

광촉매를 이용한 Diazinon의 光分解

류성필 · 오윤근

제주대학교 환경공학과

Photodegradation of diazinon using photocatalytic

Seong-Pil Ryu, Youn-Keun Oh

Dept. of Environmental Engineering, Cheju National University
Ara-Dong, Cheju-Shi, Cheju-Do, Korea, 690-756

Considerable interest has been shown in recent years towards utilizing TiO_2 particles as a photocatalyst in the degradation of harmful organic contaminants.

In this study, photocatalytic degradation of diazinon which is extensively used as a pesticide in the agriculture field, has been investigated with UV-illuminated TiO_2 in aqueous suspension as a function of the following different experimental parameters : initial concentration of diazinon, TiO_2 weight, UV wavelength, pH of the solution .

Photodegradation rate increased with decreasing initial concentration of diazinon and with increasing pH of the solution. UV wavelength affecting on the degradation rate of diazinon decreased in the order of 254 nm > 312 nm > 365 nm. For TiO_2 weight of 1 g/L and initial diazinon concentration of 10 mg/L, the photodegradation rate of diazinon was 100% after 140 min in the case of 254 nm, but 89% in the case of 312 nm, and 81% in the case of 365 nm, after 180 min.

Key Word : UV/ TiO_2 , AOPs, Diazinon, band gap energy, 전자, 정공(양공), OH 라디칼

서 론

현재 수중의 오염물질의 제거방법으로 널리 이용되고 있는 방법들을 보면 물리적 처리, 화학적 처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리 등의 방법이 있다. 그러나 유해유기화합물의 처리에 있어서 물리적 처리와 화학적 처리는 분해성이 낮고, 생물학적 처리인 경우 미생물에 대하여 독성물질로 작용하여 미생물을 죽이거나 발육을 억제하여 궁극적으로 미생물의 생물학적 처리 작용을 억제하므로 적절한 폐수 처리가 불가능해진다. 이러한 문제점으로 인하여 기존의 수처리 방법을 개선 또는 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술의 필요성이 증가하게 되었다(김 등, 1999). 이와 같은 관점에서 고급산화법(AOPs)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 고급산화법에는 과산화수소, 오존, UV를 이용한 균일계 반응과 이산화티타늄(TiO_2)과 같은 금속산화물을 광촉매로 사용하는 불균일계 반응으로 구분할 수 있다. 고급산화법 중에서도 TiO_2 광촉매를 이용한 수처리 방법은 최근 들어 크게 주목을 받고 있다(진, 1994; 강 등, 1995).

TiO_2 광촉매를 이용한 수처리 방법은 수중의 오염물질을 직접 분해하는 공정이며, 또한 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 작게 나타나므로 처리 조건에 있어서도 제약이 거의 없다. 또한 난분해성 유기 또는 무기물의 분해가 용이하며 살균공정 등의 타 공정에서 생성된 유기물의 분해도 가능하다(Matthews 등, 1986).

본 연구에서는 유기인계농약 중 현재

농경지 등에서 살충제로 가장 많이 사용되고 있는 diazinon을 TiO_2 광촉매를 이용하여 반응용액중의 diazinon의 초기농도, UV 파장, pH 변화 등 반응 조건에 따른 광분해능을 비교·검토하였다.

이론적 고찰

TiO_2 광촉매의 특성

일반적으로 TiO_2 는 가격이 싸며, 물에 녹지 않고 광학적, 생물학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있다(설 등, 1995).

TiO_2 결정에는 anatase, rutile, brookite의 세 가지 종류가 있으며, anatase와 rutile형은 정방정계의 결정구조를 가지고 있으며, brookite는 사방정계의 구조를 가지고 있다. TiO_2 그룹의 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다. 천연적으로 산출되는 TiO_2 는 다소 철을 함유하고 있기 때문에 착색되어 있지만 분말로는 백색이다(김 등, 1993). TiO_2 는 결정종류에 따라서 촉매효과가 다르며, 일반적으로 입자경이 작고, 표면적이 큰 것이 효과가 크다. 광촉매로 이용되는 TiO_2 은 anatase와 rutile의 2가지 결정구조인데, 광촉매로서의 효율은 anatase가 rutile보다 약간 큰 band gap energy를 가지므로(각각 3.23 eV, 3.02 eV) 효율은 anatase가 rutile보다 더 좋은 경우가 많다. rutile 표면에서는 빠른 재결합 반응($e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow \text{heat}$)이 일어난다. 따라서 광분해능이 떨어지고, 또한 rutile 표면에 부착된 반응물들의 수와 표면 위의 hydroxyl group의 양이 대조적으로 anatase가 rutile보다 더 많기 때문에 anatase가 광촉매효율이 뛰

Table 1. The comparison of a physical properties on TiO₂ group
(Purifics Environmental Technologis Inc., 1997)

	Rutile	Anatase	Brookite
Form. Wt.	79.89	79.89	79.89
Z	2	4	8
Crystal System	Tetagonal	Tetragonal	Orthorhombic
PointGroup	4/mmm	4/mmm	mmm
SpaceGroup	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
UnitCell	a(Å)	4.5845	3.7842
	b(Å)	4.5845	3.7842
	c(Å)	2.9533	9.5146
	Vol(x10 ⁻³⁰ m ³)	62.07	136.25
MolarVol(m ³)	18.693	20.156	19.377
Density(g/cm ³)	4.2743	3.895	4.123

* Z : 배위수, PiontGroup : 점군, SpaceGroup : 공간군,
m : 반사대칭면(거울면), P : 단순입방, I : 체심입방,
a, b, c : 축반사면, d : 다이아몬드반사면, n : 대각선 반사면
* UnitCell의 a, b, c는 x, y, z 축의 길이

어난 것으로 알려지고 있다(Sakata 등, 1983; Watts 등, 1995; Laura 등, 1997). 또한 anatase와 rutile형의 광촉매 활성의 차이는 서로 다른 격자구조 때문이라고 보고되고 있다. 즉 anatase는 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)을 가지고 있고, 결정격자구조(crystal lattice structure)이므로 전도대 전자의 환원 특성이 다양하기 때문이라고 보고되고 있다(Gratzel 등, 1985).

광촉매에 의한 광분해 이론

고급산화법(AOPs)중 하나인 TiO₂/UV 공정은 비교적 긴 파장의 자외선인 30

0~400 nm정도의 광에너지를 TiO₂ 광촉매에 조사하면 수중의 OH이온이나 물분자가 TiO₂ 표면에서 OH radical로 변화되어 유기물을 제거하는 방법이다(村林 등, 1994).

광촉매 산화반응에서 OH radical 생성 메카니즘 및 광산화 반응 경로는 확실하게 정립되질 않아서 아직도 학자들 간에는 많은 논쟁이 있으나 보편적으로 제시하고 있는 메카니즘은 Fig. 1과 같다(Turch 등, 1990; Bahuemann 등, 1991).

Fig. 1에 나타낸 것과 같이 TiO₂ 반도체 표면에 빛 에너지의 조사가 이루어지면 TiO₂ 원자가띠에 있는 전자가 전도띠

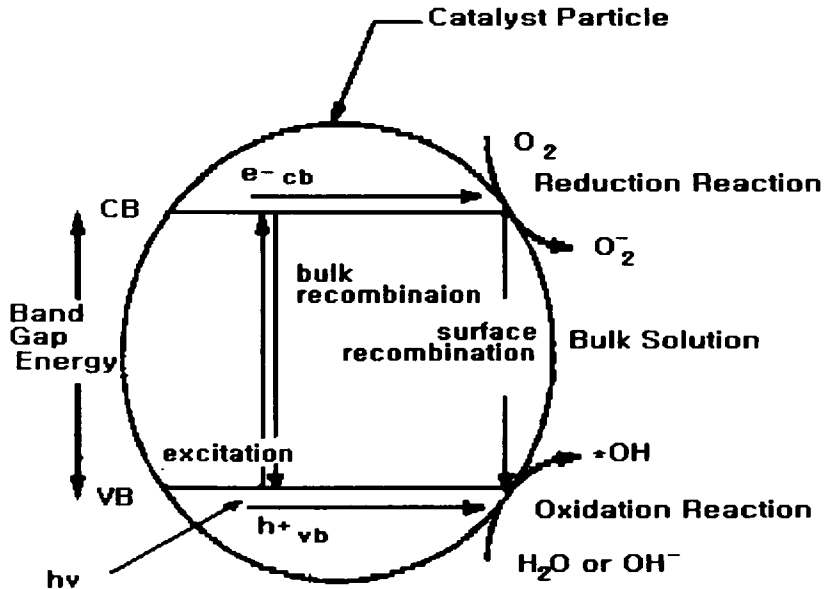


Fig. 1. Simplified mechanism for the photoactivation of a TiO_2 catalyst.

로 전이되고 원자가띠에는 전자가 비어 있는 양공(정공, positive hole)이 생성된다. 이 때 전자가 전이되기 위해서는 띠간격(band gap)에 해당하는 약 3.2 eV 정도의 에너지가 필요한데 이에 해당하는 파장은 400 nm이하이다. 그러므로 400 nm이하의 자외선을 쬐이면 반응이 진행된다(Blake 등, 1991; 橋本 등, 1994).

이렇게 생긴 e^-_{CB} (전도띠에 전이된 전자), h^+_{VB} (가전자띠에 남은 양공)는 TiO_2 표면에서 확산, 이동되게 되는데 이렇게 확산된 h^+_{VB} 은 물 속의 수산화이온과 반응해서 OH radical을 생성하고 또 물분자와 반응해서 OH radical과 H^+ 이온을 생성시키며, 또한 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화한다.

재료 및 방법

재료

광분해 대상물질은 Diazinon(D-86199 Augsburg, 98%)를 사용하였고, 광촉매로는 분말상의 TiO_2 (anatase, Degussa P-25)를 사용하였다. 이 분말상 TiO_2 입자의 평균직경은 3.3 μm 이며 BET표면적은 47 m^2/g 이다. 기타의 시약은 특급으로 정제없이 사용하였다.

UV램프는 CONSORT사(USA)에서 제작한 단파장 수는 램프로서 15W 254 nm(Model : E29104), 312 nm(Model : E29100), 365 nm(Model : E29105)를 사용하였다.

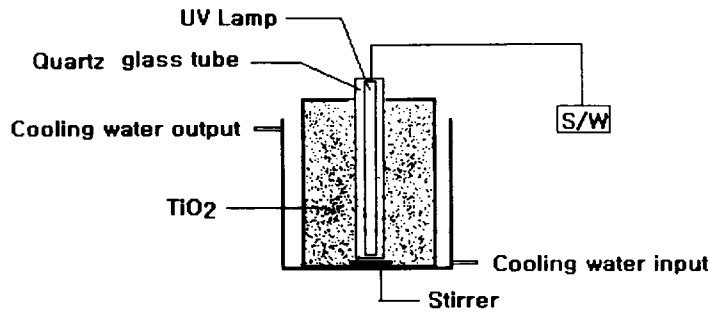


Fig. 2. Schematic diagram of the photoreactor with UV/ TiO₂.

실험장치 및 분석방법

본 실험에 사용한 반응장치는 Fig. 2과 같이 회분식으로 수행하였으며, 반응액 용량은 3,000 mL로 하였고, 광원은 15W의 UV램프를 석영 재질인 유리원형관에 넣은 후 봉인 한 다음 용기 내에 장착하였다. 그리고 반응기를 은박지로 감싸 외부의 빛을 차단하였다. 이때 반응용액의 온도는 16(±0.5)°C였으며, 초기의 반응온도를 유지하기 위하여 냉각수를 흘려주었다. 원수의 pH는 7.8정도였으며, 용존산소(DO)는 7.5 ~ 8.0 mg/L범위였

다. 그리고 TiO₂ 광촉매 0.5 g/L를 반응기에 넣어 충분히 혼합한 다음 1 L, 2 L, 3 L되는 지점에서 30 ml를 3회 채수하여 초순수를 넣어 500 mL로 한 다음 SS를 측정 한 결과 각각 0.495 g/L, 0.495 g/L, 0.497 g/L로 조사되었으며, 거의 완전 혼합된 것을 알 수 있었다. 본 실험의 실험조건을 Table 2에 나타내었다.

pH는 0.5N HNO₃, 0.5N NaOH로 pH 4.1, 7.8, 11.9로 조절하였다. 분석 시료는 반응기에서 일정시간 간격으로 반응기의 중간지점에서 180분까지 30 mL씩을 채

Table 2. Specification of experimental conditions

Items	conditions
Diazinon concentration	1 mg/L
	5 mg/L
	10 mg/L
TiO ₂ weight	1 g/L
UV lamp	254 nm
	312 nm
	365 nm
pH	4.1
	7.8
	11.9

취하여 분석하였고, 분해대상물질농도와 파장, pH 등 반응조건을 변화하면서 실험을 행하였다.

Diazinon의 잔류농도 분석실험은 채취한 시료 30 mL를 분액여두(250 mL)에 넣어 n-헥산(잔류농약분석용)으로 추출 후 회전진공농축기(BUCHI Rotavapor R-124)를 이용하여 40°C에서 60 rpm으로 농축시킨 다음 autosampler(Varian 8200CX)가 부착된 gas chromatograph(Varian Star 3400 CX)-Mass spectrometer (Varian SATURN 3)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

TiO₂ 광촉매 반응에 의한 diazinon의 분해과정에 영향을 미치는 인자 즉, diazinon의 초기농도, UV 파장, 초기 pH 등 반응조건에 따른 광분해능을 비교·검토하였다.

Diazinon 초기농도의 영향

일반적으로 수중의 오염물의 처리에 있어서는 오염물의 초기농도가 중요한 요소로 작용하게 된다.

TiO₂ 광촉매 반응에 있어서 diazinon의 초기농도가 반응에 미치는 영향에 대한 연구결과를 Fig. 3 나타내었다. Fig. 3은 TiO₂ 촉매량 1 g/L에서의 diazinon의 초기 농도에 따른 분해율을 나타낸 것으로 초기 농도가 낮을수록 빨리 분해되는 것을 알 수 있다. Fig. 3을 보면 초기농도가 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L 일 때 각각 반응시간 120분, 130분, 140분만에 완전히 분해되었다.

이러한 연구결과는 Chen 등(1998)에 의한 4-nitrophenol, Matthews 등(1987)에 의한 salicylic, D'Oliveira 등(1991)에 의한 chlorophenol, Okamoto 등(1985)에 의한 phenol, 이 등(1998)에 의한 니트로페놀의 광촉매 분해반응에서도 초기농도가 낮을수록 분해율이 증가한다는 연구결과와 일치하였다.

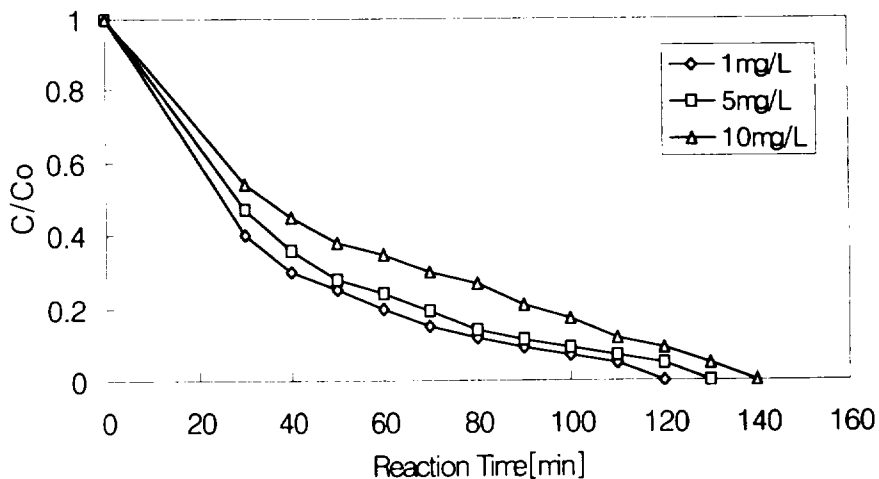


Fig. 3. Effect of initial diazinon concentration on the photocatalytic degradation

: TiO₂ : 1g/L, UV wavelength: 254 nm, Temp.: 16°C, pH : 7.8.

일반적으로 TiO_2 광촉매 분해반응은 1차반응속도식을 따르고 있다고 보고되고 있다(Matthews, 1987).

따라서 1차반응속도식은 식(1) 같이 표시될 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs} C \quad (1)$$

(1)식에서 $t=0$ 일때 $C = C_0$ 로 된다면 식(2)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{obs} t \quad (2)$$

식(2)는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = C_0 \exp(-k_{obs} t) \quad (3)$$

여기서 C_0 는 오염물질의 초기농도이다. 또한 k_{obs} 는 실험에 의해 측정된 겉보기 반응속도상수를 나타내며, 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

그리고 광촉매 반응은 Langmuir - Hinshelwood kinetics를 따르는 것으로 알려져 있고, 이 경우 반응속도식은 다음과 같이 표시될 수 있다(Purden 등 1983).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K C}{(1 + K C_0)} \quad (4)$$

이 때, k_r 은 반응속도상수 그리고 K 는 equilibrium adsorption constant를 나타낸다. 초기농도(C_0)가 낮은 경우 $r = k_r K C$ 로 간단히 나타낼 수 있다. 그리고 $k_r K = k$ 라 놓으면 식(4)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (5)$$

(5)식에서 $t = 0$ 일때 $C = C_0$ 로 된다면 식(6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (6)$$

그리고 식(1)과 (4)을 비교해보면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$k_{obs} = \frac{k_r K}{(1 + K C_0)} \quad (7)$$

광촉매 반응에서 초기 농도의 영향에 대한 영향은 식(7)과 같이 나타낼 수 있다.

식(7)과 같은 관계식으로부터 반응물의 초기 농도 C_0 가 감소할수록 반응속도 상수 k_{obs} 는 증가한다는 것을 알 수 있다. 반응속도상수는 반응조건에 따라서 달라질 수 있고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

이러한 결과로부터 광촉매 반응을 이용하여 미량의 오염물질을 효과적으로 분해처리 할 수 있을 것으로 사료된다.

UV 파장에 따른 영향

UV 파장이 광분해 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 TiO_2 의 양을 1 g/L로 하고 diazinon의 초기농도 10 mg/L에 대해 UV 파장을 254 nm, 312 nm, 365 nm로 변화시킴에 따른 광분해율을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4를 보면 초기농도가 10 mg/L일 때 254 nm에서는 반응시간 140분만에 완전히 분해되었으며, 312 nm와 365 nm에서는 반응시간 180분동안 각각 89%,

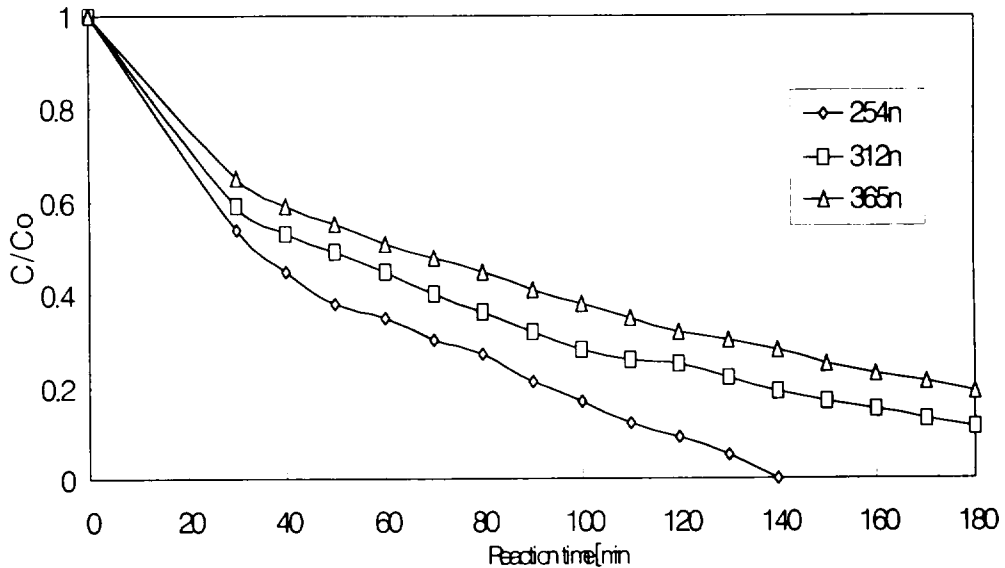


Fig. 4. Effect of UV wavelength on the photocatalytic degradation of diazinon: TiO₂(P-25) : 1g/L, Co : 10mg/L, Temp : 16°C, pH : 7.8.

81%의 분해율을 보였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 광분해 속도는 254 nm 파장에서 반응속도가 가장 크게 나타났으며, UV 파장별로 보면 254 nm > 312 nm > 365 nm 순으로 반응속도가 감소함을 알 수 있었다. 즉 UV 파장이 짧을수록 반응속도가 큼을 알 수 있다. 이러한 연구 결과는 Kormann 등(1991), Cunningham 등(1994), Stafford 등(1995)의 광촉매 반응에서의 연구결과와 일치하였다.

이러한 결과는 양자수율의 관점에서 설명할 수 있는 데 광에너지가 클수록 TiO₂ 표면의 전자와 정공 생성을 활발하게 하여 OH radical과 O₂·의 생성을 촉진하고, 또한 광에너지에 따라 OH radical 생성조건이 결정되므로 광에너지가 큰 짧은 파장일 수록 반응에 유리하다고 사료된다.

초기 pH의 영향

TiO₂ 광촉매 반응에서 초기 pH가 광분해 반응에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 반응 초기 pH가 4.1, 7.8, 11.9일 때 각각 반응시간 150분, 130분, 120분만에 완전히 분해되었다.

Fig. 5에서 보듯이 pH가 증가할수록 즉, 산성에서 염기성쪽으로 갈수록 반응속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 연구 결과는 Hofstadler 등(1994)의 4-chlorophenol, Oliveira 등(1990)의 3-chlorophenol, Edmondo 등(1997)의 carbaryl, 양 등(1995)의 유기인계화합물 광분해 반응의 실험결과인 산성조건보다는 염기성 조건에서 분해속도가 증가한다는 결과와 일치하였으며, 반응용액의 pH가 높은 영역에서는 OH⁻ 이온의 농도가 높으므로

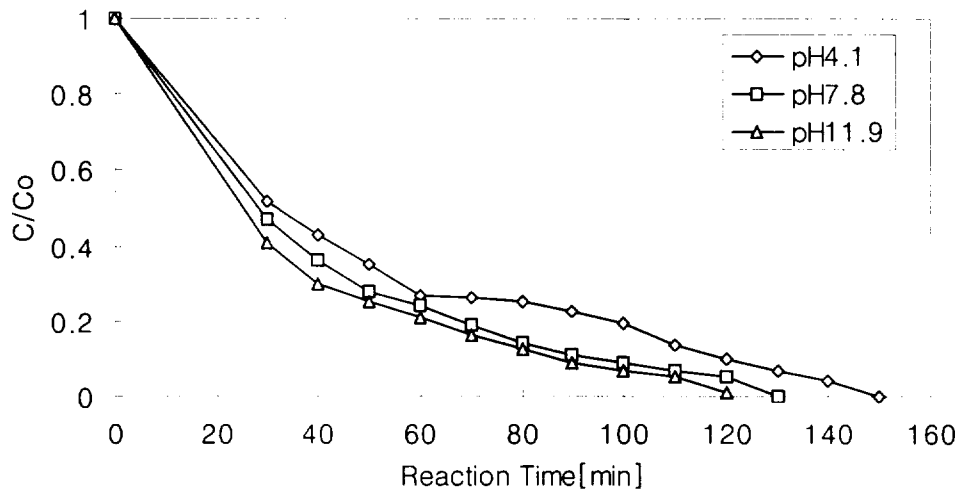


Fig. 5. Effect of initial pH on the photocatalytic degradation of diazinon : Co : 5mg/L, TiO₂(P-25) : 1 g/L, UV wavelength: 254 nm, Temp : 16°C.

TiO₂ 입자표면에서의 OH 이온의 흡착량이 증가하게 되고, 따라서 OH radical의 생성량이 많아져 제거 효율이 증가하게 된 것으로 사료된다. 또한 Bahnemann 등 (1991)과 같이 pH가 높아질수록 정전기적 인력에 따라 TiO₂ 표면에 흡착이 용이하게 되어 반응효율이 증가하는 것으로 사료된다.

본 실험에서 반응시간 동안 pH를 측정 한 결과 pH 변화는 거의 없었다. 하지만 田中 등(1994)에 의하면 트리클로로페놀의 광분해에서는 초기 pH가 3.6 일 때는 반응시간에 따라 증가하고, pH 6.8, 7.4, 8.6에서는 반응시간에 따라 변화가 없고, pH 10.2에서는 반응시간에 따라 감소하였다고 보고하였다. 또한 한국에너지기술연구소(1996)의 PCE의 광분해에서 초기 pH가 9일 때 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소한다고 하였는데, 이는 촉매표면에 흡착된 물분자가 촉매표면에서 존재하는

정공과 반응하여 H⁺ 및 OH radical을 생성하는데 생성된 OH radical이 유기물질과 반응하여 감소하게 되므로 상대적으로 H⁺ 이온이 많아져서 pH가 감소하게 된 것이라 하였다. 그러나 본 연구에서 pH 변화가 없는 것은 광촉매 반응 메커니즘에서 정공 반응(Positive hole Reaction)과 전자 반응(Electron Reaction)에 의하여 생성되고, 소비되는 H⁺, OH⁻, H₂O₂, OH radical 반응 메커니즘 때문에 변화가 없는 것이 아닌가 사료된다.

결 론

분말상의 TiO₂ 광촉매를 이용하여 diazinon의 광분해 반응에 영향을 미치는 인자 즉, diazinon의 초기농도, UV 파장, 초기 pH 등 반응 조건에 따른 광분해능을 비교·검토한 결과 다음과 같은 결론을

얻었다.

1. Diazinon의 초기농도가 감소할수록 분해율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, TiO₂ 1 g/L에서 초기농도가 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L 일 때 각각 반응시간 120분, 130분, 140분만에 완전히 분해되었다.
2. UV 파장의 변화에 따른 diazinon의 분해속도는 254 nm > 312 nm > 365nm 순으로 나타났으며, TiO₂ 1 g/L, diazinon의 농도 10 mg/L일 때 254 nm에서는 반응시간 140분만에 완전히 분해되었으며, 312 nm와 365 nm에서는 반응시간 180분동안 각각 89%, 81%의 분해율을 보였다.
3. 반응 초기 pH 변화에 따른 광분해능을 조사한 결과 pH 4.1, 7.8, 11.9 일 때 각각 반응시간 150분, 130분, 120분만에 완전히 분해되었다. pH가 증가할수록 즉 산성영역보다는 염기성영역에서 광분해능이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

참고문헌

- Bahnemann, D., Bockelmann, D. and Goslich, R., 1991, Solar Energy Material, 24, 564 - 583
- Blake, D.M., et. al., 1991, Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution, Solar Energy Material, Vol. 24, 584-593
- C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, 1991, Photolysis of chloroform and other Organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, Environ. Sci. Tech, Vol. 25, 494-500
- Dingwang Chen and AJAY K. Ray. 1998. Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ Suspension, Wat. Res. Vol. 32, No. 11, 3223 - 3234
- D'Oliveira, J-C., Al-Sayyed, G. and Pichat, P., 1990, Photodegradation of 2-and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions, Environ. Sci. Technol. Vol. 24, No. 7, 990-996
- Edrondo Pramauro, Alessandra Bianco Prevot, Marco Vincenti, and Giovanna Brizzolesi, 1997, Photocatalytic Degradation of Carbaryl in Aqueous Solutions Containing TiO₂ Suspensions", Environ.Sci.Technol.Vol. 31, No. 11, 3126~3131
- Hofstadler, K., et. al., 1994, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Fiber: Photomineralization of 4-Chlorophenol, Environ. Sci. Technol. Vol. 28, No. 4, 670-674
- J. Cunningham and P. Sedlak, 1994, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives.

- J. Photochem. Photobiol. Vol. 77, 255-263 Laura Cermenati, Pierre Pichat, Chantal Guillard, and Angelo Albini, 1997, Probing the TiO₂ Photocatalytic Mechanisms in water purification by Quinoline, photo-Fenton Generated OH radical and Superoxide Dismutase,
- J. Phys. Chem. Vol. 101. No. 14, 2650-2658 Matthews, R.W. 1986. Photo-oxidation of organic material in aqueous of TiO₂, wat.Res. 20, 569-578
- Matthews, R.W. 1987. Solar-Electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ As a stationary phase, Solar Energy. Vol. 38, No. 6. 405-413
- Matthews, R.W. 1987. Photooxidation of organic impurities in water using Thin film of TiO₂ , J. Phys. Chem., Vol. 91, 3328-3333
- M. Gratzel and F.P Rotzinger, 1985, the Influence of crystal lattices structure on the conductivity band energy of oxides of titanium(IV), Chem. Lett., Vol. 118, 474-477
- Okamoto, K, I, Yamamoto, Y., Tanaka, H., 1985, Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder, Bull. Chem. Soc. Japan. 58. 2015-2033
- Purden, A. L, and Ollis, D, F, 1983, Photoassisted Heterogeneous catalysis, J. Catal., 82, 404-417
- Purifics Environmental Technologies Inc., 1997, Colorado
- Sakata, T., and Kawai T., 1983, Photosynthesis Photocatalysis with semiconductor power. Academic press. Inc. New York, 331
- Turch, C.S. and Ollis, D.F., 1990, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxy radical attack", J of Catalysis, 122, 178
- U. Stafford, K.A.Gray and P.V. Kamat, 1995, Photocatalytic degradation of 4-chlorophneol, J. Phys. Chem, Vol. 99
- Watts, R.J., et.al., 1995, Sedimentation and reuse of titanium dioxide: Application to suspended-photocatalyst Reactors." J. of Eviron.Eng., 730
- 강준원, 박훈수, 최광호, 1995, 이산화티타늄 광촉매에서의 광분해 반응에 의한 유기물질 제거에 관한 연구, 대한환경공학회지, Vol. 17, No. 3, 283-294
- 김문찬, 이철규, 남기창, 1999. UV-TiO₂ 계 촉매를 사용한 유해화학폐수 처리, 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 2, 297-304
- 김병희, 고광호, 손태훈, 1993, 성문이화학사전, 교육서관, 976
- 설용건, 이태규, 1995, 광촉매에 의한 환경정화, 촉매, 11, 58-68
- 양종규, 김종향, 김병관, 1995, TiO₂로 지지된 제올라이트를 이용한 유기인계 살충제의 광분해, 대한환경공학회지 Vol.17, No12, pp.1279~1288
- 이근대, 박진환, 안병현, 홍성수, 1998,

- TiO₂ 광촉매를 이용한 니트로페놀의 광분해, 대한환경공학회지 Vol. 20, No. 11, pp.1~12
- 전희동, 1994, 유리에 코팅한 이산화티타늄 상에서 트리클로로 에틸렌의 광분해, 대한환경공학회지, Vol. 16, No. 4, 497-504
- 한국에너지기술연구소, 1996, 태양광 반응을 이용한 폐기물 처리 시스템 개발, 과학기술처, pp 33
- 橋本 和仁, 藤嶋 昭, 1994, 光觸媒反應による水の浄化, 用水と廢水, Vol.36 No.10, 851-857
- 西田 繼, 大垣眞一郎, 1994, 二酸化チタンを用いた芳香族化合物の光觸媒反應. 用水と廢水, Vol.36 No.10, 858-862
- 村林 眞行, 岡村 和雄, 1994, 固定化光觸媒を用いた有機化學物質の分解, 用水と廢水, Vol.36, No.10, 877-882