 따른 NO_x 제거량은 두 소성

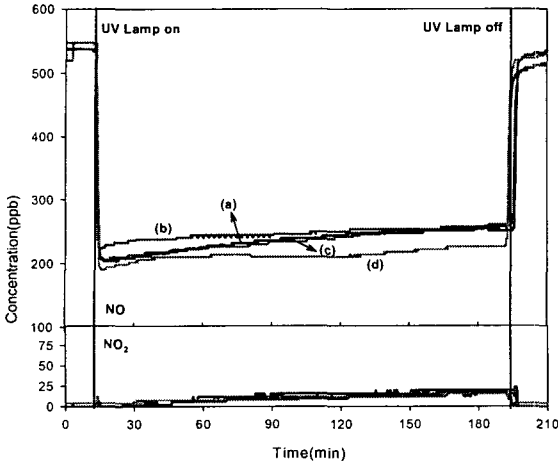


Fig. 3. NO_x removal by the pure TiO₂ and CaO/TiO₂ photocatalysts calcinated at 500°C; (a) P25-500, (b) TCM-5-500, (c) TCM-3-500, (d) TCM-1-500.

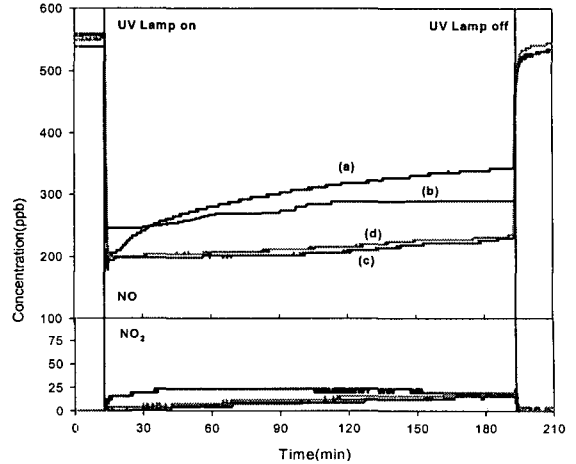
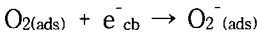
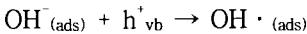
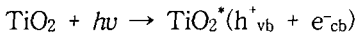


Fig. 4. NO_x removal by the pure TiO₂ and CaO/TiO₂ photocatalysts calcinated at 700°C; (a) P25-700, (b) TCM-5-700, (c) TCM-3-700, (d) TCM-1-700.

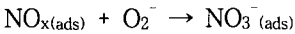
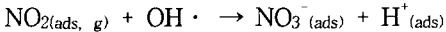
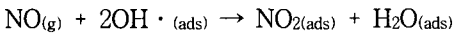
온도 모두에서 Ca(OH)₂가 50wt% 첨가된 TCM-5 계열의 촉매에서 보다 30 wt% 이하로 첨가된 촉매들에서 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 또한 적당한 비율의 금속산화물 첨가가 광산화반응의 증가를 가져올 수 있다는 X. Z. Li 등의²⁰⁾ 보고와도 일치된다.

TiO₂ 광촉매 표면에서 NO_x의 산화반응에 대한 반응 메커니즘을 살펴보면^{21,22)}, 빛에 의한 전자와 정공의 생성단계, 생성된 정공과 전자에 의한 OH 라디칼과 슈퍼옥사이드(O₂⁻)의 생성 단계, 그리고 이들과 NO와 NO₂의 산화반응에 의해 NO₃⁻가 생성된 다음 물과 반응하여 HNO₃로 최종 제거되는 과정으로 설명할 수 있다.

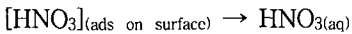
(1) 광촉매 표면에서 전하 생성



(2) OH 라디칼과 슈퍼옥사이드(O₂⁻)에 의한 산화 반응



(3) 광촉매 표면에서 물에 의해 최종 제거



위 반응메커니즘을 고려해볼 때 Ca(OH)₂의 첨가에 따른 NO_x 제거율 증가는 광활성이 높은 anatase 결정상의 유지와 촉매 표면의 염기성 증가에 의한 것으로 설명할 수 있다. Ichiura 등은¹³⁾ 금속산화물을 포함한 TiO₂ 현탁액에서 NO_x 제거량

은 현탁액의 pH에 크게 의존한다는 것을 보여주었다. 또한, 다양한 금속산화물 중 CaO를 사용하였을 경우 pH가 크게 증가되어 가장 많은 양의 NO_x가 제거된다는 사실을 발표한 바 있다. 이 사실은 순수한 TiO₂와 CaO/TiO₂ 그리고 순수한 CaO에 대한 표면적(Table 1)과 흡착량(Fig. 5)을 비교한 본 연구에서의 결과에서도 확실히 입증된다.

대부분의 촉매반응은 흡착에 이은 표면반응 그리고 탈착 과정으로 이루어지기 때문에 반응의 수율은 반응물의 흡착량에 크게 좌우하며, 이는 촉매의 표면적과 직접 관련 된다⁵⁾. 그러나 순수한 TiO₂보다 표면적이 매우 적어진 CaO/TiO₂에서 NO_x의 제거율이 오히려 증가한 사실을 보면, Ca(OH)₂의 첨가에 의한 촉매 표면에서 염기성의 증가가 NO_x

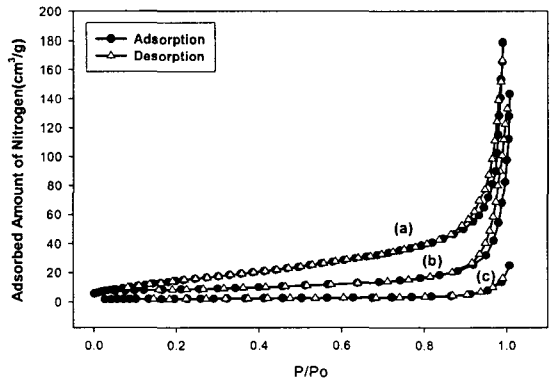


Fig. 5. BET adsorption isotherms of nitrogen at 77K on (a) P25-500, (b) TCM-3-700, (c) CaO. Solid symbol: adsorption; Open symbols: desorption.

제거과정에 크게 영향을 미침을 확인할 수 있다.

이와 같이 촉매의 소성온도와 Ca(OH)₂의 첨가에 따라 NO_x 제거량이 크게 영향을 받게 되는 본 실험의 결과는 NO_x의 제거과정이 표면에 존재하는 TiO₂의 양과 Ca(OH)₂ 첨가에 의한 광촉매 표면의 구조적, 화학적 특성변화에 의존함을 시사한다.

4. 결 론

NO_x 제거에 효과적인 광촉매를 개발하기 위하여 순수한 TiO₂에 Ca(OH)₂를 첨가하여 CaO/TiO₂ 광촉매를 제조하였다. 소성온도와 Ca(OH)₂의 첨가량을 달리하여 제조한 광촉매에서 NO_x 제거율은 순수한 TiO₂보다 모두 더 높게 나타났다. 그 첨가량은 제거율이나 비용 등을 고려해볼 때 소성온도와 무관하게 30wt%가 가장 적당하였다. 첨가한 Ca(OH)₂는 700°C 이상의 온도에서 TiO₂와의 반응에 의해 CaTiO₃를 형성하며, 이와 같은 과정이 NO_x의 제거에 유리한 anatase 구조를 유지하는데 기여하는 것으로 나타났다. 또한, Ca(OH)₂의 첨가는 TiO₂ 광촉매 표면의 염기성 증가에 의한 NO 및 NO₂의 흡착량 증가를 유도하여 NO₃⁻로의 반응속도를 증가시킴으로써 NO_x의 제거율 향상에 기여함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부지정 전남지역환경기술개발센터의 2004년도 연구사업으로 수행한 과제입니다.

참 고 문 헌

- 1) Castro, T., S. Madronich, S. Rivale, A. Muhlia and B. Mar, 2001, The influence of aerosols on photochemical smog in Mexico city, *Atmos. Environ.*, 35, 1765-1772.
- 2) Liang, J. and M. Z. Jacobson, 2000, Effects of subgrid segregation on ozone production efficiency in a chemical model, *Atmos. Environ.*, 34, 2975-2982.
- 3) Wählin, P., F. Palmgren and R.V. Dingenen, 2001, Experimental studies of ultrafine particles in streets and the relationship to traffic, *Atmos. Environ.*, 35, 63-69.
- 4) Smeets, R. G. H., H. P. Calis, P. M. Lugt and C. M. Bleek, 1966, Catalytic removal of NO_x from total energy installation flue-gases: process design and development, *Catal. Today*, 29, 133-137.
- 5) Matsuda, S., H. Hatano and A. Tsutsumi, 2001, Ultrafine particle fluidization and its application to photocatalytic NO_x treatment, *Chem. Eng. J.*, 82, 183-188.
- 6) Lim, T. H., S. M. Jeong, S. D. Kim and J. Gyenis, 2000, Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 134, 209-217.
- 7) Hashimoto, K., K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami and Y. Kera, 2001, Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere, *Appl. Catal. B: Environ.*, 30, 429-436.
- 8) Inagaki, M., T. Imai, T. Yoshikawa and B. Tryba, 2004, Photocatalytic activity of anatase powders for oxidation of methylene blue in water and diluted NO gas, *Appl. Catal. B: Environ.*, 51, 247-254.
- 9) Toma, F. L., S. Guessasma, D. Klein, G. Montavon, G. Bertrand and C. Coddet, 2004, Neural computation to predict TiO₂ photocatalytic efficiency for nitrogen oxides removal, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 165, 91-96.
- 10) Ao, C. H., S. C. Lee and J. C. Yu, 2003, Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 156, 171-177.
- 11) Zhang, J., T. Ayusawa, M. Minagawa, K. Kinugawa, H. Yamashita, M. Matsuoka and M. Anpo, 2001, Investigations of TiO₂ photocatalysts for the Decomposition of NO in the Flow system, *J. Catal.*, 198, 1-8.
- 12) Yin, S., H. Yamaki, Q. Zhang, M. Komatsu, J. Wang, Q. Tang, F. Saito and T. Sato, 2004, Mechanochemical synthesis of nitrogen doped titania and its visible light induced NO_x destruction ability, *Solid State Ionics*, 172, 205-209.
- 13) Ichiura, H., T. Kitaoka and H. Tanaka, 2003, Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound, *Chemosphere*, 51, 855-860.
- 14) Watson, S. S., D. Beydoun, J. A. Scott and R. Amal, 2003, The effect of preparation method

- on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles, *Chem. Eng. J.*, 95, 213-220.
- 15) Yeung, K. L., S. T. Yau, A. J. Maira, J. M. Coronado, J. Soria and P. L. Yue, 2003, The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂, *J. catal.*, 219, 107-116.
 - 16) 박장우, 송세호, 2001, TiO₂ 광촉매 코팅제, *Polymer Sci. Technol.*, 12(5), 709-715.
 - 17) Evans, I. R., J. A. K. Howard, T. Sreckovic and M. M. Ristic, 2003, Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate, CaTiO₃, *Mater. Res. Bull.*, 38, 1203-1213.
 - 18) 이광호, 변재동, 1994, WO₃를 Doping한 TiO₂의 전기전도에 관한 연구, *J. Institute of Ind. Korea Univ.*, 30, 89-93.
 - 19) Liqiang, J., S. Xiaojun, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin and F. Honggang, 2004, The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity, *J. Solid state Chem.*, 177, 3375-3382.
 - 20) Li, X. Z., F. B. Li, C. L. Yang and W. K. Ge, 2001, Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 141, 209-217.
 - 21) Negishi, N., K. Takeuchi, T. Ibusuki, 1997, The surface structure of titanium dioxide thin film photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.*, 121/122, 417-420.
 - 22) Dalton, J. S., P.A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, K.R. Hallam and G.C. Allen, 2002, Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: "A surface spectroscopic approach", *Environ. Pollut.*, 120, 415-422.