

## 마이크로웨이브가 부가된 광촉매에 의한 메틸렌블루의 분해

김유봉 · 조아라 · 라덕관 · 박재현\* · 김선재\*\* · 정상철†

순천대학교 환경공학과 · \*에너지기술연구원 청정시스템연구센터 · \*\*세종대학교 나노공학과

(2008년 5월 6일 접수, 2008년 7월 17일 채택)

## Microwave-assisted Photocatalytic Degradation of Methylene Blue

Yu-Bong Kim · A-Ra Jo · Deog-Gwan Ra · Jae-Hyeon Park\* · Sun-Jae Kim\*\* · Sang-Chul Jung†

Department of Environmental Engineering, Suncheon National University

\*Clean Energy System Research Center, Korea Institute of Energy Research

\*\*Department of Nano Science and Technology, Sejong University

**ABSTRACT** : In this study, the photocatalytic degradation of methylene blue in TiO<sub>2</sub> particles-dispersed water solution was carried out by irradiating microwave and UV light simultaneously. A microwave-discharged electrodeless UV lamp was developed to use microwave and UV simultaneously for photocatalytic reactions. The results of photocatalytic degradation of methylene blue showed that the decomposition rate increased with the microwave intensity, the circulating fluid velocity, and the amount of TiO<sub>2</sub> particles and auxiliary oxidizing agents added. Especially, the rate constant of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-added photocatalytic reaction increased about three times from 0.0075 min<sup>-1</sup> to 0.0250 min<sup>-1</sup> when microwave was additionally irradiated. This study demonstrates that the microwave irradiation can play a very important role in photocatalytic degradation using peroxides although it is not easy to quantitatively assess the effect of microwave on photocatalytic reactions from the experimental data of this study.

**Key Words** : TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst, Microwave, UV, Methylene Blue

**요약** : Microwave와 자외선을 동시에 조사하여 광촉매분말이 분산된 메틸렌블루수용액의 분해실험을 하였다. 광촉매반응에 microwave와 자외선을 같이 사용하기 위하여 microwave에 의해 방전되는 무전극자외선램프를 제작하였다. 실험결과 microwave의 강도, 반응수용액의 순환유속, TiO<sub>2</sub> 분말의 첨가량 그리고 산화보조제의 첨가량이 증가할수록 광촉매분해속도가 증가하였다. 특히 과산화수소를 첨가한 광촉매반응에 microwave를 부가한 실험의 반응속도상수는 0.0250 min<sup>-1</sup>이고 광촉매반응에 과산화수소만을 첨가한 경우의 속도상수는 0.0075 min<sup>-1</sup>로 약 3배 정도 높은 값을 나타내었다. 본 연구의 결과로부터 광촉매반응에 microwave가 미치는 영향을 정량적으로 평가하기는 어렵지만, 과산화수소가 첨가되는 광촉매반응에 microwave의 조사가 매우 중요한 인자인 것을 알 수 있었다.

**주제어** : 이산화티타늄, 광촉매, 마이크로웨이브, 자외선, 메틸렌블루

### 1. 서론

과학기술의 발달로 다양한 종류의 화학물질이 대량생산 및 사용되어 합성화학물질에 의한 환경오염이 사회적인 문제로 대두되고 있으며, 특히 일반적인 방법으로 처리가 되지 않는 난분해성물질들에 의한 수질환경오염은 매우 심각하다. 지금까지 이러한 난분해성물질을 처리하는 방법으로 생물학적 분해, 활성탄흡착, 소각, 오존산화, 습식산화 등이 이용되어 왔다. 그러나 이들은 장치설비비용과 가동비용이 고가일 뿐만 아니라 2차 오염물질을 생성하는 문제점이 있으며, 일부 방법은 경제성이 떨어져 수처리에 적용하기에 부적절하다. 현재 유해한 난분해성 수중 오염물질을 생물학적 분해가 가능한 형태로 처리하는 과정에 산

화법이 이용되고 있다. 그러나 기존의 오존이나 과산화수소에 의한 산화로는 다양한해진 오염물질을 처리하는데 있어서 한계가 있고 새로운 공정으로 전환해야 할 필요성에 의해 고급산화 AOP(Advanced Oxidation Process)에 관한 연구가 활발해지고 있다.<sup>1~3)</sup>

AOP란 강력한 살균 및 산화력을 가지는 특정이온(OH 라디칼)을 중간생성물질로 생성하여 수중 오염물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술이며, 최근 AOP 중 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 수처리에 적용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>4~7)</sup> 하지만 단순히 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 적용하여 난분해성 수질오염물질을 처리하는 데는 많은 문제점을 가지고 있다. 광촉매를 이용한 수처리는, 첫째 기상반응에 비교하여 분해대상 유기물의 농도가 높아 저 농도에 유리한 광촉매 반응에는 불리하고, 둘째 친수·소수성물질이 혼합된 상태가 많아 오염물의 광촉매 표면에 흡착하는 것이 용이하지 않고, 셋째 오염수가 탁하여 광의 투과성이

† Corresponding author

E-mail: jsc@sunchon.ac.kr

Tel: 061-750-3814

Fax: 061-750-3508

낮아 자외선에 의한 광촉매의 여기가 어렵고, 넷째 광촉매반응 만으로는 분해가 어려운 물질이 있고, 다섯째 수중에서는 미량의 용존산소를 이용하기 때문에 대기오염정화 쪽보다 주목을 받지 못하고 있다.

최근 다양한 수처리에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 효과적으로 이용하기 위해 microwave를 부가하여 산화분해력을 향상시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.<sup>8-10)</sup> 본 연구에서는 기존의 광촉매반응기에 추가로 microwave를 조사하고, 또한 과산화수소수 및 산소가스를 반응에 첨가하여 부족한 용존산소를 대신하게 하여 산화분해력을 향상시켜 고속으로 난분해성 수질오염물질을 분해하는 실험을 수행하였다. 본 논문에서는 메틸렌블루 수용액을 microwave/UV-TiO<sub>2</sub> system으로 분해실험을 실시하여 각 요소기술들의 특성을 검토하여 보고한다.

## 2. 실험재료 및 방법

Fig. 1에 본 연구에서 사용한 microwave/UV-TiO<sub>2</sub> 수처리 장치를 나타내었다. 장치는 시판되는 전자레인지를 개조하여 제작된 분해반응이 수행되는 반응부, microwave를 공급하는 high frequency power generator(한국고주파용용기기), 자외선이 발생하는 무전극자외선램프, 광산화분해반응이 일어나는 pyrex제 반응기(길이 250 mm, 내경 30 mm), 반응수용액을 순환시키는 롤러펌프, 반응수용액의 온도를 일정하게 유지하는 항온장치(제이오텍, VTRC-620) 그리고 가스공급부로 이루어져있다.

조사되는 microwave는 최대 파워용량이 1 kW이며 사용 주파수는 2.45 GHz이다. 전자레인지형 반응부 내부에는 입사되는 microwave의 반대 측에 stirrer가 설치되어 microwave가 골고루 전달되도록 설계되어 있다. Microwave를 조사받은 반응수용액은 꾸준히 온도가 증가하여 일정한 반응온도에서 실험을 하기가 어렵다. 본 실험에서는 일정한 반응온도를 유지하기 위하여 항온장치의 수조 내에 스테인레스제 비이커를 설치하여 반응수용액을 저장하고, 이를 롤러펌프를 이용하여 반응기에 순환 공급하면서 반응온도를 25°C로 일정하게 유지하였다.

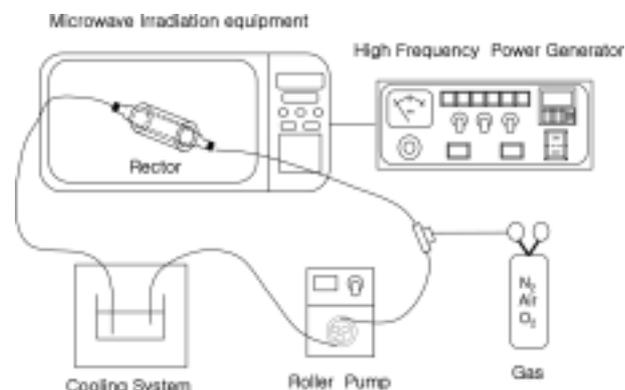


Fig. 1. Schematics of the microwave/UV-TiO<sub>2</sub> experimental apparatus.

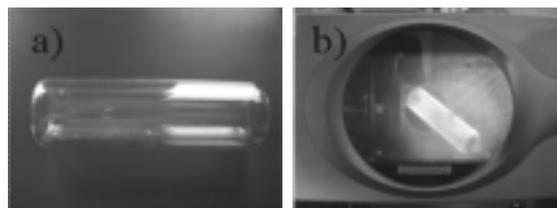


Fig. 2. Photographs of the electrodeless UV lamp and microwave-discharged lamp set in the microwave oven.

TiO<sub>2</sub> 광촉매는 자외선을 공급 받아 광촉매가 여기 되어 강산화물질들을 생성시켜야 유기물들을 분해할 수 있기 때문에 자외선이 요구된다. 그러나 일반 자외선램프는 microwave가 조사되는 장치 내에서 사용하는 것이 어렵다. 따라서 본 실험에서는 금속전극이 없이 microwave에 의해 자외선이 발광되는 무전극자외선램프를 제작하였다. 반응 효율을 극대화하기 위해 제작된 이중관형 무전극자외선램프(길이 170 mm, 내경 36 mm, 외경 55 mm)는 석영으로 제작되었으며, 진공상태인 이중관 내부에 미량의 수은을 도핑하여 제작하였다. 이 램프는 microwave를 조사 받으면 플라즈마상태가 되어 자외선을 방출하는 UV-C type 램프이다. Fig. 2에 (a) 실물사진과 (b) 전자레인지 반응부 내에서 microwave에 의해 자외선이 실제 발광되는 램프사진을 나타내었다.

실험에 사용된 TiO<sub>2</sub> 분말광촉매는 Degussa의 P-25이며, P-25는 평균 particle size가 25 nm이고 anatase 70%와 rutile 30%로 구성되었다. 분해실험에 사용된 유기화합물은 메틸렌블루(Jin Chem. Co)로, 이제까지 여러 광촉매성능평가에 이용되어져서 비교평가가 용이하다. 실험은 P-25 일정량을 메틸렌블루수용액(초기농도 9.6 mg/L, 700 mL)에 직접 첨가하여 반응수용액을 제조하였고, 항온조에서 일정온도로 유지되는 반응수용액을 롤러펌프를 이용하여 전자레인지 반응부 내에 설치된 반응기 내부를 통과하게 하였다. 이 반응기 주위는 무전극자외선램프에 둘러싸여 microwave와 자외선을 동시에 조사 받게 되어 광촉매산화분해반응이

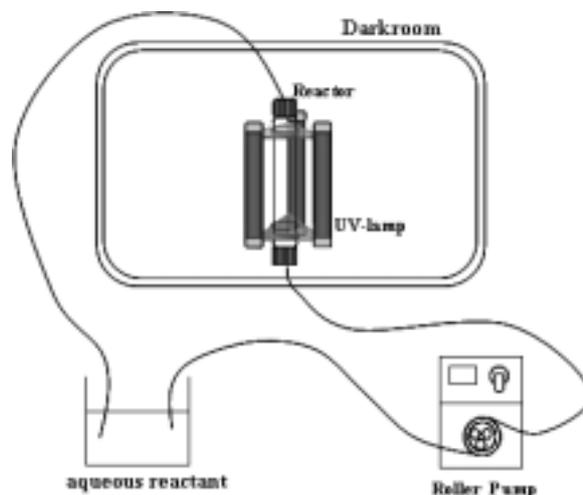


Fig. 3. Schematics of the UV-TiO<sub>2</sub> experimental apparatus.

일어나게 된다. 실험 전후 메틸렌블루의 농도는 분광광도계(UV-1601, Shimdzu)를 이용하여 파장 665 nm에서 측정된 흡광도로부터 계산되었다.

실험에 적용한 각각의 요소기술들이 분해반응속도에 미치는 영향을 평가하기 위하여 Fig. 3에 나타난 장치를 사용하였다. Microwave가 부가되지 않는 조건에서 광촉매반응만의 분해속도를 측정하기 위해 4 Watt UV-C lamp(Sankyo denki, Germicidal, G15TB-AN) 3개를 Fig. 1의 장치에 사용한 것과 같은 반응기 주변에 설치하여 자외선을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Microwave 강도가 분해속도에 미치는 영향

Microwave의 강도가 메틸렌블루수용액의 광산화분해에 미치는 영향을 검토하였다. 초기농도 9.6 mg/L의 메틸렌블루수용액 700 mL에 TiO<sub>2</sub> 광촉매분말(P-25, 0.2 g/L)을 혼합하여 반응수용액을 제조하여 실험하였다. Microwave의 강도를 각각 0.2 kW, 0.4 kW, 0.6 kW 그리고 0.8 kW로 변화시켜 분해반응시간에 따른 메틸렌블루수용액의 흡광도를 측정하였다. 흡광도 값을 메틸렌블루의 농도로 환산하고, 반응차수가 pseudo-first order rate라 가정하여 회귀분석을 한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 각 분해실험에서의 반응속도상수는 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$C = C_0 \exp(-k \cdot t) \tag{1}$$

여기서 절편 값은 C(반응 후 농도)와 C<sub>0</sub>(초기농도)가 같을 때(C=C<sub>0</sub>)의 값이므로 1이며, k는 속도상수이다.

실험결과 microwave 조사량이 증가할수록 분해가 빨리 일어남을 알 수 있다. Microwave는 전자파의 일종으로써 파장이 매우 짧은 전자파를 뜻한다. Microwave는 예를 들어 물 분자를 초당 약 24억 5000만 회의 진동·병진·회전운동 등을 시킨다. 이 실험에서는 분해반응온도를 25℃

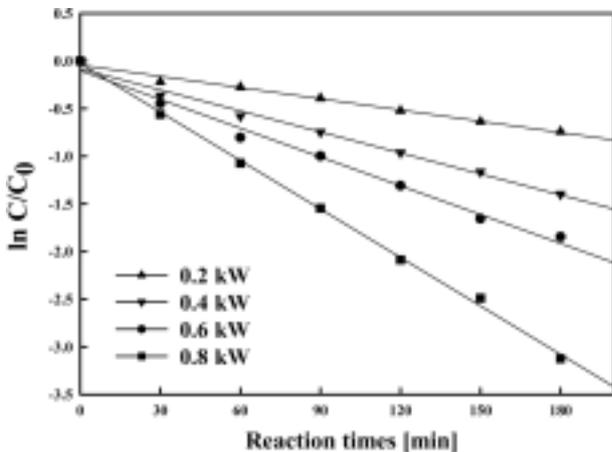


Fig. 4. Degradation rate of the methylene blue at various microwave intensity.

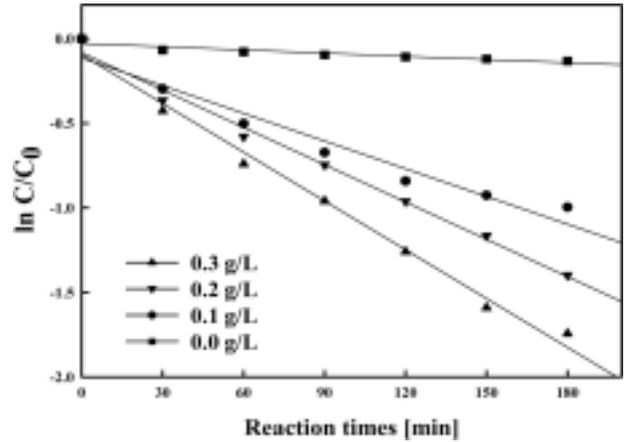


Fig. 5. Photocatalytic decomposition of methylene blue under amount of P-25.

로 일정하게 유지하여 가열효과를 배제하였으므로, 분해속도가 증가하는 것으로부터 마이크로웨이브가 어떠한 형태로 반응에 참여하는 것을 유추할 수 있었다.

#### 3.2. TiO<sub>2</sub> 분말 첨가량이 분해속도에 미치는 영향

TiO<sub>2</sub> 광촉매분말 P-25의 첨가량이 메틸렌블루 분해속도에 미치는 영향을 검토하여 Fig. 5에 나타내었다. Microwave 강도 0.4 kW에서 초기농도 9.6 mg/L의 메틸렌블루수용액 700 mL에 P-25를 각각 0.1 g/L, 0.2 g/L 그리고 0.3 g/L를 혼합하여 실험하였다. 실험결과 무전극자외선램프에서 발생된 UV-C에 의해 광촉매가 없는 조건에서도 약간의 메틸렌블루의 분해가 관찰되었으며, 한편 주입된 광촉매의 양이 증가할수록 분해속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 3.3. 순환유속이 분해속도에 미치는 영향

반응수용액의 순환유속이 분해반응속도에 미치는 영향을 검토하였다. 실험은 microwave의 강도 0.4 kW와 TiO<sub>2</sub> 광촉매 첨가량 0.2 g/L에서 반응수용액의 순환유속을 각각 200 mL/min, 300 mL/min 그리고 400 mL/min로 변화시키면서

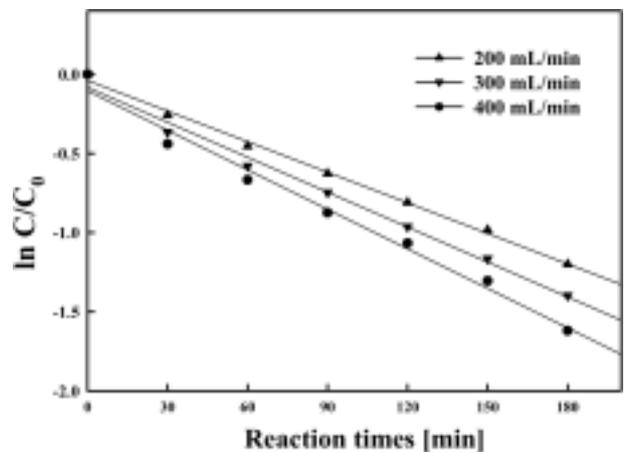


Fig. 6. Effect of flow rate on the photocatalytic activities for decomposition of methylene blue in aqueous solution.

메틸렌블루수용액의 분해속도를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 순환유속이 증가할수록 분해속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 유량이 증가함에 따라 반응물과 광촉매와의 접촉 기회가 증가하기 때문으로 생각된다.

3.4. 산화보조가스 첨가가 분해속도에 미치는 영향

광촉매를 이용하는 수처리는 강력한 산화력을 가지는 ·OH 라디칼을 중간생성물질로 생성하여 수중 오염물질인 유기물 및 독성물질을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술이다. 그러나 최근에는 수질오염물질이 다양해지면서 광촉매를 적용하여도 완전분해가 되지 않거나 분해속도가 낮은 난분해성물질들이 나타나고 있다. 특히 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용하는 수처리는 수중에 존재하는 미량의 용존산소를 이용하는 취약점이 있다. 이 실험에서는 산소가스를 반응에 첨가하여 부족한 용존산소를 대신하게 하였을 때의 효과를 검토하였다. Fig. 7에 산화티탄 광촉매시스템과 microwave를 동시에 이용하여 메틸렌블루수용액을 분해할 때 주입된 여러 가스들의 첨가효과를 나타내었다. Microwave의 강도 0.4 kW에서 P-25(0.2 g/L)를 첨가 한 메틸렌블루 반응수용액에 아무런 가스를 첨가하지 않은 조건과 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 그리고 Air gas를 각각 500 cc/min 유량으로 주입하여 실험하였을 때의 결과이다. 산소가스를 첨가한 실험에서 가장 빠른 분해속도를 나타냈으며, 그 다음 공기를 첨가한 조건이 우수하였고, 질소가스를 첨가한 경우도 아무런 가스를 첨가하지 않은 경우 보다는 높은 분해속도를 나타내었다. 실험을 통하여 산소를 함유한 가스의 주입은 용존산소가 부족한 광촉매에 의한 수처리에서 산화보조제의 역할을 하는 것으로 유추할 수 있다. 한편 불활성가스인 질소가스도 첨가효과가 있는 것은 가스주입에 의해 순환되는 반응수용액 층 내에서 난류가 형성되어 반응수용액과 광촉매간의 반응접촉면적이 커진 것 때문으로 생각된다.

Fig. 8에 마이크로웨이브 강도가 0.4 kW와 0.8 kW에서

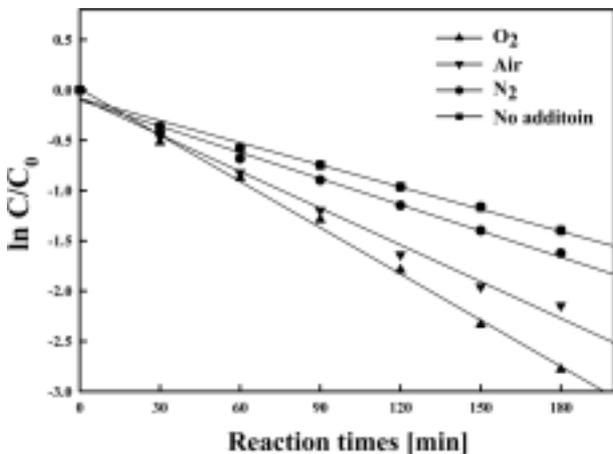


Fig. 7. Effect of injection gas for decomposition of methylene blue in aqueous solution.

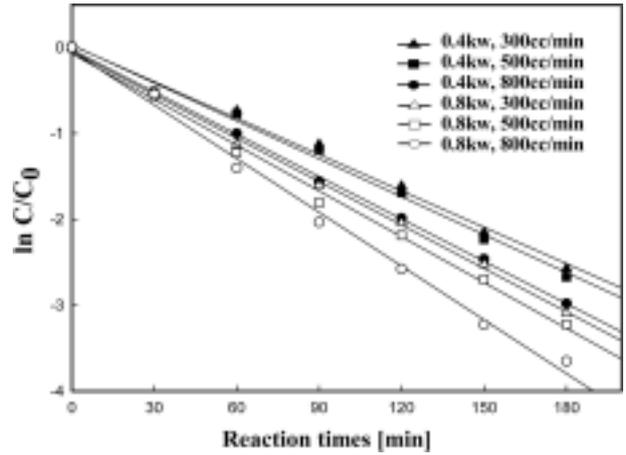


Fig. 8. Photocatalytic degradation of methylene blue at various oxygen gas flow rate.

각각 O<sub>2</sub> 가스의 유량을 300 cc/min, 500 cc/min 그리고 800 cc/min으로 변화시키면서 P-25(0.2 g/L)가 혼탁된 메틸렌블루수용액의 분해실험을 수행한 결과를 나타내었다. 실험한 결과 microwave 세기가 0.4 KW보다는 0.8 KW에서 반응속도가 높았으며, 또한 O<sub>2</sub>의 유량이 클수록 메틸렌블루 분해효율이 증가하였다. 이러한 실험결과는 광촉매반응에 있어서 TiO<sub>2</sub>에 UV를 조사 하게 되면 여기가 일어나고 이때 valance band에 있는 정공의 전자가 conduction band쪽으로 이동한다. 그러나 반응할 여유가 없으면 다시 재결합이 일어나는데 이 때 산소가 전자포획의 기능을 하여 재결합속도를 늦추어 주고 더 나가 superoxide radical과 hydroperoxy radical을 형성하여 반응에 참여하기 때문이다. 이 실험을 통하여 산소가스의 첨가량이 증가할수록 분해속도가 증가하는 것으로부터 첨가된 산소가스가 분해반응에 직접 참여하는 것으로 판단되며, 또한 큰 microwave 강도에서 분해속도가 높은 것으로부터 microwave가 반응촉진에 기여하는 것을 생각할 수가 있다.

3.5. 과산화수소수 첨가가 분해속도에 미치는 영향

난분해성 수질오염물질의 고속처리에 광촉매를 효과적으로 사용하기 위해서는 산화분해력을 향상시킬 수 있는 다양한 부가 기술들이 요구되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 기존의 광촉매시스템에 추가로 microwave를 조사하고, 뿐만 아니라 산화보조제를 반응에 첨가하여 부족한 용존산소를 대신하게 하며, 이러한 요소기술들이 서로 복합작용하여 단순한 추가효과 만이 아니라 상호 상승작용을 유도하여 더한층 높은 분해능력을 나타내게 하려고 하였다. Fig. 9에 microwave의 강도 0.4 kW와 P-25(0.2 g/L)가 첨가된 반응수용액 700 mL에 과산화수소수 5 mL, 10 mL 그리고 15 mL를 각각 첨가하여 과산화분해실험을 한 결과를 나타내었다. 과산화수소를 첨가 한 경우 과산화수소를 첨가하지 않았을 때보다 그 효율이 크게 향상되었으며, 과산화수소 첨가량이 증가할수록 그 효율이 증가 되었다.

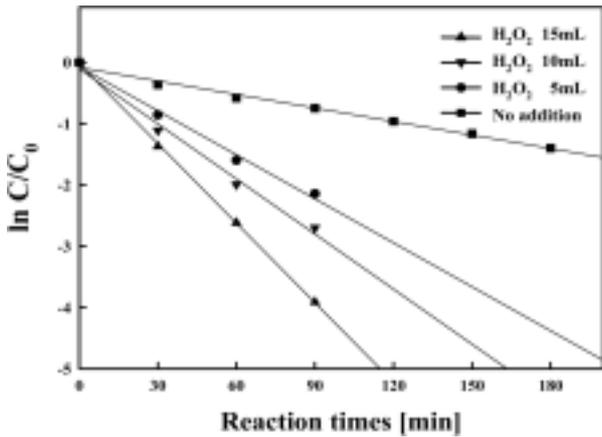


Fig. 9. Effect of injection H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for decomposition of methylene blue in aqueous solution.

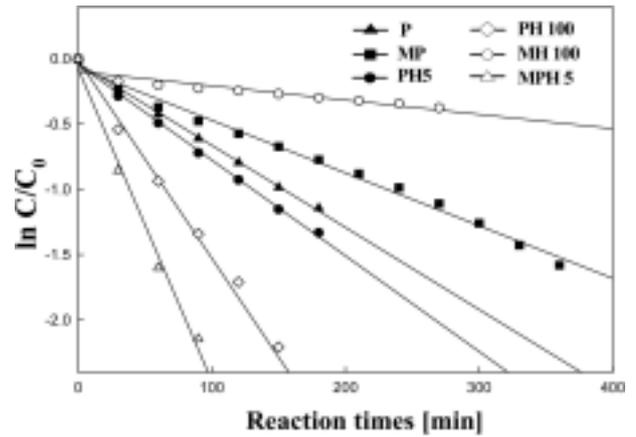


Fig. 10. Photodecomposition of methylene blue on various experimental conditions.

실험에 적용한 각 요소기술들이 분해반응속도에 미치는 영향을 비교 평가하여 Fig. 10에 나타내었다. Microwave가 조사되지 않는 조건에서 광촉매반응만의 분해속도를 측정하기 위해 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 4Watt UV-C lamp 3개를 반응기 주변에 설치한 장치를 이용하여 분해반응을 실시하였다. 실험조건들은 첫째, Fig. 3에 나타낸 반응기를 이용한 단독 광촉매반응만의 실험(P), 두 번째는 전자레인지기를 이용하여 microwave와 자외선을 동시에 조사하는 광촉매반응실험(MP), 세 번째는 microwave조사 없이 Fig. 3 장치를 이용하여 과산화수소 100 mL와 5 mL를 광촉매반응에 첨가한 실험(PH100, PH5), 네 번째는 광촉매를 사용하지 않고 메틸렌블루수용액에 과산화수소 100 mL 첨가하여 microwave만을 조사한 실험(MH100), 다섯 번째는 과산화수소수 5 mL를 첨가하여 microwave와 자외선을 동시에 조사한 광촉매반응실험(MPH5)이다. 실험결과 같은 조건에서는 과산화수소수의 첨가량이 많을수록 분해속도가 크지만, 단독의 광촉매반응 또는 microwave에 단순히 과산화수소수만을 첨가한 실험은 비록 과산화수소수의 첨가량이 100 mL로 많더라도 낮은 분해속도를 나타내었다. 한편 Fig. 3의 장치를 이용한 단순한 P조건 실험보다 microwave를 추가로 부가한 MP조건 실험의 분해속도가 오히려 낮게 나타났다. 이 두 가지 실험들에서는 사용된 자외선의 강도가 서로 다르기 때문에 정량적으로 비교 평가하는 것에는 어려움이 있지만, 광촉매반응에 단순히 microwave만을 추가로 조사하는 것의 효과는 미약하다는 것을 생각할 수 있었다. 하지만 단독의 광촉매반응 또는 microwave에 단순히 과산화수소수만을 첨가한 실험은 비록 과산화수소수의 첨가량이 100 mL로 많다 하더라도 microwave + UV/TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(MPH5)의 실험조건보다 매우 낮은 분해속도를 나타내었다.

Fig. 10의 기울기로부터 구한 반응속도상수를 Fig. 11에 알기 쉽게 막대그래프로 나타내었다. 실험결과 광촉매반응에 microwave를 동시에 부가할 때에는 과산화수소수를 미량인 5 mL만을 첨가하여도 현저히 높은 분해속도를 나타내고 있다(MPH5). 단순한 광촉매반응에 과산화수소수를

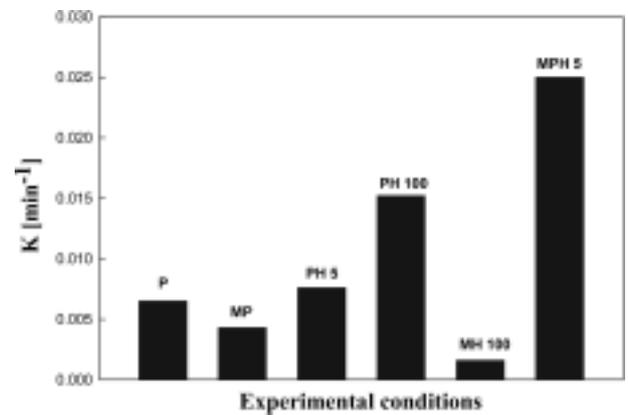


Fig. 11. Rate constants according to various experimental conditions.

5 mL 첨가한 실험(PH5)보다 약 3배 이상 속도상수가 크며, 단순한 microwave 조사에 과산화수소수를 100 mL 첨가한 경우보다 10배 이상 컸다. 이러한 실험 결과로부터 광촉매시스템에 추가된 microwave가 각각의 요소기술들에 상승작용을 유도하고 있는 것으로 생각할 수 있다. 본 연구에서는 기존의 광촉매시스템에 추가로 microwave를 조사하여 오염물질 분자를 운동을 시켜 산화분해반응을 촉진시키는데 목적이 있다. 그리고 위의 실험결과로부터 과산화수소수가 반응에 첨가되는 경우에는 microwave가 과산화수소를 운동시켜 분해반응에 참가하는 활성중간체 생성에 기여하는 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결론

난분해성 수질오염물질의 고속처리에 광촉매시스템을 효과적으로 이용하기 위해 microwave와 산화보조제를 반응에 첨가하여 요소기술들의 상호 상승작용을 유도하는 실험으로부터 다음과 같은 결과를 도출하였다.

Microwave 조사량, TiO<sub>2</sub> 광촉매분말의 첨가량 그리고 반응수용액의 순환유속이 증가할수록 메틸렌블루수용액의 분해속도가 증가하는 경향을 나타내었다.

광촉매를 이용하는 유기수용액 처리에 산소가스 첨가는 분해속도의 증가를 가져왔으며, 첨가량과 microwave 강도의 증가에 의해 분해속도가 높아졌다.

과산화수소를 첨가한 광촉매반응에 microwave를 부가한 실험의 반응속도상수는 광촉매반응에 과산화수소만을 첨가한 경우의 속도상수보다 약 3배 정도 높은 값을 나타내었으며, microwave가 과산화수소를 운동시켜 분해반응에 참가하는 활성중간체 생성에 기여하는 것으로 생각할 수 있었다.

## 사 사

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. Eng.*, **9**(4), 335~352(1987).
2. Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H., "Advance oxidation processes for treatment of groundwater contaminated with trichloroethylene and tetrachloroethylene," *J. AWWA*, **80**(5), 57~63(1988).
3. Lau, I. W. C., Wang, P., and Fang, H. H. P., "Organic removal of anaerobically treated leachate by fenton coagulation," *J. Environ. Eng.*, **127**(7), 666~669(2001).
4. Matthews, R. W., "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide," *Water Res.*, **20**(5), 569~578(1986).
5. 설용건, 이태규, "광촉매에 의한 환경 정화," 촉매, **11**, 58~68(1995).
6. 남은정, 보일형, 최종욱, 이민환, 이흥근, "TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 humic acid와 중금속 동시 제거," 한국물환경학회지, **17**(2), 179~190(2001).
7. 정상철, 라덕관, 안호근, "화학기상증착에 의한 TiO<sub>2</sub> 광촉매 막의 합성," 대한환경공학회지, **23**(8), 1389~1394(2001).
8. Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., and Serpone, N., "Photodecomposition of nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth," *Catalysis B: Environmental*, **37**, 117~129(2002).
9. Horikoshi, S., Hidaka, H., and Serpone, N., "Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique IV," *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **159**, 289~300(2003).
10. Liu, Y. and Yang, S., "Low-temperature preparation and microwave photocatalytic activity study of TiO<sub>2</sub>-mounted activated carbon," *Hazardous*, **142**, 208~215(2007).