

Ag-Multi walled carbon nanotube-TiO₂ 복합나노소재 제조 및 광감응성

Preparation and Photosensitivity of Ag-Multi Walled Carbon Nanotube-TiO₂ Nano Composite

김 성 필¹⁾ · 김 종 오[†]

Sung-Pil Kim · Jong-Oh Kim

Received: October 14th, 2015; Revised: October 23rd, 2015; Accepted: December 30th, 2015

ABSTRACT : MWCNT-TiO₂ nano composites and Ag-MWCNT-TiO₂ nano composites were prepared from Multi-Walled Carbon NanoTube (MWCNT), titanium (IV) butoxide (TNB) solution and silver nitrate (AgNO₃) by the sol-gel method. The dispersion and structure of Ag in the synthesized composites was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Field Emission Transmission Electron Microscopy (FE-TEM). X-Ray Diffraction (XRD) patterns of the composites showed that the composites contained an anatase phase. The Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) showed the presence of C, O, Ti and Ag peaks. The TiO₂ particles were distributed uniformly in the MWCNT network, and Ag particles were virtually fixed on the surface of the tubes. Also decomposition of the methylene blue was investigated according to UV radiation times for study photocatalytic activity. Ag-MWCNT-TiO₂ nano composites show high photodegradation than MWCNT-TiO₂ nano composites. The results indicate that the high conductivity of Ag improved the photoactivity of the MWCNT-TiO₂ composite.

Keywords : Ag-MWCNT-TiO₂ composites, Photocatalysis, Methylene blue

요 지 : 다층벽탄소나노튜브(MWCNT)와 titanium(IV) butoxide(TNB) 그리고 silver nitrate(AgNO₃)를 이용하여 졸-겔법으로 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체를 제조하였다. 복합체에서의 Ag의 분산 및 구조를 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(FE-TEM)으로 관찰하였다. X선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 복합체의 패턴을 보았을 때 anatase 결정구조를 확인할 수 있었다. 에너지 분광 분석기(EDX)로 원소성분을 분석한 결과 주요 원소인 C, Ti, O 그리고 Ag가 확인되었다. TiO₂ 입자는 MWCNT에 균일하게 분산되었고, Ag 입자는 튜브 표면에 고정되었다. 또한 UV 조사 시간에 따른 메틸렌블루의 분해를 통하여 광촉매 활성평가를 하였다. Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체는 MWCNT-TiO₂ 복합체보다 높은 광분해능을 보였다. Ag의 높은 전도성이 MWCNT-TiO₂ 복합체의 광활성을 향상 시킨다는 결과를 나타냈다.

주요어 : Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체, 광촉매 반응, 메틸렌블루

1. 서 론

산업이 발전하고 인구가 증가할수록 심각해지는 환경오염은 자연 정화만으로는 한계가 있어 물리적, 화학적, 생물학적 처리방법 등을 통하여 인위적으로 정화하고 있다. 하지만 오염물질의 분해 잔류물 생성 및 처리 비용 등의 문제가 있어 최근에는 오염물질을 유해 잔류물 없이 완전히 분해하는 방법에 대한 연구개발이 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 이러한 세계적 흐름에 맞춰 빛을 이용하여 잔류물 없이 유기 및 무기 오염물질을 분해 할 수 있는 광촉매인 TiO₂가 주목되었고 이러한 광촉매 반응의 연구는 1980년대부터

환경 분야에 적용되어 진행 중이다(Wu et al., 2013; Da dalt et al., 2013; Zhou et al., 2011). TiO₂ 광촉매 반응은 plasma, electron, beam, supercritical water oxidation, ozone과 같은 고급산화공정(Advanced Oxidation Process, AOP) 중 하나이며, 일반 산화제보다 강력한 산화력을 가진 OH 라디칼을 생성시켜 수중 유기화합물을 무해한 화합물로 분해시킨다(Yan et al., 2012; Hyung et al., 2007). 그리고 Carbon NanoTube(CNT)도 최근 폐수 속의 오염물질을 제거하기 위한 흡착제로서 널리 사용되어지고 있으며 CNT는 높은 기계적 강도, 큰 표면적, 속이 비어 있고 층으로 이루어진 구조 및 높은 화학적, 열적 안정성을 가지고 있다(Miranda et al., 2014). 따라

1) Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University

† Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University (Corresponding Author : jk120@hanyang.ac.kr)

서 흡착과 광분해의 두 가지 효과를 동시에 지니는 CNT-TiO₂ 복합체에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. CNT 표면에 TiO₂를 코팅시켜 유-무기 복합체를 합성하는 방법으로서 용매열 합성법과 기상 증착법 및 졸-겔법 등이 많이 사용되고 있다 (Morales et al., 2012; Gao et al., 2009). 용매열 합성의 경우 CNT 표면을 코팅하지 못하고 열반응을 통해 응집된 TiO₂ 입자가 표면에 증착된 형태로 합성되는 경우가 많으며(Park et al., 2014), 기상 증착법은 균일한 코팅을 하는 복합체를 합성할 수 있지만, 장치설계의 정밀함과 높은 단가로 인해 실용화하기에는 다소 무리가 있는 방법이다(Liu et al., 2013). 이에 비해 졸-겔법의 경우 반응을 진행하는데 온도를 가할 필요가 없으며 균일한 크기의 나노입자 형성에 용이하며 비교적 간단한 공정을 지니고 있어 CNT 표면에 TiO₂를 코팅하는 방법 이외에도 여러 종류의 복합체를 형성하는 데 유리한 방법이다(Eder et al., 2010). 또한 최근에는 촉매의 특성을 향상시키기 위하여 CNT-TiO₂ 표면에 Pt⁰(Xia et al., 2012), Zn²⁺(Praveen et al., 2007), Cd²⁺(Lei et al., 2012), Al³⁺(Mirzaee & Alizad-Farzin, 2014) 등의 금속물질을 도핑 하게 되면 전자와 정공의 재결합을 억제하고 OH 라디칼 생성을 증대시켜 광감응성 효율을 높인다고 보고 되고 있다(Zhang et al., 2011b). 이러한 금속물질 중 Ag는 비교적 저렴한 가격과 안정적이고 금속 촉매로서 효율성이 좋은 물질로 많은 연구가 진행되고 있다(Zhang et al., 2010). 본 연구에서는 졸-겔 방법을 이용하여 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체를 제조 후 SEM, FE-TEM, EDX, XRD를 통해 구조모양, 표면 상태, 원소조성을 분석하였다. 제조된 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 광촉매 효율은 UV-C와 UV-BLB 램프의 조사 하에 Methylene Blue(MB)의 색도 제거율을 통해 비교하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체 제조를 위하여 외경 10~20nm, 길이 10~30 μ m의 중공 다층벽탄소 나노튜브(MWCNT, >95%, Bucky USA)를 이용하였다. TiO₂의 전구체로는 titanium(IV) butoxide(TNB, SIGMA-ALDRICH)와 meta-chlorope roxybenzoic acid(mCPBA, SIGMA-ALDRICH)를 사용하였고, silver nitrate(AgNO₃, 99.8%, Daejung)로 나노 사이즈의 Ag 도핑을 하였다. 제조된 CNT-TiO₂와 Ag-CNT-TiO₂ 복합체의 광감응성 평가를 위하여 염기성 염료인 MB (C₁₆H₁₈ClN₃S, 95%, SIGMA-ALDRICH)를 이용하였으며, 램프는 UV-C(64W, 250nm, G.E)를 사용하였다.

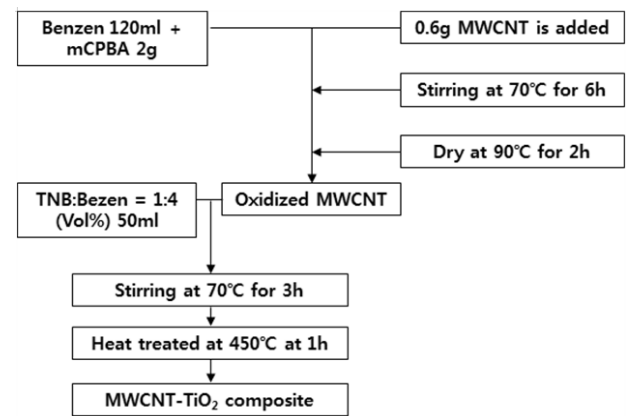
2.2 MWCNT-TiO₂, Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체 제조

2.2.1 MWCNT-TiO₂ 복합체 제조

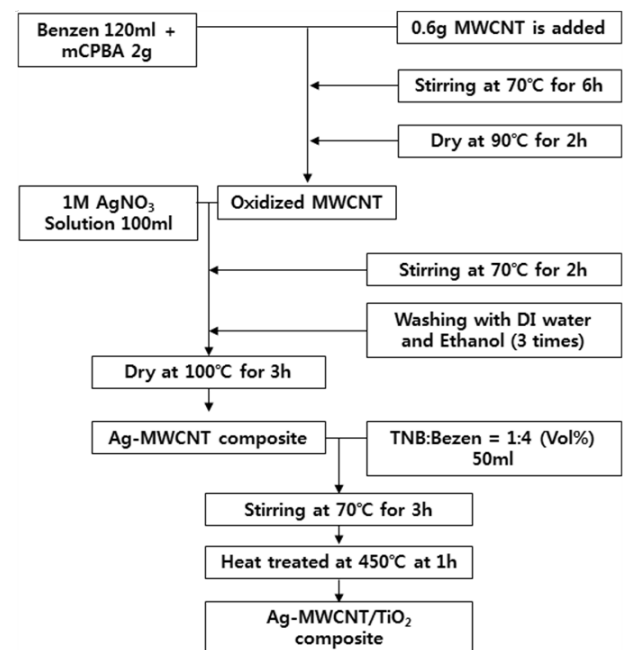
졸-겔법을 이용하여 MWCNT-TiO₂ 복합체를 제조하였다. 먼저 MWCNT의 산화 처리를 위해 mCPBA 2g을 Benzene 120mL에 용해시킨 후 MWCNT 0.6g을 넣어 70°C에서 6시간 동안 교반시켰다. 교반 후 여과기를 이용하여 분리한 MWCNT는 90°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 이렇게 산화된 MWCNT를 TNB : Benzen = 1 : 4 비율로 제조한 용액에 넣고 70°C에서 3시간 동안 교반 후 겔 형태가 되면 450°C에서 1시간 소성시켜 MWCNT-TiO₂ 복합체를 제조하였다.

2.2.2 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체 제조

MWCNT-TiO₂ 복합체의 제조법과 같은 졸-겔법을 이용



(a) MWCNT-TiO₂



(b) Ag-MWCNT-TiO₂ composite

Fig. 1. Schematic of the preparation process

하여 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체를 제조하였다. MWCNT-TiO₂ 복합체의 제조법과 동일하게 Benzen 120mL에 mCPBA 2g을 용해시킨 혼합액에 MWCNT 0.6g을 넣어 70°C에서 6시간 동안 교반시켰다. 교반 후 MWCNT를 분리하여 90°C에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 MWCNT는 1M의 AgNO₃ 100mL에 넣고 70°C에서 2시간 교반 후 이온교환수와 Ethanol로 3회 세척하였다. 세척 후 100°C에서 3시간 동안 건조한 Ag-MWCNT 입자는 TNB : Benzen = 1 : 4 비율로 제조한 용액에 넣고 70°C에서 3시간 동안 교반 후 겔 형태가 되면 450°C에서 1시간 소성시켜 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체를 완성하였다. Fig. 1은 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 실험 과정을 나타낸 도표이다.

2.3 MWCNT-TiO₂ 및 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 물리/화학적 특성 분석

제조한 복합체의 물리/화학적 특성 분석을 위해 X-Ray Diffraction, Bruker-AXS(XRD, New D8- Advance, Germany), Scanning Electron Microscope(SEM, Carl Zeiss, SIGMA, Germany), Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDX, Thermo, NORAN System 7, USA), Field Emission Transmission Electron Microscope(FE-TEM, JEOL, JEM 2100F, Japan)을 이용하여 측정하였다. 복합체의 결정구조 측정은 XRD를 사용하였고, SEM으로 복합체의 표면 상태를 관찰하였다. FE-TEM을 이용하여 Ag와 TiO₂의 크기 및 분포를 확인하였고 복합체의 원소 구성은 EDX로 관찰하였다.

2.4 MWCNT-TiO₂ 및 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 광감응성 평가

MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 광감응성 평가를 위해 UV 조사시간에 따른 MB의 분해 정도를 확인하였고 Fig. 2와 같은 반응 장치를 이용하여 회분식 실험을 진행하였다. 본 실험은 4개의 UV 램프(16W)가 장착된 UV 반응조 내에서 진행되었다. 실험에 사용된 자외선은

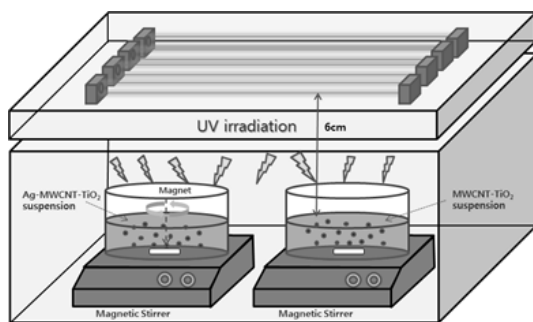


Fig. 2. Schematic diagram of photocatalytic reactor

254nm의 스펙트럼을 나타내었고, 총 조사량은 31W/m²였다. 수용액의 온도는 냉매를 이용하여 10°C로 일정하게 유지하였다.

0.1g의 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체 시료를 각각 5ppm의 MB 용액에 투입하고 흡착 평형을 이루기 위해 UV 램프를 작동하지 않은 상태에서 어둠 상자에서 20분간 교반시켰다. 복합체의 흡착 평형 후 반응장치에 설치된 UV-C 램프(64W, 250nm, G.E)와 UV-BLB 램프(64W, 365nm, philips)를 각각 작동하였다. UV 조사 시에 복합체의 고른 분산을 위해 magnetic stirrer를 이용하였다. 시료는 반응조에서 0, 20(어둠 상자에서 20분 교반 후), 25, 30, 40, 50, 80, 110 그리고 140분 마다 15mL를 채취하였고 원심분리기를 이용하여 입자와 분리된 시료를 UV spectrophotometer(Hach, DR/3900, U.S.A)를 이용하여 색도와 흡광도를 측정한 후 시료는 다시 반응조에 투입하였다.

3. 결 과

3.1 MWCNT-TiO₂ 및 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 물리/화학적 특성

MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 결정구조 특성을 알아보기 위하여 XRD 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. MWCNT-TiO₂ 복합체에서 광활성이 좋은 anatase 구조의 주요피크인 (101)피크를 비롯해 (004), (200), (105), (211), (204)면이 명확하게 나타났으며 Ag를 첨가한 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체에서도 anatase 구조의 (101), (004), (200), (105), (211), (204)면과 Ag의 (111), (200), (220)면의 특성 피크가 명확하게 나타났다. 이는 450°C에서 1시간의 열처리를 통해 anatase 결정구조(Zhang et al., 2011a)가 잘 형성되었음을 확인할 수 있으며, 이를 통해 높은 광활성을

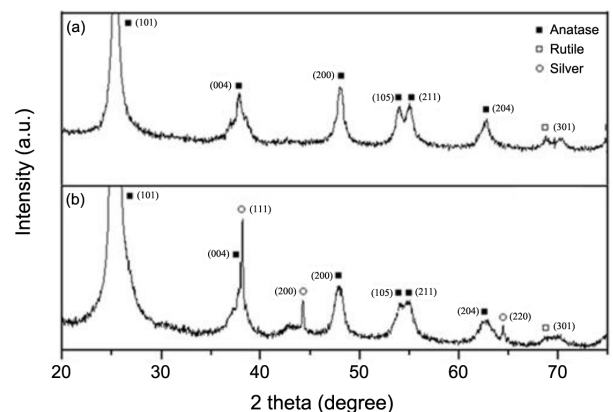


Fig. 3. XRD patterns of (a) MWCNT-TiO₂ composites and (b) Ag-MWCNT-TiO₂ composites

나타낼 것으로 사료된다.

SEM을 이용하여 제조된 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 표면 특성을 관찰하였고, SEM 이미지는 Fig. 4에 나타내었다. MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체 표면 모두 다양한 모양의 형상으로 이루어져 있었으며 MWCNT 표면에 TiO₂와 Ag 입자가 전체적으로 부착되어 있음을 확인할 수 있었다.

복합체의 성분 함량을 확인하기 위하여 EDX 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 5와 Table 1~2에 나타내었다. MWCNT-TiO₂ 복합체에서는 Ti 성분 36.22At%, O 성분 43.33At%, C 성분 20.45At%의 성분 함량을 보임으로써 CNT 위에 TiO₂

가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다. Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체에서는 Ti 성분 24.13At%, O 성분 21.09At%, C 성분 22.58At%, Ag 성분 32.20At% 성분 함량을 가졌으며, 주요성분인 C, Ti, O, Ag가 나타났고 TiO₂와 Ag 성분이 고루 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

복합체에서 Ag와 TiO₂ 성분이 잘 부착되었는지 SEM 이미지로만 판단하기 어렵기 때문에 복합체의 Ag 부착 여부를 확인하기 위해 FE-TEM으로 측정하였고 결과를 Fig. 6에 나타내었다. MWCNT-TiO₂ 복합체에서도 MWCNT에 TiO₂ 입자가 균일하게 퍼져 부착되어있음을 알 수 있었고 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체에서 7~8nm의 크기에 검정색을 띄

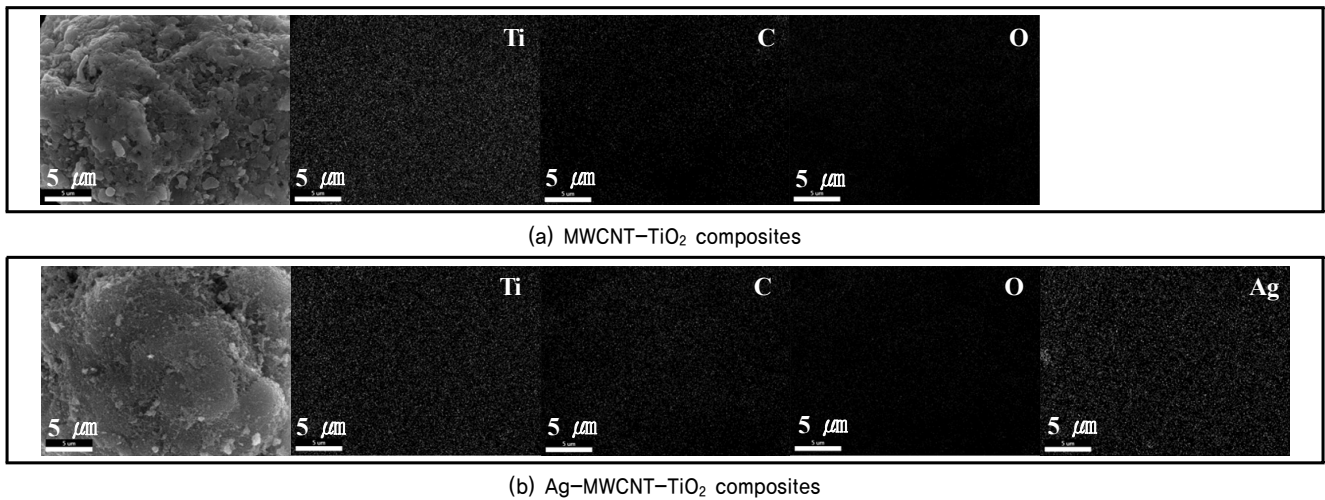


Fig. 4. SEM images (map type)

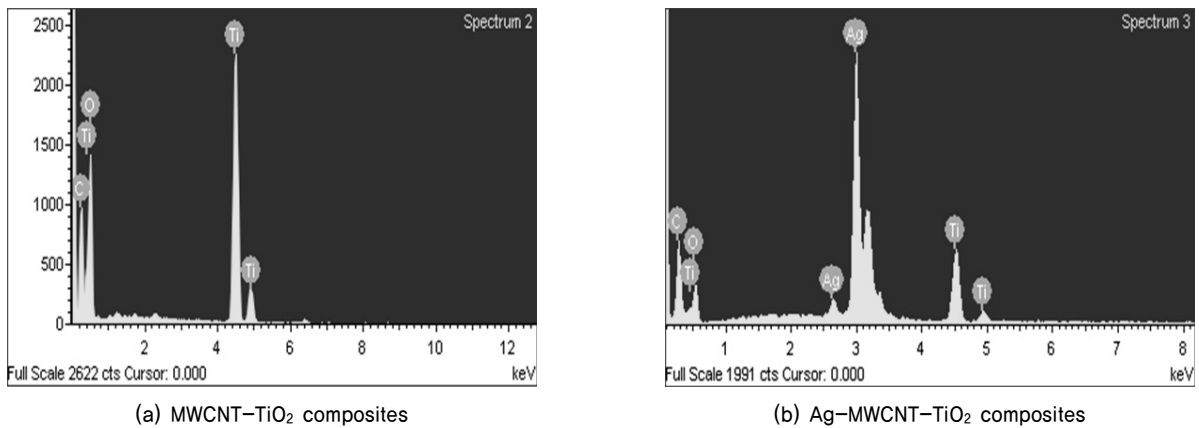


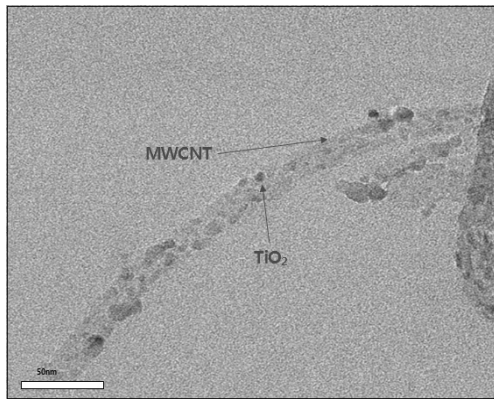
Fig. 5. EDX elemental spectra

Table 1. EDX elemental microanalysis of MWCNT-TiO₂ composites

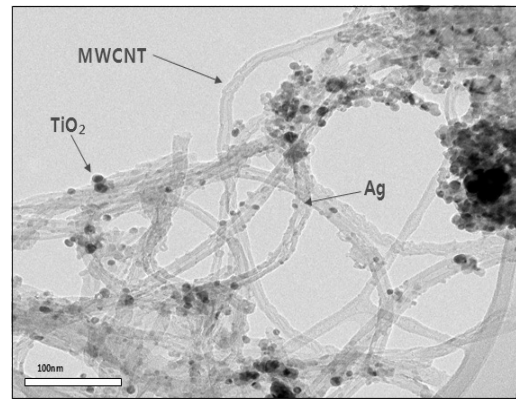
| Element | Weight (%) | Atomic (%) |
|---------|------------|------------|
| C | 9.19 | 20.45 |
| O | 25.93 | 43.33 |
| Ti | 64.89 | 36.22 |
| Totals | 100.00 | 100.00 |

Table 2. EDX elemental microanalysis of Ag-MWCNT-TiO₂ composites

| Element | Weight (%) | Atomic (%) |
|---------|------------|------------|
| C | 5.18 | 22.58 |
| O | 6.44 | 21.09 |
| Ti | 22.07 | 24.13 |
| Ag | 66.31 | 32.20 |
| Totals | 100.00 | 100.00 |



(a) MWCNT-TiO₂ composites



(b) Ag-MWCNT-TiO₂ composites

Fig. 6. FE-TEM images

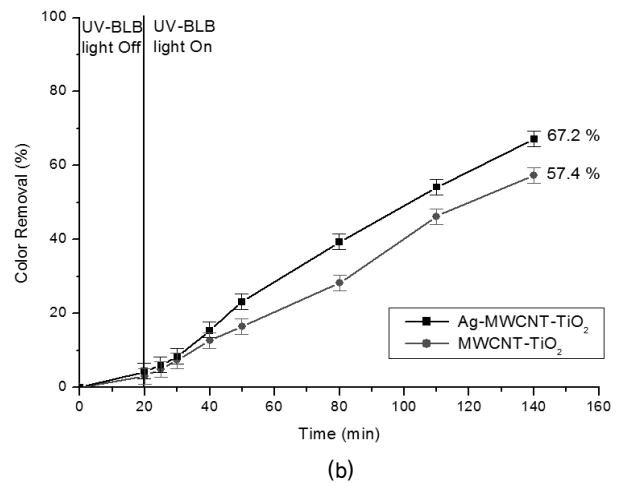
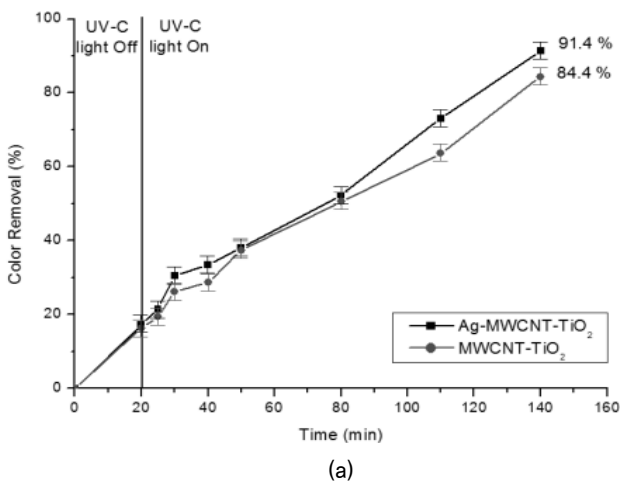


Fig. 7. The color removal (%) of MB solution for MWCNT-TiO₂ composites and Ag-MWCNT-TiO₂ composites under (a) UV-C light and (b) UV-BLB light irradiation

는 TiO₂와 5~6nm 크기에 회색을 띠는 Ag 입자가 MWCNT에 잘 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 MWCNT-TiO₂ 및 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 광감응성 평가

Fig. 7은 UV-C와 UV-BLB 램프로 각각 조사하여 MB 색도 제거 실험을 하여 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체와 MWCNT-TiO₂ 복합체의 광감응성 평가를 한 결과를 나타내었다. 실험 결과 UV-C 램프로 조사 하에서 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체가 MWCNT-TiO₂ 복합체 보다 MB의 색도 제거율이 각각 7%와 9.8%로 높았으며 Fig. 8에서 UV-C 램프로 조사 시간에 따른 MB의 흡광도 변화를 통하여 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체가 MWCNT-TiO₂ 복합체보다 흡광도 값이 빨리 낮아지는 것으로 보아 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체를 이용할 때 MB 색도 제거율이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ag 원소가 효율적으로 빛을 흡수할 수 있을 뿐만 아니라 전자와 정공의 재결합을 줄일 수 있기 때문에 이와 같은 결과가

나왔다고 사료된다. 또한 ZHU Lei의 연구(Lei et al., 2012)에 따르면 CdS를 도핑 하여 제조된 Cds-CNT-TiO₂ 복합체의 MB 색도 제거율이 CNT-TiO₂와 pure TiO₂보다 각각 10%와 70% 상승한다는 결과가 나왔다. Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체와 간접적으로 비교하여 보았을 때 Ag를 도핑 함으로서 MWCNT-TiO₂ 복합체와 pure TiO₂보다 광감응성이 향상된다는 것을 확인할 수 있다.

TiO₂ 광촉매는 밴드 갭 에너지 이상의 에너지를 갖는 빛을 흡수하게 되면 가전도대에는 정공이 이동하고 전도대에는 전자가 생성이 된다. 정공은 물 분자를 산화시켜 큰 산화력을 지니는 OH 라디칼을 형성한다. 전자는 산소와 반응하게 되고 과산화 라디칼을 형성하여 물과 반응 후 과산화수소가 생성된다. 하지만 전자와 정공은 재결합을 빠르게 하여 전자-정공 쌍의 재결합을 늦춰줘야 효율이 증가하게 된다. Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체에서 MWCNT는 전자 수용체의 역할을 하였으며, Ag의 fermi level은 TiO₂의 conduction

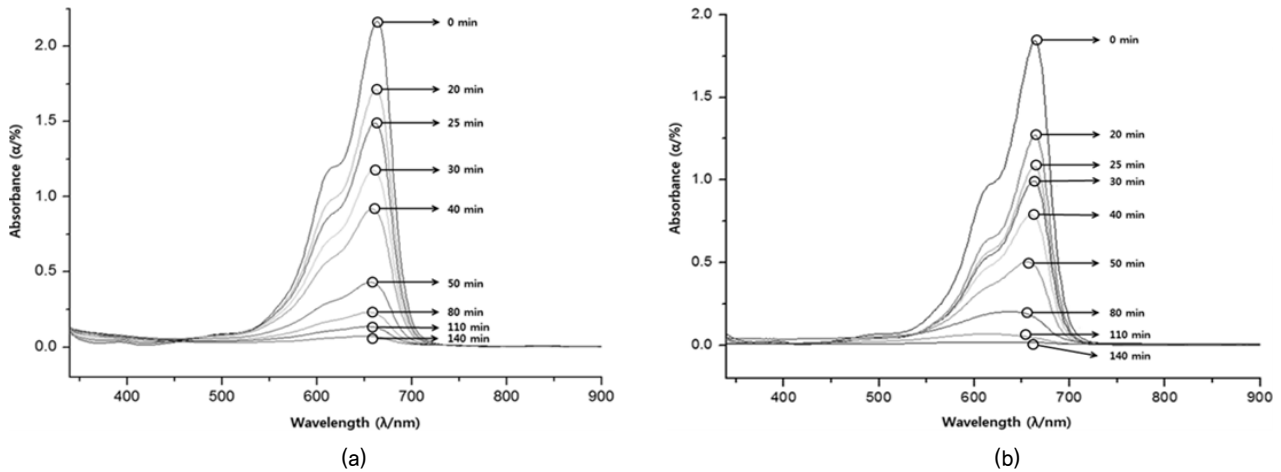


Fig. 8. UV-vis absorbance of (a) MWCNT-TiO₂ composites and (b) Ag-MWCNT-TiO₂ composites under UV-C light irradiation for MB removal

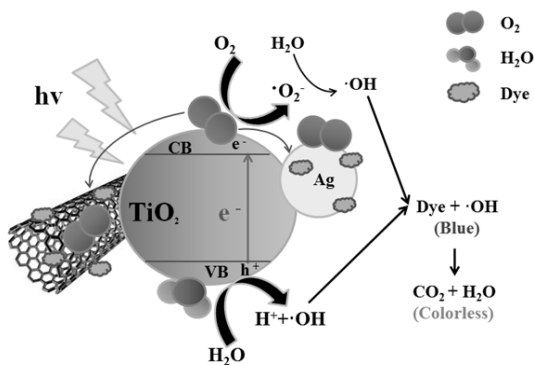
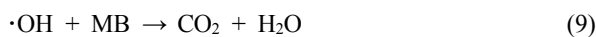
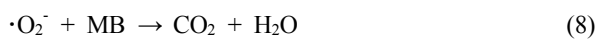
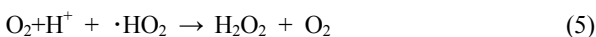
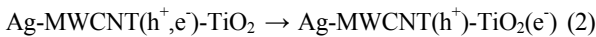
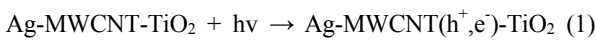


Fig. 9. Schematic of proposed photocatalytic oxidation mechanism of Ag-MWCNT-TiO₂ composite

band 근처에 위치하게 된다. 따라서 UV가 조사되면 전자는 MWCNT와 Ag로 쉽게 이동을 할 수 있고 전자-정공 쌍의 재결합이 감소하게 되어 더 많은 시간 광촉매 반응을 하는 데 사용할 수 있다(Ouyang et al., 2013; Silva & Faria, 2009).

Ag-MWCNT-TiO₂ 광촉매의 반응식은 다음과 같다.



Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체에 의한 MB의 제거 메커니즘을 Fig. 9에 나타내었다.

4. 결 론

MWCNT와 TNB, AgNO₃를 이용하여 졸겔법으로 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체를 제조하였다. 제조된 복합체의 SEM과 FE-TEM의 이미지에서 MWCNT에 TiO₂와 Ag의 입자가 균일하게 분산되어 있고, 부분적으로 응집되어 있는 부분이 있었지만 MWCNT의 표면에 TiO₂와 Ag의 입자가 부착되어 있는 것을 보여 주었다. EDX 분석 결과에서 C, O, Ti, Ag와 같은 주요 원소가 확인되었으며 XRD 분석을 통하여 MWCNT-TiO₂ 복합체와 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체 결정구조는 활성이 좋은 anatase 구조가 명확하게 나타났다. MB를 사용하여 광활성 실험을 한 결과 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체가 MWCNT-TiO₂ 복합체보다 광분해능이 우수한 것을 나타냈으며, Ag의 높은 전도성이 Ag-MWCNT-TiO₂ 복합체의 광활성에 도움을 주는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 한국연구재단 기초연구지원사업(NRF-2013R1A2A1A09007252)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Da Dalt, S., Alves, A. K. and Bergmann, C. P. (2013), Photocatalytic degradation of methyl orange dye in water solutions

- in the presence of MWCNT/TiO₂ composites, *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, Issue 5, pp. 1845–1850.
2. Eder, D., Motta, M. S. and Windle, A. H. (2010), Nanoengineering with residual catalyst from CNT templates, *Acta Materialia*, Vol. 58, Issue 13, pp. 4406–4413.
 3. Gao, B., Chen, G. Z. and Puma, G. L. (2009), Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 89, Issue 3, pp. 503–509.
 4. Hyung, H., Fortner, J. D., Hughes, J. B. and Kim, J. H. (2007), Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase, *Environmental science & technology*, Vol. 41, No. 1, pp. 179–184.
 5. Lei, Z., Meng, Z. D., Cho, K. Y. and Oh, W. C. (2012), Synthesis of CdS/CNT-TiO₂ with a high photocatalytic activity in photodegradation of methylene blue, *New Carbon Materials*, Vol. 27, Issue 3, pp. 166–174.
 6. Liu, H., Dong, X., Duan, C., Su, X. and Zhu, Z. (2013), Silver-modified TiO₂ nanorods with enhanced photocatalytic activity in visible light region, *Ceram. Int.*, Vol. 39, pp. 789–795.
 7. Miranda, S. M., Romanos, G. E., Likodimos, V., Marques, R. R., Favvas, E. P., Katsaros, F. K. and Silva, A. M. (2014), Pore structure, interface properties and photocatalytic efficiency of hydration/dehydration derived TiO₂/CNT composites, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 147, pp. 65–81.
 8. Mirzaee, O. and Alizad-Farzin, Y. (2014), A case study for fabrication of MWCNT-TiO₂ hybrid reinforced aluminium matrix nanocomposites, *Mechanics of Advanced Composite Structures*, Vol. 1, Issue 2, pp. 107–111.
 9. Morales, E. R., Mathews, N. R., Reyes-Coronado, D., Magaña, C. R., Acosta, D. R., Alonso-Nunez, G. and Mathew, X. (2012), Physical properties of the CNT: TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating, *Solar Energy*, Vol. 86, Issue 4, pp. 1037–1044.
 10. Ouyang, K., Xie, S. and Ma, X. O. (2013), Effect of key operational factors on decolorization of methyl orange by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂/CdS composite under simulated solar light irradiation, *Ceramics International*, Vol. 39, Issue 7, pp. 8035–8042.
 11. Park, J. Y., Lee, K. H., Kim, B. S., Kim, C. S., Lee, S. E., Okuyama, K. and Kim, T. O. (2014), Enhancement of dye-sensitized solar cells using Zr/N-doped TiO₂ composites as photoelectrodes, *RSC Advances*, Vol. 4, Issue 20, pp. 9946–9952.
 12. Praveen, B. M., Venkatesha, T. V., Naik, Y. A. and Prashantha, K. (2007), Corrosion behavior of Zn-TiO₂ composite coating, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 37, Issue 6, pp. 461–465.
 13. Silva, C. G. and Faria, J. L. (2009), Effect of key operational parameters on the photocatalytic oxidation of phenol by nanocrystalline sol-gel TiO₂ under UV irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 305, Issue 1, pp. 147–154.
 14. Wu, W. Q., Lei, B. X., Rao, H. S., Xu, Y. F., Wang, Y. F., Su, C. Y. and Kuang, D. B. (2013), Hydrothermal fabrication of hierarchically anatase TiO₂ nanowire arrays on FTO glass for dye-sensitized solar cells, *Scientific reports*, 3.
 15. Xia, B. Y., Ding, S., Wu, H. B., Wang, X. and Wen, X. (2012), Hierarchically structured Pt/CNT@TiO₂ nanocatalysts with ultrahigh stability for low-temperature fuel cells, *Rsc Advances*, Vol. 2, Issue 3, pp. 792–796.
 16. Yan, X., Zou, C., Gao, X. and Gao, W. (2012), ZnO/TiO₂ core-brush nanostructure: processing, microstructure and enhanced photocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, Issue 12, pp. 5629–5640.
 17. Zhang, F. J., Chen, M. L. and Oh, W. C. (2010), Photoelectrocatalytic properties of Ag-CNT/TiO₂ composite electrodes for methylene blue degradation, *New Carbon Materials*, Vol. 25, Issue 5, pp. 348–356.
 18. Zhang, K., Zhang, F. J., Chen, M. L. and Oh, W. C. (2011a), Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in present of anatase TiO₂-CNT catalysts, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 18, Issue 3, pp. 765–772.
 19. Zhang, X., Liu, F., Huang, Q. L., Zhou, G. and Wang, Z. S. (2011b), Dye-sensitized W-doped TiO₂ solar cells with a tunable conduction band and suppressed charge recombination, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, Issue 25, pp. 12665–12671.
 20. Zhou, W., Du, G., Hu, P., Li, G., Wang, D., Liu, H. and Jiang, H. (2011), Nanoheterostructures on TiO₂ nanobelts achieved by acid hydrothermal method with enhanced photocatalytic and gas sensitive performance, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, Issue 22, pp. 7937–7945.