

전류흐름에 따른 TiO₂ nanotube 광촉매의 OH radical 생성량 평가

김다은^{1†} · 이용호¹ · 김대원² · 박대원¹

¹서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과
²주테크로스

(2017년 5월 30일 접수: 2017년 6월 12일 수정: 2017년 6월 25일 채택)

The Influence of Current Flow on OH Radical Generation in a Photocatalytic Reactor of TiO₂ Nanotube Plates

Da-Eun Kim^{1†} · Yong-Ho Lee¹ · Dae-Won Kim · Dae-Won Pak¹

¹Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University
of Technology & Science, Seoul, 01811, Korea

²Techross Inc., Busan, 46758, Korea

(Received May 30, 2017; Revised June 12, 2017; Accepted June 25, 2017)

요약 : 본 연구에서는 TiO₂ nanotube 광촉매의 고도산화처리능을 비교하기 위해서 OH 라디칼 생성력을 평가하고자 하였다. 자외선 조사에 따른 Probe compound인 4-Chlorobenzoic acid (pCBA)의 농도 감소에 따라 OH radical 생성량을 산정하는 방법으로 광촉매 효율을 평가하였는데, TiO₂ nanotube 표면에서의 전자의 흐름을 원활하게 하기 위하여 전기적 에너지를 주었을 시 광촉매 효율의 증가 가능성 또한 확인하고자 자외선 조사 시 전류밀도를 인가하는 방법으로 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 TiO₂ nanotube는 전극효과를 부여하기 위해 양극산화법으로 티타늄판을 이용하여 제조하였으며, pCBA 용액에는 전도도를 부여하기 위하여 NaCl을 첨가하여 전해질로 사용하였다. 정전류 정전압 조건하에서 자외선조사 실험을 진행하였으며, 전류가 흐르는 광촉매에 자외선 조사 시 OH 라디칼 생성량은 광촉매 없이 자외선만 조사하였을 때에 비해 약 5.6배, TiO₂ 광촉매와 함께 자외선을 조사하였을 보다 약 2.2 배 증가하였다. 결과적으로 광촉매반응에 전기적 에너지를 부여하였을 시 시너지효과를 가져올 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

주제어 : 고도산화처리, TiO₂ nanotube plate, 양극산화법, TiO₂ 광촉매, OH 라디칼, 광촉매

Abstract : OH radical generation is one of the common method to evaluate photocatalytic activity. In many of previous studies, only the UV(Ultraviolet) light was applied to test photocatalytic ability of TiO₂ nanotubes by studying probe compound(4-Chlorobenzoic acid)

[†]Corresponding author
(E-mail: gracekim2425@gmail.com)

concentration change in solution. Also, TiO₂ nanotubes were found to show some electrochemical characteristics when the flow of electric current was applied. In this study, the flow of electric current and UV light were applied at the same time to determine whether electrochemical characteristics of TiO₂ nanotube plate can give synergetic effect on the photocatalytic activity. TiO₂ nanotube was grown on Ti by anodic oxidation to create TiO₂ nanotube plate which can be used as a photocatalyst and a electrode that can undergo AOP(Advanced Oxidation Process) for water treatment. Probe compound solution was prepared using 4-chlorobenzoic acid and H₂O as a solvent. NaCl was added to give conductivity to work as electrolyte. As a result, enough level of electric current flow was found to give synergetic photocatalytic effect which can be used for efficient AOP water treatment method.

Keywords : Advanced Oxidation Process (AOP), TiO₂ nanotube plate, Anodization, TiO₂ Photocatalyst, OH radical, Photocatalysis

1. 서론

광촉매 반응을 이용한 산화는 환경 친화적이며 경제성이 있는 고도산화기술(AOP)이다. 광촉매 이용 AOP 기술은 추가적인 화학 약품의 소모가 없이 광에너지만을 활용하여 반응구적으로 F 라디칼만큼 강력한 산화종으로 분류되는 산소화합물(OH·, H₂O₂, O₂^{·-}, O₃)의 발생이 가능하며 이렇게 발생된 산화종들은 유기화합물이나 미생물과 같은 오염물질과 반응 후 최종적으로 물로 전환되면서 친환경적으로 오염원 제거가 가능하다는 점에서 다양한 수처리 기술이나 폐수처리기술에 적용되고 있다. (Wong and Chu, 2003; Intgens et al., 2008) 이러한 광촉매 AOP 기술에는 다양한 반도체 바탕의 광촉매 (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS)가 연구개발되고 있으며, 적합한 촉매개발을 통해 여러 오염원을 환경에 무해한 이산화탄소와 물로 분해 가능하다는 것이 기존 연구결과들로 입증되었다. (Meng et al., 2010; Malato et al., 2009) TiO₂ 광촉매의 오염물질 분해능은 주로 표면에서 생성된 OH 라디칼의 산화력에 기인한다. 그러나 아직까지는 수처리 기술에 접목되어 실용화되기에는 TiO₂의 광이용 효율이 뛰어난 것으로는 판단되지 않는다. 따라서 TiO₂의 광이용 효율 향상 및 가시광 영역에서의 활성 부여를 위해 다양한 방법을 통하여 재료를 개질하는 연구들이 지속적으로 진행되고 있으며, 현재 가장 널리 사용되는 수처리용 광촉매는 대표적으로 Degussa P-25 TiO₂ nanophotocatalyst로 나노 크기의 입자 형태로 보급되

고 있다. (Pozzo et al., 1997) 나노 구조의 TiO₂의 경우 300 nm < λ < 390 nm 내의 광에너지를 흡수하여 Fig. 1과 같이 공유대(valence band)로부터 전도대(conduction band)로 전자를 이동시켜 표면에 전자-정공 쌍 (electron-hole pair) 형성을 통해 전하 전달체 (charge carrier)가 촉매의 표면으로 이동하여 전자전이를 일으키는 광여기 전자전이 현상을 일으키게 되고 이 현상이 다양한 산화환원 반응을 일으키게 되는 원인이 되므로 열역학적 뿐만 아니라 전기화학적으로도 TiO₂의 전도대와 산화 및 환원 물질의 전위위치 차이가 광효율에 큰 영향을 미치게 됨을 확인할 수 있다. (Hoffmann, Martin et al. 1995, Herrmann 2005).

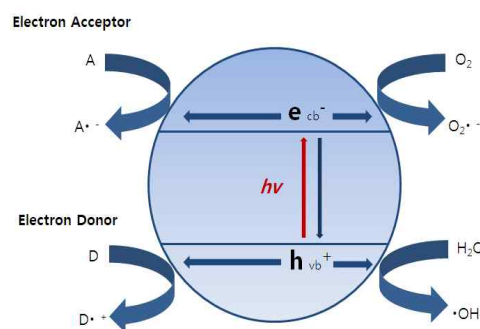


Fig. 1. A proposed diagram for photochemical reaction occurring in the surface of photocatalyst (Choi, J., 2013).

이러한 반응의 특성 때문인지 불균일적인 촉매의 표면이나 표면 근처에 생성되는 oxide layer 내에서의 반응 활성화를 위해서는 유기화합물이나 광촉매와의 상호인력을 높여야만 하며, 그로 인해 세밀한 나노 구조의 반응 표면을 형성해주는 것이 가장 보편적으로 효율을 높일 수 있는 방법으로 논의되고 있다. 또한 TiO₂는 고온에 따른 결정상 변화를 관찰할 수 있는데 이러한 결정상의 변화도 밴드갭 내 전자 전달에 영향을 미치게 되어 광효율에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. (Zhang and Nosaka, 2014) 그러나 TiO₂ 나노입자는 널리 사용되고 있으나 자외선 영역에서만 활성이 있고, 광효율이 낮은 문제점을 가지고 있으며, 이 외 수처리 시 적용하기 어려운 문제점(immobilization, stability 등)을 보여주기 때문에 이를 해결하기 위하여 다양한 제조방법이나 개질법이 연구되고 있는 실정이다. (Lee et al, 2016)

이 연구에서는 수처리에 적합한 안정성을 가질 수 있는 TiO₂ 나노구조 개발에 의의를 두었으며, TiO₂의 구조를 나노튜브(nanotube) 형태로 티타늄 판에 양극산화하여 제조하는 방식을 선택하였다. 불안정한 화학 구조로 인해 쉽게 측정하기 어려운 라디칼의 생성효율을 평가하기 위하여 기존 문헌에서는 coumarin-3-carboxylic acid와 같은 probe compound를 사용한 라디칼 평가방법(Zhang and Nosaka, 2014)이 사용된 것을 조사하였고, 본 연구에서는 이 방식을 도입하여 좀 더 적용하기 쉬운 probe compound인 4-chlorobenzoic acid(pCBA)를 사용하여 OH 라디칼 생성량을 평가하였다. 또한 전하 전달의 가속이나 충분한 전자 전달이 이루어지는 경우 광촉매 반응이 가속화되는지를 평가하기 위하여 정전류 및 정전압 조건에서 광촉매 반응 실험을 진행하여 라디칼 생성을 비교하였으며 전기 전도도와 같은 전기적 특성 강화를 통해 실질적으로 표면에 흐르는 전류흐름의 증가가 광촉매 효율을 개선할 수 있는지를 평가하였다.

2. 실험

2.1. TiO₂ nanotube plate의 전기화학적 제조 방법

전기화학적으로 TiO₂ nanotube를 제조하기 위하여 양극산화법(anodization)을 진행하기 전에

티타늄 판(99.5 %, 1 mm 두께)을 4x4 cm²의 시편 크기로 분할하였으며, 가운데 자외선(UV, ultraviolet) 조사를 위해 2.5 cm 직경의 구멍을 제조하여 추후 광촉매 실험에 적용할 수 있도록 준비하였다. 먼저 아세톤과 에탄올을 이용 20분간 초음파 처리 및 증류수 세척 후 실내온도로 방냉하였다. 양극산화는 가장 기본적인 이전극법을 이용하여 제작하였으며 Anode로는 준비된 티타늄 시편을 사용하였고, 상대전극에는 양쪽으로 두 개의 백금 mesh (4 cm x 4 cm)를 사용하였다. 정류기는 XG150-10 (AMETEK, USA) 제품을 사용하였다. 양극산화시 사용된 전해질은 미량의 NH₄F (0.2 wt%)와 2 vol%의 H₂O가 포함된 에틸렌글리콜 용액을 사용하였으며, 양극산화는 실내온도에서 이중자켓으로 전해질의 초기온도를 유지시켜주는 형태의 Cell 내에서 총 15시간 동안 60 V, 1.8 A의 정전압, 정전류 상태에서 진행되었다. 양극산화된 TiO₂ nanotube 시편의 경우 양극 산화 종료 직후 증류수와 에탄올로 세척한 후 마지막으로 완전 건조하여 최종적으로 450 °C에서 60분 열처리를 실시, 결정상 구조를 anatase 형태로 제조하였다.

2.2. TiO₂ nanotube plate의 표면 분석

양극산화된 TiO₂ 나노튜브는 Scanning Electron Microscope (TESCAN VEGA3, USA)를 이용하여 표면의 나노구조 형성을 확인하였으며, 결정상 분석의 경우 X-ray Diffractometer (Bruker DE/D8 Advanced, U.S.A.)을 사용하였다.

2.3. TiO₂ nanotube plate의 OH radical 생성량 평가 방법

광촉매 효율평가를 위해 125 mL와 500 mL 부피의 아크릴 리액터를 제조하였다. 상부는 뚜껑을 분리하였고, 리액터 내부에 제조된 TiO₂ 나노튜브를 넣을 수 있도록 앞, 뒷면 크기를 TiO₂ 나노튜브 보다 크게 4 cm x 8 cm로 디자인하였으며, 총 길이의 차이를 두어 전극 간극 및 개수를 조절할 수 있도록 제작하였다. 리액터에 끼워진 TiO₂ 나노튜브 평면 중앙에 위치한 구멍에 수직으로 UV 램프 (Sankyo Denki G8T5, 8 W, Japan)를 조립할 수 있도록 리액터의 앞, 뒷면에도 약 3 cm 지름의 구멍을 제조하고, UV가 잘 전달될 수 있도록 크리스탈 재질의 관을 끼운뒤, 주변을 고무 재질의 o-ring을 끼워 전해질 손실

Table 1. A correlation between pCBA and OH radical production (Lee et al, 2016)

$d[\text{pCBA}] / dt$	$= k_{\text{pCBA} \cdot \text{obs}}[\text{pCBA}]$
$d[\text{pCBA}] / [\text{pCBA}]$	$= k_{\text{pCBA} \cdot \text{obs}} dt$
$\ln([\text{pCBA}]_0 / [\text{pCBA}])$	$= k_{\text{pCBA} \cdot \text{obs}} t$
where $k_{\text{pCBA} \cdot \text{obs}}$	$= k_{\text{pCBA}}[\text{OH} \cdot]_{\text{ss}}$
$[\text{OH} \cdot]_{\text{ss}} = k_{\text{pCBA} \cdot \text{obs}} / k_{\text{OH} \cdot \text{pCBA}} (k_{\text{OH} \cdot \text{pCBA}} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	

을 방지하였다. 총 실험시간은 각각 20분을 적용하였으며, 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20 분마다 pCBA 용액 샘플을 채취하여 HPLC (UV detector, Younglin, Korea)에 C18 reverse phase 컬럼 (XTerra Rp-18, 5 mm x 150 mm x 2.1 mm)을 사용하여 농도를 비교하였다. pCBA, probe compound의 감소능을 이용한 OH radical 생성량 도출방법은 Table. 1에 나열된 식을 이용하여 도출하였다.

2.4. TiO₂ nanotube plate의 전류인가 방법

전류인가 실험의 경우 악어집게와 와이어를 이용하여 전류흐름을 인가하였으며, 총 500 mL, 125 mL의 pCBA (4-chlorobenzoate, 99.8 % Sigma-Aldrich) 용액으로 실험을 진행하였다. 일곱 개의 TiO₂ 양극과 여섯 개의 TiO₂ 음극을 사용하여 125 mL 부피의 pCBA 농도 감소 실험을 진행하였으며, 총 인가된 전류의 반응면적은 133.08 cm²으로 0.02 A/cm²의 전류를 인가하였다. 500 mL의 실험의 경우 총 전해질량의 증가로 인해 임의로 열한 개의 TiO₂ 양극과, 열 개의 TiO₂ 음극을 사용하여 실험하였으며, 총 전류인가된 반응면적은 221.8 cm²으로 동일하게 0.02 A/cm²의 전류를 인가하여 실험하였다. pCBA는 100 ppm 농도로 실험실 내 제조하여 사용하였으며, 1 % NaCl (99.5 % purity, Sigma - aldrich)이 pCBA 용액 내 추가되어 전도도 증가 시의 pCBA 감소능에 어떠한 영향을 미치는지 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ nanotube plate 제조 및 표면 분석 (SEM, XRD)

양극산화법을 이용한 티타늄판 표면 개질을 통한 TiO₂ 나노튜브 광촉매 개발은 인가되는 전압

과, 전류량, 양극산화시간과 전해질 구성성분 농도에 따라 나노튜브의 크기와 형태에 큰 영향을 미치게 되는 것으로 알려져 있다 (Lee et al, 2016). 본 연구 실험에서는 전류인가 실험이 수 용액 내에서 진행되어야 함을 감안하여 나노구조의 TiO₂를 plate형태로 제작하였다. 이는 수처리용 전극으로 접근하기 용이하기 때문이며 일정한 표면 위에 나노구조의 TiO₂를 제조할 수 있기 때문에 전류의 흐름이 균일하게 흐를 수 있는 장점이 있다.

또한 티타늄판 표면에 식각될 나노튜브의 크기가 너무 짧거나 구멍이 작을 경우 전기분해로 인한 물분해의 미세버블이 표면에서 이탈하기 어려운 문제가 있을 것으로 판단하여 불균일적이고 보다 긴 형태의 나노튜브 형태로 제작하고자 60V의 전압과 1.8 A의 전류를 15 시간동안 흘리는 방식으로 실험을 진행하였다. OH 라디칼 생성량 평가실험시 광촉매 효율이 안정적인 수 있는 방안으로, TiO₂의 결정상 구조가 최대한 anatase의 형태로 존재할 수 있도록 450 °C의 중온에서 1 시간 이상 열처리를 진행하는 형태로 TiO₂ 나노튜브를 소성하였으며, 표면분석을 통해 TiO₂가 제대로 티타늄판 표면에 산화되어 튜브형태로 제조되었는지 확인할 수 있는 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 3의 XRD 분석을 통해 결정상 또한 anatase 형태로 제조된 것을 확인하였다. XRD 분석결과 101과 004의 면지수에서 anatase형태가 가장 높이 나타났으며, rutile기는 낮게 관찰된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Energy Dispersive Spectrometer(TESCAN, JSM-6700F, Japan)를 이용한 성분분석을 통해 양극산화된 티타늄판 표면이 티타늄과 산소만으로 구성되었다는 것을 확인할 수 있었으며, 그 비율은 Table 2를 통해 나타내었다.

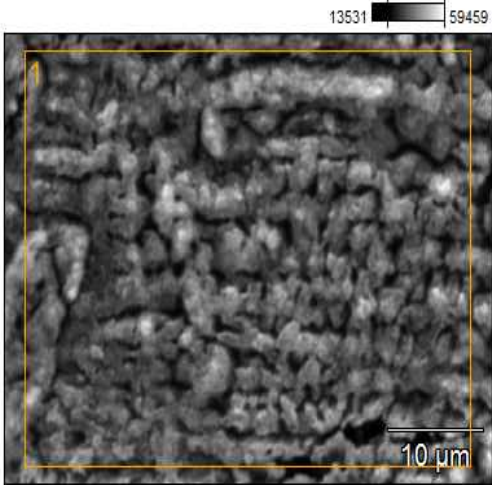
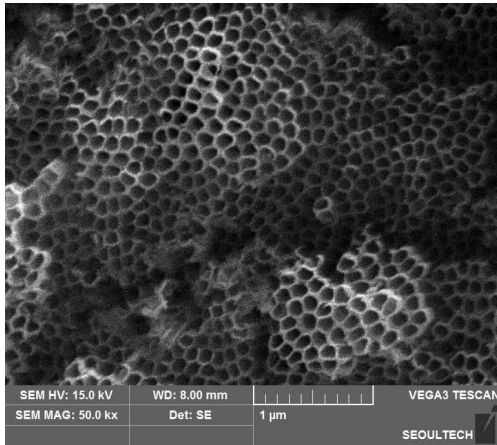


Fig. 2. SEM image showing topology of an anodized TiO₂ nanotube (TiO₂/Ti) surface (left, 50,000x magnification) and a close-up of XRD sample area(right, 3,990x magnification) of anodized TiO₂ nanotube (TiO₂/Ti).

Table 2. Summary of percentage of Titanium(Ti) and Oxygen(O) on the surface of anodized TiO₂ nanotube (TiO₂/Ti) using XRD.

	Weight %	Atom %
O-K	31.48	57.91
Ti-K	68.52	42.09

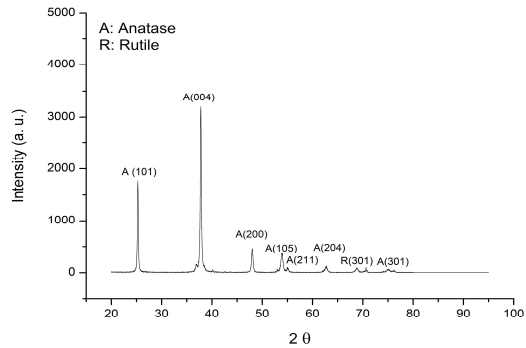


Fig. 3. XRD patterns of an anodized TiO₂ nanotube (TiO₂/Ti).

3.2. TiO₂ nanotube plate의 pCBA 감소능 비교

OH 라디칼 생성량을 평가하기 위해 probe compound인 pCBA 용액의 농도 감소능을 배치 (batch) 방식으로 실험하였다. 먼저 125 mL 용량의 작은 리액터 내에 총 13개의 전극을 사용하여 pCBA 용액을 전해질 및 샘플링할 용액으로 사용하여 진행하였다. Probe compound를 이용한 OH radical 생성량 도출은 Table 1을 통해 나타내었다. pCBA의 k_{exp} 값은 semi-log 형태로 pCBA의 감소량을 나타낸 그래프 피팅을 통해 확인할 수 있으며 그래프 피팅은 originPro8.0 프로그램 이용하여 실험 결과를 분석하였다. 분석된 k_{exp} 값은 Table 1.에 있는 steady-state의 OH 라디칼 생성량 계산식에 적용되어 총 OH 라디칼 생성량을 도출하는데 사용하였다. 125 mL와 500 mL의 부피별 OH 라디칼 생성량 평가를 진행하였는데, 각각 총 네 종류의 조건에 따라 실험이 진행되었다. 먼저 125 mL의 리액터 실험을 진행하였으며 첫 번째 조건으로는 아무 촉매 없이 자외선을 20분간 조사하여 그 감소능을 평가하였고, 두 번째 조건으로는 TiO₂ 나노튜브 광촉매를 위치시켜 그 감소능을 평가하였다.

Fig. 4에 그 감소량을 비교하여 나타내었으며 광촉매의 존재만으로도 pCBA 감소능이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 세 번째 조건으로는 위치시킨 광촉매에 악어집게와 와이어를 이용하여 정류기를 통해 정전압 조건으로 반응면적당 0.02 A의 전류를 인가하였다. 이 전류값은 전기분해를 통한 물분해가 심하게 일어나지 않도록 하여 용액의 샘플 채취 및 분석 시 안정적인 값을 도출할 수 있도록 낮은 값을 적용하였다. 네

번째 조건으로는 전기전도도를 높여주거나 부식의 원인이 될 수 있는 NaCl를 추가하여 세 번째 조건과 동일하게 실험을 진행하였다.

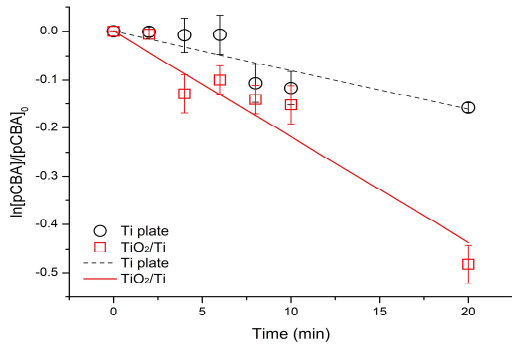


Fig. 4. A comparison of Ti plate and anodized TiO₂ nanotube(TiO₂/Ti) in semi-log plot of normalized decrease in pCBA concentration.

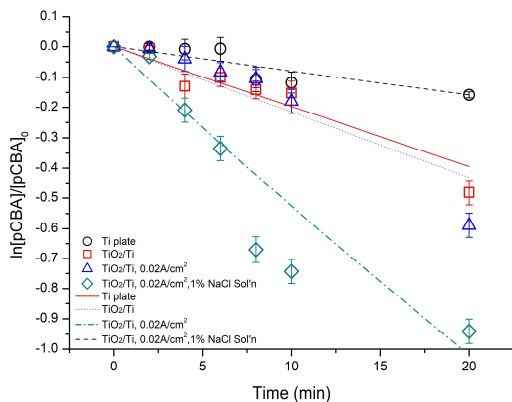


Fig. 5. A semi-log plot of degradation of pCBA concentration in different photocatalytic conditions applied cases (4 conditions: pure Ti plate, anodized TiO₂ nanotubes(TiO₂/Ti), added current flow(TiO₂/Ti), and added conductivity (TiO₂/Ti)).

Fig. 5를 통해 확인할 수 있듯이 전류 인가시 pCBA용액 농도가 그 전보다 빠른시간 내 더 많이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 전해질 내 전기전도도 증가를 통해 전자 전달 흐름을 원활히 할수록 그 감소량의 폭은 급격하게 증가하는 것을 확인하였다.

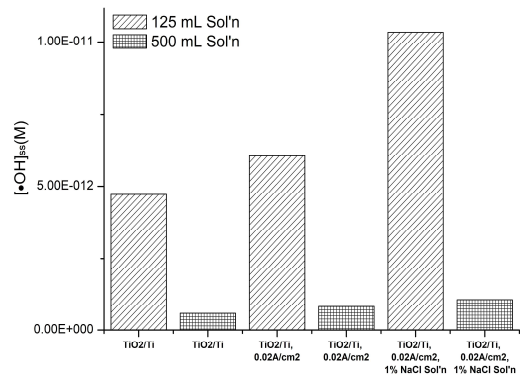


Fig. 6. Effect of the amount of electrolyte and different photocatalytic condition to anodized TiO₂ nanotube(TiO₂/Ti) on OH radical production.

3.3. TiO₂ nanotube plate의 OH radical 생성량 비교

TiO₂ 나노튜브 광촉매를 이용한 OH radical 생성량을 비교해보기 위하여 125 mL 부피 리액터 뿐만이 아니라 500 mL 부피의 리액터에서도 동일한 실험조건 하에 실험을 진행하였다. 이후 OH 라디칼 생성량을 계산하여 그 계산 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

일차적으로 먼저 동일한 부피의 리액터 내 실험시 전류가 흐르는 광촉매에 자외선을 조사할 경우 OH 라디칼 생성량은 광촉매 없이 자외선만 조사하였을 때에 비해 약 5.6배, TiO₂ 광촉매와 함께 자외선을 조사하였을 시보다 약 2.2배 증가함을 확인하였다. 이는 전류를 인가하면서 풍부한 전자의 활동이 수반되었을 시 광촉매 반응에 시너지 효과를 가져다 줄 수 있음을 확인할 수 있는 결과이다. 이차적으로는 125 mL의 리액터에서 진행하였을 때보다 500 mL의 리액터에서 실험을 진행하였을 시 OH 라디칼 생성량이 훨씬 더 많이 발생하였음을 확인할 수 있었다. 전압과 전류의 조건이 동일하므로 이는 반응 면적이 133.08 cm²에서 221.8 cm²으로 증가하였음에도 불구하고 전해질의 부피에 따라 광촉매 반응 효율이 떨어지는 결과를 나타내는 것으로 판단된다. 이 점을 보강하기 위해서는 전극의 개수를 늘리거나 자외선이 닿는 전극 크기를 증가시켜 더욱 더 반응 면적을 높이거나 면적에 따른 인가 전류량을 증가시키는 형태로 보완할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 TiO₂ nanotube 광촉매의 고도 산화처리능을 비교하기 위해서 OH 라디칼 생성량을 평가하고자 하였다. 자외선 조사에 따른 Probe compound인 pCBA의 농도 감소에 따라 OH radical 생성량을 산정하는 방법으로 광촉매 효율을 평가하였는데, TiO₂ nanotube 표면에서의 전자의 흐름을 원활하게 하기 위하여 전기적 에너지를 주었을 시 광촉매 효율의 증가 가능성 또한 확인하고자 자외선 조사 시 전류밀도를 인가하는 방법으로 실험을 진행하였다. 결론은 다음과 같다.

1. 실험에 사용된 TiO₂ nanotube는 전극효과를 부여하기 위해 양극산화법으로 티타늄판을 이용하여 제조하였으며, 일반 자외선 조사를 통한 광촉매 실험시에는 가스버블 발생 등이 없어 steady-state 상태의 OH 라디칼 생성량 평가가 어렵지 않았으나, 전류인가 실험시에는 수용액 상태의 pCBA 용액 내에서의 물분해 반응에 의한 미세버블 발생을 예상하여 TiO₂ 나노튜브 제조 조건을 나노튜브 표면의 가스 버블 이탈을 쉽게 하기 위해 불균일적인 표면 구상을 위해 상대적으로 높은 전압 및 긴 시간동안 나노튜브를 양극산화하였다. 또한 anatase 결정상 구조로 TiO₂를 변화시켜 TiO₂ 나노튜브의 모든 면적이 광활성화를 가질 수 있도록 열처리를 450 °C에서 1 시간 이상 진행하였다.
2. 네 가지 실험조건 하에서 진행된 pCBA 감소 실험 결과를 비교하였는데, 라디칼의 불안정한 고유의 특성 때문에 on-time, manual 방식으로 HPLC를 이용하여 도출한 pCBA 분석값을 기존 문헌에서 입증된 라디칼 산정 계산방식을 적용하여 계산된 OH 라디칼 생성량으로 최종 비교 분석하였다. 전류가 흐르는 광촉매에 자외선 조사 시 OH 라디칼 생성량은 광촉매 없이 자외선만 조사하였을 때에 비해 약 5.6배, TiO₂ 나노튜브 광촉매와 함께 자외선을 조사하였을 보다 약 2.2배 증가하였다.
3. 마지막으로 전류의 전자흐름을 활성화시키기 위해 전도도를 증가시켰을 시 배 이상 OH 라디칼 생성량이 증가되는 것을 확인할 수 있었고, 이는 광촉매 반응에 전기적 에너지를 부여하였을 시 시너지 효과가 발생할 수 있는 가능성을 입증한 결과로 판단된다. 기타 전기화학적 특성 평가를 통해 직접적인 전자 흐름의 변화가 있는지 확인하고, 그 반응성을 반영하여 광촉매 효율이 증가 될 수 있는지에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국해양과학기술진흥원의 해양안전 및 해양교통시설기술개발사업의 사업비 지원(2013-0015)으로 수행되었습니다.

References

1. C. C. Wong, W. Chu, "The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources", *Chemosphere*, Vol.50, pp. 981-987, (2003).
2. T. Intgens, F. Salehi, R. Hochstrat, T. Melin, "Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use", *Water Science of Technology*, Vol.57, pp. 99-107, (2008).
3. N. C. Meng, J. Bo, W. K. Christopher, S. Chris, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review", *Water Resources*, Vol.44, pp. 2997-3027, (2010).
4. S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends", *Catalyst Today*, Vol.147, pp. 1-59, (2009).
5. R. L. Pozzo, M. A., Baltanas, A. E. Cassano, "Supported titanium dioxide as photocatalyst in water decontamination:

- state of the art”, *Catalyst Today*, Vol.**39**, pp. 219–231, (1997).
6. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chemical reviews*, Vol.**95**, No.1 pp. 69–96, (1995).
 7. J. M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)." *Topics in Catalysis*, Vol.**34**, No.1 pp. 49–65, (2005).
 8. J. Zhang, Y. Nosaka, "Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.**118**, pp. 10824–10832, (2014).
 9. K. Lee, H. Ku, D. Pak, "OH radical generation in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanotube plates", *Chemosphere*, Vol.**149**, pp. 114–120, (2016).
 10. 최지현, 미량 잔류 의약품질 제거를 위한 TiO₂ 기반 광촉매 산화 기법 연구. p. 31, 高麗大學校 그린스쿨大學院 학위논문, (2013).