

## ZnO/rutile-TiO<sub>2</sub>, ZnO, rutile-TiO<sub>2</sub>, CdS를 이용한 Congo red의 광 촉매 분해반응

김창석\* · 류해일\*

충북대학교 사범대학 과학교육학부

\*공주대학교 사범대학 화학교육과

(2001. 2. 23. 접수)

### Photocatalytic Degradation of a Congo red Using ZnO/rutile-TiO<sub>2</sub>, ZnO, rutile-TiO<sub>2</sub> and CdS

Chang Suk Kim\* and Hae-Il Ryu

School of Science Education, Chungbuk National University, Cheongju 361-763

\*Department of Chemistry Education, Gongju National University, Gongju 314-701

(Received February 23, 2001)

**요약** : ZnO, CdS, rutile-TiO<sub>2</sub> 및 혼합 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO와 같은 여러 반도체를 이용하여 Congo Red를 광 촉매 분해시켰다. 연구 결과 ZnO, CdS, rutile-TiO<sub>2</sub> 중에서는 CdS의 광 촉매 효과가 제일 컸는데 이것은 CdS가 제일 작은 band gap 에너지를 가지고 있기 때문이었다. 또한 혼합 촉매에서는 ZnO의 함량이 rutile-TiO<sub>2</sub>에 비하여 상대적으로 높을수록 분해 반응을 촉진하였다. 이것은 Zn<sup>2+</sup>가 수분해 생성물이 구조적으로 안정한 화합물인 rutile-TiO<sub>2</sub>의 표면을 덮음으로서 자외선 흡수를 차단하기 때문에 라디칼 생성을 저해하기 때문이었다.

**Abstract** : Photocatalytic degradation of Congo red was performed using various semiconductors as ZnO, CdS, rutile-TiO<sub>2</sub> or mixed rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO. The change of degradation of the dye was investigated by UV-visible spectrophotometric method. The photocatalytic action of CdS was greater than ZnO and rutile-TiO<sub>2</sub> in account of low band gap energy of CdS. The rate of photocatalytic degradation reaction increased drastically in according to increasing ratio of ZnO on mixed rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO. These photocatalytic effect of rutile-TiO<sub>2</sub> was suppressed by more stable rutile-TiO<sub>2</sub>, doping the hydrolysis product with Zn<sup>2+</sup> prior to calcination onto the rutile-TiO<sub>2</sub> surface.

**Key words** : photocatalytic, Congo red, semiconductor, absorbance

## 1. 서 론

식수를 비롯하여 가정 및 공장에서 방출하는 폐수 속에는 다양한 독성 유기화합물이 포함되어있다. 따라

서 이와 같은 독성물질을 처리하여 깨끗한 물로 전환하기 위한 반도체 등을 이용한 비전통적인 방법은 오래 전부터 다각도로 연구되고있다<sup>1)</sup>. 이와 같은 방법 중에 광 촉매 분해 반응<sup>2,5)</sup>은 오염된 물이나 대기를 처리하는 흥미 있는 방법으로 자리잡고 있다. 잠재적 독성 유기물 분해에 이용되는 광 촉매<sup>1,6,7)</sup>로서는 CdS, ZnO 및 TiO<sub>2</sub> 등과 같은 반도체가 이용되고 있다. 반

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)43-261-2736, Fax : +82+(0)43-271-0526

E-mail : chsuk@cbucc.chungbuk.ac.kr

도체의 광 촉매 작용은 다음과 같은 과정으로 일어난다. 적당한 용매에 현탁되거나 콜로이드형으로 존재하는 반도체 입자는 광 에너지를 얻어 원자가 띠 상태의 전자가 전도 띠로 전이되면서 양(positive)의 hole을 만든다. 이 양의 hole은 용액 속에 들어 있는 각종 입자의 표면에 재빨리 이동되어 라디칼을 형성하고 이 라디칼은 산화-환원 과정을 거쳐 유기물들을 분해시킨다. 이때 전하분리의 효과는 금속이나 또 다른 반도체가 반도체 입자에 접촉하는 정도가 커지면 증가한다<sup>8</sup>. 이들 반도체중  $TiO_2$ 는 콜로이드형과 고정상<sup>9</sup>에서 광 촉매 능력을 광범위하게 적용할 수 있기 때문에 특별히 관심의 대상이 되는 화합물이다. Serpone등<sup>10</sup>은 수용액 상에서 anatase- $TiO_2$  분말과 CdS를 넣고 가시광선을 쬐어 주면  $H_2S$ 가  $H_2$ 로 분해되는 양이 약간 증가됨을 볼 수 있다고 하였다. 이것은 anatase- $TiO_2$ 와 CdS가 서로 상호 보완적으로 광 촉매 작용을 증가시켜주기 때문이라고 하였다. 즉 우선적으로 전하분리된 CdS가 anatase- $TiO_2$ 의 전하 분리를 촉진<sup>8</sup>한다는 것이다. Zeltner등<sup>11</sup>은 anatase- $TiO_2$ 를 이용한 광 촉매 분해 반응에서 원자가 띠와 전도 띠 사이에는 간격이 거의 없으므로 전자 전이가 더욱 용이하다고 하였다. 이와 같은 광 촉매 산화 과정에 의한 여러 유기물의 성공적인 분해는 독성 물질을 처리하여 비 독성 물질로 전환하는데 유용하게 이용<sup>12</sup>되고 있다. Bumpus등<sup>13</sup>과 Venkatadri등<sup>14</sup>은 이 방법을 통하여 많은 유기물 분해 과정을 연구하여 보고하였고, 이 밖에 여러 연구자들<sup>15-18</sup>도 광 촉매 분해 반응의 이론적인 근거를 제시하였다. 본 연구진도 Mordant yellow-12 염료를 rutile- $TiO_2$ 로 광 촉매 분해 시켜 그 과정<sup>19</sup>을 조사한 바 있다. 이런 사실을 근거로 본 연구에서는 Congo red[구조식 1]를 이용하여 여러 반도체 및 반도체 혼합물의 광 촉매 능력을 조사하려고 한다.

Congo red는 1884년 최초로 합성<sup>20</sup>된 이래 직물 염료로서 오랫동안 이용되어 왔다. 이 염료는 수용성으로서 섬유를 담그기만 하여도 물감이 들기 때문에 편리한 염료로 여겨졌으나 탈색이 잘되기 때문에 근래에는 염료로서의 가치는 반감되었다. 그러나 pH 3에서는 blue, pH 5 이상에서는 red를 띠므로 화학 실험실에서 지시약으로 이용되고 있다. 최근에는 퇴행성 신경에 의한 Alzheimer 병에 효과<sup>21,22</sup>가 있는 것으로 알려져 또 다른 각도로 연구되고 있는 염료이다.

## 2. 실험

### 2-1 시약 및 기구

염료의 광 촉매 분해 반응을 실험하기 위하여 사용한 화합물은 CdS, ZnO 및 rutile- $TiO_2$ 로서 모두 반도체인 금속 산화물이었다. 여기서 rutile- $TiO_2$ 와 CdS는 순정화(주), ZnO와 염료인 Congo red는 신유(주)사 제품으로서 그대로 사용하였다. 용매는 1 차 증류수를 사용하였다. 광원은 대성전기(주)의 Hippo Light 26-W/220V 형광 lamp를 이용하였다. 이 lamp는 시중에서 경제적으로 쉽게 구할 수 있으며 이에 대한 검증은 이미 보고<sup>19</sup>한 바 있으므로 여기서는 그대로 사용하였다. 또한 흡광도를 측정하기 위하여서는 용매 속에 들어 있는 반도체를 제거하여야 하는데 이 때 사용한 원심 분리기는 국제 이화학(주) 제품이었다. Magnetic stirrer는 미국 Coming사 기기였다. 염료의 분해 정도를 조사하기 위하여 흡광도 변화를 측정하였는데 이때 사용한 기기는 Milton Roy Spectronic 3000 Array 사의 UV-visible spectrophotometer였다.

### 2-2 실험 방법

실험은 Venkatadri의 보고<sup>14</sup>와 본 연구진의 rutile-

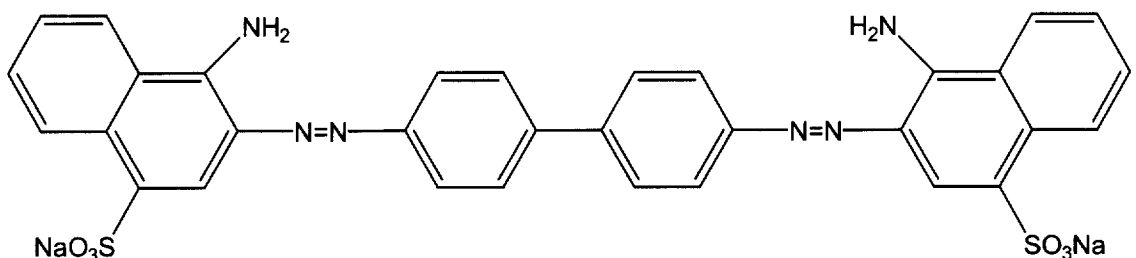


Fig 1. Congo red의 구조

TiO<sub>2</sub>를 이용하여 Mordant yellow-12를 광 촉매 분해 반응시킨 결과<sup>19</sup>를 근거로 하여 흡광도의 변화를 측정하여 조사하였다. 여기에 Congo red를 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 혼합비가 1:1인 경우 염료의 광 촉매 분해 반응 실험 과정을 나타내었다.

Magnetic stirrer 위에 600mL conical 비커를 놓고 증류수 400mL와 magnetic bar를 넣었다. 이 용매에 Congo red 25mg( $9 \times 10^{-3}$ M)을 넣고 rutile-TiO<sub>2</sub> 0.16g(0.002M)과 ZnO 0.16g(0.002M)을 넣었다. 교반하여 잘 섞고 이 용액 5mL를 취하여 원심분리기에서 15,000rpm으로 5분간 원심 분리한 후 상등액을 UV cell에 넣고 흡광도를 조사하였다. 이 값은 [Dye]<sub>0</sub>이 된다. 그 후 conical 비커에 한쪽이 막힌 pyrex 유리관(5×12cm)을 끼우고 그 속에 lamp를 넣은 후 고정시켰다. 유리관과 conical 비커 사이의 틈은 parafilm으로 막았다. 다음으로 lamp를 켜고 교반하면서 각 60 분마다 같은 방법으로 흡광도를 조사하였다. 흡광도의 조사는 필요에 따라 300~480 분까지 실시하였다. 이 값이 [Dye]<sub>t</sub>이다. 같은 방법으로 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 함량비가 1:2, 1:4, 2:1에서도 실험하였다. 또한 CdS, rutile-TiO<sub>2</sub>와 ZnO만을 사용하여서도 흡광도를 조사하였다. 모든 실험은 양적으로 같은 양인 0.32g을 사용하였다. 실험 결과 얻은 흡광도의 변화로부터 염료의 광 촉매 분해 반응 속도를 계산하였다. 이 때 사용한 식은 염료에 비하여 반도체의 양을 과량으로 하여 분해 반응이 유사 일차 반응으로 진행되도록 하였으므로  $\ln\{[Dye]_t/[Dye]_0\} = -kt$ 와 같은 전형적인 1차 반응 속도 식을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Congo red는 섬유의 염색제로 이용되며 생물학적 조직 착색제로 쓰이는 염료로서 최근에는 Alzheimer 병에도 효과가 있는 것으로 알려져 치료제로 연구 개발되고 있다. 이 화합물의 UV spectrum [Fig. 1]을 보면 aromatic에 의한 235 nm의 전자전이, azo 기의 343 nm, 황색에 의한 497 nm 등 모두 세 영역에서  $\lambda_{max}$ 을 보이고 있다. 그런데 Fig. 1에서와 같이 반도체를 가하고 광 에너지를 주면 이 화합물이 분해되어 peak가 사라짐을 볼 수 있다. 이것은 광 에너지만 가하는 경우나, anatase-TiO<sub>2</sub>와 같은 반도체만을 넣고 조사한 경우는 이런 현상이 나타나지 않는다는 김 등<sup>13, 19</sup>의 연구 결과로 보아 분해가 되고 있음을 확인할 수 있

다. 또한 Congo red는 pH의 변화에 따라 색이 달라지는데 본 연구에서 반응 초기의 pH는 8.24였고 반응이 끝난 후의 pH는 7.33이므로 변색시킬 만큼의 pH 변화는 없었다. 다음에 반도체 및 반도체 혼합물을 이용한 본 실험에서의 결과를 설명하였다.

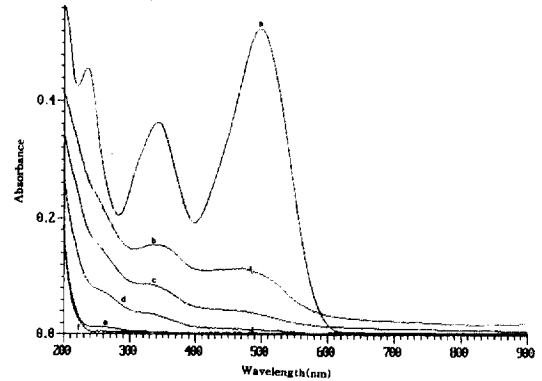


Fig. 1. Absorption spectrum of Congo red solution in 0.16g of rutile-TiO<sub>2</sub> and 0.16g of ZnO at different time intervals of a). 0 b). 60 c). 120 d). 180 e). 240 f). 300 min.

#### 3-1 ZnO, rutile-TiO<sub>2</sub>, CdS에 따른 염료의 분해

Fig. 2에는 Congo red를 용해한 용액에 각각 ZnO, rutile-TiO<sub>2</sub>, CdS만 가하고 빛을 쬐어 주지 않은 경우의 흡광도의 변화를 나타내었다. 그림에서 염료는 분해되었으나 일정량이 분해된 후에는 더 이상 분해되지 않았다. 즉 60 분 후를 보면 rutile-TiO<sub>2</sub>는 10%, CdS는 38%, ZnO는 50%가 분해되었다. 120분 후에는 rutile-TiO<sub>2</sub>는 변화가 없으며 ZnO와 CdS는 50%를 유지한 채 더 이상 분해가 이루어지지 않았다. 그러나 흡광도가 감소하는 것은 원심 분리 후의 반도체를 조사해 보면 극소량이나마 착색되는 것으로 보아 반도체에 의한 흡착과 반도체에 의한 분해 때문으로 보아진다. 한편 반도체는 가하지 않고 빛만 쬐어준 경우에는 분해가 관찰<sup>13,19</sup>되지 않는다. 따라서 광 촉매 분해 반응에는 반도체와 광 에너지 모두 필요하다는 것을 알 수 있었다.

ZnO는 비화학양론적으로 금속을 더 많이 함유<sup>23</sup>한 화합물이므로 n-type 반도체<sup>23, 24</sup>로 작용하는 화합물이다. 이 화합물의 band gap 에너지<sup>25</sup>는 3.2eV로서 anatase-TiO<sub>2</sub>와 같다. 따라서 rutile-TiO<sub>2</sub>와 비슷한 광 촉매 분해 능력을 보일 것으로 생각된다. 그러나

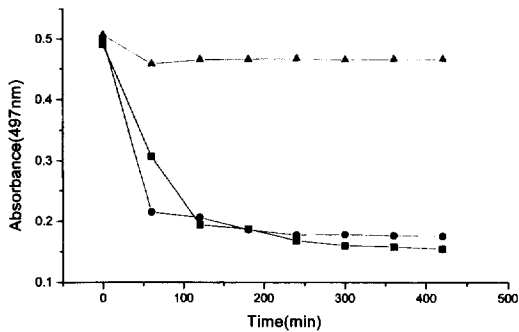


Fig. 2. Absorbance changes(497nm) of Congo red using various semiconductors absent light ● ZnO, ▲ rutile-TiO<sub>2</sub>, ■ CdS.

Table 1에서 보면 ZnO가 rutile-TiO<sub>2</sub>보다 반응 속도론 적으로 큰 촉매 능력을 보였다. 이것은 rutile-TiO<sub>2</sub>가 천연적으로 존재할 수 있을 만큼 구조적으로 안정하여 ZnO 보다 더 큰 전도 띠 에너지가 필요하기 때문으로 생각된다. 이와 같은 현상은 235nm와 497nm에서 모두 유사하게 나타났다. 다만 color 영역인 497nm에서 더 빨리 진행되는 것으로 보아 벤젠 고리의 분해가 더 어렵다는 것을 알 수 있었다. 한편 CdS를 보면 ZnO 보다 더 빠른 분해 반응을 보였다. 즉 ZnO나 rutile-TiO<sub>2</sub>에 비하여 30~40 배 이상이 촉진되었다. 이것은 각 화합물을 0.32g 씩 같은 양을 사용한 결과인데, rutile-TiO<sub>2</sub>나 ZnO는 0.004M, CdS는 0.002M에 해당하는 양이다. 그런데 CdS의 band gap 에너지<sup>25</sup>는 2.42eV로서 anatase-TiO<sub>2</sub>나 ZnO의 3.2eV 보다 작다. 따라서 원자가 띠로부터 전도 띠로의 전자 전이가 용이하기 때문일 것이다. 그 결과 라디칼 형성이 잘되어 분해 반응 속도를 촉진할 것이다.

Table 1. Reaction rate constants of Congo red on the photocatalytic degradation at various semiconductors

comp.	rate const. k/min × 10 <sup>3</sup> (235nm)	k/min × 10 <sup>3</sup> (497nm)
CdS	166.6921	255.9843
ZnO	5.3292	8.2731
rutile-TiO <sub>2</sub>	3.7758	4.5510

3-2 Rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO 혼합비에 따른 염료의 분해 CdS와 rutile-TiO<sub>2</sub> 및 ZnO와 각각 혼합한 경우 염료

의 분해 반응은 CdS의 작은 band gap 에너지 때문에 특별히 분해 반응 속도가 빠르므로 여기서는 실험하지 않았다. 따라서 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 혼합에 따른 촉매 분해 반응에 관한 연구만 하게 되었다. Fig. 1은 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 양적 혼합비가 1:1 일 때의 UV-visible 스펙트럼의 변화이다. 여기서 양적 혼합비를 1:1로 할 수 있었던 것은 두 화합물의 분자량이 비슷하기 때문이었다. 그림에서 시간이 경과함에 따라 염료의 피크가 사라지는 것을 볼 수 있다. 이 같은 양상은 모든 혼합비에서 유사하게 나타났다.

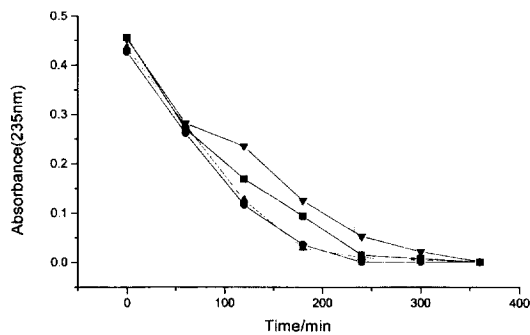


Fig. 3. Absorbance changes(235nm) of Congo red in according to ratio of rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO; ■ 1:1, ● 1:2, ▲ 1:4, ▼ 2:1.

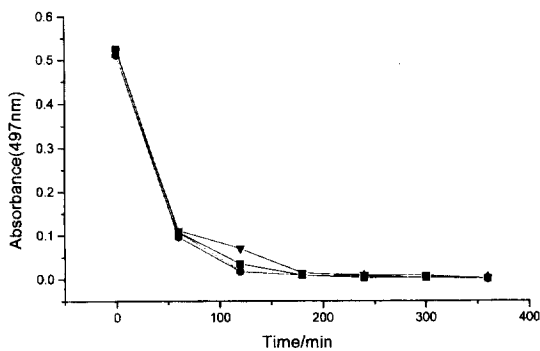


Fig. 4. Absorbance changes(497nm) of Congo red in according to ratio of rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO; ■ 1:1, ● 1:2, ▲ 1:4, ▼ 2:1.

Fig. 3과 4에는 벤젠 고리에 대한 235nm에서의 흡광도의 변화와 497nm에서의 색의 변화에 따른 흡광도를 나타내었다. 모든 혼합비에서 급격히 염료가 분해됨을 보였다. 235nm에서 60 분까지는 모두 비슷하게

분해되다가 120 분이 경과된 뒤에는 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 비가 2:1에서는 50%, 1:1에서는 60%, 1:2와 1:4는 78%의 분해 현상을 보였다. 그리고 497nm에서 더욱 빨리 변하는 것을 볼 수 있었다. 즉 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO가 2:1에서는 서서히 분해되는 현상을 나타내었다. 이 것은 rutile-TiO<sub>2</sub>에 비하여 ZnO의 양이 많은 경우가 분해가 잘 된다는 것이다. 이와 같은 현상이 나타나는 까닭은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 anatase 형 TiO<sub>2</sub>는 근 자외선을 흡수하여 양의 hole을 만들고 이것이 OH, HO<sub>2</sub> 등의 라디칼을 만들어 anatase-TiO<sub>2</sub> 표면에 붙게 된다. 이것이 광 화학 분해를 촉진시키게 되는 것이다. 그러나 rutile 형 TiO<sub>2</sub>는 배소(calcination) 되기 전에 용액 속에 들어있는 Zn<sup>2+</sup> 이온이 가수분해 생성물을 형성하여 rutile-TiO<sub>2</sub> 표면을 덮어 버린다. 따라서 자외선으로부터 rutile-TiO<sub>2</sub>를 차단 시켜 에너지 흡수를 방해하므로 전도 띠로의 전자 전이를 억제하게 된다. 즉 양의 hole을 형성하는데 저해 효과를 가져오게 될 것이다. 그 결과 광 화학 분해 반응을 저해하는 효과<sup>26</sup>가 생긴다. 그런데 ZnO는 29°C에서 용해도가 0.00016g/100mL이므로 용액 속에는 Zn<sup>2+</sup> 이온이 들어 있다. 따라서 rutile-TiO<sub>2</sub>와 ZnO의 혼합 총량은 같기 때문에 상대적으로 ZnO의 양이 많아질수록 ZnO의 광 촉매 분해력은 증가되는 것이다. 그러나 자외선 파장 보다 장 파장인 497nm에서는 모두 60 분까지 80%의 분해를 보임으로서 별 차이가 없었다.

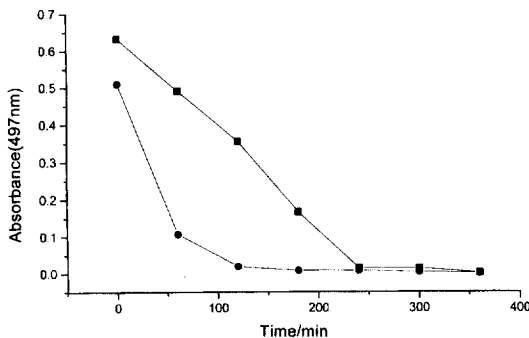


Fig. 5. Absorbance changes(497nm) of Congo red in ratio of rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO(●) of 1:4 and rutile-TiO<sub>2</sub>(■).

Fig. 5와 6에는 497nm에서 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 비가 1:4일 때와 rutile-TiO<sub>2</sub>와 ZnO를 각각 비교하여 나타내었다. 그림에서 한 가지의 반도체만을 사용한 경우보

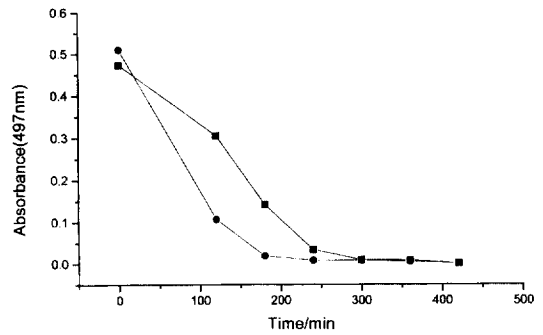


Fig. 6. Absorbance changes(497nm) of Congo red in ratio of rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO(●) of 1:4 and ZnO(■).

다 혼합물을 사용한 경우가 훨씬 빠른 분해됨을 보였다. 즉 rutile-TiO<sub>2</sub> 만을 가한 경우 60 분 후를 보면 25%가 분해되나 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO 혼합물에서는 80%가 분해되었다. 한편 ZnO 만의 경우 120 분 후에 37%만이 분해 되었으나 혼합물의 경우에는 80%가 분해되었다. 이것은 Vinodgopal<sup>27</sup>의 낮은 전도 띠 화합물에서 높은 전도 띠를 가지는 화합물로의 전자 전이로 인한 결과로 생각된다. 즉 anatase-TiO<sub>2</sub>와 ZnO의 band gap 에너지는 같으나 실제로 rutile-TiO<sub>2</sub>의 구조적 안정성 때문에 ZnO 보다 rutile-TiO<sub>2</sub>가 높은 band gap 에너지를 가진다. 때문에 ZnO는 rutile-TiO<sub>2</sub>의 전도 띠 에너지를 보충해 주는 상호 보완 적 효과를 가지기 때문이다. 이것은 ZnO 만 있을 때가 rutile-TiO<sub>2</sub> 만 있을 때보다 더 큰 분해 반응 속도의 차이를 보이는 것 (Table 1)으로부터도 알 수 있다.

Table 2. Reaction rate constants(k/min) of Congo red on the photocatalytic degradation at various ratio of rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO

Ratio of rutile-TiO <sub>2</sub> /ZnO	235nm	497nm
1/1	$8.5742 \times 10^{-3}$	$23.8934 \times 10^{-3}$
1/2	$10.9154 \times 10^{-3}$	$24.1175 \times 10^{-3}$
1/4	$14.8947 \times 10^{-3}$	$25.5133 \times 10^{-3}$
2/1	$7.3855 \times 10^{-3}$	$19.8786 \times 10^{-3}$

Table 2에 rutile-TiO<sub>2</sub>와 ZnO의 혼합비에 따른 염료의 분해 반응 속도 상수를 나타내었다. 어느 혼합비에 서나 235nm 피크의 흡광도에 비하여 497nm의 흡광도

가 감소하는 속도가 빠르게 나타났다. 이것은 공명에 의한 전형적인 벤젠 고리의 안정성 때문에 azo 기의 분해가 쉽다는 것을 나타낸다. Rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 비가 2:1에서는 앞에서 언급했듯이 rutile-TiO<sub>2</sub> 표면에 Zn<sup>2+</sup> 가수분해 생성물의 doping으로 라디칼 생성을 억제하여 작은 속도 상수 값을 가지는 것이다.

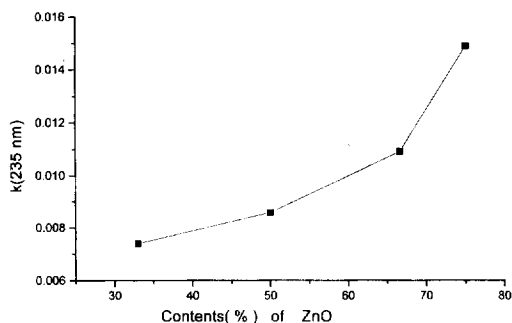


Fig. 7. Plot of the  $\ln k$  vs. ratio of rutile - TiO<sub>2</sub>/ZnO.

Fig. 7에는 235nm에서 rutile-TiO<sub>2</sub>와 ZnO의 함량 %에 따른 염료의 분해 반응 속도 상수에 대하여 plot하였다. 비례관계가 성립되지는 않았다. 앞으로 양적인 관계가 광 촉매 분해 반응에 어떤 영향을 줄 것인가에 대하여 조사해 최적 조건의 양을 알아 볼 계획이다.

#### 4. 결 론

실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 즉 ZnO, rutile-TiO<sub>2</sub>, CdS 각각의 화합물에 대한 Congo red의 분해는 CdS가 가장 빠른 광 촉매 분해 반응을 보였다. 이것은 CdS가 다른 반도체에 비하여 작은 band gap 에너지(2.42eV)를 가지기 때문에 라디칼 형성이 유리하기 때문이었다. ZnO와 rutile-TiO<sub>2</sub>에서는 ZnO가 더 좋은 촉매 효과를 보였는데 이것은 rutile-TiO<sub>2</sub>가 천연적으로 존재할 수 있을 정도의 구조적 안정성 때문이었다. 즉 실제적으로는 rutile-TiO<sub>2</sub>의 전도 띠 에너지가 약간 더 크기(0.03eV)<sup>1</sup> 때문이다. 한편 rutile-TiO<sub>2</sub>/ZnO의 혼합물에서의 광 촉매 분해 반응은 ZnO의 함량이 증가할수록 촉매 효과가 컸다. 이것은 용액 속에 Zn<sup>2+</sup> 이온이 들어 있는 경우 Zn<sup>2+</sup> 가수분해 생성물이 형성되어 rutile-TiO<sub>2</sub> 표면을 덮음으로

서 자외선 흡수를 방해하고 이 것이 radical 생성을 억제하기 때문이었다. 그러나 ZnO의 함량과 광 촉매 분해 반응의 관계는 비례 관계가 성립되지는 않았다.

#### 참고문헌

1. R. F. P. Nogueira and W. F. Jardim, *J. Chem. Ed.* **70**, 10, 861(1993).
2. J. C. Yu, Y. L. Chan and P. Krause, *J. Chem. Ed.* **75**, 6, 750(1998).
3. D. F. Ollis and H. Eds. El-Akahi, "TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier, New York, 1993.
4. G. Mills and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1681(1993).
5. D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1522(1991).
6. C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 494(1991).
7. J. R. Darwent and A. Lepre, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82**, 1457(1986).
8. L. Spanhel, H. Weller and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6632(1987).
9. K. D. Giglio, D. B. Green and B. Hutchinson, *J. Chem. Ed.* **72**, 4, 352(1995).
10. N. Serpone, E. Borgarello and M. Gratzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 342(1983).
11. W. A. Zeltner, C. G. Jr. Hill and M. A. Anderson, *Chemtech.* **23**, 21(1993).
12. S. Richardson, A. D. Jr. Thruston and T. W. Collette, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3327(1996).
13. J. A. Bumpus, J. Tricker, K. Andrzejewski, H. Rhoads and M. Tatarko, *J. Chem. Ed.* **76**, 12, 1680(1999).
14. R. Venkatadri and R. W. Peters, *Hazard. Waste Hazard Mater.* **10**, 107(1993).
15. J. M. Herrmann, C. Guillard and P. Pichat, *Catal. Today*, **17**, 7(1993).
16. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95**, 69(1995).
17. M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.* **93**, 341(1993).

18. A. Haarstrick, O. M. Kut and E. Heinzle, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 817(1996).
19. C. S. Kim and I. W. Choi, *Anal. Sci. & Tech.* **13**, 5, 646(2000).
20. P. Bottiger, *German Patent* 28753(1884).
21. S. Borman, *Chem. Eng. News*, **76**, 7(1998).
22. J. Sajid, A. Elhaddaoui and S. Turrell, *J. Mol. Struct.* **408**, 181(1996).
23. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "*Advanced Inorganic Chemistry*", 5th ed. Wiley, 1988, p655.
24. D. F. Shriver and P. W. Atkins, "*Inorganic Chemistry*", 3rd ed. Oxford, 1999, p112.
25. R. C. Weast, "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", 70th ed. 1990, E-111.
26. W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter and K. H. Büchel, "*Industrial Inorganic Chemistry*", VCH. 1989, p529.
27. K. Vinodgopal and P. V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* **29**, 841(1995).