

마이크로에멀전 방법에 의해 제조된 Ag/TiO₂의 Reactive Orange 16 제거에 관한 연구

Removal of Reactive Orange 16 by the Ag/TiO₂ Composite Produced from Micro-emulsion Method

이 시 진[†]

SiJin Lee

Received: July 12th, 2019; Revised: July 31st, 2019; Accepted: October 7th, 2019

ABSTRACT : For the development of long-wavelength responding photocatalyst, Ag was applied to commercial TiO₂ to produce Ag/TiO₂ photocatalyst. Moreover, micro-emulsion method was used in order to increase the efficiency of the photocatalyst by enhancing the dispersion of Ag. Physical properties of the manufactured catalyst were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), field emission transmission electron microscopy (FE-TEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). For the catalytic performance measurement, RO 16 (Reactive Orange 16) removal was performed with 25 ppm RO 16 under UV-A (365 nm) irradiation. In addition, ball milling and dip-coating method were used to synthesize the photocatalyst for the comparison of the outcomes of using different synthesis methods. In addition, catalytic performance was improved by varying the Ag content and surfactant content. The highest catalytic performance was shown at Ag/TiO₂ synthesized by micro-emulsion method with 2 wt% of Ag content, and 0.5 g of the surfactant.

Keywords : Micro-emulsion method, Ag/TiO₂, Photocatalyst, Reactive orange 16

요 지 : 본 연구에서는 장파장에서 감응하는 광촉매를 개발하기 위하여 상용화된 TiO₂에 Ag를 도핑하여 제조하였으며 광촉매 효율을 향상시키기 위하여 귀금속의 분산을 증대시키는 마이크로에멀전 방법을 이용하였다. 제조된 Ag/TiO₂의 물리적 특성은 SEM (Scanning Electron Microscopy), FE-TEM(Field Emission Transmission Electron Microscopy), DRS(Diffuse Reflectance Spectroscopy)를 통해 분석하였다. RO 16(Reactive Orange 16)에 대한 광촉매의 제거 효율은 25ppm의 RO 16을 대상으로 UV-A 영역(365nm)에서 수행하였다. Ag의 도핑방법에 의한 광촉매 효율을 비교하기 위해 볼밀링 및 딥코팅 방법으로 제조하여 광촉매 효율을 분석하였으며 광촉매 효율에 대한 Ag 및 계면활성제 함량에 대한 최적화를 진행하였다. 도핑방법에 따른 RO 16 제거효율 분석 결과, 마이크로에멀전 방법으로 제조한 Ag/TiO₂의 RO 16 제거효율이 가장 높았으며 Ag 함량 2wt%, 계면활성제 0.5g에서 가장 높은 제거효율을 보였다.

주요어 : 마이크로에멀전, Ag/TiO₂, 광촉매, Reactive orange 16

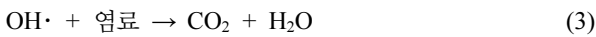
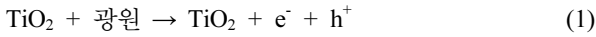
1. 서 론

인류의 발전에 따라 환경에 관심이 높아지며, 수중 난분해성 물질을 제거하는 처리방법이 개발되어져 왔다. 이 중 고급산화법(AOPs; advanced oxidation process)은 각광받는 분야 중 하나이다. 특히, 광촉매를 이용한 수처리분야는 다양한 연구자들에 의해 연구되어져 왔다. 광촉매는 완전분해가 가능하고, 2차 오염이 발생하지 않는다(Qu et al., 2018). 난분해성 물질 중 반응성 염료는 높은 유기물 부하 및 색도로 인해 수중환경에 악영향을 미친다. 광촉매로 사용되는

물질에는 TiO₂, ZNO, CdS 등 다양한 반도체가 이용된다(Zhang et al., 2016). 이 중 TiO₂는 빛에 의해 촉매가 분해되지 않고 오염원을 제거하여 일반적으로 사용되는 물질이다. TiO₂의 염료 제거 메커니즘은 Eq. (1)~(3)에 나타내었다. UV 빛에 광촉매가 감응하여 전자(electron, e⁻)가 여기되고 전도대로 이동하며 정공(hole, h⁺)이 생성된다. 이동된 정공이 TiO₂ 입자의 표면에 있는 H₂O 또는 OH⁻등과 반응하여 히드록실라디칼(hydroxyl radical, OH·)을 생산하고 유기물 및 난분해성 물질들을 무기화 한다(Qu et al., 2018). 특히, TiO₂는 3.2 eV의 밴드갭을 형성하여 UV에서만 감응

[†] Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University (Corresponding Author : sjlee@kyonggi.ac.kr)

하는 특징이 있다. 다양한 연구자들은 UV 파장만이 아닌 장파장에서도 감응이 가능한 광촉매를 개발하고자 하였으며(Momeni et al., 2015; Jaiswal et al., 2016; Nolan et al., 2016), 이에 따라 다양한 귀금속과 비금속들을 합성하여 장파장에서 감응하는 광촉매를 개발하고자 하였다.



다양한 귀금속 중 은을 TiO_2 에 도핑하여 장파장에서 감응하는 촉매가 보고된 바 있으며, 해당 물질은 실패수 내 존재하는 메틸오렌지를 94% 이상 제거하였다(Chaker et al., 2016). 또한, Co(III) 및 Fe(III) 를 TiO_2 에 도핑할 경우 2-클로로페놀과 메틸오렌지를 365nm 파장에서 90% 이상 제거하였다(Barakat et al., 2005). TiO_2 에 C-N-S를 도핑할 경우 테트라사이클린(tetracycline)을 365nm에서 95% 이상 제거하였다(Wang et al., 2011). 그러나 TiO_2 를 합성할 시 다양한 인자들에 의해 제거 효율이 변화하며, 특히 열처리, 금속함유율과 합성방법에 따라 효율이 변화된다(Tanaka & Sukanuma, 2001). 이에 따라 상용화된 TiO_2 (P-25)를 열처리 온도에 따른 효율변화에 대한 연구가 보고되었다(Machado & Santana, 2005). 온도가 증가하고 소성시간이 증가함에 따라 최대 50% 이상 광촉매효율이 저하됨을 확인하였으며, 금속함량별 연구에 따라 Ag 2% 보다 6%가 30% 이상 제거율이 높게 관찰됨을 보고하였다. 이처럼 다양한 인자에 따라 효율이 변화됨에 따라 적절한 촉매의 합성방법에 대한 연구가 필요하다(Zhang & Chen, 2009).

촉매의 합성방법에는 물리적 합성, 딥코팅(dip-coating) 방법, 마이크로에멀션(microemulsion) 방법 등 다양한 방법들이 연구되었다(Griot et al., 2000; Zielinska et al., 2010; Kulkarni et al., 2016). 딥코팅 방법의 경우 입자 크기를 감소하여 비표면적을 증대시키고, 촉매입자의 확산을 증대시킨다는 연구 결과가 보고된 바 있으며, 딥코팅 방법은 경제적인 합성 방법으로 용이한 제조 특성으로 인해 대량생산에 적합하다. 이 중 마이크로에멀전 방법은 나노입자의 모양 및 크기 조절에 효과적인 방법으로 나노촉매 합성에 적합한 방법이다. 나노입자의 생성을 위한 미세 비균질체를 제공하고, 촉매간의 분포는 유입 방울의 동역학에 의해 제어된다. 또한, 계면활성제는 성장과 응집을 제한하는 케이지 같은 효과를 제공하여 안정적으로 촉매가 생성된다. 이에 따라 촉매에 합성물질이 고분산되며, 입자들 간의 강력한 커플링을 형성

한다. 더욱이, 열역학적으로 안정하여 등방적 특성을 갖는다(Zielinska et al., 2010; Zhu et al., 2012).

TiO_2 에 Pt를 마이크로에멀전 방법으로 도핑하여 2-propanol을 저감시키는 연구결과가 보고되었으며(Chavadej et al., 2008), Ag/ TiO_2 를 마이크로에멀전 방법으로 제조할 경우 페놀 10 ppm을 약 80% 제거시켰다(Zielinska et al., 2010). 그러나 마이크로에멀전 방법 중 금속 함유율 및 계면활성제 양에 따라 변화되는 광촉매 효율에 대한 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 Ag와 TiO_2 를 이용하여 장파장에서 감응하는 광촉매를 제조하였다. Ag/ TiO_2 의 제조는 볼밀링 방법(ballmilling method), 딥코팅 방법(dip-coating method) 및 마이크로에멀전 방법(microemulsion method)을 이용하여 도핑방법에 따른 RO16 제거효율을 비교하였다. 또한, Ag 함량, 계면활성제의 양과 초기 RO 16 농도에 따라 변화되는 효율을 확인하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 Ag/ TiO_2 광촉매 제조

장파장 영역에서 감응하는 광촉매를 제조하기 위해 TiO_2 에 Ag를 합성하였다. Ag는 다음과 같이 무전해도금을 이용하여 제조하였다. 질산은(silver nitrate, AgNO_3) 5.1g을 증류수 500mL에 용해시킨 후 0.1M 수산화암모늄(ammonium hydroxide, NH_4OH)을 투명해질 때 까지 교반하며 일정하게 주입하였다. 이후에 0.1M 포도당(glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 용액 100mL, 0.2M 황산 도데실 나트륨(sodium dodecylsulfate, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$) 50mL, 증류수 75mL를 순서대로 첨가하였다. 그 뒤에 0.1M 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH) 용액을 이용하여 pH를 11.5로 조절한 후 10분 동안 방치하였다. 준비된 은 나노입자는 추가적인 처리 없이 다음 실험에 사용되었다.

Ag/ TiO_2 제조는 각각의 방법의 효율을 비교하기 위해 볼밀링, 딥코팅 및 마이크로에멀전 방법으로 제조하였다. 볼밀링 방법은 TiO_2 5g에 2wt% Ag를 넣어 분쇄하였다. 비드 : 촉매는 500 : 1의 중량비로 1시간 동안 350rpm으로 분쇄하여 제조하였다. 딥코팅 방법은 2-propanol에 2% Ag를 넣고 2시간 동안 초음파처리를 실시한 후 TiO_2 5g을 첨가하여 교반을 하였다. 이후 에바포레이션을 실시하고 100°C에서 하루 동안 건조 하였다. 마이크로에멀전 방법은 Ag 나노입자 0.1g을 에탄올로 세 번 세척한 후 에탄올 20mL와 혼합하여 2시간 동안 초음파처리를 하였다. 제조된 용액은 0.5M HCl을 이용하여 산성으로 하였다. Ag/ TiO_2 나노입자

는 CTAB(hexadecyltrimethylammonium bromide)를 계면활성제, 1-pentanol을 보조계면활성제, hexanol을 유상으로 각각 사용하여 Ag 나노입자의 Water in Oil 마이크로에멀전을 통해 제조하였다. 마이크로에멀전 용액은 CTAB 0.5g을 hexane 15mL와 1-pentanol 1mL 혼합용액에 첨가한 후 30분 동안 혼합 용액이 투명해질 때까지 교반하여 제조하였으며, 제조된 용액에 TiO₂ 5 g을 첨가하고 30분 동안 초음파처리를 실시하였다. 10시간 동안 교반시킨 후 원심분리를 통해 나노입자를 추출하였으며, 100°C에서 24시간 동안 건조하여 최종적인 Ag/TiO₂ 나노입자를 제조하였다.

2.2 광촉매 특성 분석

제조된 Ag/TiO₂ 복합나노소재의 표면 특성을 파악하기 위하여 SEM(scanning electron microscope, Joel JSM-6500F, Peabody), FE-TEM(field emission transmission electron microscopy, S8000G, TESCAN), DRS(diffuse reflectance spectroscopy, DRA-2500, Agilent)를 실시하였다. SEM의 경우, 샘플을 Au/Pd 필름으로 코팅한 후 이차전자검출기로부터 표면 이미지를 확인하였다. FE-TEM 이미지는 초음파 처리된 샘플의 현탁액을 Cu grid에 배치한 후 가속 전압을 200keV으로 설정한 현미경을 통해 확인하였다. DRS 스펙트럼은 확산반사 분광법을 이용하여 산란 반사모드로 측정하였다. 밴드갭 에너지는 TiO₂ 기반 광촉매를 간접형 반도체라 가정하여 Kubelka-Munk 함수를 이용하여 분석하였다.

2.3 광촉매 분해 특성

TiO₂(P-25), Ag/TiO₂ 나노소재, 마그네틱 Ag/TiO₂의 광분해성을 파악하기 위하여, 메틸오렌지를 이용한 광분해 실험을 UV-A(365 NM, 30 W) 조건에서 진행하였다. 위 실험은 상온에서 0.1g의 촉매를 25mg/L 메틸오렌지 500mL에 첨가한 후, 해당 현탁액을 광분해 반응기에서 자외선으로 조사하였다. 반응 후 일정 시간별로 메틸오렌지 현탁액을 원심분리를 통해 회수하였다. 메틸오렌지 흡착량을 평가하기 위해 DR 5000 분광광도계를 이용하여 메틸오렌지의 반응 전후 농도를 최대 파장 463nm에서의 흡광도를 통해 측정하였다. 메틸오렌지의 광분해율은 Eq. (4)를 이용하여 계산하였다.

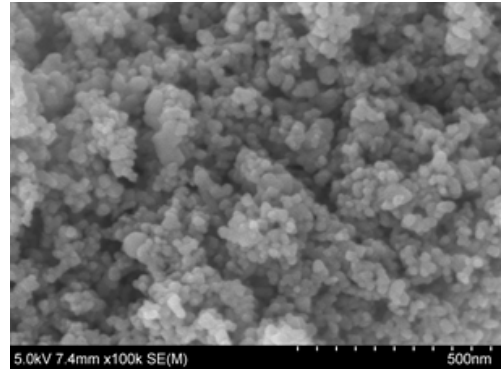
$$D(\%) = \frac{C_0 - C}{C} \times 100 \quad (4)$$

여기서, C₀는 흡착 전 메틸오렌지 농도(mg/L), C는 흡착 후 메틸오렌지 농도(mg/L)를 의미한다.

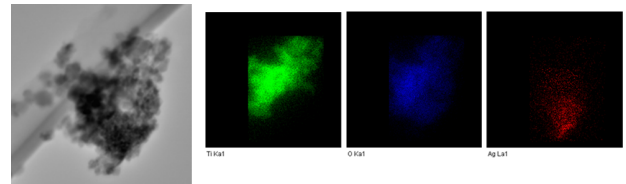
3. 결과 및 고찰

3.1 광촉매 특성 분석

3.1.1 SEM 및 TEM-EDS 분석결과



(a) SEM image



(b) TEM-EDS image

Fig. 1. Physical structure of Ag doped Ag/TiO₂

Fig. 1은 Ag 나노입자가 도핑된 Ag/TiO₂의 표면 구조를 나타낸 SEM 및 TEM-EDS 이미지를 나타내었다. SEM 이미지에서 Ag/TiO₂ 표면의 전반적인 모형은 구형 및 육면체형으로 관찰되었다. 볼밀링 방법, 딥코팅 방법 및 마이크로에멀전 방법 모두 비슷한 형태로 관찰되었다. Ag/TiO₂ 입자의 크기는 약 20~40nm로 비교적 균일한 분포를 보여주었다.

Ag/TiO₂가 균일하게 분산되어있는지 확인하기 위해 TEM-EDS분석을 실시한 결과, Ag/TiO₂ 표면의 주요 성분으로는 Ti, O, Ag가 관찰되었다. 매핑을 통해 각 성분의 분포를 관찰하였으며, Ag/TiO₂ 표면에 각 성분이 균일하게 분포하는 것으로 확인되었다.

3.1.2 DRS 분석결과

밴드갭 에너지의 변화를 확인하기 위해 DRS 분석을 실시하였다. DRS 분석은 TiO₂(P-25), 볼밀링 방법(Ag/TiO₂), 딥코팅 방법(Ag/TiO₂), 마이크로에멀전 방법(Ag/TiO₂)으로 제조된 4가지 촉매를 분석하였다. 분석결과, TiO₂는 3.2eV의 밴드갭을 관찰하였으며 볼밀링 방법, 딥코팅 방법, 마이크로에멀전 방법 모두 2.8-2.9eV에서 관찰되었다. Fig. 2는 Kubelka-Munk 함수를 이용하여 측정된 밴드갭 에너지를 나타내었으며, 은을 도핑할 경우 밴드갭 에너지가 기존 TiO₂

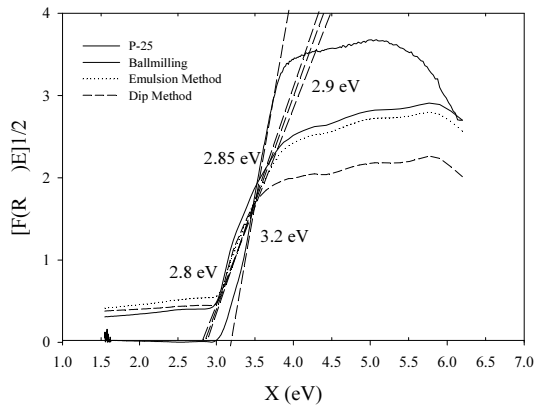


Fig. 2. DRS spectra of TiO_2 (P-25) and Ag/TiO_2 produced by various methods

(P-25)에 비해 약 2eV 감소함에 따라 더 낮은 파장의 광원으로 광촉매 동작이 가능하다.

3.2 광촉매 효율 분석

3.2.1 합성방법에 따른 광촉매 효율

볼밀링 방법, 딥코팅 방법, 마이크로에멀전 방법 등 다양한 방법을 통해서 촉매를 제조하였다. 제조되어진 촉매를 RO16 dye 25ppm를 넣고 광분해 실험을 실시하였다. 실험 결과 볼밀링 방법으로 제조한 Ag/TiO_2 는 30% 제거가 되었으며, 딥코팅 방법은 P-25보다 효율은 적었으나 2시간에 모두 제거가 되었다. RO16 제거에 대한 볼밀링 방법, 딥코팅 방법, 마이크로에멀전 방법, P-25의 반응속도상수는 각각 600 min^{-1} , 75 min^{-1} , 30 min^{-1} , 42 min^{-1} 로 나타났다. 기존 상용촉매인 P-25는 1시간 동안 90% 이상 제거하였다. 마이크로에멀전을 이용한 촉매의 효율이 볼밀링 방법과 딥코팅 방법 보다 높게 제거하였다. 특히 마이크로에멀전 방법을 이용하여 제조된 광촉매는 15분에 RO16 25ppm의 색도가 제거되었다. 기존 상용화된 P-25보다 효율이 높게 관찰되었

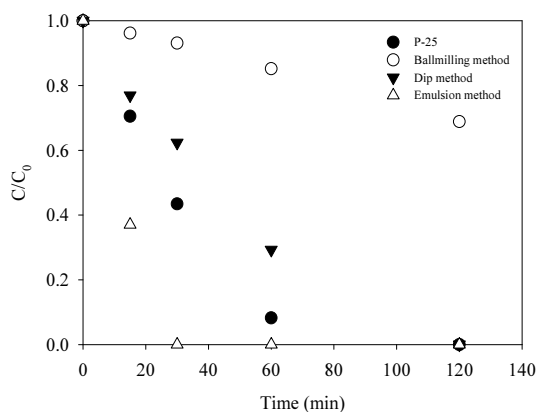
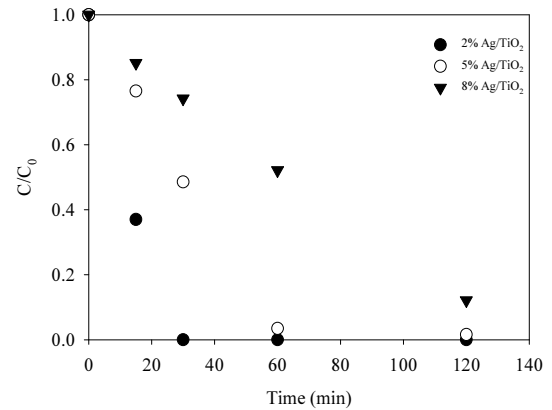


Fig. 3. RO16 removal of commercial TiO_2 (P-25) and Ag/TiO_2 produced by various methods

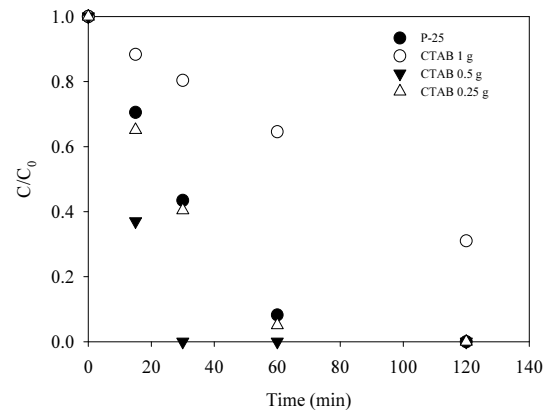
다. 마이크로에멀전 방법은 30분 안에 25ppm의 RO16이 모두 제거되었다. Cozzoli et al.(2004)에 따르면 마이크로에멀전 방법으로 Ag/TiO_2 나노입자를 합성 시 균일하게 촉매가 생성되었으며, 청결한 표면을 형성하여 반응성이 높아졌다고 보고하였다.

3.2.2 합성조건에 따른 광촉매 효율

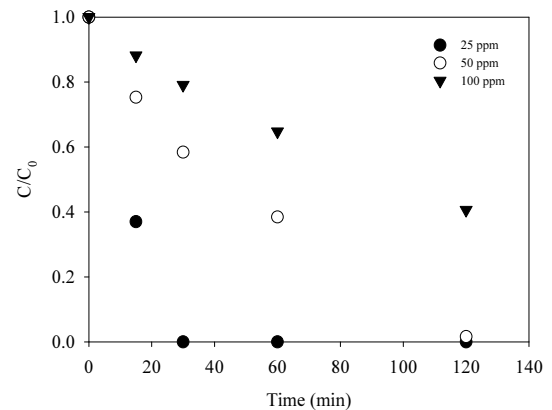
효율이 좋은 마이크로에멀전 방법을 이용하여 Ag 함량



(a) Ag content



(b) CTAB content



(c) RO16 concentration

Fig. 4. RO16 removal of the Ag/TiO_2 produced by microemulsion method in different conditions

을 변화시켜 실험하였다. Ag 함량은 2wt%, 5wt%, 8wt%로 제조하였다. 실험결과 2wt% Ag/TiO₂가 5wt%, 8wt%보다 효율이 높게 관찰되었다. You et al.(2005)에 따르면 1-4wt% Ag/TiO₂를 제조하였을 경우 methyl orange 40mg/L 제거 시 2wt%에서 가장 효율이 높았으며, 2wt% 이상의 Ag를 합성 시 TiO₂ 표면적이 좁아져 효율이 감소하였다.

도출된 최적 Ag 함량 조건으로 CTAB 계면활성제의 양을 달리하여 실험을 수행하였다. CTAB의 양은 0.25g, 0.5g, 1g으로 나누어 실험을 하였다. 실험 결과 CTAB 0.5g의 효율이 가장 높게 관찰되었다. Liang et al.(2005)에 따르면 계면활성제의 양에 따라 효율이 변화되었으며, 촉매간의 응집을 억제하기 위해 계면활성제의 양을 조절해야하며 적게 투여 시 촉매간에 응집이 발생하고, 다량 투여 시 촉매의 합성이 이루어지지 않는다. 이를 통해 CTAB의 양의 조절이 필요한 것으로 사료된다. 따라서 CTAB 농도별 실험을 통해 촉매를 통해 제거되는 RO16의 농도를 확인한 결과, 25ppm은 30분에 처리가 되었으며, 50ppm은 60분에 처리가 가능하였다. 100ppm의 RO16은 2시간까지 60%의 제거효율을 나타내었다. 이는 Ag 처리된 ZnO 나노입자의 처리속도보다 빠른 경향을 나타내었다(Bojana, 2017).

4. 결 론

장파장에서 감응하는 Ag/TiO₂ 광촉매의 제조 최적화를 통한 RO16 제거반응을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 마이크로에멀전 방법을 이용하여 제조하였다. SEM, TEM-EDS, DRS 분석을 통해 촉매에 Ag가 고르게 분포됨을 확인하였으며 2.8 eV로 장파장에서 감응이 가능한 촉매가 제조되었다.
- (2) 다른 촉매들과 효율을 비교하기 위해 볼밀링 방법, 딥코팅 방법과 비교하였으며 마이크로에멀전 방법이 RO16 25ppm을 30분 안에 모두 제거하여 가장 효율이 높았다.
- (3) 위 실험결과를 토대로 마이크로에멀전 방법의 조건 중 Ag의 함량을 변화시켜 실험한 결과 2wt% Ag/TiO₂가 가장 효율이 높았다. 또한, 계면활성제의 양을 조절하여 실험한 결과 0.5g에서 가장 효율이 높게 관찰되었다.
- (4) 결과적으로 다른 합성방법과 비교하여 고르게 도핑이 되는 마이크로에멀전 방법에서 효율이 가장 높았으며, Ag의 함량과 계면활성제의 양은 각각 2wt%, 0.5g에서 표면반응이 가장 높은 것으로 사료된다.
- (5) 따라서, 마이크로에멀전 방법으로 제조한 Ag/TiO₂는 장

파장에서 감응함에 따라 수처리 공정운영 비용을 줄일 수 있으며, 난분해성 물질인 염료 제거에 효과적임을 확인하였다. 이에 따라 본 연구는 수처리 소재 개발에 대한 기초자료로서 활용가능하다.

References

1. Barakat, A. M., Schaeffer, H., Hayes, G. and Ismat-Sz'hah, S. (2005), Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 57, pp. 23~30.
2. Bojana, S., Dejan, P., Aleksandar, C., Aleksandar, M., Maja, S., Biljana, B. and Goran, B. (2017), Enhanced photocatalytic degradation of RO16 dye using Ag modified ZnO nanopowders prepared by the solvothermal method, *Processing and Application of Ceramics*, Vol. 11, pp. 27~38.
3. Chaker, H., Cherif-Aouali, L., Khaoulani, S., Bengueddach, A. and Fourmentin, S. (2016), Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO₂ catalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 318, pp. 142~149.
4. Chavadej, S., Phuapromyod, P., Gulari, E., Rangsunvigit, P. and Sreethawing, T. (2008), Photocatalytic degradation of 2-propanol by using Pt/TiO₂ prepared by microemulsion technique, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 137, pp. 489~495.
5. Cozzoli, P. D., Comparelli, R., Fanizza, E., Curri, M. L., Agostiano, A. and Laub, D. (2004), Photocatalytic synthesis of silver nanoparticles stabilized by TiO₂ nanorods: A Semiconductor/Metal Nanocomposite in Homogeneous Nonpolar Solution, *Journal of The American Chemical Society*, Vol. 126, pp. 3868~3879.
6. Fernandes Machado, N. R. C. and Santana, V. S. (2005), Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO₂ P25, *Catalysis Today*, Vol. 107-108, pp. 595~601.
7. Giroto, T., Colin, S. B., Devaux, X., Caer, G. L. and Mocellin, A. (2000), Modeling of the phase transformation induced by ballmilling in anatase TiO₂, *Journal of materials synthesis and processing*, Vol. 8, pp. 139~144.
8. Jaiswal, R., Patel, N., Dashora, A., Fernandes, R., Yadav, M., Edla, R., Varma, R. S., Kothari, D. C., Ahuja, B. L. and Miotello, A. (2016), Efficient Co-B-codoped TiO₂ photocatalyst for degradation of organic water pollutant under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 183, pp. 242~253.
9. Kulkarni, R. M., Malladi, R. S., Hanagadakar, M. S., Doddamani, M. R. and Bhat, U. K. (2016), Ag-TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of lomefloxacin, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 57, pp. 16111~16118.
10. Liang, C. H., Shumuzu, Y., Sasaki, T. and Koshozaki, N. (2005), Preparation of ultrafine TiO₂ nanocrystals via pulsed-laser ablation of titanium metal insurfactant solution, *Applied physics A*, Vol. 80, pp. 819~822.
11. Momeni, M. M., Ghayeb, Y. and Ghonchehi, Z. (2015), Fabrication and characterization of copper doped TiO₂ nanotube arrays by in situ electrochemical method as efficient visible-light photocatalyst, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 8735~8741.
12. Nolan, M., Iwaszuk, A., Lucid, K. A., Carey, J. J. and Fronzi,

- N. (2016), Design of novel visible light active photocatalyst materials: Surface Modified TiO₂, *Advanced Materials*, Vol. 28, pp. 5425~5446.
13. Qu, R., Li, C., Liu, J., Xiao, R., Pan, X., Zeng, X., Wang, Z. and Wu, J. (2018), Hydroxyl radical based photocatalytic degradation of halogenated organic contaminants and paraffin on silica gel, *Environmental Science & Technology*, Vol. 52, pp. 7171~7594.
 14. Qu, R., Zhang, W., Liu, N., Zhang, Q., Liu, Y., Li, X., Wei, Y. and Feng, L. (2018), Antioil Ag₃PO₄ nanoparticle/polydopamine/Al₂O₃ sandwich structure for complex wastewater treatment: Dynamic Catalysis under Natural Light, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 6, pp. 8019~8028.
 15. Tanaka, Y. and Sukanuma, M. (2001), Effects of heat treatment on photocatalytic property of sol-gel derived polycrystalline TiO₂, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 22, pp. 83~89.
 16. Wang, P., Yap, P. S. and Lim, T. T. (2011), C-N-S tridoped TiO₂ for photocatalytic degradation of tetracycline under visible-light irradiation, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 399, pp. 252~261.
 17. You, X., Chen, F., Zhang, J. and Anpo, M. (2005), A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide, *Catalysis letters*, Vol. 102, pp. 247~250.
 18. Zhang, A. Y., Wang, W. K., Pei, D. N. and Yu, H. Q. (2016), Degradation of refractory pollutants under solar light irradiation by a robust and self-protected ZnO/CdS/TiO₂ hybrid photocatalyst, *Water Research*, Vol. 92, pp. 78~86.
 19. Zhang, H. and Chen, G. (2009), Potent antibacterial activities of Ag/TiO₂ nanocomposite powders synthesized by a one-pot sol-gel method, *Environmental science & technology*, Vol. 43, pp. 2905~2910.
 20. Zhu, M., Chen, P. and Liu, M. (2012), Ag/AgBr/Graphene Oxide Nanocomposite Synthesized via Oil/Water and Water/Oil Microemulsions: A Comparison of Sunlight Energized Plasmonic Photocatalytic Activity, *Langmuir*, Vol. 28, pp. 3385~3390.
 21. Zielinska, A., Kowalska, E., Sobczak, J. W., Łacka, I., Gazda, M., Ohtani, B., Hupka, J. and Zaleska, A. (2010), Silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity, *Separation and Purification Technology*, Vol. 72, pp. 309~318.