

TiO₂ 광-촉매 반응에 의한 Cu(II)-EDTA의 산화(I) - TiO₂ 량과 pH의 영향 -

정 흥 호[†] · 박 은 희 · 노 재 성 · 성 기 웅* · 조 영 현*

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, *한국원자력연구소
(1998년 9월 17일 접수, 1998년 11월 14일 채택)

Oxidation of Cu(II)-EDTA by TiO₂ Photo-Catalysis(I) - The Effects of TiO₂ Loading & Initial pH of Solution -

Hung-Ho Chung[†], Eun-Hee Park, Jae-Seong Rho, Ki-Woung Sung*, and Young-Hyun Cho*

Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

(Received September 17, 1998; accepted November 14, 1998)

요 약: 수중 금속이온 착화용 공업세정제를 비롯하여 산업적으로 다양한 용도로 폭넓게 사용되고 있는 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)는 수처리시 금속이온들을 제거할 경우에 방해요인으로 작용하므로, EDTA를 우선적으로 분해하여 착화결합을 끊어야 금속이온들의 제거가 용이해진다. 본 연구에서는, TiO₂ (Degussa P-25)를 사용하여 1.79 mM의 초기 Cu(II)-EDTA 수용액 농도와 20 °C의 호기성 분위기 하에서, 촉매의 양과 초기의 수용액 pH가 Cu(II)-EDTA 착물의 산화에 미치는 영향을 고찰하였다. TiO₂량이 2.0 g/L일 경우에 EDTA, Cu와 TOC 감소율이 최대로 나타났고, EDTA의 촉매표면 흡착은 TiO₂ 표면전하에 의해 영향을 받으며 광-촉매 반응에 의한 EDTA의 분해는 광-조사전의 촉매표면 흡착에 의존하는 것으로 보였다.

Abstract: EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), a chelating agent is most widely used in industrial applications, especially for cleaning of metals in water, frequently prohibits metal removal from water in conventional water treatment technologies. It could be easier to remove aqueous metal ions by the breakdown of EDTA complexed bonds first. This study investigated the availability of TiO₂ photo-catalysis for the aqueous phase oxidation of Cu(II)-EDTA, under an aerobic condition at 20 °C with TiO₂ (Degussa P-25) and 1.79mM of Cu(II)-EDTA. When TiO₂ loading was 2.0 g/L, the photo-catalytic oxidation of Cu(II)-EDTA was maximal. The tendency of EDTA adsorption onto the catalyst surface was affected by TiO₂ surface charge, and the oxidation rate of Cu(II)-EDTA by photo-catalysis was shown to be dependent upon the tendency of EDTA adsorption before photo-irradiation.

Key words: EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid), TiO₂, Photo-catalytic Oxidation, Water Treatment Technology

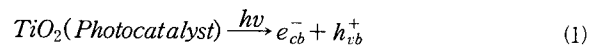
1. 서 론

빛에 의해 조사된 반도체 물질에 의해 촉진되는 광촉매 현상(photo-catalysis)은 1972년 Fujishima 등[1]에 의해 빛에 조사된 단일 전극을 이용하여 물을 분해시켜 산소나 수소를 제조할 수 있음이 발표된 이후 태양에너지 저장을 위한 수소의 생산 및 환경정화를 위한 연구가 체계적으로 시작되어 유해 유기폐액 처리에 중요한 역할을 담당하고 있으며 '90년대 환경 관련 기술의 핵심으로 떠오르고 있다.

광촉매를 이용한 환경 관련 기술들은 현재까지 사용된 상전이(phase transfer)에 의한 대표적인 수처리 기술들, 즉 액상에서 고상으로의 전이 형태인 황성탄 흡착이나 이온 교환, 액상에서 기상으로의 전이 형태인 휘발성 오염물질의 공기 탈거와는 달리 화학적인 파괴(chemical destruction)를 유발시킬 뿐 아니라, 생물학적으로 처리가 어려운 난분해성 유기물질까지 처리할 수 있어서 물

정화를 위해 현재 많은 연구가 진행되고 있으며 현재 실용화된 공정도 개발되어 있다[2].

광촉매 현상은 광촉매로 사용되는 반도체 물질이 band-gap 에너지 이상의 에너지를 갖는 빛에 조사되어 계면에 형성되는 전자-정공 쌍(electron-hole pair)으로부터 유발되게 된다(반응 1). 이들 중 정공은 광촉매 표면에서 물이나 흡착된 수산기(hydroxyl group, OH)를 산화시켜 수산화 라디칼을 형성시키게 된다(반응 2).



수산화 라디칼은 아주 높은 반응성을 가지므로 대부분의 유기오염물들을 부분적으로 분해 시키거나, 완전 분해하여 무기화(mineralization) 시킬 수 있으며, 미생물에 대해서도 비선택적 작용을 하게 된다.

정공에 의한 유기물의 반응과 더불어 금속이온들은 전자에 의해 원소 형태로 환원되어 제거하거나(반응 3), 산화 상태를 변화시켜

† 주 저자(e-mail: chunghh@nanum.kaeri.re.kr)

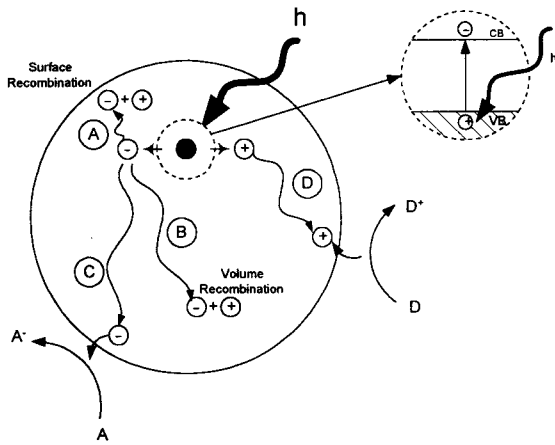


Figure 1. Schematic photoexcitation in the solid followed by deexcitation events [11].

환경에 보다 적합한 형태로 변환시켜 처리 할 수 있다 (반응 4).



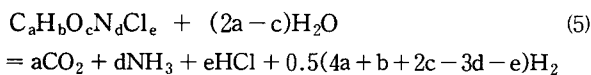
이와 같이 광촉매 현상을 이용하면 물 또는 공기 중에 나타나는 모든 형태의 오염물, 즉 유기, 무기 및 미생물을 동시에 처리 할 수 있다[2]. 이를 개략적으로 표현하면 Figure 1과 같이 나타낼 수 있는데 일반적인 환경 처리 관점에서 보면 산화제(A)로는 금속이온, 환원제(D)로는 유기물 또는 미생물을 의미하게 된다.

광촉매 공정은 기본적으로 다음의 과정을 통하여 반응이 일어나게 된다.

- i) Band-gap 에너지 이상의 에너지를 가진 빛의 조사에 의한 전자-정공의 형성
- ii) 전자-정공의 재결합 속도 보다 빠른 포획속도를 갖는 포획제에 의한 전하의 분리
- iii) 흡착된 물질과 분리된 정공, 전자에 의한 산화-환원 반응
- iv) 생성물의 탈착 및 촉매 물질 표면의 재생

그러므로 광-촉매현상은 일반 촉매현상과 같으나 촉매로 사용되는 반도체 물질이 빛에 의해 여기되어 생성되는 전자-정공쌍의 전하가 분리되고 그 표면에서 이들이 각각 산화-환원되는 것으로 그 반응 구조를 산화-환원 반응구조 (redox mechanism)라 말할 수 있다[3].

TiO₂을 광-촉매로 사용한 유기물 분해 실험 결과에 의하면 주요 유기오염물들 대부분이 완전히 산화되어 HCl, NH₃, CO₂, H₂ 등으로 무기화 (mineralization) 되는 것으로 나타났다. 이들의 전체적인 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다[4].



수중 유기물의 분해를 위한 광촉매 반응에서 가장 중요한 것이 정공에 의해 흡착된 물이나 수산화 이온들이 산화되어 수산화 라디칼 ($\cdot OH$)을 형성하는 것으로, 이것이 유기물 산화 반응에서의 주요 산화종으로 간주되고 있다[5].

EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid)는 강력한 여섯개의 배

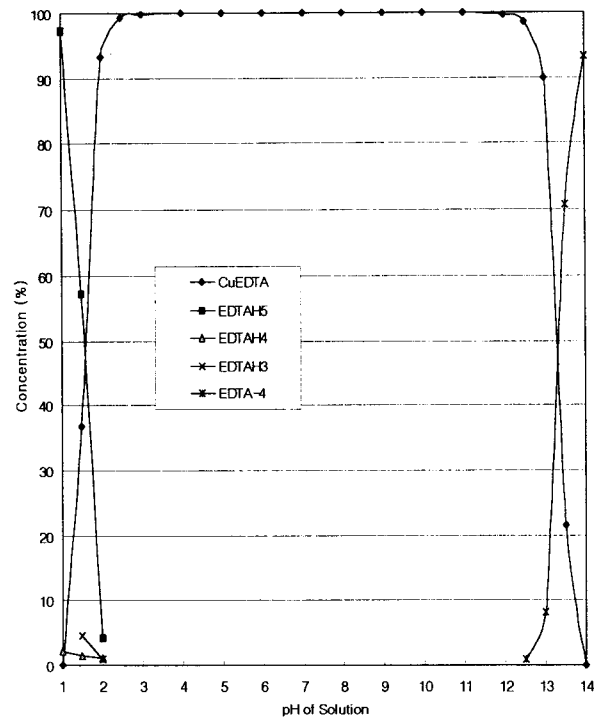


Figure 2. The chemical species of dissolved iron and EDTA in a system with $[Cu^{2+}(\text{dissolved})] = 1.79 \text{ mM}$ and $[EDTA] = 1.79 \text{ mM}$. Calculations were done for 20 °C with MINTEC, a computer program.

위를 갖는 착화제로서 제지업, 직물업, 사지업, 금속업 등의 산업분야 뿐만 아니라 농업분야, 가정용품 및 식품품 생산 등 다양한 분야에서 많이 이용되고 있으며 그 사용량이 계속 증가하고 있다 [6-8]. 식품품으로는 소다, 맥주, 셀러드용 드레싱 등에 포함되어 있으며 가정용품으로는 세제에 포함되는 인산염 (phosphates)들의 대체품으로 사용량이 특히 증가하고 있다. 그리고 대부분의 금속이온들과 강력한 1:1 착물을 형성한다. 이와 같이 수많은 경로를 통해 환경에 배출된 EDTA는 하수처리 시설에서 사용되는 생물학적인 방법에 의해 분해가 쉽지 않기 때문에 그대로 지표수로 방출되어 현재는 인간에 의해 제조되어 환경에 배출되어 있는 물질들 중 가장 높은 농도를 나타내는 것들 중의 하나로 알려져 있다[6]. 특히 넓은 pH 범위에서 다양한 금속이온들과 1:1 비율의 금속-EDTA 착물을 형성하여 매우 안정하게 존재하기 때문에, 폐수 처리시 착화된 금속을 제거하는 경우에는 방해요인으로 작용하여 금속처리 기능을 오히려 감소시킨다[9]. 이러한 EDTA는 그 자체가 독성을 나타내지는 않지만, 중금속들과 착화하는 특성 때문에 문제가 되고 있다. 이러한 특성은 퇴적물로부터 유해 중금속을 누출시키고, 침전을 통해 이들을 제거하는데 방해할 수 있게 된다. 뿐만 아니라, 수중 조류의 양분이 되는 질소 공급원으로도 작용하게 된다. 따라서 EDTA는 위에서 언급된 여러 가지 문제로 인하여 스위스 등에서는 세제에 사용되는 첨가제의 사용을 자율적으로 억제시키고 있으며 이들을 분해 처리하기 위한 연구의 필요성이 제기되고 있다[10].

본 연구는, 단일 EDTA 및 다양한 금속-EDTA계의 광-촉매 산화반응에 대한 일련의 기초 연구로서, Cu(II)-EDTA 착물의 광-촉매 산화반응에서 TiO₂ 촉매량이 미치는 영향, 수용액 내에서 촉매표면에 반응물질이 흡착하기 전 및 후의 pH에 대해 초기 수용액 pH가 미치는 영향, 및 MINTEC program에 의해 제시된 Cu

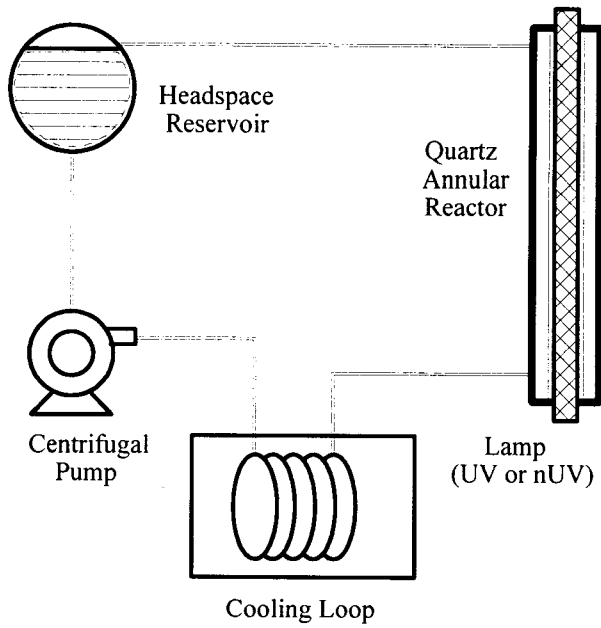


Figure 3. Schematic diagram of a photo-catalysis reactor assembly.

(II)-EDTA의 착물형태가 형성되는 pH 조건 (참조: Figure 2) 하에서 암실 흡착과 흡착후 광-촉매 산화반응을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구의 실험은 Figure 3와 같은 순환 회분식 (recirculating batch type) 실험장치에서 수행되었으며, 석영으로 만든 이중 원통형 광-반응기 (photo-reactor)는 길이 36 cm, 내경 1.7 cm, 외경 2.3 cm로서 내부에 광원을 장착할 수 있도록 제작하였다. 광원은 상용의 "black-light" fluorescent bulb (nUV, GE F15TB, 18")를 사용하였고 광-파장 영역은 320~400 nm이며 최대파장은 350 nm이다.

촉매로 사용된 Degussa P-25 TiO₂는 anatase (80%)와 rutile (20%)의 혼합구조로서, 기본입자의 평균크기는 30 nm, 비표면적은 50±15 m²/g, 수중 응결체의 크기는 약 300 nm로서 전처리 없이 사용하였다. 착물 제조에 사용된 시약은 Cu(NO₃)₂·H₂O(Aldrich)와 Na₂EDTA (Aldrich)를, pH 조절제로는 유기물의 광-산화반응에서 영향이 매우 적은 것으로 알려진[8,24-27] NaOH (0.1 N, Junsei Chemical)를 사용하였다.

실험조건으로, 20 °C를 유지한 항온조의 수용액 내에 대기 중의 공기를 주입하면서 수용액 1000 mL에 촉매를 현탁시켜 1.4 L/min의 유량으로 펌핑하고 한시간 흡착 후 UV를 조사하였다. 수용액의 pH는 일정시간 간격으로 pH-meter (Orion, Model 1260)를 사용하여 측정하였다. 또한, 채취된 현탁용액 시료를 0.22 μm의 MSI Filter Membrane (Teflon)을 사용하여 여과하였다. 여과된 시료는 Shimadzu사의 TOC (total organic carbon) 5000A를 사용하여 시료의 유기탄소량을, Cu 금속농도는 AA (Perkin-Elmer 403)으로 분석하였고, Cu(II)-EDTA 착물의 농도는 AS7 column이 달린 Dionex Ion Chromatography (AI-450)로 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. TiO₂ 부하량이 미치는 영향

1.0~4.0 g/L의 TiO₂ 농도범위에서 1시간 흡착 및 광-조사 후에

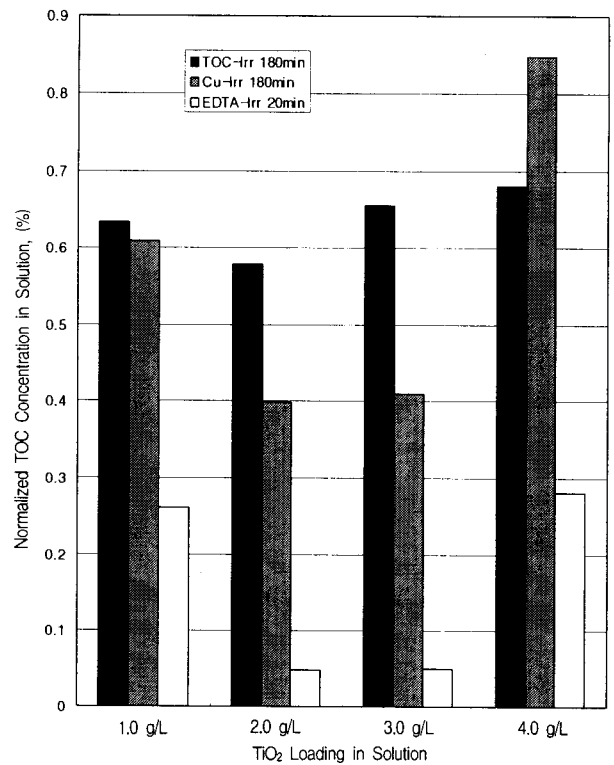


Figure 4. The changes of normalized of EDTA, TOC and Cu concentration in an aqueous solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA according to TiO₂ loading weight after irradiation.

TiO₂ 부하량이 Cu(II)-EDTA의 광-촉매 분해에 미치는 영향을 EDTA농도는 조사 후 20분, Cu와 TOC 농도는 180분 후의 결과로 하여 Figure 4에 나타내었다. 2.0 g/L의 TiO₂를 사용할 경우, 수용액 내의 EDTA 농도, TOC와 Cu 농도가 최대로 감소하였으며, 2.0 g/L보다 적거나 많은 경우에는 감소하였다. 이는 촉매량이 필요이상으로 많으면 수용액의 탁도가 증가해서 TiO₂의 UV 흡수율 즉 광-효율이 감소하여 광-촉매 반응효율이 감소하게 되고, 촉매량이 필요이하로 적을 경우에는 탁도는 감소하여 TiO₂에 대한 광-효율이 증가하지만 반응점이 적게 되기 때문에 광-촉매 반응효율이 감소하는 것으로 판단되고 Cu(II)-EDTA계의 광촉매 반응에서 최적 촉매량을 2.0 g/L로 결정하였다.

2. 초기 수용액 pH가 흡착거동에 미치는 영향

광촉매반응의 효율에 영향을 주는 중요한 요인으로 생성된 전자와 정공의 재결합 (electron-hole recombination)을 들 수 있다. 전자-정공의 재결합 속도는 전자와 정공 농도의 곱에 선형적으로 비례하여 증가하게 된다. 산화-환원 반응에 사용되어야 하는 전자와 정공이 재결합을 하게 되면 광촉매 반응의 효율에 치명적인 저하를 일으키게 되며, 따라서 광촉매 표면에서 원하는 반응이 일어날 수 있도록 효과적으로 전하 (전자 또는 정공)를 이용하기 위해서는 전자-정공의 재결합이 반드시 억제되어야 하는 것이다. 이를 위해 귀금속을 담지시키는 것과 같이 광촉매를 개선하여 전하를 물리적으로 분리시키는 방법과 첨가제를 사용하여 광여기에 의해 생성된 전자나 정공을 포획하는 방법 등이 보고되었다[11-13,14].

일반적으로 정공 포획 (hole trapping)은 분해 가능한 흡착질 등의 희생제 (sacrificial reagent)를 사용하게 된다. 그 예로 2-propanol이 존재할 경우 TiO₂(Degussa P-25)상에서 형성된 전자의 수명이

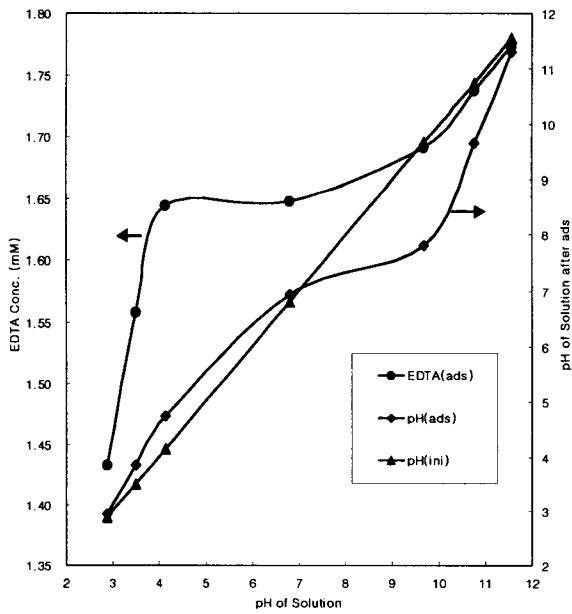
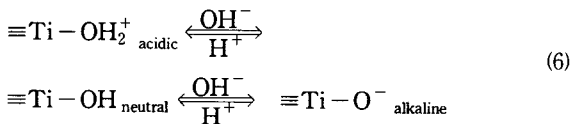


Figure 5. The tendency of EDTA adsorption onto the surface of TiO₂ and the pHs of an aqueous solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/L TiO₂, dependent upon initial pH of the solution for 1 h.

연장되게 되는데 이는 표면 수산화라디칼의 형태로 존재하는 정공을 포획해 주기 때문으로 생각된다. 이와 같은 정공 포획을 위한 전자공여체는 잉여 전자를 함유하여야 하며 EDTA도 이러한 특성을 나타낸다고 보고되었다[15,16]. 전자포획 (electron trapping)도 마찬가지로 전자-정공의 재결합을 억제시키게 된다. TiO₂의 경우 전도대는 산소의 환원 포텐셜과 거의 같은 에너지 준위를 갖기 때문에 여러 광촉매 반응에서 촉매상에 흡착된 산소가 전자포획제로 작용하게 되며 광촉매 반응속도에 큰 영향을 미치게 된다. 본 실험에서는 잉여의 전자를 함유한 EDTA가 전자공여체로 사용되며, 전자수용체로는 TiO₂ 전도대 에너지준위와 유사한 환원 포텐셜을 지닌 산소 및 환원 포텐셜이 전도대 에너지준위보다 양의 값을 지닌 구리 이온 (Cu²⁺)을 들 수 있다.

광-조사 전에 반응물질이 TiO₂ 표면에 흡착하는 거동은 TiO₂ 표면 전하에 의해 영향을 받게 되며, 이 표면전하는 수용액 중 TiO₂의 경우에 pH 3.5~6.8 범위[17,18]에서 pI_{EP} (pH at isoelectric point)을 갖게 되므로, 그 이하에서는 전하가 positive로, 그 이상에서는 negative를 나타내게 된다 (참조: acid-base equilibrium 식 (6))[19].



광-조사 전에 한 시간동안 흡착된 EDTA의 농도와 흡착 전·후의 pH변화를 Figure 5에 같이 나타내었다. Figure 5의 흡착 전·후 pH변화와 같이, 1.79 mM의 Cu(II)-EDTA계에서는 수용액 pH 7.0±0.2를 기점으로 하여, 그 이하의 pH영역에서는 초기의 수용액 pH보다 다소 증가하였으나 산성을 유지하면서 H⁺이온이 촉매표면에 흡착되어 양전하로 존재하였고, 그 이상의 pH 영역에서는 초기의 수용액 pH보다 다소 감소하였지만 염기성을 유지하면서 OH⁻이

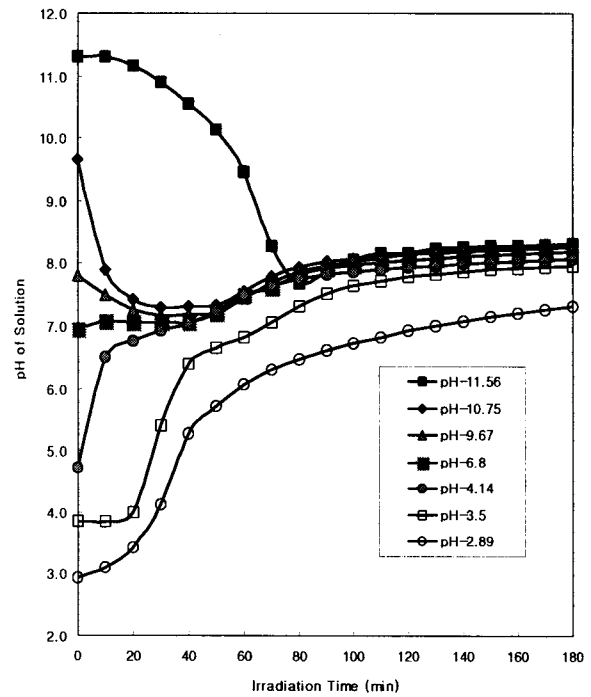


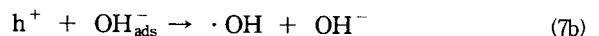
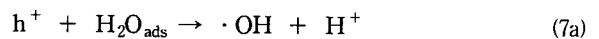
Figure 6. The change of pH in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/L of TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction.

은 이 촉매표면에 흡착되어 음전하로 존재하는 것으로 추정되었다.

Figure 5와 같이, pH변화에 따른 EDTA의 촉매표면 흡착거동은 pH 2.9 범위에서 약 0.35mM 정도의 EDTA 흡착을 보였으며, 그 이상의 pH범위에서 pH증가에 따라 EDTA의 흡착량이 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, EDTA는 TiO₂ 표면에 양전하를 제공하는 산성영역에서 가장 많이 흡착되고 표면이 음전하로 갈수록 그 흡착량이 감소하는 경향으로부터, Cu(II)-EDTA계에서의 EDTA 흡착은 TiO₂ 표면전하에 의해 영향을 받았다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 2에 나타난 1.79 mM Cu(II)-EDTA 계의 분포도에서 알 수 있듯이, 본 실험영역인 pH 2.9~12에서는 Cu와 EDTA가 안정한 착물을 형성하여 착물의 종류에는 영향을 받지 않음을 알 수 있었다

4. 초기 수용액 pH에 따른 광-조사에 의한 pH의 변화

초기 수용액 pH의 변화에 따른 광-조사 중 pH의 변화는 Figure 6과 같이 나타났다. 초기 수용액이 산성 영역일 경우에는 광-조사 시간에 따라 수용액이 염기성화되었고, 염기성 영역일 경우에는 산성화되었다. 수용액 내 유기물 광-촉매 산화반응에서의 수용액 pH 변화에 대한 반응기구는 명확하게 밝혀지지 않았지만, 이는 광-조사 전에 흡착된 H₂O나 OH⁻이온이 광-조사로 생성된 h⁺와 반응하여 수산화 라디칼 (·OH)이 형성되는 반응 (반응식 7a, 7b)[20,21]이나, 광-조사에 의해 생성된 e⁻가 산성 영역에서 H₂O와 반응하여 H₂와 OH⁻을 생성하는 물-환원반응 (반응식 8a), 또는 h⁺가 염기성 영역에서 H₂O와 반응하여 O₂와 H⁺를 생성하는 물-산화반응 (반응식 8b)[28]에 기인한다고 판단되었다.



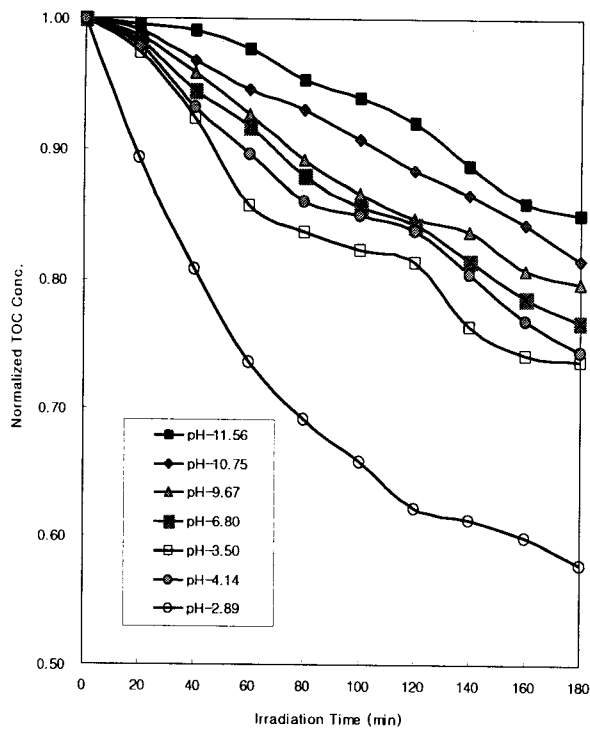
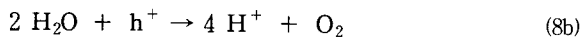
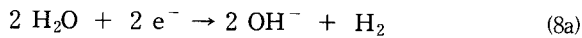


Figure 7. The change of TOC in the solution containing 1.79 mM Cu(II)-EDTA and 2.0 g/L TiO₂ according to initial pH of the solution during the photo-catalytic reaction.



5. 초기 수용액 pH에 따른 EDTA의 광-촉매 산화 반응

EDTA는 염료나 [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2-bipyridine) 또는 [Ru(bpz)₃]²⁺ (bpz = 2,2-bipyrazine) 등의 착화물을 균일상 광촉매를 사용하여 유도되는 여러 가지의 산화-환원 반응[22]을 통해 물을 분해시켜 수소를 배출시키거나 CO₂를 메탄 (methane)으로 환원시키는 태양에너지의 광화학 변환관점에서 많이 연구되고 있다. 이 경우 EDTA는 희생공여체로 첨가되어 역전자 이동 반응을 방지하게 되므로 광효율을 증가시키게 된다. 이때 EDTA는 많은 광여기 분자를 환원시키면서 산화되게 되는데 이러한 산화로 인한 생성물로 산소가 존재할 경우에는 CO₂, 아민잔유물, 그리고 formaldehydes 등이 생성되었고, 산소가 존재하지 않는 경우에는 glycolic acid와 amine 잔유물들이 나타났다. 이와 유사한 결과가 γ-선 조사에 의한 EDTA 분해에서도 나타나는데, 이때의 생성물은 ethylenediaminetriacetate (ED3A, 3-CH₂COO⁻), formaldehyde, glyoxylate와 같은 가수분해 생성물임을 보여 주었다[23].

초기 수용액 pH에 따른 EDTA의 광-촉매 산화에 의한 TOC 변화는 Figure 7과 같이 2.5~11.65의 pH 범위에서 조사시간에 대해 1차 반응으로 진행되면서 EDTA가 CO₂로 분해되는 것으로 나타났다. TOC는 초기 수용액 pH가 2.89일 때 최대로 약 42% 정도 감소하였으며, 초기 수용액 pH 2.89~3.50 범위에서 약 25% 정도 감소하는 반면, 초기 수용액 pH가 클수록 감소율이 줄어들어 pH 11.65에서의 약 12%까지 감소하였다.

위와 동일한 조건하에서 변화된 EDTA 농도는 Figure 8과 같이 나타났다. 초기 수용액 pH 2.89에서는 광-조사 60분 후에 초기

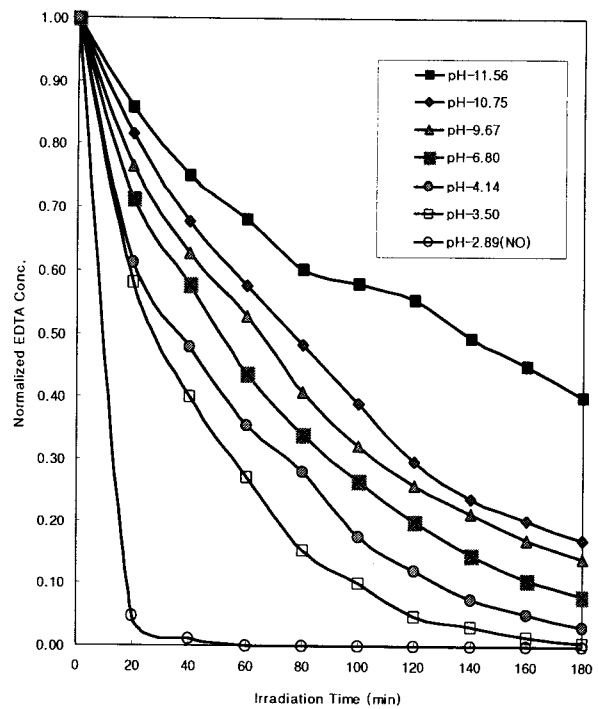


Figure 8. The change of EDTA concentration in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/L of TiO₂ according to initial pH of the solution during photo-catalytic reaction.

EDTA 농도의 약 100%가 감소하였고, Figure 7의 TOC 변화와 유사하게 초기 수용액 pH 2.89~3.50 범위에서 뚜렷한 EDTA의 산화속도 감소가 나타났으며, pH 3.50 이후 pH가 증가함에 따라 광-조사시간에 따른 EDTA의 산화 속도는 감소하였다.

Figure 9에는 광-조사 전 한 시간동안의 흡착량 및 흡착 후 20분 동안 광-촉매 반응후의 EDTA 농도와 조사 180분 후의 TOC가 초기 수용액 pH에 따라 변화한 것을 나타내었다. 광-촉매 반응 후 EDTA 농도와 TOC 변화는 광-조사 전 한 시간동안의 흡착량 변화경향과 유사하였다. 이는 금속-EDTA계 산화가 광-촉매 표면흡착에 의존하지 않는다는 보고[8]와는 대조적인 결과로서, Cu(II)-EDTA계에서의 EDTA 분해는 광-촉매 반응전의 흡착량에 의존하고 있음을 알 수 있었다. pH 3.50~11.56 범위에서 광-촉매 반응에 의한 EDTA의 산화속도가 대체적으로 pH증가에 따라 선형적으로 감소하는 것은 TiO₂ 원자가대 정공의 포텐셜에 기인하기 때문이라고 판단되었다.

6. 결 론

수용액 내 1.79 mM의 Cu(II)-EDTA 착물에 대한 광-촉매 산화 반응에서 TiO₂ 촉매량과 초기 pH에 따른 EDTA 흡착 및 흡착후 광-촉매 산화반응을 다음과 같이 고찰하였다.

1) TiO₂ 부하량은 2.0 g/L일 때 광-조사 전·후의 EDTA, Cu 농도와 TOC가 최대로 감소하여, 1.79 mM Cu(II)-EDTA 계의 최적 촉매량은 2.0 g/L임을 알 수 있었다.

2) Cu(II)-EDTA의 TiO₂ 흡착은 초기 수용액 pH에 따라 변화하였으며, 이는 수용액의 pH가 7.1일 때 중성을, 그 이하에서 양전하를, 그 이상에서 음전하를 띄는 TiO₂의 표면전하에 기인하는 것으로 해석할 수 있었다.

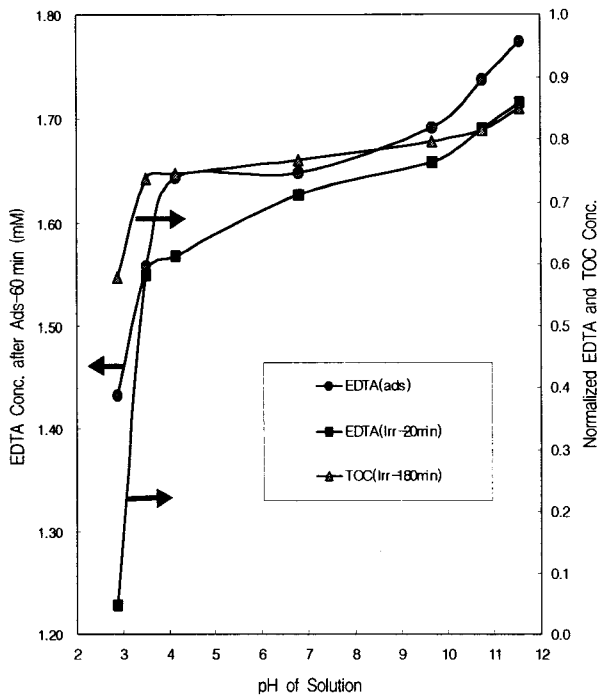


Figure 9. The changes of EDTA concentration and TOC in the solution containing 1.79 mM of Cu(II)-EDTA and 2.0 g/L of TiO₂ according to initial pH of the solution before and after photo-catalytic reaction.

3) Cu(II)-EDTA 착물의 수용액 pH는 초기 수용액이 산성일 때 광-촉매 반응에 의해 염기성화가 되었고, 염기성일 때 산성화가 되었는데, 이는 광-조사로 생성되는 촉매표면의 정공과 전자가 물의 분해에 미치는 영향에 의해 일어나는 것으로 해석할 수 있었다.

4) Cu(II)-EDTA 계에서 EDTA의 광-촉매분해는 광-조사 전의 촉매표면상 EDTA의 흡착량에 의존함을 확인할 수 있었다.

앞으로 EDTA 수용액계의 TiO₂ 표면흡착기구 및 EDTA 흡착량이 Cu(II)-EDTA 착물의 광-촉매 분해에 미치는 영향에 대한 연구가 보완되어야 할 것이다.

참고 문헌

- Fujishima, A., and Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238(1972).
- Ollis, D. F., and Al-Ekabi H. Ed, Trace Metals in the Environment3: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, The Netherlands (1993).
- Serpone, N., and Pelizzetti, E. Ed, Photocatalysis - Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York (1989).
- Hoffmann, M. R., Martin, S. C., Choi, W. and Bahnemann, D. W., *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
- Turchi, C. S., and Ollis, D. F., *J. Catal.*, **122**, 178(1990).
- Frimmel, F. H. GWF Gas Wasserfach: Wasser/Abwasser **130**, 106(1989).
- Ayres, J. A. Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment; Ronald Press: New York, p. 6-33(1970).
- Thomas, H. M., Abhaya, K. D., and Melissa, F. Eds., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3, 475(1997).
- Bhattacharyya, D.; Ku, Y. Sulfide Precipitation of Heavy Metals: U. S. Government Printing Office: Washington DC, EPA-600/S2-84-023(1984).
- Kari, F. G., Hilger, S., and Canonica, S., *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1008(1995).
- Amy L. Limsekigler, Grangquan Lu, and John T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, **95**, 735(1995).
- Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A. M., *Chem. Rev.*, **93**, 671(1993).
- Rajeshwar, K., *J. Applied Electrochemistry*, **25**, 1067(1995).
- Okamoto, K., Yamamoto, Y., H. Tanaka, M. Tanaka and A. Itaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2015(1985).
- Uchiyama, T., Matsumura, M., Ono, J., and Tsubomura, H., *J. Phys. Chem.*, **94**, 415(1990).
- Loy, L., and Wolf, E. E., *Solar Energy*, **34**, 6, 455(1985).
- Kormann, C., Bahnemann, D. W. and Hoffmann, M. R., *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 3, 494(1991).
- Stumm, W. and Morgan, J. J., Aquatic Chemistry : An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, John Wiley & Sons, New York, p. 625(1981).
- Nohana, K., Hidaka, H., Pelizzetti, E. and Serpone, N., *J. Photobiology A: Chemistry*, Vol. 12, p. 265(1997).
- Matthews, R. W., *J. Catal.*, **111**, 264(1988).
- Matthews, R. W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1**, 80, 457 (1984)
- Fife, D. J., and Moore, W. M., *Photochemistry and Photobiology*, **29**, 43(1979).
- Mulazzani, Q. G., Venturi, M., and Hoffman, M. Z., *J. Phys. Chem.*, **89**, 722(1985).
- Kari, F. G. Ph. D. Thesis No. 10698, Swiss Federal Institute of Technology, ETH, Zurich(1994).
- Kari, F. G. Giger, W. Water Res. Submitted for publication.
- Chen, D., Martell, A. E., and McManus, D., *Can. J. Chem.*, **73**, 264(1995).
- Abdullah, M., Low, G. K. C., and Matthews, R. W., *J. Phys. Chem.*, **94**, 6820(1990).
- Borgarello, E., Harris, R., and Serpone, N., *Nouv. J. Chim.*, **9**, 743(1985).