

졸-겔 공정에 의해 제조된 가시광선 반응형 Cr/WO₃ 도핑 이산화티타늄 광촉매 투명 코팅막

임진익[†]

단국대학교 화학공학과

(2024년 2월 5일 접수, 2024년 4월 10일 수정, 2024년 4월 19일 채택)

Visible-light-responsive Cr/WO₃ Doped Titanium Dioxide Photocatalysis Transparent Coating Films Produced by Sol-gel Process

Jin Ik Lim[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Jukjeon-dong, Yongin-si, Gyeonggi-do, 16890, Korea

(Received February 5, 2024; Revised April 10, 2024; Accepted April 19, 2024)

초록: 가시광선 영역에서 안정적인 광활성 반응을 나타내며 유리표면에 적용하기 위해 다양한 농도의 Cr과 WO₃가 도핑된 TiO₂ 광촉매를 졸-겔 합성법으로 제조하였다. 이들의 활성측정은 메틸렌블루 및 메틸오렌지 분해법을 이용하여 인위적인 태양광으로써 500W 제논광원 하에서 측정 비교되었으며, 3.8% 몰비의 Cr과 10 mg의 WO₃를 최적 조성비로 정하였다. X-선 회절분석(XRD)을 통해 도핑된 원자들이 TiO₂의 아나타아제(anatase phase) 결정구조에 영향을 주지 않음을 관찰하였다. 광촉매 용액을 유리판에 딥 코팅한 후 동일하게 분석한 결과 아나타아제(anatase phase) 구조와 매끄러운 표면 및 원활한 광활성 특성을 관찰하였다. 본 연구에서 제안한 성분 및 조성비를 이용하여 제조된 광촉매는 산업, 의료기기 및 조직공학 분야에서 널리 응용될 수 있을 것이다.

Abstract: TiO₂ photocatalysts doped with various concentrations of Cr and WO₃ were prepared by sol-gel synthesis to achieve stable photoactive reactions in the visible light region and to be applied to the glass surface. Their activity was measured and compared under a 500 W xenon light source by artificial sunlight using methylene blue and methyl orange decomposition methods, and Cr in a 3.8% molar ratio and 10 mg of WO₃ were set as the optimum composition ratio. No change in the TiO₂ crystal structure due to the doped atoms was observed through X-ray diffraction analysis. After dipping and coating the photocatalyst on a glass plate, the anatase phase structure, smooth surface, and enhanced photoactive properties were observed as a result of the same analysis. The photocatalyst manufactured using the components and composition ratios proposed in this study can be widely applied in industrial, medical equipment, and tissue engineering fields.

Keywords: Cr/WO₃ doped TiO₂, visible light responsible photocatalyst, glass coating, medical lens, anti-pollution.

서 론

최근 광원에 의한 산화-환원반응을 촉매함으로써 화학반응을 유발시키는 광촉매를 이용한 다양한 제품들이 출시되고 있다. 그 중 이산화티타늄(TiO₂)은 뛰어난 광활성, 저비용, 높은 재현성과 무독성이라는 장점들로 인해 이상적인 광촉매의 소재로 인식되어왔으며 널리 연구되고 있는 소재이다. 그러나 치명적인 단점으로 이산화티타늄은 에너지 밴드 갭이 넓어 가

시광선(≥ 400 nm)영역에서는 낮은 에너지로 인해 활성화 되지 못하고 짧은 파장대인 자외선(UV) 광(≤ 380 nm)에 의해 주로 활성화되는 문제점을 갖고 있다.¹⁻⁴ 따라서 태양광을 비롯하여 일상에 사용되는 광원하에 개시되는 광활성 공정에는 사용이 매우 제한적이다.

최근 연구에 따르면, 이산화티타늄에 W, Fe, V, Mo와 같은 전이 금속으로 도핑하거나 Mn 및 Cr등을 도핑 시 가시광선 흡수 특성을 향상시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다. 이들 도판트(dopant)들은 이산화티타늄의 유효 밴드갭을 감소 시킴으로써 가시광선과 같은 낮은 에너지의 광원에서도 광촉매 효과를 발휘하게 해준다.⁵⁻⁹ 그러나 이들 도핑에 대한 다양한 연구가 진행되고 있으나 비용이나 효율면에서 아직 개선

[†]To whom correspondence should be addressed.
limjinik@dankook.ac.kr, ORCID 0000-0003-4803-0455
©2024 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

해야 할 부분이 많은 상태이다.

산화텅스텐(WO_3)은 2.8 eV의 밴드갭 에너지를 가진 n형 반도체 소재로 태양광 스펙트럼상에서 가시광선의 일부 영역 ($\leq 450 \text{ nm}$) 내에서 강한 흡수력을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이 소재의 안정적인 물리화학적 특성으로 인해 연구자들의 많은 관심을 끌고 있으며, 가시광선 반응성 광촉매를 개발하기 위해 이산화티타늄에 산화텅스텐의 도핑에 대한 광범위한 연구가 현재에도 진행되고 있다.¹⁰⁻¹³

이들 도핑 기술의 개발로 인해 밴드 갭이 낮아졌음에도 불구하고 산화텅스텐이 도핑된 이산화티타늄은 낮은 전환율과 느린 반응 속도의 단점이 있으며, 제한된 가시광선 파장 흡수 범위($\leq 450 \text{ nm}$)에 의해 상업성 있는 광촉매로의 적용에 어려움이 있는 상황이다.

본 연구에서는 다양한 전이금속 이온 중에서, Cr^{3+} 이온이 이상적인 도핑 후보로 선택되었다. Cr^{3+} 이온의 이온반지름이 0.755 nm로 Ti^{4+} (0.745 nm)의 반지름과 매우 유사하므로 Cr^{3+} 이온이 TiO_2 의 Ti원자 사이 즉, 격자내부로 빠르고 쉽게 혼합될 수 있다. 또한 이렇게 형성된 CrTiO_2 의 밴드갭 에너지가 (band gap energy 2.52 eV) TiO_2 (3.2 eV)의 밴드갭 에너지 보다 크게 낮아지는 효과를 얻을 수 있다. 더불어, 가해진 WO_3 의 밴드갭에너지는 2.8 eV으로써 도핑된 Cr과 TiO_2 및 WO_3 사이에 형성된 낮은 밴드갭 사이에서 계단식 전자 전달 반응을 용이하게 하여 보다 낮은 에너지인 가시광선 영역에서 광촉매 활성인 전자전달에 의한 산화와 환원반응의 효율을 향상시킬 수 있다고 판단된다.¹⁴⁻¹⁶

따라서, 본 연구의 목적은 (a) 가시광선 반응성 TiO_2 광촉매의 이상적인 Cr/ WO_3 도핑 조합을 설계하고, (b) Cr과 WO_3 의 농도가 광촉매의 광활성에 미치는 영향을 조사하여 최적의 조성을 찾으며, (c) 도핑된 TiO_2 광촉매를 유리기질에 코팅하는 기술의 개발이다.

실 험

재료. Titanium isopropoxide [$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$], chromium nitrate nonahydrate [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], isopropanol, tetraethyl orthosilicate, HCl, 그리고 acetylacetone(AcAc), terpineol(TPO), WO_3 등의 시약은 모두 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

광촉매의 합성. Cr이 도핑된 이산화티타늄 광촉매는 졸-겔 방법에 의해 제조되었다.¹⁷ 먼저, titanium isopropoxide 14.6 mL와 isopropanol 230 mL 그리고 증류수 108 mL를 혼합 후 HCl 880 μL 를 혼합하면서 pH 1로 맞추어 주었다. 80 °C에서 2시간 동안 환류(reflux) 후 chromium nitrate nonahydrate 0.0006 mol(0.24 g), 0.001 mol(0.4 g), 0.002 mol(0.8 g), 0.003 mol(1.2 g)을 증류수 3 mL에 녹인 후 각각 앞서 제조한 용액에 가한 후 80 °C에서 2시간 동안 교반하면서 Table 1에서와 같

Table 1. Ti/Cr Composition of Cr-doped TiO_2

Ti (mol)	Cr (mol)	Cr (%)
0.05	0.0006	1.2
0.05	0.001	1.9
0.05	0.002	3.8
0.05	0.003	5.7

은 몰 조성이 되도록 조제해 주었다. 그 후 각각의 침전물을 확보 후 400 °C에서 3시간 동안 열처리(calcinations)를 실시한 후 파우더 상태인 광촉매를 진공 포장한 후 보관하였다.

WO_3 도핑공정은 상기 기술한 내용 중 chromium nitrate nonahydrate을 0.002 mol(0.8 g)을 선택하여 가해진 후 WO_3 를 3, 5, 10, 그리고 30 mg을 각각 가하여 상기 내용과 동일하게 진행하였다.

유리에 광촉매의 코팅. 유리슬라이드에 SiO_2 전처리 코팅을 진행하기 위해 tetraethyl orthosilicate 1.386 g과 isopropanol 18.83 g, 증류수 0.24 g을 혼합한 용액에 유리 슬라이드를 1회 딥코팅한 후 100 °C의 오븐에 15분 동안 건조해주었다.

앞서 제조한 광촉매 혼합용액에 ethoxyethoxy ethanol(EEE) 30 g, acetylacetone(AcAc) 12 mL, 그리고 terpineol(TPO) 50 g을 혼합 용해시킨 용액에 SiO_2 전처리된 유리 슬라이드를 딥코팅 시킨 후 10분간 100 °C의 오븐에서 건조시켜주었다. SiO_2 가 코팅된 유리를 광촉매 용액에 딥코팅하고 100 °C에서 10분간 건조하는 방법으로 3회 코팅을 실시하고, 400 °C에서 3시간 동안 열처리시켜 주었다.

광촉매의 결정화도 및 조성분석. 도핑된 이산화티타늄 광촉매의 엑스선 회절패턴 분석(X-ray diffraction(XRD) patterns)은 Cu-K α radiation($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 40 kV와 100 mA에서 1/min의 속도로 diffractometer(D8 advance; Bruker AXS, Karlsruhe, Germany)를 이용하여 분석하였다.

Cr의 양에 따른 광촉매의 Cr/Ti 몰비의 분석은 Rh tube radiation source가 장착된 엑스선 형광분석기 PANalytical Axios X-ray fluorescence spectrophotometer(XRF) analyzer(PANalytical Inc., Almelo, Netherlands)를 사용하였고, 시료 파우더는 압축 펠릿을 제작하여 분석에 사용하였다.

코팅된 광촉매의 표면 및 흡광도 관찰. 도핑된 광촉매가 코팅된 유리의 표면형태를 관찰하기 위해 디지털현미경(digital microscope: A-2111; Dino-Lite, Taiwan)을 사용하였다.

Cr/ WO_3 도핑된 TiO_2 가 코팅된 유리기판의 투명도를 측정하기 위해 UV-Vis spectrophotometer(Models-3100, SCINCO CO., Ltd., Seoul, Korea)를 이용하였다.

광촉매의 활성측정. Cr/ WO_3 도핑된 TiO_2 광촉매의 활성은 메틸렌 블루(methylene blue, MB)의 광분해 정도를 측정하여 평가했다. 각 광촉매 파우더 60 mg을 50.0 mL의 MB 용액(4 mg/L)에 첨가했다. 그 후 혼합물을 1시간 동안 암실에서

교반하여 광촉매 표면의 산소와 MB 분자 사이의 흡착 평형을 확보한 후 500 W 제논 램프(xenon-lamp)를 조사하여 태양광의 효과를 나타내게 했다.

파우더인 경우 0, 10, 30, 60, 90, 120, 180분동안, 그리고 광촉매가 코팅된 유리슬라이드(76×26 mm²)는 0, 60, 120, 180, 300분 동안 자외선-가시광선 분광 광도계(SCINCO Co., Models-3100)에서 664 nm에서의 흡광도 변화를 관찰함으로써 MB의 분해정도를 비교 할 수 있었다.

메틸오렌지 흡착 및 분해에 대한 정량적인 측정을 위하여 농도가 다른 각각의 메틸오렌지용액(0, 1, 2, 4, 8, 12 µg/mL)을 준비하고 465 nm에서의 흡광도 측정을 통하여 표준 정량곡선을 얻었다. 메틸오렌지 20 mg/L 용액을 조제하고 이 용액 30 mL에 각각 다른 농도의 WO₃(3, 5, 10, 30 mg) Cr/TiO₂ 광촉매를 3회 코팅한 가로 세로 각각 76×26 mm²인 유리 슬라이드에 담근 후 500 W 제논 램프(xenon-lamp)하에서 1시간 동안 반응시켜 주었다. 그 후 용액의 465 nm에서의 흡광도를 측정하여 분해에 대한 정량분석을 진행한 결과 최적의 WO₃의 양을 결정할 수 있었다.

결과 및 토론

엑스선 형광분석기(XRF) 결과. Cr이 농도별로 도핑된 TiO₂ 광촉매 내에 실제 도핑된 양을 측정하기 위해 Cr/Ti의 존재비를 Table 2의 XRF 데이터로 나타내었다. Cr이 도핑된 TiO₂ 내에서 Cr의 양은 1.2, 2, 4 및 5.7%의 몰비로 확인 되었으며, 이 결과는 계산된 이론적 값과 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

엑스선 회절패턴 분석(XRD) 결과. 티타늄 광촉매는 일반적으로 200 °C에서 열처리 공정 후 아나타자제(anatase phase)와 무정형의 영역이 관찰되다가 400 °C에서 보다 뚜렷한 아나타자제와 작은 비율의 브루카이트 (brookite)상도 같이 관찰된다. 600 °C 부터 루타일(rutile) 상이 관찰되기 시작하면서 800 °C에서는 강한 루타일(rutile) 상이 관찰되는데 광촉매로써 밴드갭 에너지 3.2 eV를 띄는 것으로 알려진 아나타자제 상(anatase phase)이 뚜렷한 400 °C를 적절한 열처리 온도인 것으로 판단하고 본 실험을 진행하였다.^{18,19} Figure 1에서와 같이 Cr이 도핑된 TiO₂ 광촉매의 XRD 결과 예상했던대로 아

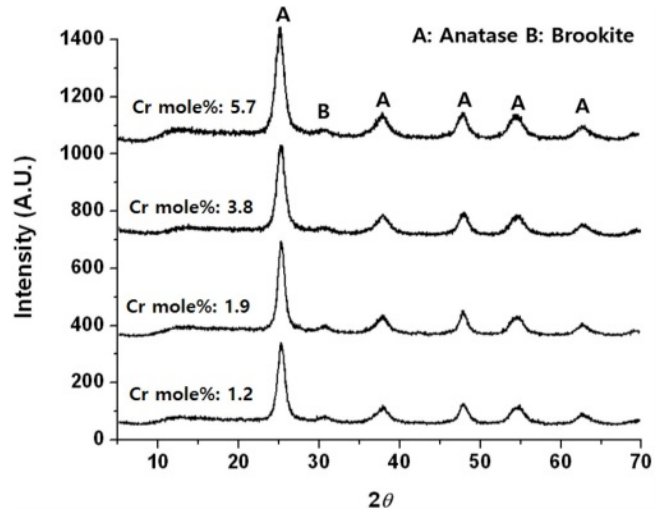


Figure 1. XRD patterns of Cr doped TiO₂ according to Cr concentration.

나타자제(anatase phase)와 작은 비율의 브루카이트(brookite) 상이 명확히 관찰됨을 확인하였으며, 도핑된 Cr원자의 양에 따른 결정구조의 피크상에 큰 변화가 관찰되지 않은 것으로 보아 Cr이 함유된 상태로 열처리하는 과정에서 TiO₂의 결정구조 변화에 큰 영향을 주지 않았으며, Figure 1에서 각각의 피크 intensity는 상당히 미미한 차이인 것으로 판단하였다.

도판트의 최적 농도의 결정. Figure 2에는 다양한 농도의 Cr이 도핑된 TiO₂ 광촉매로부터 시간 별 MB의 분해 테스트 결과를 나타내었다. 그 결과, 도핑된 Cr의 양과 상관없이 모두 일반광에서 광촉매 활성이 있음을 확인하였다. 광촉매 활성도는 도핑된 Cr의 양에 다소 비례하는 경향을 나타내었지만 Figure 1(d)에서와 같이 Cr의 양이 5.7%에서 광촉매의 활성이 낮아지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 일정량 이상의 Cr이 가해지게 되면 Cr끼리 뭉쳐지는 현상이 일어남에 따라 반응이 일어나는 단위 면적당 표면 상에서 정상적으로 도핑된 광촉매의 양이 상대적으로 적어지는 결과라고 예상된다. 따라서 본 실험을 통해 최적의 Cr의 양은 3.8%임을 확인할 수 있다.

3.8%의 Cr과 농도별 WO₃가 도핑된 TiO₂ 광촉매의 광활성을 측정하기 위해 메틸오렌지(MO)의 분해능에 대한 테스트를 진행하였고, 정량분석을 실시했다. Figure 3의 결과를 보면, WO₃의 양에 의존성 있게 MO의 분해가 증가하는 경향(3 mg: 7.8, 5 mg:7.2, 10 mg:5.5, 30 mg:5.3 µg/mL, WO₃양:남은 MO양)을 나타냈으며, 10 mg과 30 mg의 WO₃의 경우 큰 차이가 관찰되지 않았다. 이는 WO₃의 양이 많아짐에 따라 WO₃ 입자의 뭉침현상이 빈번해지면서 상대적으로 단위면적당 도핑된 광촉매의 양이 줄어드는 효과에 대한 결과라고 판단된다. 상기 실험들을 통해 Cr의 최적 비율은 3.8%이며, WO₃의 최적량은 10 mg인 것으로 결정할 수 있었다.

Table 2. Results of X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) of Cr Doped TiO₂ According to Cr Concentration

	Ti	Cr
1	98.9 (100%)	0 (0%)
2	98.5 (98.8%)	1.23 (1.23%)
3	97.7 (98%)	2.08 (2%)
4	95.3 (95.8%)	4.17 (4.2%)
5	93.8 (94.3%)	5.69 (5.7%)

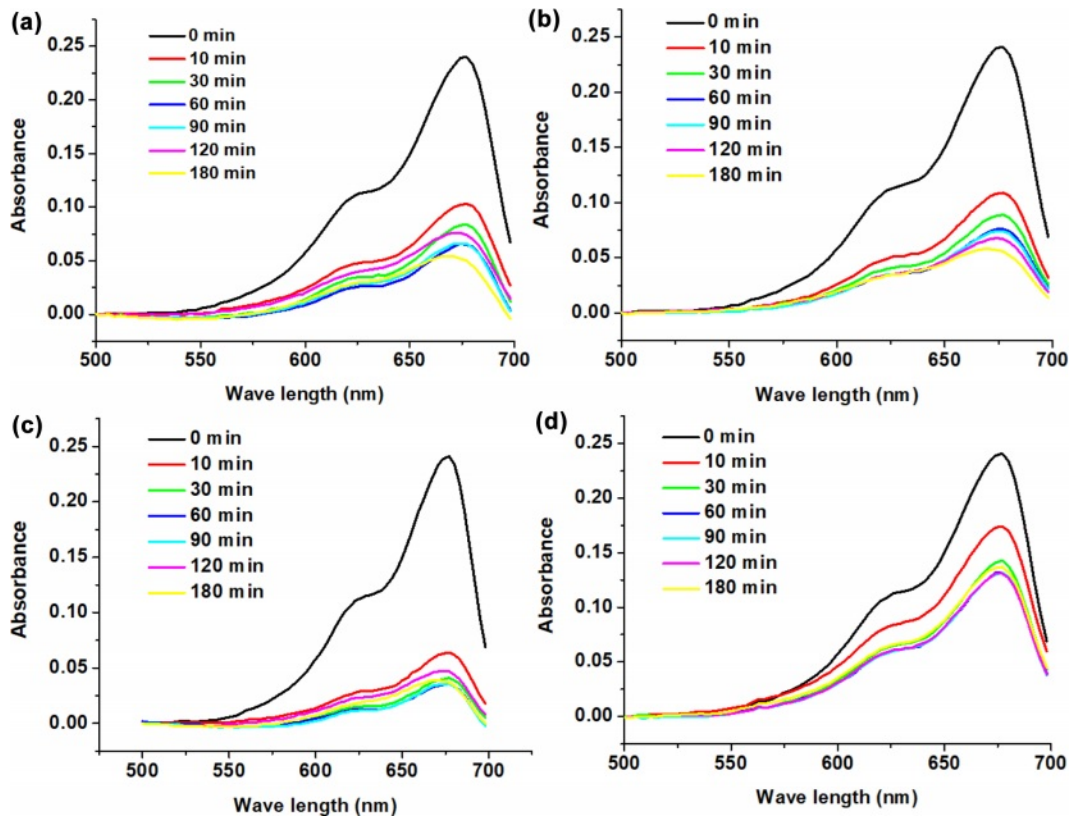


Figure 2. Photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂: (a) 1.2%; (b) 1.9%; (c) 3.8%; (d) 5.7% Cr.

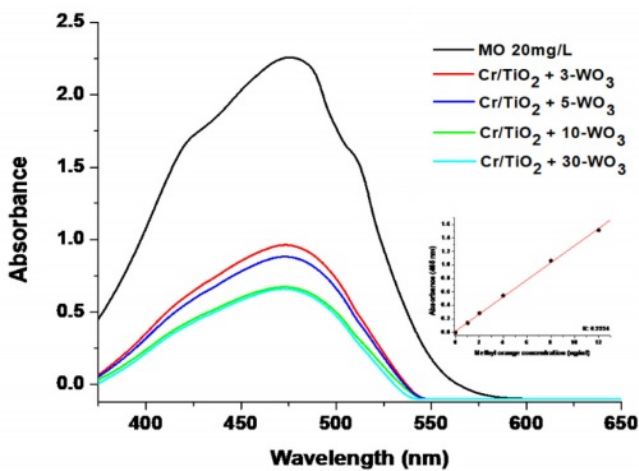


Figure 3. Photocatalytic activity of Cr/WO₃-doped TiO₂ and standard quantitative curve: (a) 3 mg; (b) 5 mg; (c) 10 mg; (d) 30 mg WO₃.

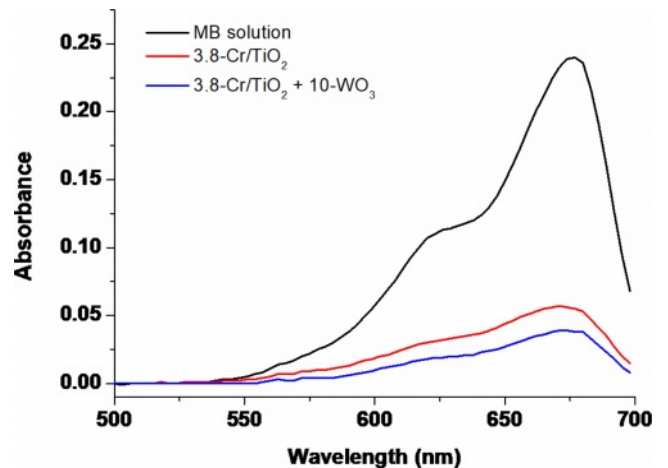


Figure 4. Photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ and Cr/WO₃-doped TiO₂.

메틸렌블루를 이용한 활성 비교. 3.8% Cr과 10 mg의 WO₃로 도핑된 TiO₂ 광촉매와 WO₃가 없는 광촉매에 대한 메틸렌블루(MB)의 분해효과를 간단히 비교해 보았다. Figure 4에서와 같이 두 가지 모두 500 W의 제논 램프 조건에서 매우 우수한 광활성을 나타내었고, WO₃가 존재하는 경우 좀 더 높은 효율이 나타나는 것을 확인하였다.

유리코팅 후 표면 분석 결과. 광촉매를 유리에 코팅시킨 후 표면상태와 광촉매로서의 특성등을 확인하고자 몇가지 추가분석을 진행하였다. Figure 5(a)에서 비정질의 유리로 인한 노이즈가 섞여 있긴 했으나 코팅된 광촉매로부터 명확한 아나타이제(anatase phase)상이 나타남을 XRD측정을 통해 확인 하였다. 또한 TiO₂ 광촉매만 코팅된 유리와 Cr/WO₃도핑된 TiO₂가 코팅된 유리 그리고 순수 유리의 흡광도의 측정을

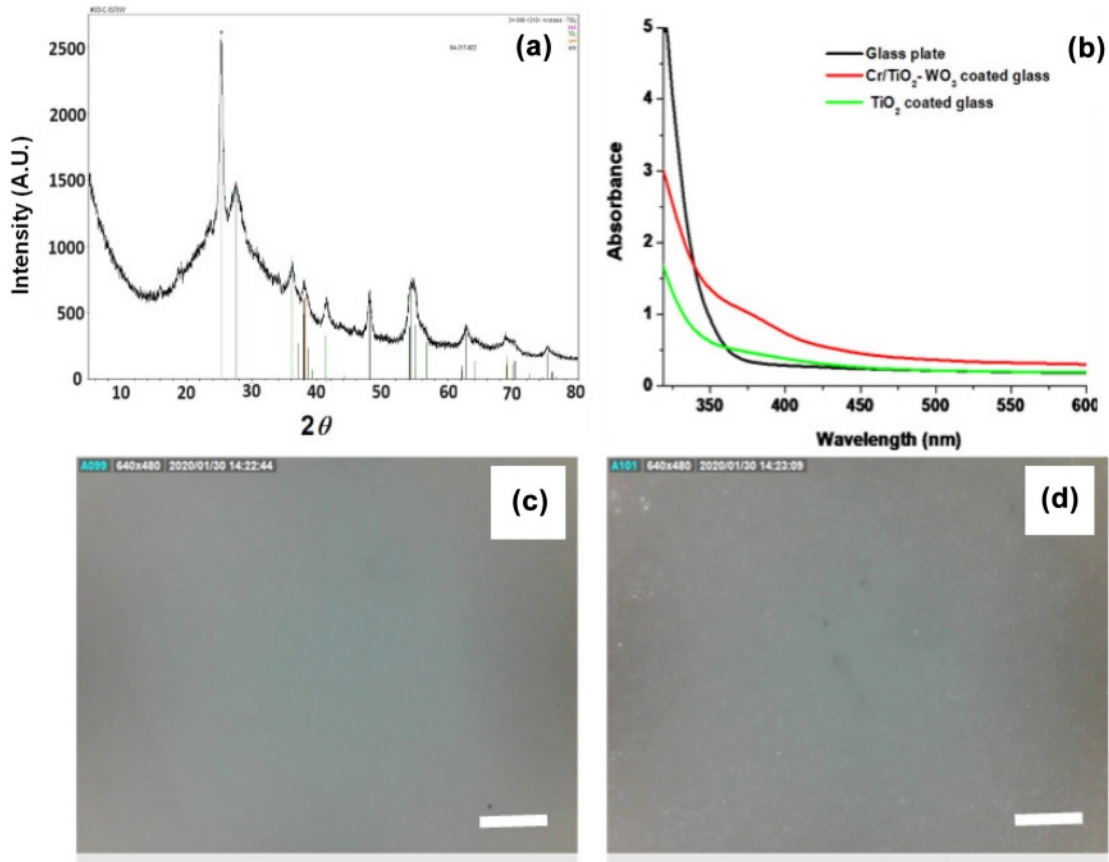


Figure 5. Characterization of the Cr/WO₃-TiO₂ photocatalyst-coated glass plates: (a) XRD pattern; (b) measurement of absorbance in the visible light region; (c) surface morphology photograph of uncoated glass plate; (d) surface morphology photograph of Cr/WO₃-TiO₂ photocatalyst-coated glass, $\times 250$, scale bar: 400 μm .

통해 가시광선에서의 흡수도 및 투과정도를 비교하였다. Figure 5(b)에서와 같이 Cr/WO₃ 도핑된 TiO₂가 코팅된 유리의 경우 나머지 두 개의 유리 슬라이드에 비해 가시광선 영역에서 흡광도가 상대적으로 증가되는 것이 관찰되었으며, 이는 가시광선 파장대의 흡수를 통해 광활성 반응이 진행되는 것에 대한 결과라고 판단된다. 그러나 관찰된 흡광도의 증가 정도는 가시광선의 투과가 불가능한 정도가 아닌 다수의 가시광선 파장이 통과하는 것으로 보이는바 투명도 또한 우수한 것으로 판단된다. Figure 5(c)와(d)는 순수 유리와 Cr/WO₃ 도핑된 TiO₂가 코팅된 유리의 표면 상태를 250배로 확대한 사진을 나타내었다. 광촉매를 유리에 코팅하는 공정에서 혼합시켜준 ethoxyethoxy ethanol(EEE)과 terpineol(TPO) 및 acetylacetone (AcAc)의 기능은 점도조절과 titanium isopropoxide의 안정화 작용을 통하여 고르고, 더욱 효과적으로 박막을 형성할 수 있게 해주는 기능을 가지고 있다. 이렇게 코팅한 결과, 사진상으로 일반 유리표면과 거의 유사한 정도의 고르고 치밀해 보이는 표면을 확인 할 수 있었다.

유리에 코팅된 Cr/WO₃ 도핑된 TiO₂ 광촉매의 활성 비교.
유리에 코팅된 Cr/WO₃ 도핑된 TiO₂ 광촉매의 활성을 확인하

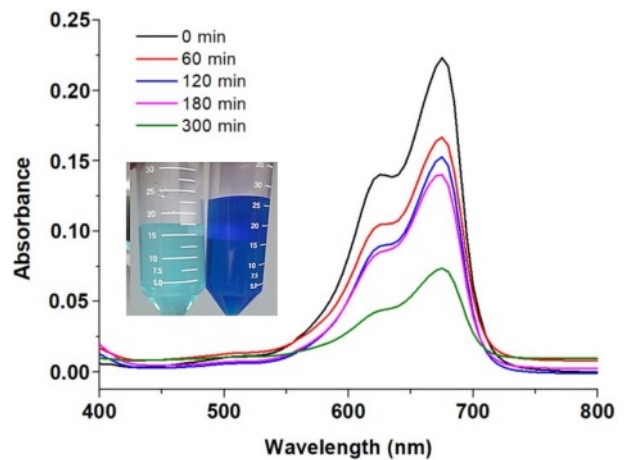


Figure 6. Photocatalytic activity of the Cr/WO₃-TiO₂ photocatalyst-coated glass plates and methylene blue photograph before and after reaction (300 min).

고자 본 실험을 진행했으며, Figure 6에서와 같이 시간에 따른 메틸렌블루(MB)의 감소를 확인할 수 있었다. 파우더와는

달리 제한적인 양으로 유리표면에 코팅되어 있는 광촉매의 특성상 반응시간을 300분까지 길게 정해두고 실험을 진행하였고, 유리에 코팅되어 있는 광촉매의 활성을 확인할 수 있었다.

결 론

간단하고 재현성 높은 가시광선 반응성 광촉매는 WO₃와 Cr 및 Ti 전구체 용액을 이용한 졸-겔 방법을 적용하여 성공적으로 제조되었다. Cr/WO₃ 도핑된 TiO₂ 광촉매의 원소 조성, 광촉매 활성, 결정성, 표면 형태 및 최적 조성비와 코팅방법 등에 관한 연구를 통해 그 특성과 성능에 대한 데이터들을 정량화 하였다. 이번 실험으로부터 Cr/Ti의 최적 몰비는 3.8% 임을 관찰했으며 일정량 이상의 Cr이 함유됨에 따라 광촉매 활성이 감소하는 것이 관찰되었다. Cr/WO₃ 도핑된 TiO₂ 광촉매가 코팅된 유리 슬라이드는 효과적인 광촉매 활성과 안정적인 표면 형태를 확인할 수 있었다. 최근 연구에서 이산화티타늄에 W, Fe, V, Mo, Mn 및 Cr등을 도핑 시 가시광선 흡수 특성과 비교해서 전반적으로 메틸렌블루의 분해속도가 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 향후, 광 노출 시간에 따른 광촉매의 활성 변화와 안정성을 비롯하여 Cr에 따른 광촉매의 크기 및 비표면적 변화등 광촉매의 도핑 형성 메커니즘과 분자 간 상호 작용을 더욱 이해하여 다양한 산업에 적용하기 위한 추가적인 연구가 필수적으로 진행되어야 할 것이다.

감사의 글: 본 연구는 2024년도 단국대학교 대학 연구비 지원으로 연구되었음.

이해상충: 저자는 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Sari, Y.; Gareso, P. L.; Armynah, B.; Tahir, D. A Review of TiO₂ Photocatalyst for Organic Degradation and Sustainable Hydrogen Energy Production. *Int. J. Hydrog. Energy* **2024**, *55*, 984-996.
- Piątkowska, A.; Szymański, K.; Mozia, S. Effect of Sulfur on the Solar Light Photoactivity of TiO₂-based Photocatalysts. *Chem. Eng. Res. Des.* **2023**, *195*, 721-731.
- Zahra, S.; Chang-Seo, L.; Fariborz, H. TiO₂ Photocatalyst for Removal of Volatile Organic Compounds in Gas Phase – A Review. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 2408-2439.
- Rosenthal, M.; Biktagirov, T.; Schmidt, W. G.; Wilhelm, R. Synthesis of New Graphene Oxide/TiO₂ and TiO₂/SiO₂ Nanocomposites and Their Evaluation as Photocatalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4367-4377.
- Sharotri, N.; Sharma, D.; Sud, D. Experimental and Theoretical Investigations of Mn-N-co-doped TiO₂ Photocatalyst for Visible Light Induced Degradation of Organic Pollutants. *J. Mater. Res.* **2019**, *8*, 3995-4009.
- Chen, A.; Chen, W. F.; Majidi, T.; Pudadera, B.; Atanacio, A.; Manohar, M.; Sheppard, L. R.; Liu, R.; Sorrell, C. C.; Koshy, P. Mo-doped, Cr-Doped, and Mo-Cr Codoped TiO₂ Thin-film Photocatalysts by Comparative Sol-gel Spin Coating and Ion Implantation. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 12961-12980.
- Giannakas, A.; Bairamis, F.; Papakostas, I.; Zerva, T.; Konstantinou, I. Evaluation of TiO₂/V₂O₅ and N,F-doped-TiO₂/V₂O₅ Nanocomposite Photocatalysts Toward Reduction of Cr(VI) and Oxidation Reactions by OH Radicals. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *65*, 370-379.
- Anwar, D. I.; Mulyadi, D. Synthesis of Fe-TiO₂ Composite as a Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue. *Procedia Chem.* **2015**, *17*, 49-54.
- Meftah, M.; Jafari, S. H.; Habibi-Rezaei, M. Fabrication of Mo-doped TiO₂ Nanotube Arrays Photocatalysts: The Effect of Mo Dopant Addition Time to An Aqueous Electrolyte on the Structure and Photocatalytic Activity. *Ceram. Int.* **2023**, *49*, 11411-11422.
- Mioduska, J.; Łapiński, M. S.; Karczewski, J.; Hupka, J.; Zielińska-Jurek, A. New LED Photoreactor with Modulated UV-vis Light Source for Efficient Degradation of Toluene over WO₃/TiO₂ Photocatalyst. *Chem. Eng. Res. Des.* **2023**, *193*, 45-157.
- Spanu, D.; Recchia, S.; Mohajernia, S.; Schmuki, P.; Altomare, M. Site-selective Pt Dewetting on WO₃-coated TiO₂ Nanotube Arrays: An Electron Transfer Cascade-based H₂ Evolution Photocatalyst. *Appl. Catal. B.* **2018**, *237*, 198-205.
- Riboni, F.; Bettini, L. G.; Bahnemann, D. W.; Selli, E. WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ Photocatalysts: Effect of the W Precursor and Amount on the Photocatalytic Activity of Mixed Oxides. *Catal. Today* **2013**, *209*, 28-34.
- Balayeva, N. O.; Fleisch, M.; Bahnemann, D. W. Surface-grafted WO₃/TiO₂ Photocatalysts: Enhanced Visible-light Activity Towards Indoor Air Purification. *Catal. Today*, **2018**, *313*, 63-71.
- Koh, P. W.; Yuliati, A. L.; Lintang, B. H. O.; Lee, S. L. Increasing Rutile Phase Amount in Chromium-Doped Titania by Simple Stirring Approach for Photodegradation of Methylene Blue under Visible Light. *Aust. J. Chem.* **2014**, *68*, 1129-1135.
- Wang, C.; Shi, H.; Li, Y. Synthesis and Characterization of Natural Zeolite Supported Cr-doped TiO₂ Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 4328-4333.
- Hao, B.; Guo, J.; Zhang, L.; Ma, H. Cr-doped TiO₂/CuO Photocatalytic Nanofilms Prepared by Magnetron Sputtering for Wastewater Treatment. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 7106-7116.
- Swathi, K. S.; Gopalakrishna Naik, K. Structural, Morphological, and Optical Studies of Sol-gel Spin Coated TiO₂ Thin Films. *Mater. Today: Proc.* **2023**, *92*, 1149-1153.
- Vafaei, S.; Splingaire, L.; Schnupf, U.; Hisae, K.; Hasegawa, D.; Sugiura, K.; Manseki, K. Low Temperature Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals Using An Organic-inorganic Gel Precursor. *Powder Technol.* **2020**, *368*, 237-244.
- Jyothilakshmi, V. P.; Sindhu, S. Rutile-to-anatase Reverse Phase Transformation in Nano Titania with Morphological Changes in a Hydrothermal Approach. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2022**, *9*, 2427-2436.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.