

수중 Dibenzothiophene의 광촉매 분해에 관한 연구

Photocatalytic Degradation of Dibenzothiophene in Aqueous Phase

조성혜 · 여석준 · 김일규*

Sung-Hye Jo · Seok-Jun Yoe · Il-Kyu Kim*

부경대학교 환경공학과

(2011년 2월 1일 접수 ; 2011년 7월 20일 수정 , 2011년 8월 3일 채택)

Abstract

In this research, the photocatalytic degradation of dibenzothiophene (DBT) in TiO_2 aqueous suspension has been studied. TiO_2 photocatalysts are prepared by a sol-gel method. The dominant anatase-structure on TiO_2 particles is observed after calcining the TiO_2 gel at 500°C for 1hr. Photocatalysts with various transition metals (Nd, Pd and Pt) loading are tested to evaluate the effect of transition metal impurities on photodegradation. The photodegradation efficiencies with TiO_2 including Pt and Pd are higher than pure TiO_2 powder. Also we investigated the applicability of H_2O_2 to increase the efficiency of the TiO_2 photocatalytic degradation of dibenzothiophene. The degradation efficiency increases with increasing dosage of H_2O_2 in the range of 0.01M to 0.1M. The effect of pH is investigated; we obtained the maximum photodegradation efficiency at pH 5. In addition, the intermediate analysis found dihydroxyl -dibenzothiophene as a reaction intermediate of dibenzothiophene during the photodegradation.

Key words : dibenzothiophene, photodegradation, transition metals, intermediate

주제어 : 다이벤조사이오펜, 광분해, 전이금속, 중간생성물질

1. 서론

현재까지 산업의 고도화, 다양화로 많은 종류의 유기화학 물질들이 생산, 소비, 폐기됨에 따라 대기 및 수질오염의 심화와 더불어 이와 관련된 직·간접적인 토양 및 지하수의 오염이 심화되고 있다. 특히 다양한 오염물질 중 다환 방향족 유기화합 탄화수소(PASHs, Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons)가 최근 많은 관심을 끌고 있다. PASHs는 원유에 있는 PAHs의 약 10~30%를 차지하고 있으며, 황이 포함되지 않은 PAHs보다 침전물, 식물 그리고 동물세포

에 더 쉽게 축적된다. Dibenzothiophene(DBT)은 돌연변이, 발암성, 기형을 유발할 수 있는 PASHs의 대표적인 화학물질이며 Dibenzothiophene과 그 알킬화합물들은 원유 중에 존재하는 가장 풍부한 헤테로고리화합물이다. 따라서 원유나 유류에 오염된 토양 또는 지하수에서 많이 발견되며 오염지역 잔류물질 중 가장 난분해성 오염물질군에 속한다. 또한 이런 물질들은 유류에 오염된 해역에서 상습적으로 또는 부수적으로 검출되기 때문에 오염원의 파악을 위한 지표 물질로 제안되기도 하였다(Hoffmann et. al., 1995). 또한 이러한 난분해성 오염물질들은 생물학적 분해능이 매우 낮

* Corresponding author Tel:+82-51-629-6528, Fax:+82-51-629-6523, E-mail: ikkim@pknu.ac.kr(Kim, I.)

고, 독성이 강하기 때문에 재래식 활성슬러지 공법으로는 효과적으로 처리할 수 없다. 따라서 이러한 물질들을 효과적으로 처리하기 위해서는 물리·화학적 방법이 요구된다.

최근 유독한 유기화합물의 처리에 고급산화법(Advanced Oxidation Process; AOPs)의 이용이 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이 방법은 강력한 산화력을 갖고 있는 OH라디칼($\cdot\text{OH}$)을 이용하여 처리대상 물질을 액상이나 기상상태에서 CO_2 , HCl 또는 H_2O 의 형태로 무기화(Mineralization)시키는 것으로 OH라디칼을 생성시키는 방법에 따라서 여러 가지로 나누어진다. 그 중에서도 최근 새로운 오염물 처리기술로서 크게 주목을 받고 있는 광촉매에 의한 수처리 방법은 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다. 또한 온도, 오염물의 농도 등의 영향도 비교적 적게 받으므로 처리조건에 있어서도 제약이 적다고 할 수 있다. 그 밖에도 상온 및 상압에서 처리가 가능하다는 것과 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량 유해물질의 제거에 적합하다는 것 등 많은 장점을 지니고 있으며, 특히 2차 오염물질의 생성이 거의 없다는 것이 가장 큰 장점이라 할 수 있다(park et. al., 2003).

이와 같은 광촉매 반응에 있어서는 고체 반도체 물질이 촉매로 이용되는 경우가 많으며, 여러 반도체형 광촉매들 가운데 TiO_2 는 가격이 저렴하고, 적절한 bandgap 에너지를 가지며, 광반응 도중 광부식 및 화학적 부식에 안정하다는 장점으로 이를 이용한 여러 독성 유기화합물의 처리에 많은 연구가 진행되어 왔다(Ha, 2005; Li et. al., 1993; Bideau et. al., 1992; Moonsiri et. al., 2004; Sonawanea et. al., 2006; Zhua et. al., 2008). 광촉매 산화반응은 TiO_2 입자의 band gap energy(=3.2eV)보다 큰 에너지에 해당하는 광에너지(390nm 이하)를 TiO_2 촉매 입자가 흡수하여 valence band와 conduction band에 각각 정공(h^+)과 전자(e^-)를 생성시킴으로서 시작된다. 정공은 촉매 표면에 흡착되어 있는 수산기 이온(hydroxyl ion)이나 H_2O 와의 산화 반응에 의해 강력한 산화력을 지닌 OH라디칼을 생성시켜 유기화합물을 산화시키거나 혹은 정공이 직접 유기화합물과 반응하여 CO_2 와 H_2O 등과 같은 무해한 분해산물을 생성시켜 유기화합물을 제거하게 된다(Linsebigler, 1995; Jung, 1997).

본 논문에서는 수용액에 녹아있는 Dibenzothiophene을 분해대상물질로 선택하여 광촉매를 이용해서 직접 분해하고 그 특성을 알아보았다. 광촉매 반응의 영향인자에 대한 실험을 수행하여 광분해 특성에 미치는 영향과 최적조건을 파악하고자 하였다. 영향인자로는 H_2O_2 주입량, 광촉매에 첨가된 전이금속의 종류와 함량, pH 등이 고려되었다. 마지

막으로 Dibenzothiophene의 광촉매 분해경로에 대한 정보를 수집하기 위해 중간 생성물에 대한 분석을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 광촉매 제조 방법

본 실험에서 사용한 TiO_2 광촉매는 sol-gel 법으로 제조하였다(Ha, 2005). 전구체로는 Titanium Tetraisopropoxide (TTIP, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)를 사용하였고, TTIP와 증류수의 균일한 혼합을 위해 공동용매로 isopropyl alcohol($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$)를 사용하였으며, pH 조절을 위해서는 HCl 을 첨가하였다. 먼저 Titanium Tetraisopropoxide 용액에 isopropyl alcohol을 혼합한 후, 1.5M HCl 용액을 이용해서 pH를 3으로 조절하였다. 이는 pH가 3일 때 isopropoxide-isopropyl alcohol-HCl 용액이 가장 안정한 콜로이드상태로 존재하기 때문이다. 위와 같이 혼합한 용액을 180분 동안 3000rpm으로 강제 교반시킨 뒤, 드라이오븐에서 105°C 에서 24hr 동안 건조시킨 다음 500°C 에서 1시간 동안 소성시켜 TiO_2 분말을 제조하였다. 광촉매의 효율 비교를 위해서 제조한 전이금속 첨가 촉매는 TTIP와 isopropyl alcohol을 혼합하고 pH를 3으로 조절한 용액에 희귀금속인 Pd, Nd, Pt를 일정한 중량비(%)로 각각 첨가한 것을 제외하고는 TiO_2 분말과 동일한 방법으로 제조하였다. 각 금속의 전구체로는 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다.

2.2 광촉매 분해 반응기

광분해 반응기는 이중관 구조로 되어 있으며, 외부는 10mm 두께의 아크릴관(D=70mm, height=190mm)을 사용하였고, 아크릴관 내부에 pyrex glass tube (D=33mm, height=600mm)를 장착하였다. pyrex glass tube 내부에는 UV lamp(Sankyo Denki Com., F15T8BLB, 파장: 315~400nm)를 넣어 광원으로 이용하였다. UV 빛이 외부로 방출되는 것을 차단하고 반응기 전 영역에 자외선이 균일하게 조사되도록 반응기 외벽을 알루미늄호일로 둘러쌌다. 또한 UV lamp에 의한 과열을 방지하기 위해 중앙 tube 외부에 냉각관을 설치해 냉각수를 주입시켜 온도를 일정하게 유지시켜 주었다. 반응기 용량은 500mL로 하였으며, 광촉매 주입량은 0.8g/L, 그리고 이온 세기를 조절하기 위해 0.05M NaClO_4 를 첨가하였다. 반응기 하단에는 magnetic stirrer를 설치하여 반응용액이 균질한 상태를 유지하도록 하였다. 일정 시간간격으로 반응기에서 일정량의 샘플을 채취하였다.

2.3 분석방법

Dibenzothiophene은 용해도가 1.14mg/L로 매우 낮으며 물에 잘 녹지 않기 때문에 메탄올에 고농도로 녹인 다음 초기 농도가 1.14mg/L가 되도록 순수로 희석하여 실험에 사용하였다. dibenzothiophene은 Liquid-Liquid extraction방법으로 추출하여 GC-FID로 분석하였다. 반응기에서 일정량의 샘플을 채취하여 분말을 제거하기 위해 10분간 원심분리를 시킨 다음, HCl을 이용하여 pH를 2이하로 조절한 뒤 헥산으로 추출하여 헥산층에서 2 μ l를 취해 GC에 주입하였다.

Dibenzothiophene이 광촉매에 의해 분해되는 반응경로를 알아보기 위해 광분해시 생성되는 중간생성물을 분석하였다. 분액 깔대기에 500mL의 샘플용액을 넣고 1N HCl 용액으로 pH를 2이하로 조절한 다음 헥산 25mL를 주입한 뒤 5분간 5회 격렬하게 흔들여 샘플안에 녹아있는 반응생성물을 헥산층으로 충분히 추출되도록 한다. 헥산층만을 따로 분리해서 질소가스를 흘려준 상태에서 헥산을 휘발시켜 최종 남은 양이 5mL가 되도록 만든다. 이렇게 제조한 샘플을 GC-MS (SHIMADZU QP-5050)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Dibenzothiophene 바탕실험

광촉매에 의한 분해 효율을 명확히 제시하기 위한 바탕실험을 실시하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. 광촉매를 주입하지 않고 UV 조사도 없이 교반을 시켰을 경우 반응기 내부 흡착 등으로 인해 초기 농도의 5% 내외의 감소를 보였으며, 광촉매 주입 없이 UV만 조사하였을 경우 10%정도 제거되

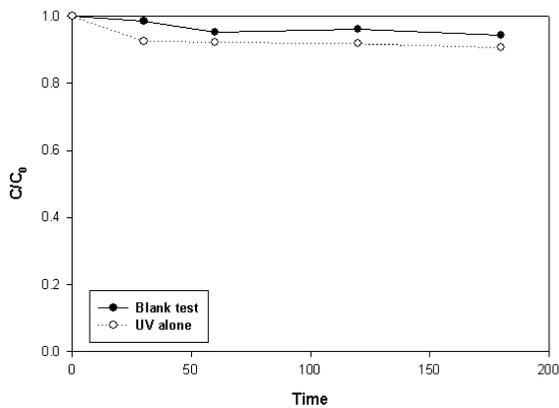


Fig. 1. Blank test of Dibenzothiophene (Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2, ionic strength 0.05M NaClO₄)

었다. 다른 연구 결과에서도 UV 단독 조사만으로도 다양한 유기오염물질들이 분해됨을 알 수 있다(Ha, 2005; Jo, 2006).

3.2 H₂O₂ 주입량에 따른 Dibenzothiophene 광분해 효율

산화제로 H₂O₂를 주입하였을 경우의 분해효율을 살펴보면, Fig. 2에서 보는 바와 같이 H₂O₂ 주입량이 0.01M에서 0.1M까지 증가할수록 분해 효율이 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이 실험 결과로 미루어 볼 때, Dibenzothiophene이 주로 H₂O₂ 산화기능에 의해 직접 분해되었는지, 또는 H₂O₂가 광촉매 활성화와 UV에 의한 래디칼 생성을 증가시켰는지 완전히 확신할 수 없다. 따라서 그 이유를 알아보기 위해 UV 광원의 유무에 따른 효율을 알아보았다. Fig.3는 TiO₂와 과산화수소 0.1M을 주입한 뒤 UV를 조사했을 경우와 그렇지 않은 경우를 비교한 그래프이다. 분해효율의 차이가 약 15%정도로 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있다. TiO₂는 UV조사가 없는 상태에서는 외부광을 차단했으므로 OH래디칼과 정공을 생성할 수 없다. 또한 H₂O₂ 역시 350nm 이하의 UV 에너지에 의해 분해되어 OH래디칼을 생성하거나, TiO₂표면에서 반응하여 OH래디칼을 생성하기 때문에 H₂O₂에 의한 OH래디칼의 생성도 기대할 수 없다. 이런 결과로 미루어 볼 때, Dibenzothiophene은 OH래디칼에 의한 분해보다는 주로 H₂O₂에 의한 직접적인 산화반응에 의해 분해되었다고 판단된다(Matsuzawa et. al., 2002).

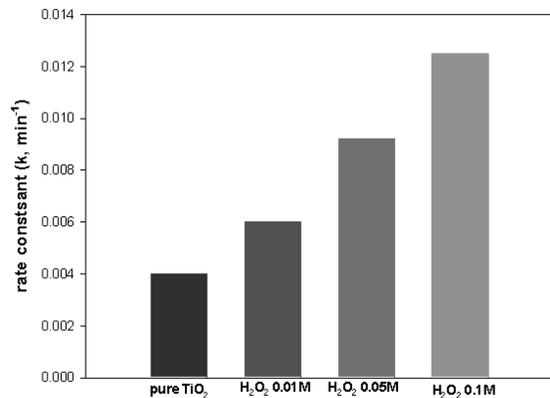


Fig. 2. Decomposition of Dibenzothiophene at various H₂O₂ concentration with TiO₂ (Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2, ionic strength 0.05M NaClO₄)

3.3 전이금속이 첨가된 TiO₂ 분말을 이용한 Dibenzothiophene 광분해 효율

광촉매의 효율을 증가시키는 것으로 보고(Ha, 2005) 된 전이금속을 첨가하여 제조된, TiO₂를 이용하여 Dibenzothiophene 분해 특성을 조사하였다. Dibenzothiophene 분해는 순수 TiO₂를 적용한 경우 반응 속도상수가 0.004이고, 두 시간동안 55%만 분해되었다. 이런 결과를 다른 오염물질들과 비교했을 때 Dibenzothiophene는 광촉매에 의해 상대적으로 분해가 적게 일어남을 알 수 있다(Jo, 2006). Fig. 4는 TiO₂ 분말을 제조할 때 다양한 전이금속(Nd, Pd, Pt)을 일정한 중량비로 첨가하여 제조한 광촉매를 이용한 Dibenzothiophene 분해 실험 결과이다. 금속함량은 2%로 일정하게 유지하여 비교하였다. Pt와 Pd가 첨가된 광촉매의 경우는 분해효율이 증가하였고, Nd의 경우는 분해효율이 오히려 감소하였다. 이 결과로 미루어 볼 때 전이금속 첨가에 의한 광촉매 활성의 증가 여부는 분해대상물질과 전이금속의 종류에 따라 다른 결과를 나타냄을 알 수 있다(Jo, 2006).

3.4 전이금속 첨가 함량에 따른 Dibenzothiophene 광분해 효율 변화

각 전이금속의 첨가함량을 달리하여 광분해 활성에 미치는 영향을 알아보았다. 앞서 반응효율이 순수 TiO₂보다 높았던 Pd와 Pt의 첨가함량을 달리하여 실험하였으며 실험 결과는 Fig. 5에 나타내었다. Pd의 경우 0.5, 2, 3%까지 금속함량이 증가할 때, 각각의 반응속도 상수(k)가 0.0044, 0.0086, 0.008로 금속함량의 증가에 따라 2%까

지 효율이 증가하다가 3%에서는 오히려 감소하였다. 또한 Pt의 경우에도 0.5%의 경우 k값이 0.0062이고, 2%일 때 0.0061로 금속함량이 일정량 이상으로 증가할 때 오히려 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

결과적으로 볼 때 전이금속 첨가에 의한 Dibenzothiophene의 광분해에 있어서는 Pd(2%)-TiO₂에 의해 가장 효과적으로 분해됨을 알 수 있다.

3.5 Dibenzothiophene 광분해 효율에 대한 pH의 영향

Dibenzothiophene 분해에 있어서 pH의 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 강한 산성 영역과 염기성 영역을 제외한 pH 5~7에서 비교적 높은 분해효율을 나타냈다. 이런 경향이 나타나는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. pH 7 이상에서는 용액 중의 OH⁻가 풍부하더라도 TiO₂ 표면 자체가 음전하를 띠어 용액 중의 OH⁻가 TiO₂ 표면에 흡착하기가 어려워지고 pH의 증가에 따라, 생성되는 정공의 산화력이 감소하여 TiO₂ 표면에서 OH라디칼의 생성이 줄어들기 때문에 효율이 낮아진다. 또한 산성 조건에서는 TiO₂ 표면이 양전하를 띠어 용액으로부터 OH⁻를 많이 흡착시킬 수 있고 pH 감소에 따른 정공의 산화력이 증가하여 TiO₂ 표면으로부터 OH라디칼을 많이 생성할 수 있는 조건은 갖추고 있으나 강한 산성에서는 용액중의 OH⁻양은 줄어들기 때문에 pH가 낮아질수록 촉매표면에서 활성화되는 OH라디칼의 양이 감소하여 분해효율이 더욱 낮아진다.

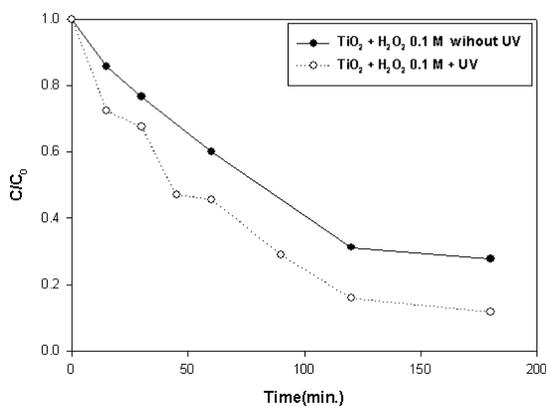


Fig. 3. Decomposition of Dibenzothiophene at 0.1M H₂O₂ with TiO₂ and UV irradiation (Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, photocatalyst dosage 0.8g/L, pH 5.2, ionic strength 0.05M NaClO₄)

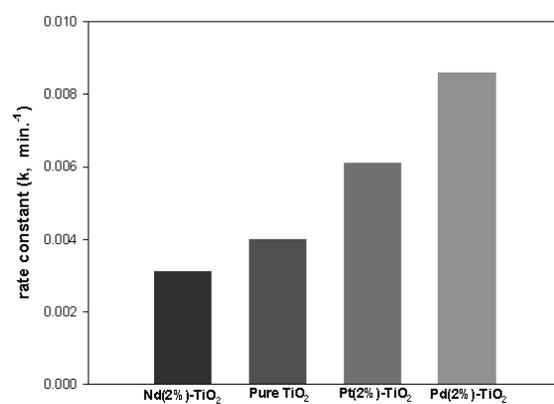


Fig. 4. The rate constant of Dibenzothiophene decomposition by TiO₂ with various transition metals (Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, photocatalyst dosage 0.8g/L, ionic strength 0.05M NaClO₄)

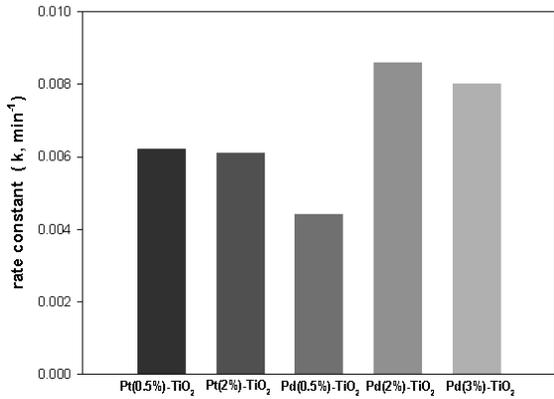


Fig. 5. The rate constant of Dibenzothiophene decomposition by various transition metal contents onto TiO₂ (Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, photocatalyst dosage 0.8g/L, ionic strength 0.05M NaClO₄)

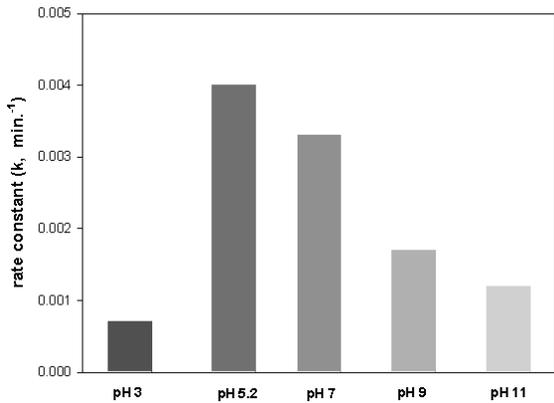


Fig. 6. Effect of initial pH on photodegradation of Dibenzothiophene (Experimental condition : 1.14mg/L dibenzothiophene, photocatalyst dosage 0.8g/L, ionic strength 0.05M NaClO₄)

3.6 Dibenzothiophene 광분해 중간생성물

Fig. 7-(a)는 초기농도 1.14mg/L의 Dibenzothiophene을 TiO₂ 광촉매에 의해 6시간 분해시킨 다음 중간생성물을 확인하기 위해 분석한 이온크로마토그램이다. Fig. 7-(b)와 Fig. 7-(c)는 Dibenzothiophene과 중간생성물의 질량스펙트럼이다. Fig. 7-(a)에서 머무름 시간 18.261 min.에서 나타난 피크가 Dibenzothiophene이고, 24.724min.에서는 dihydroxydibenzothiophene이 검출되었다. 이것으로 보아 광촉매 표면에서 여기된 전자와 정공에 의해 생성된 라디칼($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$)의 공격을 받아 Dibenzothiophene 분해가 이루어지는 것으로 판단된다. 분해경로는 먼저 Dibenzothiophene이 OH라디칼과 반응하여 monohydroxydibenzothiophene이 생성되고, 그

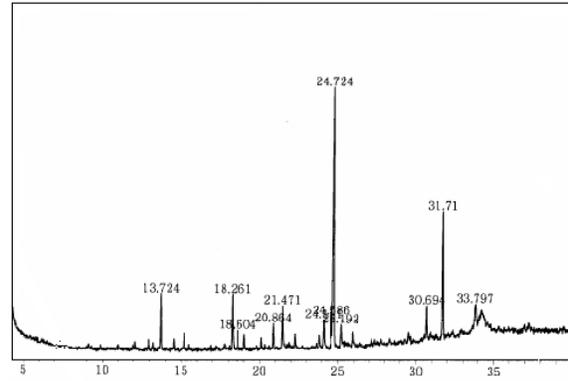


Fig. 7-(a). Total ion chromatogram of DBT (Experimental condition : 1.14mg/L Dibenzothiophene, TiO₂ dosage 0.8g/L ionic strength 0.05M NaClO₄, pH 5.2)

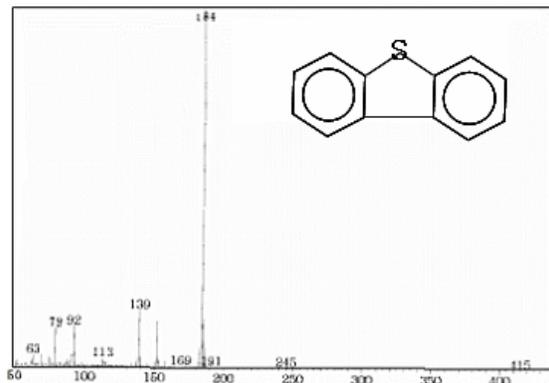


Fig. 7-(b). mass spectrum of Dibenzothiophene (Ret. Time: 18.261 min.)

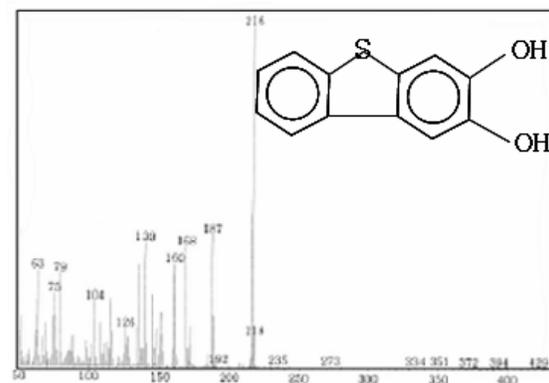


Fig. 7-(c). mass spectrum of dihydroxydibenzo -thiophene (Ret. Time: 24.724 min.)

다음 OH라디칼과 다시 반응하여 위에서 확인된 dihydroxydibenzothiophene을 생성한 것으로 판단된다. 그 다음 계속적인 반응으로 OH기가 붙어있는 벤젠링이 열리면서 dihydroxybenzothiophene, sulfobenzoic acid, catechol, quinone, 유기산 등 지속적으로 분자량이 감소된 물질들로 분해된 뒤, 최종적으로 CO₂, H₂O, SO₄²⁻ 등 최종생성물로 분해될 것으로 추정된다 (Kim et. al., 2001).

4. 결 론

- 1) Dibenzothiophene 분해 반응에서 H₂O₂의 주입량이 증가할수록 분해효율이 계속해서 증가하는 것으로 나타났으며 이것은 Dibenzothiophene이 H₂O₂에 의해 직접적인 산화가 이루어지기 때문인 것으로 추정된다.
- 2) 수용액의 pH가 반응효율에 미치는 영향을 살펴본 결과 pH 5에서 효율이 가장 높은 것으로 나타났으며, 본 연구 결과를 토대로 용액의 pH가 대체로 약산성의 수용액 조건에서 비교적 높은 Dibenzothiophene 분해효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 전이금속 첨가에 의한 광촉매의 활성이 증가는 Dibenzothiophene 분해반응에서 Pt와 Pd가 첨가된 경우에 나타났고, Nd는 오히려 분해효율이 감소하였다. 특히 Pd-TiO₂가 가장 높은 활성을 보였으며 최적 첨가량은 2%로 전이금속의 종류 및 최적 첨가량도 각기 다르게 나타났다.
- 4) Dibenzothiophene이 TiO₂ + UV 시스템에 의해 분해될 때 생성되는 중간생성물질을 측정된 결과 OH가 결합된 dihydroxydibenzothiophene이 중간생성물로 검출되었다. 이 결과는 광촉매 표면에서 여기된 전자와 정공에 의해 생성된 라디칼(\cdot OH, \cdot O₂⁻)의 공격을 받아 Dibenzothiophene 분해가 이루어지는 것을 나타낸다.

사 사

This research work was supported by the Korea Meteorological Administration Research and Development Program under Grant RACS 2009-4002.

5. 참고 문헌

A K Subramani, K Byrappa, S Ananda, K M Lokanatha Rai, C Ranganathaiah and M Yoshimura (2007)

Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon, *Bulletin of Materials Science*, **30**(1), pp.37-41.

A. J. Hoffman, E. R. Carraway and M. R. Hoffman (1994) Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides on Quantum-Sized Semiconductor Colloids, *Environ. Sci. and Technol.*, **28**(5), pp.776-785.

A. L. Linsebigler, G. Lu, and John T. Yates, Jr. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surface: Principle, Mechanisms, and Selected results, *Chem. Rev.*, **95**, pp.735-758.

A. Scalfani and J. M. Herrmann (1996) Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms in pure liquid organic phases and in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.*, **100**, pp.13655-13666

Baolin Zhua, Kairong Lia, Jian Zhoua, Shurong Wang, Shoumin Zhanga, Shihua Wua and Weiping Huang (2008) The preparation of palladium-modified TiO₂ nanofibers and their photocatalytic performance, *Catalysis Communications*, **9**(14), pp.2323-2326.

C. Wu, Yue, X. Deng, W. Hua and Z. Gao (2004) Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations, *Catal. Today*, pp.94-95, pp.863-869.

F. Traulsen, J.T. Andersson and M. Ehrhardt (1999) Acidic and non-acidic products from the photo-oxidation of the crude oil component dibenzothiophene dissolved in seawater, *Analytica Chimica Acta*, **392**, pp.19-28.

H. J. Ha (2005) A study on the photodegradation of 4-chlorophenol by photocatalysts with various transition metals, *Pukyung National University 석사학위논문*.

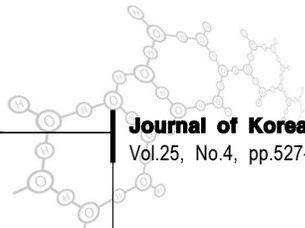
H. J. Ha, J. S. Kim, H. S. Kim and I. K. Kim (2003) Decomposition of benzothiophene by ultrasonic irradiation, *대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집*, pp.1518-1523.

I. K. Kim, S. J. Yoa, J. K. Lee and C. P. Huang (2003) Reaction pathways and kinetic modeling for sonochemical decomposition of benzothiophene, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(6), pp.1045-1053.

I. K. Kim, C. P. Huang, and Pei C. Chiu (2001) Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution, *Water Research*, **35**(18), pp.4370-4378.

J. Jun, H. J. Jung, H. J. Kim and S. H. Kim (1997)

- Photodegradation of halogen derivatives of aliphatic hydrocarbon in aqueous photocatalytic suspensions, *J. of the Kor. Environ. Sci. Soc.*, **6**(1), pp.75-88.
- J. N. Hong and J. W. Ha (2002) The effect of TiO₂ structure and pH in aqueous solution on trichloroethylene(TCE) photodegradation, *Applied Chemistry*, **6**(1), pp.380-383.
- J. W. Kang, H. S. Park and K. H. Choi (1995) Photocatalytic degradation of organic pollutants over a TiO₂ semiconductor, *J. of KSEE*, **17**(3), pp.283-294.
- Jung, O. J., Choi, H. I. and Cheong, K. H. (2001) Degradation of some chlorophenols by coated-TiO₂ photoreactor, *Environ. Eng. Res.*, **7**, pp.1-9.
- K. H. Wang, J. M. Jehng, Y. H. Hsieh and C. Y. Chang (2002) The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of trichloroethylene in gas phase, *J. Hazardous Materials*, **B90**, pp.63-75.
- K. W. Kim, Y. J. Kim, M. H. Lee and D. W. Shin (2004) Effect of pH anions, cations, DO, UV and organics on the photocatalytic reaction in TiO₂ slurry, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(6), pp.762-770.
- Li, F. B. and Li, X. Z. (2002) The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst, *Chemosphere*, **48**(10), pp.1103-1111.
- M. Kang, J. H. Lee, S. H. Lee, C. H. Chung, K. J. Yoon, K. Ogino, S. Miyata and S. J. Choung (2003) Preparation of TiO₂ film by the MOCVD method and analysis for decomposition of trichloroethylene using in situ FT-IR spectroscopy, *J. Molecular Catalysis A: Chem.*, **193**, pp.273-783.
- M. Litter (1999) Heterogeneous Photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catal. B. Environ.*, **23**, pp.89-114.
- M. Muruganandham and M. Swaminathan (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dyes and Pigments*, **68**(2-3), pp.133-142.
- M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi and D. W. Bahnemann (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **95**(1), pp.69-96.
- M.I. Maldonado, P.C. Passarinhob, I. Ollera, W. Gernjaka, P. Fernandez, J. Blancoa and S. Malatoa (2007) Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **185**(2-3), pp.354-363.
- Moonsiri, M., Rangsunvigit, P., Chavadej, S. and Gulari, E. (2004) Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products, *Chem.Eng.J.*, **97**, pp.241-248.
- Naeem KASHIF, and Feng OUYANG (2009) Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂, *Journal of Environmental Sciences*, **21**(4), pp.527-533.
- Nor Fauziah Zainudin, Ahmad Zuhairi Abdullah and Abdul Rahman Mohamed (2010) Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol, *Journal of Hazardous Materials*, **174**(1-3), pp.299-306.
- P. D. Allen and L. G. David (1999) Photocatalytic oxidation of cadmium-EDTA with titanium dioxide, *Environ. Sci. and Technol.*, **33**(4), pp.609-617.
- R. Terzian, N. Serpone, C. Minero and E. Pelizzetti (1991) Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania, *J. Catal.*, **128**(2), pp.352-365.
- R.S. Sonawanea, and M.K. Dongareb (2006) Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **243**(1), pp.68-76.
- Ren-Jang Wu, Chiing-Chang Chen, Chung-Shin Lu, Peng-Yueh Hsu and Ming-Hung Chen (2010) Phorate degradation by TiO₂ photocatalysis: Parameter and reaction pathway investigations, *Desalination*, **250**(3), pp.869-875.
- S. H. Jo (2006) A Study on the photodegradation of Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons(PASHs) and TCE by TiO₂ photocatalysts, *Pukyung National University 석사학위논문*.
- S. H. Kang, E. J. Jun and J. M. Rim (1999) Determination of optimal operating conditions on UV/TiO₂ process, *J. of KSEE*, **21**(8), pp.1429-1438.
- S. Matsuzawa, J. Tanaka, S. Sato and T. Ibusuki (2002) Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene is acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *J. Photochem and Photobio.*



- A: chemistry*, **149**, pp.183–189.
- S. Parra, J. Olivero and C. Pulgarin (2002) Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension, *Appl. Catal. B Environ.*, **36**(1), 75–85
- S. W. An, J. H. Park and S. W. Jang (2005) Removal characteristics of TCE by TiO₂/UV photocatalytic reactor, *대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집*, pp.1094–1098.
- Sadao Matsuzawa, Jun Tanaka, Shinya Sato and Takashi Ibusuki (2002) Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene in acetonitrile using TiO₂: effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation, *J. Photochem. and Photobio. A: chem.*, **149**, pp.183–189.
- Sakthivel, S., Shankar, M. V., palanichamy, M., Arabindoo, B., Bahnemann, D.W. and V. Murugesan (2004) Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst, *Water Res.*, **38**, pp.3001–3008.
- Samir, Q., Malica, T. and Ali, A. (2005) Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor, *J. Colloid and Interface Sci.*, **286**, pp.621–626.
- T. H. Madden, A. K. Datye, M. Fulton, M. R. Prairie, S. A. Majumdar and B. M. Stange (1997) Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO₂ photocatalysis, *Environ. Sci. and Technol.*, **31**(12), pp.3475–3481.
- T. M. Kim, S. J. Kim and T. H. Lee (2001) Decomposition of phenol using TiO₂/UV/H₂O₂ system in photocatalyst suspension method, *J. of KSEE*, **23**(3), pp.393–406.
- T. Mill, W. R. Mabey, B. Y. Lan and A. Baraze (1981) Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Chemosphere*, **10**, pp.1281–1290.
- Y. S. Park and K. H. Ahn (2003) Photocatalytic decolorization of Rhodamine B using immobilized TiO₂ onto GF/C and fluidized bed reactor, *J. of the Environ. Sci.*, **12**, pp.1277–1284.