

광화학반응에의 POF 활용

정희록 · 주현규^{***†} · 박상은^{*} · 전명석^{**} · 오정무^{**} · 문 일

연세대학교 화학공학과, *환경공학과
^{**}한국에너지기술연구원 태양에너지변환연구팀
(2001년 5월 22일 접수, 2001년 7월 19일 채택)

Application of Plastic Optical Fiber in Photocatalysis

Heerok Jeong, Hyunku Joo^{***†}, Sang Eun Park^{*}, Myung Seok Jeon^{**}, Chungmoo Auh^{**} and Il Moon

Department of Chemical Engineering,

^{*}Department of Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

^{**}Solar Energy Conversion Research Team, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received 22 May 2001; accepted 19 July 2001)

요 약

본 연구에서는 조명 및 장식용으로 주로 사용되는 core 재질이 폴리머인 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF)를 광화학 반응에의 빛 전달매체로 사용하는 방법을 제시하였다. 이렇게 하기 위해서 외피(clad)만을 용이하게 제거하는 간편한 방법을 제시하고, 시스템에 다발로 적용이 되었을 때 가장 영향이 큰 변수를 찾아 이에 대한 관계를 정립하였다. TiO₂(P25, Degussa)가 코팅된 POF 반응기를 이용하여 C₂HCl₃(trichloroethylene, TCE)와 에탄올의 기상 광촉매 분해반응을 검토하였다. Clad층의 제거를 위하여 13종의 용매를 사용하여 용해도 파라미터나 작용기 등을 통하여 가능성을 확인해 보았으나 아세톤에 3분간 용해할 경우가 가장 적정하다고 SEM을 통해 판단되었다. TCE의 광촉매분해 반응은 POF에 다중 코팅된 TiO₂의 두께에 크게 영향을 받았고, POF의 직경의 변화에 있어서는 직경이 증가할수록 반응이 증가하였으나, 상대적으로 광섬유 내의 반사횟수의 감소로 인해 반응성 증가가 줄어드는 결과를 확인하였다. 광섬유의 직경 및 길이의 동시변화를 통하여 반응 표면적이 같으면 반응 정도가 일치함을 확인하였고, 에탄올 분해의 경우 *in-situ* FTIR 측정을 통하여 CO₂로 완전히 전환됨을 확인하였다.

Abstract – In this study, the use of plastic optical fiber(POF) was presented as a light guide in photocatalysis. To do so a simple method to remove the clad of POF was established and the most effective parameters on photocatalysis were investigated when used in a form of bundled array. Photocatalytic degradation of trichloroethylene(C₂HCl₃, TCE) and ethanol in the gas-phase was also performed by using TiO₂-coated plastic optical fiber reactor. Among 13 solvents with different solubility parameters and working groups, acetone was used to remove clad layer chemically, resulting in that optimized time of POF in acetone was selected 3 min to remove the clad layer completely. The photocatalytic activities of TiO₂-coated optical fiber reactor system was dependent on the coating thickness, diameter and total clad-stripped surface area of POF. In ethanol degradation, *in-situ* FTIR measurement resulted in complete mineralization into CO₂.

Key words: Plastic Optical Fiber(POF), Photocatalytic Degradation, Trichloroethylene, TiO₂

1. 서 론

최근 액상 및 기상 오염물 처리에 있어서 기존의 고온/가압 조건, 고가의 촉매사용, 2차 처리의 필요성 등의 단점을 보완하기 위하여 국내 외에서 신 환경기술 또는 고도산화처리기술로서 각광 받고 있는 광촉매 활용기술을 이용한 연구가 진행되고 있다[1-3]. 특히 TCE와 PCE 등 인체에 유해한 휘발성 유기염소화합물은 석유화학산업의 생성물로, 탈

유제, 드라이클리닝의 용매, 고무와 염료 등의 용매로도 넓은 범위에서 사용되고 있으며, 배출수 중에 포함되는 휘발성 유기염소화합물(VOCs)은 지하에 침투하여, 지하수를 오염시키는 경우가 많이 보고되고 있다. 유기염소화합물은 독성이고, 발암물질이며, 환경오염의 주 물질이기 때문에, 이러한 물질은 최근 큰 사회문제가 되고 있다. 유기염소화합물에 대해 다른 연구 그룹에서 액상과 기상에 대한 광촉매 분해반응 효과를 보고했다[4-7].

현재까지의 광촉매 활용 시스템에는 원통형 램프의 사용으로 인하여 반응기 형태 및 재질에 대한 제약과 빛의 전달에 대한 문제점이 있었는데, 이를 해결하려는 방법으로 광섬유가 사용되기 시작하였다. Clad층

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hkjoo@kier.re.kr

이 제거된 core 표면에 코팅된 광촉매는 광섬유의 한쪽 끝에서 조사된 refractive index 차이에 의한 빛의 굴절에 의하여 빛을 흡수하여 유기 오염물질을 분해할 수 있는 광화학 반응이 일어날 수 있기 때문이다. 특히 수처리용 슬러리 형태 시스템의 경우 빛의 침투거리가 0.2 mm 정도로 반응기 크기에 비하여 처리할 수 있는 양이 한정되어 시스템 구성에 매우 제약이 많았으나[8], 광섬유 활용의 경우 수많은 광섬유를 활용하여 체적 전체적으로 반응을 쉽게 도모할 수가 있게 된다. 현재까지 광화학 반응에 사용되고 있던 광섬유는 core 재질이 석영으로(QOF) 외피(buffer와 clad)가 제거되었을 경우 쉽게 부러질 수 있어 취급이 매우 어렵고, 단가가 매우 비싼 단점이 존재하였다[9-12].

이러한 QOF가 가지는 단점을 보완하고자 본 실험에서는 조명 및 장식용으로 주로 사용되는 core 재질이 폴리머인 플라스틱 광섬유(plastic optical fiber, POF; refractive index 1.492)를 광화학 반응에의 빛 전달 매체로 사용하는 연구를 수행하였다. POF는 단가가 저렴하고(고순도 광학용 석영 원가의 30% 생산비, 미터당 약 \$0.12) 외피가 제거되었을 경우도 매우 유연하여 취급이 매우 용이하다[13]. 본 실험을 위해서는 외피만을 용이하게 제거하는 간편한 기술을 찾고, 시스템에 번들로 적용이 되었을 때 가장 영향이 큰 변수를 찾아 이에 대한 관계를 고찰했다. 위와 같이 제작된 POF 번들을 사용하면 첫째로 반응기 외부에서 빛 조사시 고려해야 할 반응기의 재질 및 형태에 관한 제약을 극복할 수 있으며, 둘째로 평면에 코팅할 경우의 면적 광화학 반응을 POF를 반응기 부피로 분산 분포시켜 부피 반응으로 전환할 수 있어 물질전달의 제약을 줄일 수 있고, 셋째로 광원과 반응부분이 분리될 수 있어 밀폐된 위험지역 및 지하 근린/상업시설의 환경정화에 용이하게 대처할 수 있으며, 넷째로 매우 저렴하고 간편하여 쉽게 적용이 가능한 효과가 있다. 이러한 시스템적인 효과 이외에 광섬유의 주요 역할인 장식효과까지도 접목하여 투명 광촉매가 코팅된 실내공기 정화용 장식용구 상용화에의 응용도 가능하다고 여겨진다.

2. 실험

POF를 활용한 공기정화 실험에는 크게 POF 전처리, 광촉매 코팅, 번들제작, 그리고 반응실험 등으로 구성되어 있다. 기본적으로 모든 시약은 reagent grade를 사용하였고, TiO_2 는 분말상태의 Degussa 제품의 P25를 사용하였으며, wt%별로 Milli-Q plus 시스템을 이용하여 제조된 증류수(저항 18 M Ω cm)에 혼합시켜 졸상태로 만든 후 POF core 위에 코팅하였다. P25의 광촉매 사용의 경우 다른 조건으로 제조된 용매 내에 분산되어 PMMA 재질의 POF core에 코팅되었으나 본 연구결과에는 포함하지 않았다. 광원으로는 0.2-1 kW의 출력이 가능 제논 램프(Oriel)가 사용되었다.

광섬유 반응기를 설치한 후 반응기에 1 μL 의 TCE와 에탄올 용액을 반응조건에 따라 주입 후 확산이 될 때까지 기다렸다. 확산이 다 일어나 평형상태가 되면, 제논 램프를 켜고 광촉매분해 반응 실험을 하였다(반응기 내부의 온도는 28 $^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지됨). 정량적 분석을 위하여 GC/ECD(HP 5890 series II)를 사용하였으며, 정성적 분석을 위하여 FTIR, GC/FID(HP 5890 series II)와 GC/MSD(HP 6890 plus)를 이용하였다. 시료의 양은 400 μL 로 GC에 주입하였으며, GC/MSD를 활용한 부산물 파악의 결과는 이미 제출한 논문에 자세히 언급되어 있다[14].

2-1. POF 전처리

사용한 POF의 외피(clad)의 재질은 불소가 치환되어 있는 poly(methyl methacrylate)(F-PMMA)로 화학적으로 제거를 시도하였다. 물리적인 제거 시도는 표면에 불균일성 및 오염가능으로 인하여 제외되었다. 일반적으로 고분자물질이 어느 한계까지 용해되느냐 하는 문제는 저분자의 경우처럼 이론적으로 확인하기는 어려운데, 이것은 고분자 물질이 몹시

크고, 다분자성이며, 점도가 크고, 결정영역의 영향 등이 있기 때문으로 알려져 있다. 그러나 일반적으로 여러 가지 경험을 종합해보면 화학구조가 유사한 것은 상용되기 쉽고, 용해도 파라미터(SP)가 유사한 것이 잘 용해된다는 것이다. 이러한 현상은 다음의 두 식에서 확인될 수 있다[15].

$$\Delta H = v_1 v_2 (SP_1^2 - SP_2^2) \quad (1)$$

v: 부피분율, SP: 용해도 파라미터, ₁: 용매, ₂: 고분자

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

여기서 $(SP_1 - SP_2)$ 차가 몹시 크면 $\Delta H > T\Delta S$ 가 되고 즉 $\Delta G > 0$ 이 되어 용해가 일어나지 않는다. 그러나 $(SP_1 - SP_2)$ 가 유사하면 $\Delta H < T\Delta S$ 가 되고 즉 $\Delta G < 0$ 이 되어 용해가 일어나게 된다. 그러나 이것은 항상 그런 것은 아니며, 다른 용매와 고분자 간의 상호작용에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에 쓰인 PMMA(SP=9.1)를 위한 용매 선정에 있어서 acetone(SP=9.71), acetonitrile(12.10), 그리고 acetylacetone 용매에는 POF clad가 제거되었으나, 그 외의 n-hexane(7.24), ethylether(7.50), carbon tetrachloride(8.58), toluene(8.93), benzene(9.15), n-butanol(11.40), ethyl alcohol(12.70), methyl alcohol(14.50), nitrobenzene(10.0), 그리고 water(23.40)에는 POF clad가 제거되지 않았다. 여기서 우리가 고려해야될 사항은 POF clad를 용해시키는 용매에는 $\text{CH}_3\text{CR}(\text{R}; \text{O}$ 또는 N 등의 극성원소들) 그룹이 공통적으로 존재하였다는 것이며, 이러한 용매들의 사용조건은 POF의 clad만을 제거하여야하며, core에 손상을 주어 POF의 빛 전달능력을 감소시키지 말아야한다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 아세톤을 선택하여 제거할 길이만큼 잠기게 한 후 시간별로 측정된 SEM 사진을 통하여 가장 적당한 제거 시간을 조사하였으며 이는 3분으로 관찰되었다. 이 결과에 의하여 모든 POF들은 제거할 길이만큼 아세톤에 3분 동안 담근 후 빼내어 흐르는 2차 증류수(Milli-Q, 18 M Ω)로 3-4회 세척하였다.

2-2. 광촉매 코팅

외피가 제거된 POF들은 TiO_2 파우더(P25, Degussa GmbH)를 사용하여 5 wt%로 제조된 후 음파(sonication)와 혼합(stirring)으로 분산된 용액 안에 투입되어 광촉매가 코팅되게 하였다. 이러한 코팅(초기 결합)의 원리는 수화된 플라스틱과 TiO_2 가 pH 2에서 6.6 사이에서 양성(amphoteric)을 가지기 때문에 발생한 정전기작용(electrostatic interactions)에 기인하며, 실제 사용된 TiO_2 용액의 pH는 4.5이었다. 용액에서 제거된 POF들은 약 24시간의 실온 건조과정을 거쳐 번들로 만들어지며, 코팅두께를 증가시키기 위해서 위의 과정을 반복하였다.

2-3. 번들(bundle) 제작

위와 같이 제작된 각각의 광섬유들은 원하는 수만큼 단위의 다발로 묶여지는데, 이는 외피를 제거한 부분 이외의 여분의 외피를 제거하지 않은 부분을 이용하여 만들어진다. 각각의 광섬유들을 원하는 수만큼 스테인레스 스틸(또는 테플론 등) 재질의 챔(φ25, φ36)의 직경 5-10 mm의 구멍에 외피가 제거되지 않은 부분을 넣은 후 에폭시를 넣고 10시간 건조한 후 끝 면을 polishing하여 제작한다. 광섬유는 여러 직경들이 존재하며(0.75, 1.0, 1.5 mm 등) 제작 방법은 동일하다. 제작된 번들의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-4. 분석

반응물과 생성물의 분석에는 GC/ECD(HP 5890 series II), GC/FID(HP 5890 series II), GC/MSD(HP 6890 plus), 그리고 FTIR(Bomen)과 SEM(JSM 5900, JEOL)를 사용하였다. 사용한 컬럼으로는 GC/ECD의 경우 HP-5 capillary column(50 m * 0.2 mm * 0.33 μm)이며, carrier gas로는 초고순도 질소를 이용하였으며, column flow는 약 60 ml/min로 하였다.

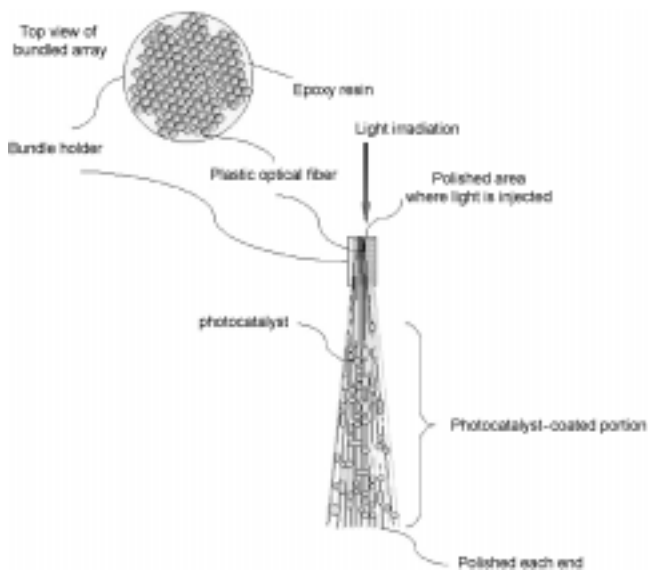


Fig. 1. Schematic diagram of bundled POF.

Injection 온도는 200 °C, detection 온도 250 °C, oven 온도는 150 °C로 고정하여 사용하였다.

GC/FID의 경우 HP-FFAP capillary column(25 m * 0.32 mm * 0.5 μm)을 사용하였다. 이때 carrier gas는 초고순도 helium gas, column flow는 1.5 ml/min, split ratio는 10 : 1로 고정하였으며, injection 온도는 120 °C, detection 온도는 250 °C, 그리고 oven 온도는 60 °C로 고정하여 분석하였다. 경우에 따라 생성물의 확인을 위하여 FTIR 분광기(Bomen)를 사용하였다. 또한 clad의 제거를 확인하기 위하여 광섬유의 표면을 SEM을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

광촉매가 코팅된 광섬유를 활용한 모든 실험을 수행하기 전에 direct photolysis 실험을 수행하여 약 세시간이 경과한 후까지 초기 유해물질의 농도가 변화가 없음을 확인하였으므로, 본 연구의 모든 결과는 광촉매에 의한 반응임을 확인하였다.

본 연구에서 해결해야 할 당면문제는 구입한 POF의 외피를 효율적으로 제거하는 것이었다. QOF와 같이 열로 외피 및 buffer를 제거할 수 없었으므로 기계적인 방법과 화학적인 방법이 고려되었다. Sand paper를 활용하거나 stripper의 활용은 POF core의 오염이나 불균일성 등으로 관심의 대상에서 제외되었으며, 실험 부분에서 언급한대로 용해매개변수 및 유해성을 고려한 용매를 선택하여 화학적으로 제거를 시도하였다. Fig. 2는 외피가 제거된 POF를 SEM으로 촬영한 것을 나타내었다. 버니어캘리퍼스로 측정한 clad 제거 전후의 직경은 POF provider가 제공한 사양과 거의 유사하게 일치하였으므로 선택된 시간 동안의 용매에서의 용해는 외피만을 적절하게 제거하였음을 확인하였다. 용매에 담긴 후 70분이 경과한 후에는 급격하게 직경이 감소하였는데, 이는 core 성분인 PMMA가 용해되기 시작한 것으로 고려된다.

Fig. 3은 QOF와 POF를 활용하여 TCE 분해 반응성을 비교한 실험 결과이다. 이 실험의 결과로 수 킬로미터가 아닌 수 미터 내외의 fiber를 사용한 번들로서는 크게 반응성의 차이를 나타내지 않음을 확인하였다. 사용된 650 ml 용량의 반응기에서는 410 ppm의 TCE를 90% 이상 분해하는데 40분 정도가 소요되었으나, 이 처리 시간은 반응기 크기 및 최적화된 번들 수의 확인작업을 거치면 앞당겨질 수 있는 요소이다. 아울러 사용된 빛의 양인 360 nm에서의 32 mW/cm²은 일반적으로 지표상

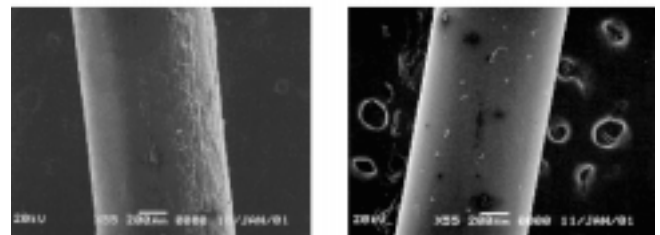
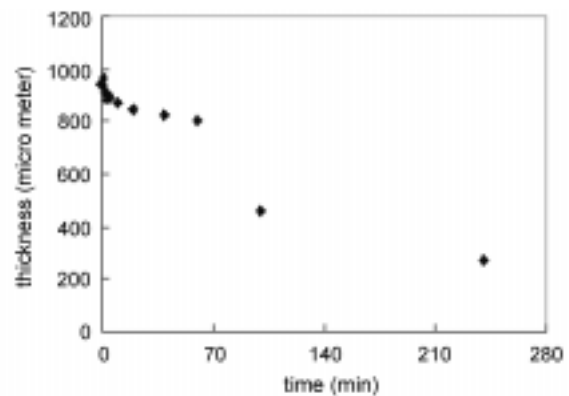


Fig. 2. Effect of solvation time on the diameter of POF(SEM left: after 30 sec, right: after 3 min).

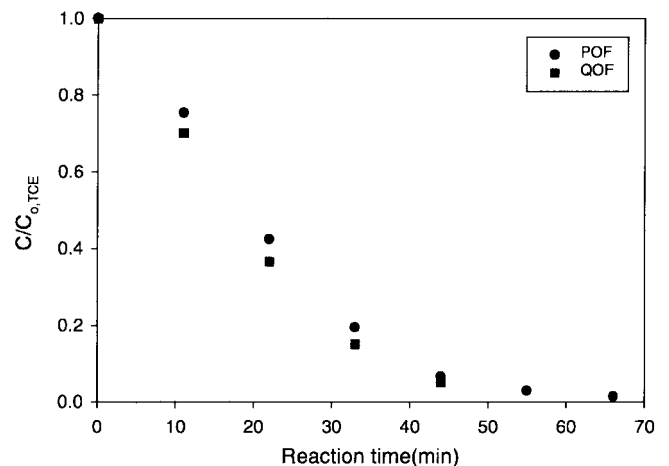


Fig. 3. Comparison of reactivity for TCE degradation between QOF and POF[1.0 μl TCE in 650 ml reactor, 5 wt% P25 sol, 320 nm cut-off filter, ca. 32 mW/cm² at 360 nm, 12 fibers(30 cm)].

에 도달하는 태양빛의 양인 100 mW/cm² 중의 360 nm 파장의 빛의 양보다 다소 높은 수치이나[16] 집광된 빛을 통하여 POF 시스템의 장점인 빛의 전달을 통하여 차후에 태양광 활용 실내공기 정화시스템에의 적용이 가능한 세기라 해석할 수 있다. 이 실험 전에 수행된 사용된 제논 램프의 출력세기별 영향을 조사에서는 900 W(57 mW/cm²) ≃ 600 W ≃ 300 W(10 mW/cm²) 순으로 반응성이 나타났다. 이 결과를 바탕으로 모든 실험에서 600 W 출력세기로 실험들이 수행되었다.

Fig. 4는 정해진 질량비로 제조된 광촉매 졸을 활용하여 코팅횟수를 조절하며 반응성을 비교한 결과이다. 3회 코팅한 번들이 가장 빠른 속도 상수를 나타내었으며($k=0.14 \text{ min}^{-1}$), 이후의 실험에서 3회 코팅된 POF 번들을 계속 사용하였다. 광섬유반응기의 경우는 빛이 조사되는 면과 반응이 일어나는 광촉매 표면이 서로 반대이기 때문에 증가되는 코팅 두께는 적정 두께까지 반응성이 증가되다가 감소하는 것이 일반적인 경향이다[14]. 사용된 3회 코팅의 코팅두께를 확인하려 SEM을 측정

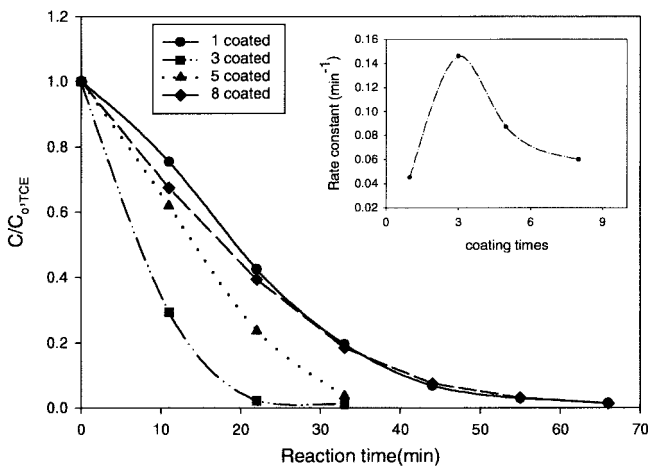


Fig. 4. Effect of coating times on TCE degradation(under the same conditions used for Fig. 3 except coating time).

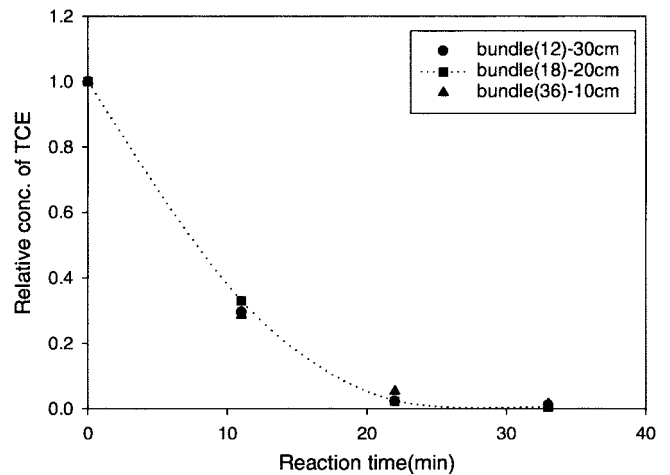


Fig. 6. Effect of total surface area on reactivity(under the same conditions used for Fig. 3 except 3 time coating and preillumination).

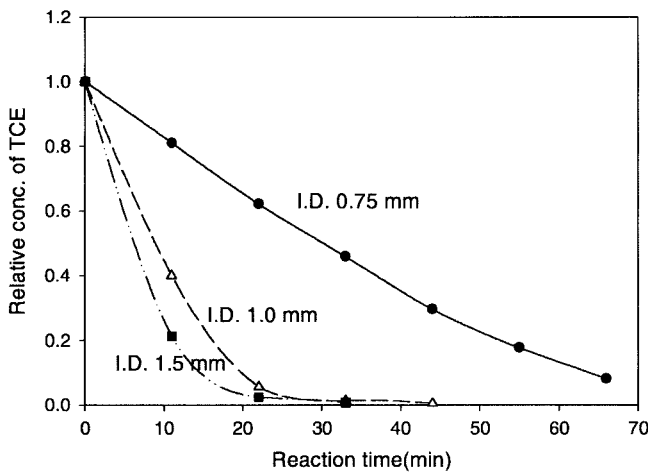


Fig. 5. Effect of POF diameter on reactivity(under the same conditions used for Fig. 3 except POF diameter).

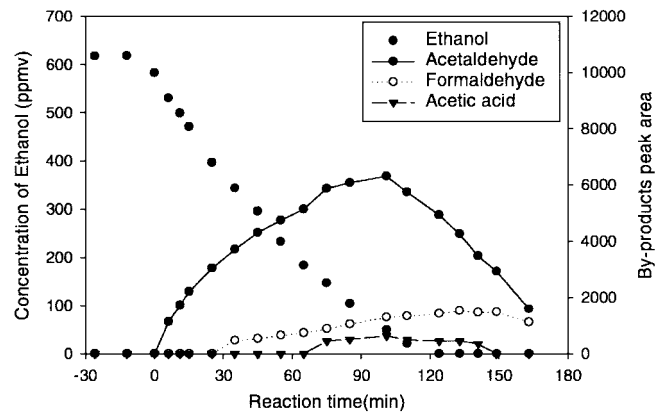


Fig. 7. Result of ethanol degradation with POF system(under the same conditions used for Fig. 3).

해 보았으나 고배율 작동시 발생하는 기계적 온도로 POF가 손상되어 측정이 불가능하였다. 한편 처음부터 원하는 코팅횟수로 만든 후 반응하지 않고, 반응에 이용한 것을 다시 코팅시켜 코팅횟수를 8회까지 증가시켜 보았을 때는 반응속도가 계속 증가하는 것을 관찰하였다. 이와 관련된 이유는 분해대상 물질인 TCE에 대한 선택적 결과(CI 라디칼에 의한 반응성 향상) 또는 광촉매의 전처리 효과라고 추측할 수 있다[17].

다른 시스템 변수인 광섬유의 직경 변화에 따른 결과 비교가 Fig. 5에 나타나 있다. 일정한 길이의 광섬유 직경의 증가는 코팅된 광촉매의 양과 반응면적의 증가를 의미하므로 반응성이 증가하다가 서서히 증가하는 폭이 감소하는데, 이는 직경의 증가는 상대적으로 반사횟수의 감소를 야기하여 광촉매에 의한 빛의 흡수가 감소하기 때문이다[11]. 그러므로 POF 번들을 제작할 때, 일정한 길이에서는 적절한 직경이 존재한다는 결론에 도달한다. Fig. 6에서는 사용된 POF의 수와 길이를 적절히 조절하여 POF 표면적을 일치시켰을 때 반응성은 거의 유사하게 측정됨을 나타낸다(1회 코팅의 경우에도 동일하게 확인됨). 위의 두 결과를 종합해보면 일정길이의 시스템 구성의 경우 적절한 직경을 갖는 POF의 수를 늘려 번들을 제작함이 가장 이상적이라 할 수 있는데, 물론 여기에 사용되는 광원의 세기도 고려되어야 함을 알 수 있다.

Fig. 7은 VOCs의 일종인 TCE 이외의 에탄올에 대한 광촉매 분해 결과이다. 중간 생성물로는 acetaldehyde, formaldehyde, acetic acid가 검

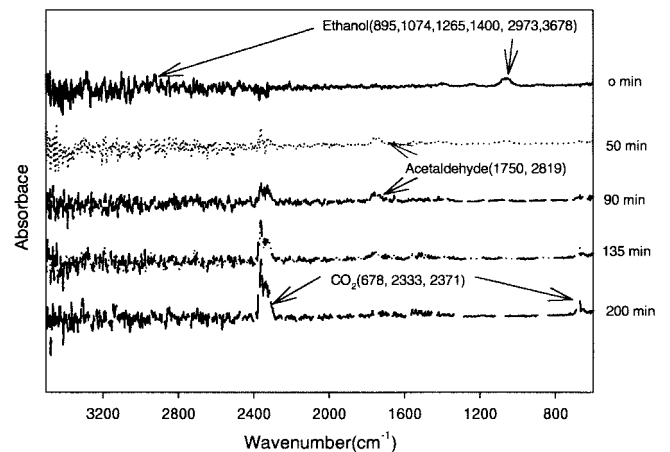


Fig. 8. Measurement of CO_2 in ethanol degradation with *in-situ* FTIR reactor.

출되었는데 이들 모두 생성되다 점점 감소하여 에탄올이 CO_2 로 완전 무기물화(mineralization)됨을 간접적으로 증명할 수 있었다. 그래서 CO_2 를 직접 확인하기 위하여 *in-situ*로 FTIR측정이 가능한 반응기를 제작하여 계속적인 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 전까지는 반응물의 제거에 초점이 맞춰져 있는 분석이 시도되었으나, 부산물의 파악과 최종 산물인 CO_2 의 측정은 매우 중요한 환경적/실용

적인 의미를 가지고 있다. 왜냐하면 반응물보다 유해한 산물은 절대적으로 바람직하지 않으며, 덜 유해하거나 무해한 산물 또는 최종적인 완전 mineralization 결과물인 CO₂로의 전환만이 실용적인 의미가 있기 때문이다. 또한 Fig. 8의 결과는 Fig. 7의 에탄올분해 실험의 GC분석 결과와도 비교할 수 있는데 에탄올이 완전히 전환되는데 약 90분 정도가 소요되며(FTIR과 GC의 sensitivity 고려), 부산물들까지 완전히 분해되어 CO₂로 전부 전환되는데 약 200분이 소요됨이 일치하였다.

4. 결 론

TiO₂(P25, Degussa)가 코팅된 POF 반응기를 이용하여 C₂HCl₃(trichloroethylene, TCE)와 에탄올의 기상 광촉매 분해반응을 검토하였다. Clad 층의 제거를 위하여 13종의 용매를 사용하여 용해도 파라미터나 작용기 등을 통하여 가능성을 확인해보았으나 아세톤에 3분간 용해할 경우가 가장 적정하다고 SEM을 통해 판단되었다. TCE의 광촉매분해 반응은 POF에 다중 코팅된 TiO₂의 두께에 크게 영향을 받았고, POF의 직경의 변화에 있어서는 직경이 증가할수록 반응이 증가하였으나, 상대적으로 광섬유 내의 반사횟수의 감소로 인해 반응성 증가가 줄어드는 결과를 확인하였다. 광섬유의 직경 및 길이의 동시변화를 통하여 반응표면적이 같으면 반응 정도가 일치함을 확인하였고, 에탄올 분해의 경우 *in-situ* FTIR 측정을 통하여 CO₂로 완전히 전환됨을 확인하였다. 결론적으로 본 연구에서는 plastic optical fiber를 이용하여 광화학반응을 도모할 수 있는 근거를 실험적으로 제시하였으며, 위와 같이 연구된 POF 시스템을 사용하면, QOF 시스템의 단점을 충분히 보완될 수 있으며, 광촉매반응 시스템의 상용화에 따른 환경정화 및 경제적 파급효과를 기대할 수 있으리라 판단된다.

감 사

본 실험은 (주)엔비오와의 기업 수탁과제(KIER A0-5157) 형식으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. Y. and Bahnemann, D. W.: *Chem. Rev.*, **95**, 69(1995).
- Ollis, D. F. and Al-Ekabi, H.: "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," Elsevier(1993).
- Pellizzetti, E. and Serpone, N.: "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis," NATO ASI Series 174, Plenum, New York(1986).
- Utsuna, S. K., Ebihara, Y., Nakamura, K. and Ibusuki, T.: *Atmospheric Environment*, **27**, 599(1993).
- Nimlos, M. R., Jacoby, W. A., Blake, D. M. and Milne, T. A.: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 732(1993).
- Kim, J. S., Itoh, K. and Murabayashi, M.: *Chemosphere*, **36**, 483(1998).
- Yoon, J. K., Yoon, W. S., Joo, H. K., Jeon, M. S. and Lee, T. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 288(2000).
- Moon, S.-C., Mametsuka, H., Tabata, S. and Suzuki, E.: *Catalysis Today*, **58**, 125(2000).
- Ollis, D. F. and Marinangell, R. E.: *AIChE J.*, **23**, 415(1977).
- Hoffmann, M. R. and Peill, N. J.: *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2974(1995).
- Hoffmann, M. R. and Peill, N. J.: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2806(1996).
- Hoffmann, M. R. and Peill, N. J.: *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, **108**, 221(1997).
- Shin, B. G. and Kim, J. J.: Optics and Technology, Optical Society of Korea, 25, July(2000).
- Jeong, H., Kim, J. S., Joo, H., Auh, C., Lee, T. K., Moon, I. and Yoon, W. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 352(2001).
- Sperling, L. H.: "Introduction to Physical Polymer Science," Wiley, New York(1986).
- Granqvist, C. G.: "Materials Science for Solar Energy Conversion System," Pergamon Press(1991).
- Kim, J. S., Itoh, K., Murabayashi, M. and Kim, B. A.: *Chemosphere*, **38**, 2969(1999).