

# 가시광선하에서 황화물계 광촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응에 대한 무기염의 영향

이근대<sup>†</sup> · 진영읍 · 박성수 · 홍성수\*

부경대학교 공업화학과, \*부경대학교 화학공학과  
(2017년 8월 29일 접수, 2017년 9월 15일 심사, 2017년 9월 27일 채택)

## Effect of Inorganic Salts on Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Sulfide Photocatalysts under Visible Light Irradiation

Gun Dae Lee<sup>†</sup>, Youngeup Jin, Seong Soo Park, and Seong Soo Hong\*

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48547, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea  
(Received August 29, 2017; Revised September 15, 2017; Accepted September 27, 2017)

### 초 록

CdS 및 CdZnS 황화물계 광촉매를 단순 침전법으로 제조하고, 가시광선 조사하에서의 로다민 B 분해반응에 대한 광촉매로서의 활성을 조사하였다. 이때 KCl, NaCl, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 등의 4가지 무기염 첨가가 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, 특히 광촉매 반응 과정에서의 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 그리고 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온의 역할에 중점을 두고 연구를 진행하였다. 첨가되는 무기염들은 전체 광촉매 반응에 큰 영향을 미칠 수 있다는 것을 알 수 있었다. 특히 무기염 중의 양이온에 비해 음이온이 반응속도에 상대적으로 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 본 연구의 반응조건하에서 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 음이온은 광촉매 반응속도를 크게 감소시키지만 Cl<sup>-</sup> 이온은 오히려 반응속도를 증가시켰다. 따라서 광촉매 반응을 이용한 폐수처리에 있어서는 다른 첨가물질의 영향을 고려하는 것도 필요한 것으로 판단된다.

### Abstract

Sulfide photocatalysts, CdS and CdZnS, were synthesized using a simple precipitation method and their photocatalytic activities were evaluated by the degradation of rhodamine B under visible light irradiation. The effects of four inorganic salt additives, KCl, NaCl, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, on the photocatalytic reaction were examined and the role of K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ions during photocatalytic reaction was discussed. The added inorganic salts were shown to have a remarkable effect on the photocatalytic reaction. It was also found that the anions in inorganic salts have a much more profound effect on the reaction rate, as compared to the cations. Under the present experimental conditions, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> revealed a significant inhibitory effect on the degradation rate whereas Cl<sup>-</sup> enhanced the rate slightly. This work pointed out that the consideration of additive effects is needed in the photocatalytic reaction for wastewater treatment.

**Keywords:** sulfide photocatalysts, degradation of rhodamine B, additive, inorganic salts

## 1. 서 론

최근 급속한 산업발전에 따라 다양한 환경오염 문제가 발생하고 있다. 이 중에서도 특히 염료 등을 포함하는 산업폐수는 심각한 수질오염 물질로 대두되고 있다. 염료는 섬유 산업을 비롯하여 식품, 제지, 고무, 플라스틱, 화장품 등과 같은 여러 산업분야에서 사용되고 있으며, 특히 염료 및 섬유 산업은 다량의 물을 사용하게 됨으로써 가장 많은 양의 폐수를 방출하는 산업분야 중의 하나로 알려져 있다[1]. 실

제로 전 세계에서 생산되는 염료 중 약 10~15%가 염색 등의 공정과정에서 폐수로 방출되는 것으로 추산된다[2].

이러한 염료형태의 오염물질들은 일반적으로 복잡한 화학구조를 가지며 또한 비교적 높은 화학적 안정성을 지고 있어[3], 자연조건하에서 일부는 분해되지만 대부분은 분해되지 않고 계속적으로 독성물질을 발생시켜 환경을 위협하고 있으므로 이를 처리하기 위한 다양한 대책이 제안되었다[4]. 현재까지 이와 같은 오염물질을 처리하기 위한 방법으로 흡착, 여과, 오존화 처리, 생물화학적 분해 등과 같은 다양한 물리화학적 및 생물학적 제거 기술들이 제시되고 있으나, 고가의 처리비용 및 복잡한 처리조건 그리고 분해과정에서의 2차 오염물질의 발생등과 같은 문제점을 나타내고 있다[3].

최근 이러한 오염물질 처리에 있어서 기존의 처리방법을 대신하여 보다 효과적이면서도 친환경적으로 오염물질을 처리할 수 있는 새로

<sup>†</sup> Corresponding Author: Pukyong National University,  
Department of Industrial Chemistry, Busan 48547, Korea  
Tel: +82-51-629-6443 e-mail: gdllee@pknu.ac.kr

은 방법으로 고급산화기술(advanced oxidation processes, AOPs)이 크게 관심을 모으고 있으며[5], 그중 대표적인 방법 중의 하나로 광촉매를 이용한 처리방법이 제시되었다. 즉 광촉매 반응에서는 저농도의 난분해성 유기 오염물질의 완전분해가 가능하며 처리조건의 영향도 비교적 적게 받는다는 장점을 지니고 있다.

광촉매 반응에 대해서는 1970년대에 태양에너지와 반도체 광촉매를 이용하여 폐수 중의 유기물질을 산화분해시키기 위한 방법이 시도된 이후 현재까지 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재 반도체 광촉매로는  $TiO_2$ 가 가장 대표적인 물질로 알려져 있다. 그러나  $TiO_2$ 는 효과적인 광반응을 위한 광원으로 자외선을 필요로 하며, 또한 광조사에 의해 여기된 전자와 정공사이의 재결합 속도가 빠르다는 문제점을 나타내고 있다[6]. 따라서  $TiO_2$ 를 이용한 광촉매반응에서는 광원으로 태양광을 이용하는 것이 효과적이지 않게 되고, 이와 같은 사실은 광촉매를 이용한 오염물질 처리방법의 응용범위 확대를 제한하고 있다.

그러므로 최근 가시광선 영역에서도 높은 활성을 나타내는 광촉매의 개발 및 응용에 대해 활발한 연구가 진행되고 있다. 이와 같은 반도체 물질 중에서도 황화물계 화합물은 밴드갭이 작아 가시광선 활성 광촉매 가능 물질로 크게 주목을 받고 있다[7]. 이 중 특히 CdS 화합물은 적절한 밴드 구조를 지니고 있고 가시광의 흡수 능력이 뛰어나다는 점에서 가시광선 활성 광촉매 중에서도 가장 크게 관심을 모으고 있는 물질 중의 하나이다[8]. 그러나 순수한 CdS는 비교적 광활성이 낮고 광반응 진행되는 과정에서 광부식을 일으킨다는 심각한 문제점을 지니고 있다. 이러한 CdS 광촉매의 문제점을 해결하기 위한 방안으로 고분자 혹은 층상 화합물 내부로의 CdS 입자 삽입, 넓은 밴드갭을 지닌 반도체 물질과의 결합, CdS/산화물 형태의 이종구조물(heterostructure) 형성 등과 같은 다양한 방법이 제안되었다[9].

이와 같은 방법들 중의 하나로  $Cd_xZn_{1-x}S$  형태의 3성분 금속 황화물을 활용하는 방법이 제시되었으며, 이 방법에서는 Cd의 사용을 줄이고 광촉매 활성 증가도 가능할 수 있다는 점에서 큰 관심을 모으고 있다[10]. 그리고 이러한  $Cd_xZn_{1-x}S$  화합물에 대해서도 다른 금속의 도핑, 그리고 다른 산화물 및 황화물 형태의 반도체 또는 그래핀(graphene) 등과의 결합을 통해서 광촉매 활성을 더욱 향상시키는 것이 가능한 것으로 발표되었다[11-13].

최근 광촉매 반응을 이용한 오염물 분해반응의 연구에 있어서도 분해 대상인 오염물 이외의 여러 가지 첨가물질이 광촉매 반응에 미치는 영향에 대한 관심이 크게 증가하였다[14,15]. 즉 수중의 오염물 처리를 위한 광촉매 반응의 실제적인 응용이라는 면에서 볼 때, 현재 우리 생활 주위나 여러 산업 현장에서 방출되는 폐수에는 여러 종류의 오염물질이 동시 포함되어 있어 이러한 물질들이 광촉매 반응에 관여할 수 있다. 실제로 여러 가지 첨가물질이 광촉매를 이용한 수질 오염물질 분해반응에 큰 영향을 미칠 수 있다는 연구결과가 발표되기도 하였다[16,17].

그리고 실제 섬유공업 폐수 혹은 도시 생활하수 중에 일반적으로 포함되어 있는 무기 물질 중에서도 다른 물질에 비해 상대적으로 매우 높은 농도로 존재하는 이온을 보면, 양이온으로는  $K^+$ 과  $Na^+$  그리고 음이온으로는  $Cl^-$ 과  $PO_4^{3-}$ 인 것으로 조사발표되었다[18,19].

본 연구에서는 가시광선 영역에서 우수한 활성을 나타낼 수 있는 황화물계 광촉매로 CdS 및 CdZnS를 택하여 단순 침전법으로 제조하고, 가시광선 조사하에서 로다민 B 염료의 광분해에 대한 활성을 고찰하였다. 특히 이때 4가지 무기 이온 즉  $K^+$ 와  $Na^+$  양이온 그리고  $Cl^-$ 과  $PO_4^{3-}$  음이온 등이 광촉매 상에서의 염료 분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위해, KCl, NaCl,  $K_3PO_4$ ,  $Na_3PO_4$  등의 4가지 무기염을

반응용액에 첨가하여 이러한 물질들이 전체 광촉매 반응에 미치는 영향에 중점을 두고 실험을 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조

본 연구에서 광촉매로 사용된 CdS는 문헌에 발표된 것과 유사한 방법으로 제조하였다[20]. 즉 동일한 부피의 0.2 M  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  용액과 0.2 M  $Na_2S \cdot 9H_2O$  용액을 각각 준비한 다음, 강하게 교반되고 있는  $Cd(NO_3)_2$  용액에  $Na_2S$  용액을 천천히 가하고 1 h 이상 계속적으로 교반하면서 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 증류수와 에탄올을 이용하여 수차례 세척하고 원심분리한 다음, 90 °C에서 12 h 가열 건조하여 최종적으로 CdS를 얻었다.

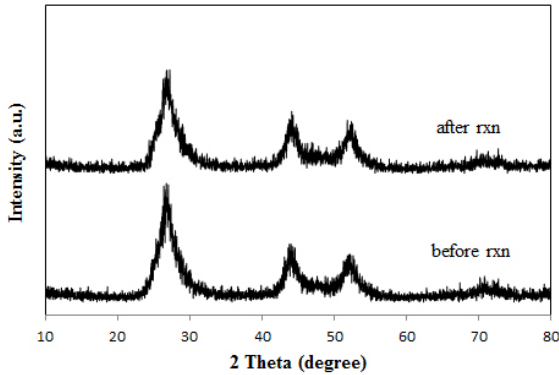
그리고 CdZnS 광촉매 제조도 다른 문헌에 발표된 것과 유사한 방법으로 제조하였다[21]. 이때 본 연구에서는 화합물 내의 Cd와 Zn의 비가 1 : 1인  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ 의 조성을 지닌 황화물을 광촉매로 택하였으며, 이는 이러한 형태의 황화물에서 밴드갭의 크기와 전도대의 위치가 적절하여 광촉매 활성이 우수한 것으로 발표되고 있기 때문이다[22]. 먼저 CdZnS 제조에 있어서는 0.2 M 농도의  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  용액과  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  용액을 각각 1 : 1의 몰 비로 혼합하고 침전제로 0.2 M 농도의  $Na_2S \cdot 9H_2O$ 를 가하여 침전물을 얻었다. 이때 순수한 CdZnS 합성을 위해  $Na_2S$  침전제의 양은 양론적으로 필요한 양의 2배로 하여 첨가하였다[23-25]. 침전 시 반응온도는 80 °C를 유지시켰으며 반응을 마친 후 화합물을 약 30 min간 aging 한 뒤 얻어진 침전물을 증류수와 에탄올을 이용하여 수차례 세척하고 원심분리한 다음, 100 °C로 24 h 건조시켜 최종 CdZnS 광촉매를 얻었다.

### 2.2. 촉매의 특성 분석

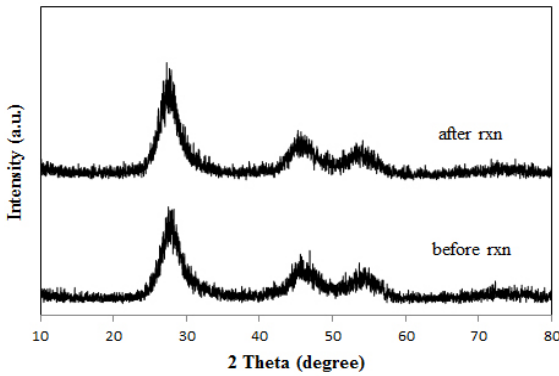
제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절분석기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K $\alpha$  radiation)를 이용하여 결정각을 확인하였으며, 또한 제조된 촉매들의 광 흡수 특성을 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) (Varian Cary 100)를 이용하여 흡광도를 측정하였다.

### 2.3. 광촉매 활성 측정

광촉매 반응에 사용된 100 mL 크기의 반응기는 Pyrex로 제작하였으며 광원 방향에 quartz circle plate를 장착하였다. 광원으로는 300 W xenon lamp를 사용하였으며 420 nm cut-off filter를 사용하여 자외선을 차단한 가시광선영역 하에서 실험을 진행하였다. 광촉매 반응이 진행되는 동안 반응용액은 자석 교반기로 강하게 교반하였다. 그리고 광촉매의 농도는 3 g/L로 하였으며 반응물 로다민 B의 농도는  $1 \times 10^{-5}$  mol/L로 하여 실험을 진행하였다. 그리고 본 연구에서는 광촉매 반응에 대한 무기염 영향을 조사하기 위해 측정 대상으로 4가지 무기 이온 즉  $K^+$ 와  $Na^+$  양이온 그리고  $Cl^-$ 과  $PO_4^{3-}$  음이온 등을 선정하였으므로, 실제로 KCl, NaCl,  $K_3PO_4$ ,  $Na_3PO_4$  등의 4가지 물질을 택하여 1 g/L의 농도로 반응용액에 첨가하여 이러한 물질들이 전체 광촉매 반응에 미치는 영향을 관찰하였다. 그리고 광반응을 시작하기 전에 반응물의 흡탈착 평형을 위해 광이 조사되지 않는 조건하에서 광촉매를 포함한 반응용액을 30 min 동안 교반한 다음, 광촉매 반응을 시작하였다. 광촉매 반응이 진행되는 과정에서는 반응물을 일정 시간간격으로 채취하여 분광광도계(Optizen POP)를 이용하여 분석하였다. 이때 수용액 중에서 반응물인 로다민 B가 최대 흡수강도를 나타내는



(a) CdS



(b) CdZnS

Figure 1. XRD patterns of (a) CdS and (b) CdZnS photocatalysts before and after photocatalytic degradation of rhodamine B in aqueous solution of NaCl.

554 nm에서의 흡광도를 측정하여 반응시간에 따른 로다민 B의 농도 변화를 추정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매의 특성분석

제조된 광촉매들의 결정구조를 알아보고 또한 광촉매 반응 전후의 결정구조 변화를 관찰하기 위해 XRD 분석을 하였고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

일반적으로 CdS에서 나타나는 결정구조로는 cubic 혹은 hexagonal의 두 가지가 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 각각의 결정구조에 대한 XRD 분석결과에서 cubic CdS의 경우에는  $2\theta = 26.5, 43.9, 52^\circ$  등에서 (111), (220), (311)면에 해당하는 특성피크가 나타나고 hexagonal CdS의 경우에는  $2\theta = 24.8, 28.2^\circ$  등에서 (100), (101)면에 해당하는 특성피크가 나타나는 것으로 알려져 있다[26].

본 연구에서의 CdS에 대한 XRD 분석결과인 Figure 1(a)을 보면,  $2\theta = 26.9, 44.1, 52.2^\circ$  등에서 뚜렷한 특성피크가 나타남을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 CdS는 cubic 결정구조를 지니고 있음을 알 수 있고, 이는 CdS 제조 온도가 비교적 낮고 또한 침전법으로 제조하였기 때문인 것으로 생각된다. 즉 낮은 온도에서 제조되거나 침전법으로 제조되는 CdS는 일반적으로 cubic 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있다[27,28]. 특히 넓은 폭의 CdS 특성피크들이 나타남으로부터 본 연구에서 제조된 CdS는 입자 크기가 작고 결정성이 비교적 낮

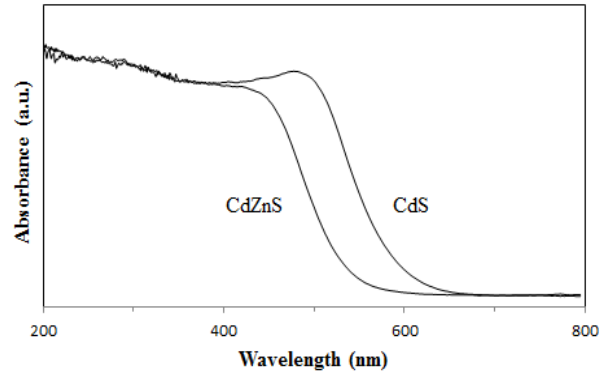


Figure 2. UV-vis DRS of CdS and CdZnS photocatalysts.

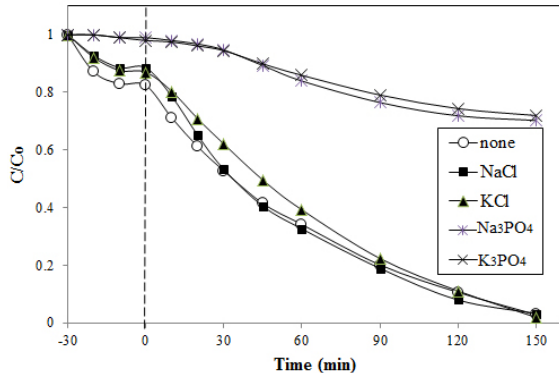
은 입자들로 구성됨을 알 수 있다[28].

그리고 Figure 1(b)의 CdZnS 경우를 보면  $2\theta$ 가 약  $25^\circ\sim 30^\circ$ 인 범위에서 넓은 폭의 피크가 나타남을 알 수 있으며, 이는 CdZnS 형태의 황화물에 대한 전형적인 X-선 회절 피크인 것으로 알려져 있다[29]. 또한 CdZnS에서 Cd의 함량이 낮아지면 ZnS의 특성피크가 나타나는 것으로 보고되고 있다[30]. 즉 cubic zinc blende ZnS가 생성되는 경우에는  $2\theta = 28.5, 33.2^\circ$  등에서 (111), (200)면에 해당하는 특성피크가 나타나고 hexagonal wurtzite ZnS의 경우에는  $2\theta = 26.9^\circ$  등에서 (101)면에 해당하는 특성피크가 나타나게 된다. 그러므로 Figure 1(b)에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 제조한 CdZnS는 CdS와 ZnS의 단순한 혼합물이 아니고 고용체(solild solution) 형태의 화합물이며 특히 넓은 폭의 피크가 나타남으로부터 크기가 작은 입자들로 구성된 것임을 알 수 있다[29].

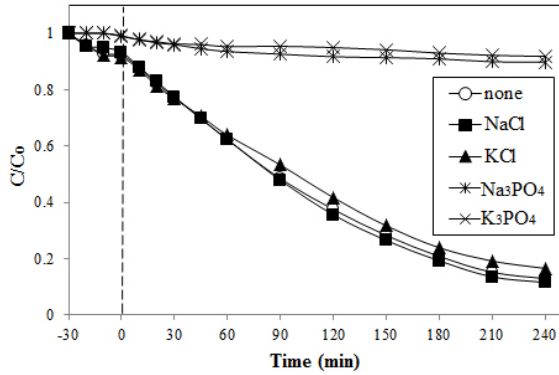
그리고 CdS 광촉매의 경우에는 광촉매 반응 중 광부식에 의한 촉매의 결정구조 변화가 큰 단점으로 알려져 있어, 본 연구에서도 반응 전후의 광촉매 결정구조를 XRD로 분석하여 Figure 1에 첨가하였다. Figure 1에서 나타낸 결과들을 살펴보면, 상대적으로 광부식에 대한 안정성이 큰 것으로 알려진 CdZnS 뿐만 아니라 비교적 광부식이 쉽게 발생한다는 CdS의 경우에 있어서도 NaCl 무기염이 첨가된 반응용액에서의 광촉매 반응 후에 결정구조 변화가 거의 나타나지 않는다는 것을 볼 수 있다.

태양광에 의해 활성화될 수 있는 광촉매는 자외선으로부터 가시광선 영역에 이르는 넓은 범위의 빛을 흡수하는 특성을 가지는 것이 중요하다. Figure 2에는 본 연구에서 제조된 광촉매들의 광 흡수 특성을 알아보기 위해 UV-vis DRS로 그 흡광도를 측정된 결과를 나타내었다. CdS의 광 흡수단(absorption edge)은 약 630 nm로 알려져 있으며 [30], Figure 2에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 제조한 CdS도 이와 유사한 광 흡수 특성을 나타냄을 알 수 있다.

CdZnS의 광 흡수 특성을 보면, CdZnS의 광 흡수단은 순수한 CdS와 ZnS의 광 흡수단, 즉 약 630 및 400 nm 사이의 값을 갖는 것으로 알려져 있다[31]. 특히 CdZnS 중의 Cd 함량이 감소할수록 CdZnS 화합물의 광 흡수단 파장이 감소하는 것으로 발표되고 있다[10]. 본 연구에서도 제조된 CdZnS 광촉매의 광 흡수단도 CdS와 ZnS의 광 흡수단 사이의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이러한 광 흡수 특성 측정 결과로부터 본 연구에서 제조된 CdS와 CdZnS는 모두 가시광선 영역의 빛을 잘 흡수할 수 있음을 확인할 수 있고, 특히 CdS의 경우가 상대적으로 넓은 영역의 파장을 지닌 가시광선을 흡수할 수 있음을 알 수 있다.



(a) CdS



(b) CdZnS

Figure 3. Photocatalytic degradation of rhodamine B over (a) CdS and (b) CdZnS in aqueous solution of various inorganic salts.

3.2. 무기염들이 광촉매 반응에 미치는 영향

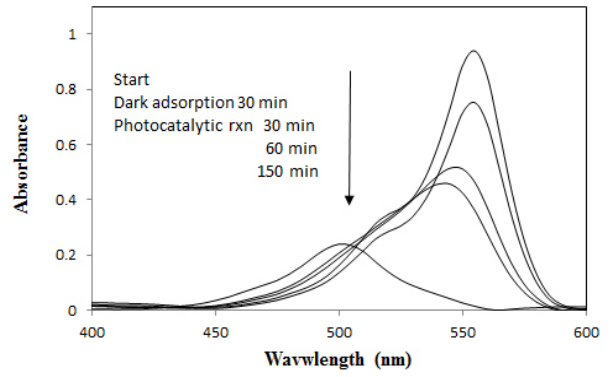
본 연구에서는 가시광선하에서의 광촉매 반응의 분해 대상물질로는 xanthene 계열의 염료인 로다민 B를 택하여 실험을 진행하였다. 이와 같은 염료는 섬유, 인쇄, 식품 및 화장품 산업에서 널리 사용되지만 일반적인 화학적 방법이나 미생물 처리에 의해 분해되기 어려워 중요한 수질 오염물질인 것으로 알려져 있고[32], 또한 많은 연구에서 표준 염료로 널리 사용되어 왔다[33].

먼저 반응용액에 광촉매를 첨가하지 않은 상태에서 로다민 B의 광분해 특성을 조사하였으며, 이때 광촉매가 첨가되지 않은 경우에는 단순히 가시광선 조사만에 의해서는 로다민 B의 광분해 현상이 관찰되지 않았다.

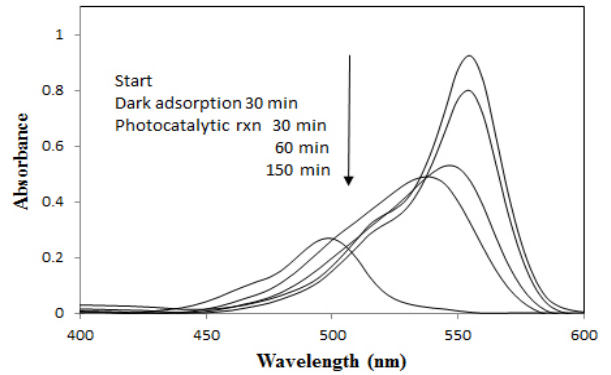
제조된 CdS 및 CdZnS 촉매상의 로다민 B에 대한 광분해 반응성과 반응용액에 대한 여러 가지 무기염들의 첨가에 따른 광분해 반응속도 변화를 Figure 3에 나타내었다.

본 연구에서 사용된 두 가지 촉매, 즉 CdS와 CdZnS 촉매상에서의 로다민 B 광분해 반응에 있어서 반응용액에 무기염으로 NaCl과 KCl이 첨가된 경우에 있어서는 광분해 반응에 상대적으로 작은 영향을 미치는 반면, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>가 첨가되는 경우에는 반응속도가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이로부터 본 연구에서는 로다민 B 광분해 반응에 대해 첨가된 무기염 중 양이온 보다는 음이온이 더 큰 영향을 미친다는 것을 유추할 수 있다. 그리고 특히 음이온 중에서도 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온이 Cl<sup>-</sup> 이온보다 광촉매 반응을 방해하는 작용이 크다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 광촉매 반응과정에서 분해 대상물질이외에 존재하는 여러 가지 무기 성분의 이온들은 광촉매 반응을 방해하는 경우가 많



(a)



(b)

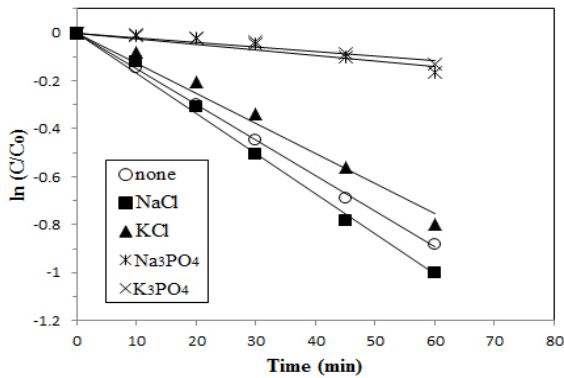
Figure 4. UV-vis spectral change of aqueous solution of rhodamine B during photocatalytic degradation reaction over CdS (a) without and (b) with NaCl additive.

으며, 이는 이와 같은 이온들이 촉매표면상에 반응물과 경쟁흡착을 하며 또한 광촉매 반응 중에 생성되어 전체 반응의 진행과정에서 중요한 역할을 하는 ·OH 라디칼을 제거하는 작용하기 때문인 것으로 보고되고 있다[34,35].

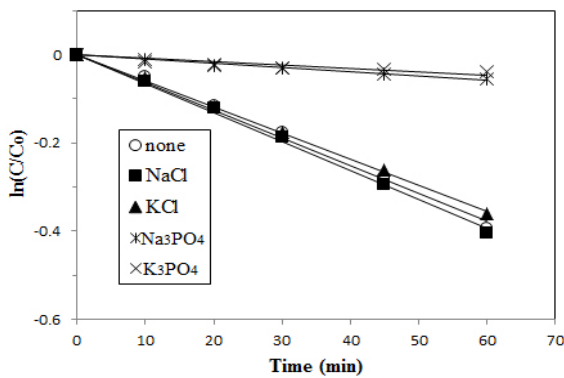
본 연구에 있어서도 특히 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온의 경우, 경쟁 흡착을 통하여 반응물인 로다민 B의 촉매 표면상의 흡착을 억제하며 또한 광촉매 반응 도중 생성되는 ·OH 라디칼을 제거하는 작용을 하여 전체 광촉매 반응을 크게 방해하는 것으로 예측된다. 즉 Figure 3에서 볼 수 있듯이 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온이 반응용액에 첨가되는 경우에는 반응용액에 광조사가 시작되기 전의 흡탈착 평형과정을 마친 후에 반응물의 흡착이 거의 나타나지 않음을 볼 수 있고, 또한 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 이온은 ·OH 라디칼 제거작용이 매우 큰 이온으로 알려져 있다[17,34].

그리고 광촉매를 이용한 염료의 광분해반응에 있어서는 첨가되는 무기염들이 전체 반응경로를 크게 변화시키지 않는 것으로 보고되고 있다[36]. 따라서 본 연구에서도 무기염 첨가에 따른 광촉매 반응경로 변화를 추정하기 위하여 반응 도중 일정시간 간격으로 반응용액을 채취하여 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 그중 CdS 촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응에 있어서, 무기염이 첨가되지 않은 경우와 NaCl이 첨가된 경우의 반응용액 UV-Vis 흡수 스펙트럼 변화를 Figure 4에 나타내었다.

일반적으로 로다민 B나 crystal violet과 같이 알킬아민 작용기를 지닌 염료 화합물의 광분해반응은 크게 두 가지의 경쟁적인 반응기구에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 즉 발색단 골격(chromophore skel-



(a) CdS



(b) CdZnS

Figure 5. Apparent first-order linear transform  $\ln(C/C_0)$  vs.  $t$  for rhodamine B photodegradation kinetic plots over (a) CdS and (b) CdZnS.

eton)의 탈알킬화 반응(dealkylation) 또는 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 과정 등을 통하여 반응이 진행되는 것으로 발표되고 있다[37]. 특히 로다민 B의 완전한 탈알킬화 반응이 일어날 경우의 최종 생성물은 498 nm에서 최대 흡수피크를 나타내는 로다민이 되게 된다[38]. 따라서 광촉매에 의한 로다민 B의 광분해 반응이 주로 탈알킬화 반응 기구를 통해 진행될 경우, 반응 과정에서 생성물들의 흡수파장을 측정해보면, 554로부터 498 nm로의 최대 흡수파장의 단파장쪽 옮김(hypsochromic shift) 현상이 나타나게 된다[37,38]. 반면, 발색단 콘쥬게이트 구조의 절단 과정 등을 통하여 반응이 진행될 경우에는 반응이 진행되는 과정에서 최대 흡수파장의 변화가 거의 나타나지 않게 된다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 본 연구에서도 CdS 촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응에서는 생성물들의 흡수파장에서 단파장쪽 옮김현상이 나타남을 알 수 있고, 따라서 로다민 B의 광분해 반응은 주로 탈알킬화 반응기구를 통해 진행된다는 것을 유추할 수 있다. 그리고 반응용액에 무기염인 NaCl이 첨가되는 경우에 있어서도 생성물들의 흡수파장에서 단파장쪽 옮김현상이 나타남을 볼 수 있고, 이로부터 거의 유사한 반응기구에 의해서 로다민 B의 광분해 반응이 진행된다는 것을 알 수 있었다. 또한 KCl이 첨가된 경우도 유사한 경향이 관찰되었다. 그리고 CdZnS 광촉매 반응에 있어서도 무기염을 첨가하거나 혹은 첨가하지 않은 모든 경우에 반응 진행과정에서 생성물 흡수파장의 단파장쪽 옮김현상이 관찰되었다. 따라서 본 연구에서도 반응물질 이외에 첨가되는 무기염들이 전체 반응경로를 크게 변화시키지 않는 것으로 사료된다.

Table 1. Apparent Rate Constants for the Photodegradation of Rhodamine B with Various Additives

Catalyst	Additive	$k_{app} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
CdS	none	14.9
	NaCl	16.8
	KCl	12.6
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.3
	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.9
CdZnS	none	6.3
	NaCl	6.6
	KCl	5.9
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.0
	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.8

또한 광촉매 반응에 대한 여러 가지 무기염들의 영향을 보다 정량적으로 비교하기 위하여 여러 가지 무기염들이 첨가된 각각의 광촉매 반응에 대해 반응속도를 구하였다. 일반적으로 광촉매를 이용한 유기물질 분해반응의 경우 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따르는 것으로 알려져 있고 이를 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다[39].

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

그리고 이식을 적분하여 정리하면 최종적으로 아래와 같은 유사 1차 속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t$$

이때  $C_0$ 와  $C$ 는 반응물의 초기농도 및 일정 반응시간( $t$ ) 후의 반응물 농도이며,  $k_{app}$ 는 유사일차 속도상수이다. Figure 5에는  $\ln(C/C_0) = f(t)$  그래프를 표시하고 이로부터 각각의 광촉매 반응에 대한 속도 상수를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 광촉매를 이용한 유기 오염물의 분해 반응에 있어서 무기염이 첨가되는 경우, 무기염 중 양이온 및 음이온 각각이 전체 반응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[36,40]. 본 연구에서는 Table 1에서 볼 수 있듯이 반응계에 첨가되는 무기염 중의 양이온보다는 음이온에 의해서 광촉매 반응속도가 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 특히  $PO_4^{3-}$  이온은  $\cdot OH$  라디칼을 제거하는 작용이 매우 클 뿐만 아니라[17,34], CdS 표면의 흡착에 있어서도  $PO_4^{3-}$  이온은 매우 강한 흡착을 하는 것으로 보고되었다[26]. 따라서  $PO_4^{3-}$  이온을 지닌  $Na_3PO_4$ 와  $K_3PO_4$  무기염이 반응용액에 첨가되는 경우, 광촉매 반응속도는 크게 감소하게 된다. 반면 NaCl이 첨가되는 경우에는 오히려 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는  $Cl^-$  이온이 광여기에 의해 광촉매 내에서 생성된 전자와 정공의 재결합을 억제하는 효과를 나타내기 때문인 것으로 생각되며[36,41], 따라서 생성된 전자 혹은 정공의 광촉매 반응에의 참여가 증가하여 광촉매 반응속도가 증가하는 것으로 추측된다. 실제로 일반적인 광촉매 반응에 대한  $Cl^-$  이온의 영향에 있어서는 서로 상반된 연구결과들이 많이 발표되고 있다. 즉 촉매 표면에서의 경쟁 흡착을 통한  $Cl^-$  이온의 반응물 흡착 방해 작용 혹은  $Cl^-$  이온의  $\cdot OH$  라디칼을 제거 작용으로 인해 광촉매 반응속도를 감

소시키는 것으로 보고되기도 한다[42,43]. 반면  $\text{Cl}^-$  이온은 광여기에 의해 광촉매 내에서 생성된 전자와 정공의 재결합을 억제함으로써 오히려 전체 광촉매 반응속도가 증가하는 것으로도 발표되기도 하였다. 특히 최근에는 전체 반응계에 따라 차이는 있지만 일정 범위 내의 농도를 지닌  $\text{Cl}^-$  이온이 광촉매 반응계에 첨가되는 경우,  $\text{Cl}^-$  이온은 정공과 결합함으로써 전자와 정공의 재결합을 억제함과 동시에  $\text{Cl}^-$  라디칼을 생성함으로써 반응속도 감소효과보다는 오히려 반응속도 증가효과를 더 크게 하여 궁극적으로는 전체 광촉매 반응속도를 증가시킬 수 있다는 연구결과들이 발표되고 있다[36,41,44]. 따라서 본 연구에 있어서도  $\text{NaCl}$ 이 첨가되는 경우에는 이와 같은  $\text{Cl}^-$  이온의 반응속도 상승작용이 크게 나타나 전체 반응속도가 증가한 것으로 추정된다. 그리고 앞에서 언급한 바와 같이 Figure 1의 결과에서도 보면 본 연구에 있어서  $\text{CdS}$ 에서는 광촉매 반응 동안 광부식이 거의 발생하지 않음을 알 수 있고, 이와 같은 결과에서도  $\text{Cl}^-$  이온이 어느 정도 기여한 것으로 추정된다. 실제  $\text{CdS}$  광촉매는 1회의 광반응에 의해서도 쉽게 광부식이 일어나 그 결정구조가 크게 변하는 것으로 보고되고 있고 [45], 이때  $\text{CdS}$ 의 광부식은 광조사에 의해  $\text{CdS}$  내에서 생성된 정공과  $\text{CdS}$ 의  $\text{S}^{2-}$ 가 반응함으로써 진행되는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 반응용액에  $\text{Cl}^-$  이온이 첨가되는 경우,  $\text{Cl}^-$  이온은  $\text{CdS}$  내에서 생성된 정공과 반응함으로써  $\text{CdS}$ 의 광부식을 억제하는 데에도 어느 정도 효과를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나  $\text{Cl}^-$  이온의  $\text{CdS}$ 의 광부식 억제 효과에 대해서 보다 신뢰성이 높은 결과를 얻기 위해서는 앞으로도 광촉매 재활용 반복실험과 같은 지속적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

그리고  $\text{KCl}$ 이 첨가된 경우에는 약간의 반응속도 감소가 나타남을 볼 수 있고, 이와 같은 현상은  $\text{NaCl}$ 과  $\text{KCl}$ 의 두 가지 염에 있어서 양이온의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 즉 양이온도 전체 광촉매 반응에 영향을 미칠 수 있으며, 이때 양이온의 전하밀도(charge density)가 큰 경우에는 양이온도 어느 정도 광여기 전자와 정공의 재결합을 억제하는 효과를 나타낼 수 있는 것으로 보고되고 있다[36,40]. 따라서  $\text{K}^+$ 에 비해서 더 큰 전하밀도를 지니고 있는  $\text{Na}^+$  양이온이 반응계에 존재하는 경우에 반응속도 증가효과가 나타나기가 용이한 것으로 판단된다[36].

이상의 결과들을 종합해보면 다음과 같다. 실제 섬유공업 폐수 혹은 도시 생활하수 중에 상대적으로 매우 높은 농도로 존재하는  $\text{K}^+$ 와  $\text{Na}^+$  양이온 그리고  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{PO}_4^{3-}$  음이온들의 염료 광분해 반응에 대한 영향을 조사하기 위하여 본 연구에서  $\text{NaCl}$ 과  $\text{KCl}$  그리고  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 와  $\text{K}_3\text{PO}_4$ 를 반응계에 첨가하여 광분해 반응을 진행시킨 결과, 음이온과 양이온이 모두 반응에 영향을 미칠 수 있지만 음이온의 영향이 상대적으로 매우 큰 것으로 나타났다. 특히 본 연구의 반응조건하에서  $\text{PO}_4^{3-}$  음이온은 광촉매 반응속도를 크게 감소시키지만  $\text{Cl}^-$  이온은 특정 경우에 있어서 오히려 반응속도를 증가시키는 결과를 보였다.

따라서 앞으로 광촉매 반응을 이용하여 실제 산업 폐수 혹은 도시 생활하수 중의 오염물질을 보다 효율적으로 분해처리하기 위해서는 분해대상 물질 이외의 다른 첨가물질들이 광촉매 반응에 미치는 영향에 대한 선행 연구들도 필요한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{CdS}$  및  $\text{CdZnS}$  황화물계 광촉매를 이용하여 가시광선 조사하에서 로다민 B 염료의 광분해 반응에 대한 연구를 진행함에 있어서,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  등의 4가지 무기염을 반응계에 첨

가하고 이들 무기염들이 전체 광촉매 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 이때 4가지 무기 이온, 즉  $\text{K}^+$ 와  $\text{Na}^+$  양이온 그리고  $\text{Cl}^-$ 과  $\text{PO}_4^{3-}$  음이온 등이 광촉매 반응 진행과정에 있어서의 역할에 중점을 두고 연구를 진행하였다. 가시광선하에서  $\text{CdS}$  혹은  $\text{CdZnS}$  촉매를 이용한 로다민 B의 광분해 반응에 있어서 첨가되는 무기염들은 전체 광촉매 반응에 큰 영향을 미칠 수 있다는 것을 알 수 있었고, 또한 음이온과 양이온이 모두 반응에 영향을 미칠 수 있지만 특히 음이온의 영향이 상대적으로 매우 큰 것으로 나타났다. 또한 본 연구의 반응조건하에서  $\text{PO}_4^{3-}$  음이온은 광촉매 반응속도를 크게 감소시키지만  $\text{Cl}^-$  이온은 오히려 반응속도를 어느 정도 증가시키는 결과를 보였다. 따라서 광촉매 반응을 이용한 오염물질의 분해 연구의 현장 적용성 향상을 위해서는 분해대상 물질 이외의 다른 첨가물질이 광촉매 반응에 미치는 영향을 고려하는 것도 필요한 것으로 판단된다.

#### 감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2016년)에 의하여 연구되었음.

#### References

1. P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao, and M. F. R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, **38**, 2043-2052 (2004).
2. T. S. Natarajan, K. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, Study on identification of leather industry waste water constituents and its photocatalytic treatment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**, 855-864 (2013).
3. A. Khanna and V. Shetty, Solar photocatalysis for treatment of Acid Yellow-17 (AY-17) dye contaminated water using  $\text{Ag@TiO}_2$  core-shell structured nanoparticles, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**, 5692-5707 (2013).
4. A. Socha, E. Sochocka, R. Podsiadly, and J. Sokolowaka, Electrochemical and photoelectrochemical treatment of C. I. Acid Violet I. *Dyes Pigm.*, **73**, 390-393 (2007).
5. T. Bora, P. Sathe, K. Laxman, S. Dobretsov, and J. Dutta, Defect engineered visible light active  $\text{ZnO}$  nanorods for photocatalytic treatment of water, *Catal. Today*, **284**, 11-18 (2017).
6. X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang, and W. K. Ge, Photocatalytic activity of  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$  under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobio. A*, **141**, 209-217 (2001).
7. Z. Lei, W. You, M. Liu, G. Zhou, T. Takata, M. Hara, K. Domen, and C. Li, Photocatalytic water reduction under visible light on a novel  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  catalyst synthesized by hydrothermal method, *Chem. Commun.*, 2142-2143 (2003).
8. R. S. Ganesh, S. K. Sharma, E. Durgadevi, M. Navaneethan, H. S. Binitha, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Y. Hayakawa, and D. Y. Kim, Surfactant free synthesis of  $\text{CdS}$  nanospheres, microstructural analysis, chemical bonding, optical properties and photocatalytic activities, *Superlattices Microstruct.*, **104**, 247-257 (2017).
9. H. Zhu, R. Jianga, L. Xiao, Y. Chang, Y. Guan, X. Li, and G. Zeng, Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano- $\text{CdS}$  composite catalyst under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.*, **169**, 933-940

- (2009).
- S. Xie, X. Lu, T. Zhai, J. Gan, W. Li, M. Xu, M. Yu, Y.-M. Zhang, and Y. Tong, Controllable synthesis of  $Zn_xCd_{1-x}S@ZnO$  core-shell nanorods with enhanced photocatalytic activity, *Langmuir*, **28**, 10558-10564 (2012).
  - N. Li, B. Zhou, P. Guo, J. Zhou, and D. Jing, Fabrication of noble-metal-free  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/NiS$  hybrid photocatalysts for efficient solar hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 11268-11277 (2013).
  - X. Wang, H. Tian, X. Cui, W. Zheng, and Y. Liu, One-pot hydrothermal synthesis of mesoporous  $Zn_xCd_{1-x}S$ /reduced graphene oxide hybrid material and its enhanced photocatalytic activity, *Dalton Trans.*, **43**, 12894-12903 (2014).
  - W. Li, D. Li, S. Meng, W. Chen, X. Fu, and Y. Shao, Novel approach to enhance photosensitized degradation of rhodamine B under visible light irradiation by the  $Zn_xCd_{1-x}S/TiO_2$  nanocomposites, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 2987-2993 (2011).
  - J. F. Budarz, A. Turolla, A. F. Piasecki, J.-Y. Bottero, M. Antonelli, and M. R. Wiesner, Influence of aqueous inorganic anions on the reactivity of nanoparticles in  $TiO_2$  photocatalysis, *Langmuir*, **33**, 2770-2779 (2017).
  - A. M. Dugandžic, A. V. Tomašević, M. M. Radišić, N. Ž. Šekuljica, D. Ž. Mijin, and S. D. Petrovic, Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron, *J. Photochem. Photobiol. A*, **336**, 146-155 (2017).
  - P. A. Pekakis, N. P. Xekoukoulotakis, and D. Mantzavinos, Treatment of textile dyehouse wastewater by  $TiO_2$  photocatalysis, *Water Res.*, **40**, 1276-1286 (2006).
  - C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, and J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by  $TiO_2$  comparison of the efficiency of powder and supported  $TiO_2$ , *J. Photochem. Photobiol. A*, **158**, 27-36 (2003).
  - M. Bhati and G. Singh, Growth and mineral accumulation in Eucalyptus camaldulensis seedlings irrigated with mixed industrial effluents, *Bioresour. Technol.*, **88**, 221-228 (2003).
  - S. S. Asharf, M. A. Rauf, and S. Alhadrami, Degradation of methyl red using Fenton's reagent and the effect of various salts, *Dye and Pigment*, **69**, 74-78 (2006).
  - Z. R. Khan, M. Zulfequar, and M. S. Khan, Chemical synthesis of CdS nanoparticles and their optical and dielectric studies, *J. Mater. Sci.*, **46**, 5412-5416 (2011).
  - X. Wang, G. Liu, Z.-H. Chen, and F. Li, Highly efficient  $H_2$  evolution over  $ZnO-ZnS-CdS$  heterostructures from an aqueous solution containing  $SO_3^{2-}$  and  $S^{2-}$  ions, *J. Mater. Res.*, **25**, 39-44 (2010).
  - Q. Li, H. Meng, P. Zhou, Y. Zheng, J. Wang, J. Yu, and J. Gong,  $Zn_xCd_{1-x}S$  solid solutions with controlled bandgap and enhanced visible-light photocatalytic  $H_2$ -production activity, *ACS Catal.*, **3**, 882-889 (2013).
  - K. Zhang, D. Jing, Q. Chen, and L. Guo, Influence of Sr-doping on the photocatalytic activities of CdS-ZnS solid solution photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2048-2057 (2010).
  - E. A. Kozlova, D. V. Markovskaya, S. V. Cherepanova, A. A. Saraev, E. Yu Gerasimov, T. V. Perevalov, V. V. Kaichev, and V. N. Parmon, Novel photocatalysts based on  $Cd_{1-x}Zn_xS/Zn(OH)_2$  for the hydrogen evolution from water solutions of ethanol, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 18758-18769 (2014).
  - W. Cui, S. Ma, L. Liu, J. Hu, Y. Liang, and J. G. McEvoy, Photocatalytic activity of  $Cd_{1-x}Zn_xS/K_2Ti_4O_9$  for rhodamine B degradation under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, **271**, 171-181 (2013).
  - Y. Li, L. Tang, S. Peng, Z. Li, and G. Lu, Phosphate-assisted hydrothermal synthesis of hexagonal CdS for efficient photocatalytic hydrogen evolution, *CrystEngComm*, **14**, 6974-6982 (2012).
  - G. A. Tai, J. X. Zhou, and W. L. Guo, Inorganic salt-induced phase control and optical characterization of cadmium sulfide nanoparticles, *Nanotechnology*, **21**, 175601-175607 (2010).
  - D. Jing and L. Guo, A novel method for the preparation of a highly stable and active CdS photocatalyst with a special surface nanostructure, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11139-11145 (2006).
  - W. Wang, W. Zhu, and H. Xu, Monodisperse, mesoporous  $Zn_xCd_{1-x}S$  nanoparticles as stable visible-light-driven photocatalysts, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16754-16758 (2008).
  - F. Chen, D. Jia, Y. Cao, X. Jin, and A. Liu, Facile synthesis of CdS nanorods with enhanced photocatalytic activity, *Ceram. Int.*, **41**, 14604-14609 (2015).
  - Y. Min, J. Fan, Q. Xu, and S. Zhang, High visible-photoactivity of spherical  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$  coupled with graphene composite for decolorizing organic dyes, *J. Alloy Compd.*, **609**, 46-53 (2014).
  - K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, and Y. Ju, Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over  $NaBiO_3$ : pathways and mechanism, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10024-10032 (2009).
  - A. M. Khan, A. Mehmooda, M. Sayed, M. F. Nazar, B. Ismail, R. A. Khan, H. Ullah, H. M. A. Rehman, A. Y. Khane, and A. R. Khan, Influence of acids, bases and surfactants on the photocatalytic degradation of a model dye rhodamine B, *J. Mol. Liq.*, **236**, 395-403 (2017).
  - G. Guillard, E. Puzenet, H. Lachheb, A. Houas, and J.-M. Herrmann, Why inorganic salts decrease the  $TiO_2$  photocatalytic efficiency, *Int. J. Photoenergy*, **7**, 1-9 (2005).
  - N. Rioja, S. Zorita, and F. J. Penas, Effect of water matrix on photocatalytic degradation and general kinetic modeling, *Appl. Catal. B*, **180**, 330-335 (2016).
  - M. Makita and A. Harata, Photocatalytic decolorization of rhodamine B dye as a model of dissolved organic compounds: Influence of dissolved inorganic chloride salts in seawater of the Sea of Japan, *Chem. Eng. Process.*, **47**, 859-863 (2008).
  - C. Chen, W. Zhao, J. Li, and J. Zhao, Formation and identification of intermediates in visible-light-assisted photodegradation of sulforhodamine-B dye in aqueous  $TiO_2$  dispersion, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3604-3611 (2002).
  - J. Zhuang, W. Dai, Q. Tian, Z. Li, L. Xie, J. Wang, and P. Liu, Photocatalytic degradation of RhB over  $TiO_2$  bilayer films: effect of defects and their location, *Langmuir*, **26**, 9686-9694 (2010).
  - W. Yao, B. Zhang, C. Huang, C. Ma, X. Song, and Q. Xu, Synthesis and characterization of high efficiency and stable  $Ag_3PO_4/TiO_2$  visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions, *J. Mater. Chem.*, **22**, 4050-4055 (2012).
  - C.-C. Yang, C.-L. Huang, T.-C. Cheng, and H.-T. Lai, Inhibitory effect of salinity on the photocatalytic degradation of three sulfonamide antibiotics, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **102**, 116-125 (2015).
  - R. Yuan, S. N. Ramjaun, Z. Wang, and J. Liu, Photocatalytic deg-

- radation and chlorination of azo dye in saline wastewater: kinetics and AOX formation, *Chem. Eng. J.*, **192**, 171-178 (2012).
42. H. Y. Chen, O. Zahra, and M. Bouchy, Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> by inorganic ions, *J. Photochem. Photobiol. A*, **108**, 37-44 (1997).
  43. A. Piscopo, D. Robert, and J. V. Weber, Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous solution, *Appl. Catal. B*, **35**, 117-124 (2001).
  44. R. X. Yuan, Z. Wang, Y. Hu, B. Wang, and S. Gao, Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification, *Chemosphere*, **109**, 106-112 (2014).
  45. J. Yan, K. Wang, H. Xu, J. Qian, W. Liu, X. Yang, and H. Li, Visible-light photocatalytic efficiencies and anti-photocorrosion behavior of CdS/graphene nanocomposite: Evaluation using methylene blue degradation, *Chin. J. Catal.*, **34**, 1876-1882 (2013).