

세슘이 담지된 반도체 광촉매에서 물의 광분해 반응에 의한 수소의 생성

정경환 · 장덕례 · 박대철[†]

한국화학연구원 촉매연구부
(1995년 4월 14일 접수, 1996년 5월 30일 채택)

Hydrogen Evolution from Photocatalytic Decomposition of Water over Cesium Loaded Semiconductor Photocatalysts

Kyeong-Hwan Chung, Duck-Rye Chang and Dae-Chul Park[†]

Catalysis Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT),
Yosung P.O. Box 107, Taejeon 305-343, Korea
(Received 14 April 1995; accepted 30 May 1996)

요 약

세슘이 담지된 반도체 금속산화물 및 알칼리 금속을 결합시킨 반도체 금속산화물에 세슘이 담지된 광촉매에 의한 물의 광분해 반응을 수소 생성의 견지에서 관찰하였다. 이 광분해 반응에서 알코올의 첨가효과에 대하여 검토하였고 광반응 경로도 설명하고자 하였다. 세슘이 담지된 금속산화물 광촉매에서는 수소생성률이 그리 높지 않았다. 반도체 금속산화물에 알칼리 금속을 결합시키고 세슘을 담지시킨 금속산화물 광촉매의 경우, 수소생성률이 크게 증가하였다. 이것은 이 금속산화물 광촉매의 광감응도가 알칼리 메탈의 영향으로 향상된 탓이라고 생각되었다. 니켈을 담지시킨 광촉매에서는 촉매를 환원-산화시킴으로서 그 촉매활성이 크게 높아졌고, 전처리 않은 세슘의 경우는 세슘의 강한 산화특성 때문에 촉매의 전처리와 무관하게 높은 촉매활성을 보였다고 생각하였다. 수소 생성량의 증대를 목적으로 알코올을 첨가제로서 물에 혼합한 경우, 물과 알코올이 각각 광분해하여 수소생성률이 크게 높아졌다. 그리고 이때 생성되는 산소는 반응 중에 병행하는 산화반응으로 인해 소모되어 검출되지 않았다.

Abstract—Hydrogen evolution from photocatalytic decomposition of water was studied on cesium loaded metal oxide and alkali treated metal compound photocatalysts. The effect of alcohol in photocatalytic decomposition of water was investigated and the path of photoreaction was schemingly explained. The rate of hydrogen evolution was not very high in case of cesium loaded metal oxide photocatalysts. In case of cesium loaded metal compound photocatalysts (treating with alkali metal), it was more increased than the case of cesium loaded metal oxide. It was considered that cesium loaded metal compound photocatalysts were given the enhancement of photoresponsibility. The photocatalytic activity of nickel-metal compound photocatalyst was highly improved by reduction-oxidation pretreatment, but that of cesium case was independent on the pretreatment. The reason is surmised that cesium has a strong oxidation ability into superoxide even in air. In the photocatalytic decomposition of alcohol-water mixture, the rate of hydrogen evolution was abruptly increased. Peculiarly, oxygen product was not detected, because the oxidation reaction of alcohol occurred simultaneously during the photoreaction.

Key words: Photocatalyst, Water Decomposition, Hydrogen Evolution, Cesium

1. 서 론

수소는 차세대의 효과적인 대체에너지원으로 주목을 받고 있으며 현재로서도 공업적으로 이용도가 매우 높아 많은 양의 수소를 필요로 하고 있다. 수소는 암모니아의 합성, 염화수소 제조 등의 원료로 사용되며 불포화화합물로부터 포화화합물을 생성하는 수소화 반응 등의 필수원료가 된다[1]. 수소는 그 외에 석유제품의 품질을 향상시키는 수소첨가 탈황, 탈질소, 탈금속 등의 수소처리공정(hydrotreating process) 등에도 널리 사용되고 있으며, 최근 지구온난화 문제와

관련하여 큰 비중을 차지하고 있는 CO₂ 재활용 기술 중의 하나인 CO₂ 전환반응에도 필수원료로 사용되고 있다. 따라서 효율적인 방법으로 고순도의 수소를 제조하는 기술의 개발은 당면한 대체에너지원의 확보와 화학공업의 원료확보라는 차원에서 매우 중요한 의미를 갖는다.

물의 완전 광분해 반응에서는 광감응도가 뛰어난 광촉매의 개발이 매우 중요하다. 반도체 금속산화물인 TiO₂ 산화를 이용하여 광증감에 따르는 전해에 대한 전기화학적 고찰이 Fujishima와 Honda[2]에 의해 이루어진 이래로 광촉매의 연구개발이 활발히 추진되고 있

다 특히, TiO_2 , SrTiO_3 등의 반도체 금속산화물은 전자기적 특성에 의해 물의 분해 반응에서 활성을 보이는 것으로 알려져 있다[3, 4]. Domen 등[5]은 RuO_2 나 NiO 를 담지한 SrTiO_3 광촉매에 대하여, 금속상에서는 역반응($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)이 대단히 빠르게 진행되는 반면 금속산화물상에서는 그다지 빠르지 않기 때문에 금속산화물에서의 기상반응이 가능하다고 보고하였다. 그러나 이러한 광촉매들은 물의 광분해에 대해 활성이 그리 높지 않아 최근에는 반도체 특성을 갖는 층상구조의 광촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-10].

이 연구에서는 IVb족, Vb족 반도체 금속산화물 및 이를 알칼리로 처리한 금속화합물에 세습을 각각 담지시킨 광촉매로서 물의 광분해 반응을 일으키고 수소생성에 대한 이들 촉매의 활성을 조사하였다. 광촉매의 전처리 효과를 비교하기 위하여 세습이 담지된 금속화합물 광촉매를 수소와 공기 기류 중에서 각각 환원·산화시키고 촉매 활성을 살펴보았다. 또한, 메탄올 등 알코올을 첨가제로 혼합한 물을 광분해 반응시키고 이때의 수소생성을 조사, 광에너지에 의한 수소소제조에서 효율적인 촉매계와 촉매기능을 규명하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

금속산화물 담체는 반도체 특성을 갖는 IVb족과 Vb족 금속산화물, Nb_2O_5 (Aldrich, 99.9%), TiO_2 (Aldrich, Anatase 99.9%), ZrO_2 (Junsei, 99%), V_2O_5 (Junsei, 99%), Ta_2O_5 (Cerac, 99.9%)를 사용하였다. 금속화합물 담체($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}$)는 금속산화물과 K_2CO_3 (Yakuri, 99%)를 각각 알맞는 몰비로 혼합하여 분쇄한 후 펠렛을 만들고 전기로에서 1573 K로 15분간 소성하여 제조하였다. 세습이 담지된 광촉매는 앞의 금속산화물과 금속화합물 담체에 Cs_2CO_3 (Janssen, 99%)를 사용하여 세습의 함량이 0.1 wt%가 되도록 조절하고 함침법으로 제조하였다. 광촉매의 전처리 효과를 조사하기 위하여 광촉매를 먼저 수소기류에서 773 K로 2시간 동안 환원시킨 후 공기기류에서 473 K로 2시간 동안 산화시키고 촉매활성을 조사하였다. 또한, 같은 방법으로 $\text{Ni}(0.1)\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매를 제조하였다.

광촉매에 의한 물분해 반응은 Fig. 1에 보인 바와 같이 진공 시스템과 연결되고 기체순환펌프가 설치된 폐쇄 기체순환장치에서 진행하였다. 기체순환장치는 molecular sieve 5A 충전컬럼이 설치된 GC (8A-TCD, Shimadzu)와 직접 연결하여 반응 중에 생성되는 수소와 산소를 정량적으로 측정하였다. 기체순환계에 연결된 반응기의 안쪽에 고압수은 램프(ACE glass Co. 450 W)를 넣어 UV광이 반응기 내부로 조사될 수 있도록 설계하였다. 반응 후, 액체 상태의 반응물은 Porapak Q 충전컬럼이 설치된 GC(HP5890, Hewlett Packard)를 사용하여 분석, 액체내의 생성물들을 조사하였다.

2차 증류수 500 ml 또는 첨가제의 부피비가 10%인 물-첨가제 혼합용액 500 ml를 반응물로 사용하였다. 여기에 촉매 1.0 g을 현탁시키고, 진공시스템으로 반응기 내부기류를 제거하고 질소가스를 충전시킨 후 광반응을 실시하였다. 첨가제로는 메탄올(Junsei, GR), 에탄올(Junsei, GR), n-프로판올(Tedia, GR)을 사용하였다.

반응에 사용된 촉매는 XRD(Rikagu D/MAX-B, $\text{CuK}\alpha$, 35 kV, 15 mA), SEM(JEOL, JSM-840A), UV/VIS Recording Spectrophotometer (UV 2100, Shimadzu), X-ray photoelectron spectrometer(Leybold-Heraeus LHS-10) 등을 이용하여 촉매특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반도체 광촉매에서의 수소생성

Nb_2O_5 등 금속산화물에 세습을 0.1 wt% 담지시킨 광촉매로 물을

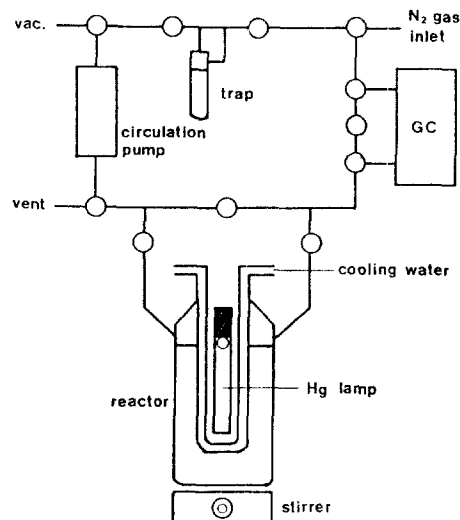


Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reaction system.

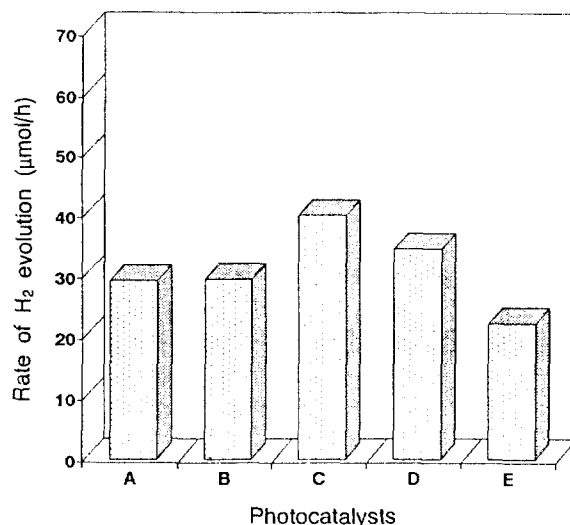


Fig. 2. Rate of hydrogen evolution from photodecomposition of water over cesium loaded metal oxide photocatalysts.

[A: $\text{Cs}(0.1)/\text{Nb}_2\text{O}_5$, B: $\text{Cs}(0.1)/\text{TiO}_2$, C: $\text{Cs}(0.1)/\text{ZrO}_2$, D: $\text{Cs}(0.1)/\text{V}_2\text{O}_5$, E: $\text{Cs}(0.1)/\text{Ta}_2\text{O}_5$].

광분해하고 이 반응에서 얻은 수소생성물을 Fig. 2에 나타내었다. 반도체 특성을 갖는 IVb족과 Vb족 금속산화물 광촉매에서는 전반적으로 20-40 $\mu\text{mol/h}$ 의 범위에서 비슷한 수소생성물을 보였다.

Fig. 3은 IVb족과 Vb족 금속산화물과 K_2CO_3 를 결합시켜 금속화합물을 제조한 후 여기에 세습을 0.1 wt% 담지시킨 광촉매에서 얻은 수소생성물을 나타낸 것이다. 즉, 금속산화물에 알칼리 금속을 결합시키면 수소생성물이 크게 증가하였다. 특히, $\text{Cs}(0.1)/\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 광촉매의 경우는 $\text{Cs}(0.1)/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 에 비해 50배 가량 크게 증가되었다.

$\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 는 결정 구조의 층상화합물로 이루어져 금속을 담지시키면 금속이 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 의 층과 층 사이에 존재하게 된다. 따라서 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 의 층에서 금속으로 이동하는 전자의 운동이 활발해진다[6]. 물은 광에너지에 의해 H^\cdot 와 OH^\cdot 로 분해되며 OH^\cdot 는 촉매에서 발생하는 전공(electron hole)에 의해 산화되면서 산소기체가 발생된다. 한편, H^\cdot 는 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 의 층에서 발생되어 담지된 금속으로 이동된 전자에 의해 환원되어 수소기체를 발생한다. 따라서, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 담체에 세습

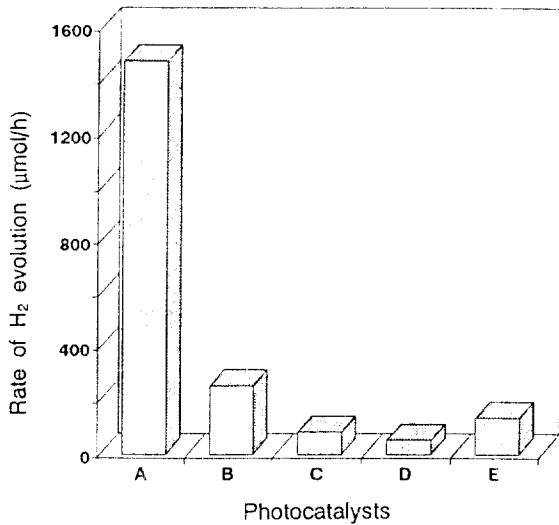


Fig. 3. Rate of hydrogen evolution from photodecomposition of water over cesium loaded metal compound photocatalysts.

[A: Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇, B: Cs(0.1)/K₂Ti₂O₅, C: Cs(0.1)/K₂Zr₂O₅, D: Cs(0.1)/K₄V₆O₁₇, E: Cs(0.1)/K₄Ta₆O₁₇].

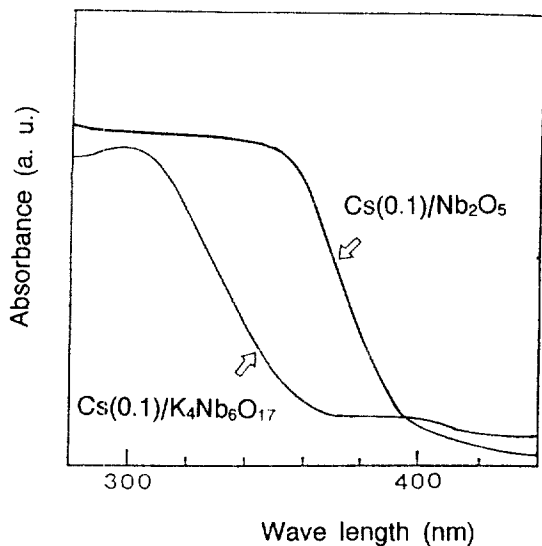


Fig. 4. UV absorption spectra of Cs(0.1)/Nb₂O₅ and Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ photocatalysts.

을 담지시키면 K₄Nb₆O₁₇ 담체의 층과 담지된 세슘간의 전자의동이 활발해지고 이온화에너지가 낮은 세슘의 전자여기가 쉽게 일어나기 때문에 수소생성률이 높아진다고 생각되었다.

Fig. 4는 Cs(0.1)/Nb₂O₅와 Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매의 UV 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. 흡수 스펙트럼의 변화가 크게 일어나는 변곡점의 파장으로부터 구한 bandgap 에너지는 Cs(0.1)/Nb₂O₅ 광촉매의 경우 약 3.1 eV, Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매의 경우에는 약 3.5 eV로 각각 얻어졌다. 이 결과로부터, 금속산화물 Nb₂O₅보다 K₂CO₃를 결합시킨 K₄Nb₆O₁₇의 경우, 그 광감응도가 향상됨을 알 수 있었다. 따라서 금속산화물보다 금속화합물에 세슘을 담지시켰을 때 수소생성에 대한 활성이 높은 이유를 설명할 수 있다. 즉, 알칼리 금속을 광담체에 결합시킨에 따라 그 구조가 변화되어 광감응도가 향상되고 구조적으로도 층상화합물을 보다 견고하게 이루고 있어 전자의 운동이 활발해지기 때문이라고 생각되었다.

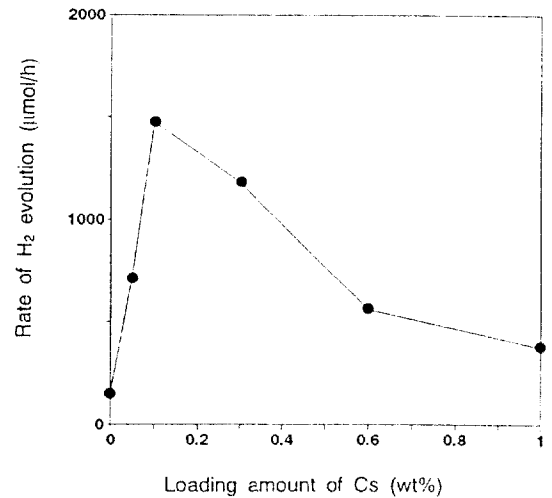


Fig. 5. Rate of hydrogen evolution with various loading amount of cesium onto K₄Nb₆O₁₇ support.

세슘의 담지량에 따른 촉매활성을 조사하였다. K₄Nb₆O₁₇에 담지된 세슘의 양과 수소생성률과의 관계를 나타낸 Fig. 5를 보면, 수소생성률은 세슘의 담지량이 0.1 wt%일 때 가장 높았고 세슘의 담지량이 늘어남에 따라 수소의 생성률이 감소함을 알 수 있다. 일반적으로, 금속/반도체 접합 촉매의 경우, 금속산화물의 두께가 얇게 표면에 덮히면 촉매활성이 커지고 금속산화물의 두께가 두터워질수록 촉매활성이 감소하는 특성을 갖는 것으로 알려져 있다[11, 12]. Schwab [12] 등은 Ag, Au, Pd 금속위에 NiO 박막을 입힌 촉매에서 일산화탄소의 산화반응에 대한 촉매활성을 조사하고 어느 금속에서나 NiO 막의 두께가 얇아지면 활성화 에너지가 증가된다고 보고하였다. 또 NiO 막이 10 nm 이하로 너무 얇으면 반도체 특성이 나타나지 않고 부분적으로 벗겨진 상태로 되어 금속의 고유한 특성이 나타나 촉매활성이 감소된다고 주장하였다. 그러므로 이 경우에서도 담지된 세슘이 K₄Nb₆O₁₇ 금속화합물에 비교적 얇게 (0.1 wt%) 집합된 것으로 보이는 Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매에서 가장 높은 촉매활성을 나타낸 것으로 판단하였다. 이러한 현상은 NiO/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매에서도 마찬가지로, NiO의 담지량이 0.1 wt%일 때 수소생성률이 90.2 μmol/h 이었으나 NiO의 담지량이 1.0 wt%로 늘어났면 수소생성률은 35.4 μmol/h로 3배 가량 감소한 결과에서 확인할 수 있었다.

3-2. 환원-산화처리에 따른 광촉매의 특성

금속이 집합된 반도체 촉매는 환원-산화 과정을 거치면 수소생성에 대한 촉매 활성이 향상되는 것으로 알려져 있다[13]. 이는 담지된 금속이 환원-산화과정을 거치면서 금속산화물 형태로 되어 전자의 이동이 활발해지기 때문이다. 세슘과 니켈이 담지된 금속화합물 광촉매를 각각 환원-산화 처리시킨 광촉매와 전처리 과정을 거치지 않은 광촉매로 물을 광분해 반응시키고 얻은 수소생성률을 Table 1에 정리하였다.

Ni(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매는 수소생성률이 매우 낮았으나, 환원-산화의 전처리과정을 거치면 수소생성률이 90.2 μmol/h로 크게 증가되었다. Ni(0.1)/K₄Nb₆O₁₇의 경우 전처리에 의해 수소생성률이 크게 증가한 이유는 환원과 산화에 의해 담지된 Ni가 금속산화물 형태를 이루어 금속산화물과 담체간의 강한 상호작용이 일어나 촉매활성이 향상되었기 때문이다[14, 15]. 그러나 세슘이 담지된 금속화합물 광촉매의 경우, 촉매에 따라 약간의 차이는 있었고 환원-산화의 전처리에 관계없이 전체적으로 비슷한 수소생성률을 나타내었다. 이는

Table 1. The effect of reduction-oxidation pretreatment for photocatalysts on photocatalytic decomposition of water

Photocatalysts	Rate of H ₂ evolution(μmol/h)	
	Pretreated ^{a)}	Non-pretreated
Cs(0.1)/K ₄ Nb ₆ O ₁₇	1,492.4	1,474.0
Cs(0.1)/K ₂ Ti ₂ O ₅	191.9	254.1
Cs(0.1)/K ₂ Zr ₂ O ₅	72.1	80.5
Cs(0.1)/K ₄ V ₆ O ₁₇	58.4	52.1
Cs(0.1)/K ₄ Ta ₆ O ₁₇	137.6	135.1
Ni(0.1)/K ₄ Nb ₆ O ₁₇	90.2	trace

^{a)}O₂ oxidation at 473 K for 2 h after H₂ reduction at 773 K for 2 h.

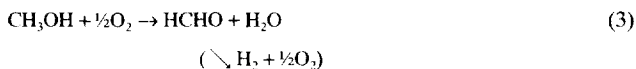
세습의 산화특성에 의해 공기 중에 노출되어도 세습이 수퍼옥사이드 형태로 강력하게 산화하기 때문에[16] 환원-산화처리한 광촉매와 비슷한 촉매활성을 보이는 것으로 생각되었다.

3-3. 알코올의 첨가효과

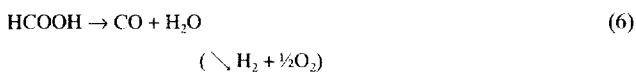
메탄올 등 알코올을 물에 첨가하여 광분해 반응에 의한 수소생성률을 조사하였다. Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매 존재하에서 메탄올, 에탄올, n-프로판올의 부피비가 각각 10%인 알코올 수용액을 광분해하여 얻은 수소와 산소의 생성률을 Table 2에 정리하였다. 메탄올 등 알코올의 첨가에 따라, 순수한 물의 광분해 반응에서 보다 수소생성률이 크게 높아졌고 산소는 전혀 검출되지 않았다. 첨가제로 사용된 알코올의 종류에 따른 수소생성률은 메탄올, 에탄올, n-프로판의 순서로 높아졌다.

메탄올 수용액의 광분해 반응의 결과를 보자. 즉, 수소의 생성률이 크게 증가하였으며 산소는 검출되지 않았다. 그리고 반응시간이 4시간 경과한 후부터 소량의 메탄과 일산화탄소가 관찰되었다. 광분해 과정에서 생성된 생성물을 조사하기 위하여 광반응후의 액체상태의 반응 잔류물을 분석한 결과, 반응물인 물과 메탄올을 제외한 다른 생성물은 검출되지 않았다. 기상과 액상 생성물로부터 유추한 광반응 경로는 다음과 같다.

먼저, 주된 반응은 다음과 같으며,



다음과 같이 부반응이 진행되는 것으로 판단된다.



메탄올 수용액의 광분해 반응에서는 물이 수소와 산소로 분해되는 반응 (1)과 메탄올이 포름알데히드와 수소로 분해되는 반응 (2)가 일어나며 메탄올이 산소와 반응하여 포름알데히드와 물로 형성되는 반응 (3)이 일어나는 것으로 추측되었다. 또, 전체적으로 반응이 진행됨에 따라 반응식 (4)-(6)과 같은 부반응이 일어나는 것으로 생각되었다. 그리고 물의 분해시에 생성되는 산소는 반응 (3)에서 소모되어 전체적으로 수소의 생성률은 증가하는 것이다.

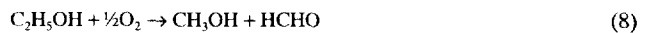
2차 증류수에 에탄올을 10부피%로 혼합하고 이 액을 Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매 존재하에서 광분해 반응시킨 결과, 수소의 생성률이 10,642.6 μmol/h로 크게 높아졌고 여기서도 산소는 검출되지 않았으

Table 2. The result of photocatalytic decomposition of additive containing water over Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ photocatalyst

Additives	Evolved gas(μmol/h)	
	Hydrogen	Oxygen
Methanol	6,868.2	0
Ethanol	10,642.6	0
n-Propanol	13,636.7	0

며 소량의 일산화탄소가 검출되었다. 그리고, 액상 생성물로서는 포름알데히드만 소량 검출되었다. 따라서, 이와 같은 반응생성물들로부터 에탄올 수용액의 광반응 메커니즘을 다음과 같이 유추할 수 있었다.

주반응은 다음과 같으며,



생성된 포름알데히드는 생성물 분석 결과로 미루어 볼 때, 다음과 같이 수소와 일산화탄소를 생성하는 것으로 생각되었다.



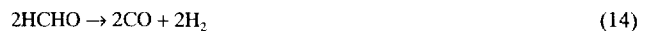
에탄올 수용액의 광분해 반응에서도 에탄올과 산소가 반응하여 메탄올과 포름알데히드를 생성함으로써 물의 광분해에 의해 생성된 산소가 소모하는 것으로 생각된다. 또 메탄올과 포름알데히드가 반응식 (9), (10)과 같이 분해하여 수소의 생성을 증진시키는 것으로 추정되었다.

부피비 10%인 n-프로판올 수용액에 Cs(0.1)/K₄Nb₆O₁₇ 광촉매를 현탁시킨 다음 이를 광반응시킨 결과, 수소의 생성률은 메탄올이나 에탄올을 첨가한 경우에서 보다 높았고, 역시 산소는 생성되지 않았다. 반응이 진행됨에 따라 일산화탄소가 검출되었으며, 액상 생성물로서는 반응물 외에 포름알데히드만이 에탄올의 경우에서처럼 소량 검출되었다. 이와 같은 반응생성물의 구성으로부터 광반응경로를 다음과 같이 유추할 수 있었다.

주반응은 다음과 같으며,



그리고 에탄올에서와 같이 다음의 부반응이 일어나는 것으로 판단되었다.



n-프로판올 역시 물의 분해에 의해 생성된 산소와 반응하여 메탄올과 일산화탄소를 생성하며, 반응식 (13)에서 보는 바처럼 생성된 메탄올은 분해되고 수소와 포름알데히드를 생성하는 것이다. 또한, 생성된 메탄올과 포름알데히드의 분해 반응이 앞의 다른 알코올 경우에서 보다 상대적으로 많은 양의 수소를 내기 때문에 수소의 생성률이 메탄올이나 에탄올의 경우보다도 높은 것으로 이해되었다.

4. 결 론

반도체 특성을 갖는 IVb족과 Vb족 금속산화물에 세습을 담지시킨 광촉매는 물의 광분해 반응시, 수소생성에 대하여 그 촉매활성이

높지 않았다. 그러나 이 금속산화물에 알칼리 금속을 결합시킨 금속 화합물 광촉매에서는 수소생성물이 크게 증가하였다. 이는 알칼리 금속을 결합시킴에 따라 상대적으로 화합물내의 전자의 운동이 활발해지고 따라서 광에너지에 대한 감응도가 향상되어 일어나는 것으로 해석되었다. 세습을 담지시킨 금속산화물 광촉매는 담지된 세습이 공기 중에서 조차 수퍼옥사이드 형태로 산화되는 강한 산화력을 갖기 때문에 환원-산화의 전치리에 관계없이 높은 수소생성률을 보인다고 판단되었다.

물의 광분해 반응에 알코올을 첨가하면 산소는 검출되지 않았으며, 생성된 산소에 의하여 알코올의 광분해과정이 촉진됨으로써 결과적으로 각각 생성된 수소에 의하여 수소생성물이 크게 높아진다고 추정되었다. 즉, 물의 광분해에 의해 생성된 산소는 알코올의 산화반응을 일으키는 것으로 판단되었다.

참고문헌

- Othmer, K.: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Ed. John Wiley & Sons, **12**, 938(1980).
- Fujishima, A. and Honda, K.: *Nature*, **238**, 37(1972).
- Wagner, F. T. and Somorjai, G. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5494 (1980).
- Yoneyama, H., Koizumi, M. and Tamura, H.: *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **52**, 3349(1979).
- Salvador, P. and Decker, F.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 6116(1984).
- Domen, K., Kudo, A. and Onishi, T.: *J. Catal.*, **102**, 92(1986).
- Sayama, K., Tanaka, A., Domen, K., Maruya, K. and Onishi, T.: *J. Catal.*, **124**, 541(1990).
- Kudo, A., Tanaka, A. and Domen, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1202(1992).
- Sayama, K. and Arakawa, H.: *Shokubai*, **35**, 142(1993).
- Yoshimura, Y., Ebina, Y., Nondo, J., Domen, K. and Tanaka, A.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 1970(1993).
- Schwab, G.-M.: *Adv. Catal.*, **27**, 1(1978).
- Schwab, G.-M. and Matthes, B.: *Z. Phys. Chem.*, **94**, 243(1975).
- Kudo, A., Sayama, K., Tanaka, A., Asakura, K. and Domen, K.: *J. Catal.*, **120**, 337(1989).
- Tauster, S. T., Fung, S. C. and Garten, R. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 170(1978).
- Fung, S. C.: *J. Catal.*, **76**, 225(1982).
- Wolfgang, G.: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5-th Ed., VCH New York, **A6**, 153(1986).