

TiO₂와 Ag 나노입자가 도입된 탄소나노튜브를 이용한 Rhodamine B의 광분해 반응

김지당 · 최현철*

전남대학교 화학과

(접수 2019. 5. 1; 게재확정 2019. 6. 4)

Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by Carbon Nanotube Supported TiO₂ and Ag Nanoparticles

Ji Dang Kim and Hyun Chul Choi*

Department of Chemistry, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea.

*E-mail: chc12@chonnam.ac.kr

(Received May 1, 2019; Accepted June 4, 2019)

Key words: TiO₂ nanoparticle, Ag nanoparticle, Carbon nanotube, Photocatalyst, Rhodamine B

최근 환경 오염이 매우 심각한 문제로 부각되면서 전 세계적으로 이를 해결하려는 연구가 집중적으로 진행되고 있다. 특히 수질 오염은 지구 환경 보전에 심각한 문제를 초래하기 때문에 오염을 일으키는 원인 물질을 효율적으로 제거하는 연구가 매우 중요하다.¹⁻³ 수질 오염의 주요 오염원은 생활 오폐수, 산업 폐수, 축산 폐수 등이 있으며, 이들은 폐수 내에 유기물질 함량이 높으며, 분해되지 않는 잔류 유기물질은 토양 오염을 유발하거나 생물체로 흡수되어 먹이사슬에 의해 인간 체내에 축적되어 만성적인 중독 현상을 일으킬 수 있다.⁴⁻⁸ 현재까지 응집 침전법,⁹ 흡착법¹⁰ 등 여러 가지 수처리 방법이 개발 되었지만, 유기물질의 완전 분해가 어려우며 처리비용이 고가라는 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결할 수 있는 효율적인 처리 방법이 절실히 요구되고 있다.

광촉매(photocatalyst)는 특정 파장대의 빛을 흡수하면 촉매 반응을 일으키는 물질로, 빛을 에너지원으로 하여 광분해 반응 등을 촉진시킬 수 있기 때문에, 오폐수 중에 존재하는 유기물질이나 각종 세균의 분해 효율을 증가시킬 수 있다. 이런 이유로 다양한 광촉매 소재나 촉매 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁸ 이산화 티타늄(titanium dioxide, TiO₂)은 화학적으로 안정하고, 무독성이며, 가격이 저렴하기 때문에 가장 활발히 연구 되어지는 광촉매 소재다.¹⁹⁻²² 그러나 TiO₂는 빛에 의해 여기된 전자(excited electron, e⁻)와 생성된 정공(hole, h⁺)이 빠르게 재결합하여 광촉매 효율을 저해하는 등 극복해야 할 문제점들이 남아 있다.²³⁻²⁵ 이러한 문제점을 해결하기 위해

TiO₂를 다양한 기질에 부착시켜 TiO₂내의 전하 이동체 간의 결합 속도를 감소 시키거나, 다양한 이종 금속을 TiO₂에 혼입하여 흡수할 수 있는 빛의 파장 영역대를 확대하려는 연구가 집중적으로 진행되고 있다. 그러나 이러한 결과들은 대부분 물리적 방법으로 TiO₂를 기질에 분산 시키거나,²⁶⁻²⁸ 값비싼 Pt와 Au와 같은 귀금속을 TiO₂에 혼입하는데²⁹⁻³³ TiO₂가 기질 표면에 응집되거나 반응 중 이탈되는 문제가 있다. 또한 귀금속을 TiO₂ 결정 구조내에 혼입하는 방법은 광촉매 활성은 촉진하지만, 합성 과정이 복잡하며 TiO₂ 결정 구조의 변형이 일어날 수 있으며 고비용이라는 단점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 전기전도도가 우수한 은(silver, Ag) 나노입자가 혼입된 TiO₂ 나노입자를 먼저 제조한 후 이들을 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 표면에 화학적 결합으로 부착시킨 나노복합체(CNT-TiO₂/Ag)를 합성하였다. 합성된 시료는 다양한 분석 방법들을 이용하여 구조 분석 하였으며, Rhodamine B (Rh. B) 수용액에 적당량을 분산시킨 후 UV 램프를 조사하면서 Rh. B의 광분해 활성을 자외선-가시광선 분광기를 사용하여 관찰 하였다. 최적 조건에서 Rh. B는 CNT-TiO₂/Ag의 존재 하에 약 150분 이내에 완전히 광분해 되었으며, 비교 물질인 Degusa P25 광촉매나 CNT-TiO₂ 나노복합체 보다 광촉매 효율이 우수함을 확인 할 수 있었다. 이는 Ag 나노입자와 지지체로 사용한 CNT가 전자 전달체 역할을 하여 TiO₂내에 여기된 전자와 정공간의 결합반응을 효율적으로 억제하여 광촉매 효율이 증가된 것으로 해석된다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 투과 전자 현미경법(transmission electron microscopy, TEM)으로 측정된 합성된 시료의 이미지와 에너지분산형 분광분석법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)으로 측정된 시료의 조성 원소 스펙트럼이다. 비교를 위해 순수한 CNT의 TEM 이미지와 EDS 스펙트럼을 동시에 나타내었다. 그림에 나타나듯이, 실험에 사용한 CNT는 다중벽 구조로 평균 직경은 약 17 nm이며 깨끗한 표면 구조를 가지고 있다. 이와 달리 순수한 CNT에 화학 약품으로 표면처리 후 TiO_2 와 Ag 나노입자를 도입시킨 CNT- TiO_2/Ag 의 TEM 이미지에서는 수 많은 나노입자들이 CNT 표면에 골고루 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. EDS 분석을 통해 부착된 나노입자의 주요 구성 원소는 Ag와 Ti임을 확인할 수 있었다. 또한 EDS 스펙트럼에서 관찰되는 Cu 성분은 실험에 사용된 TEM grid내의 Cu 성분이다.

CNT- TiO_2/Ag 내의 금속 원소 함량은 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용하여 측정 하

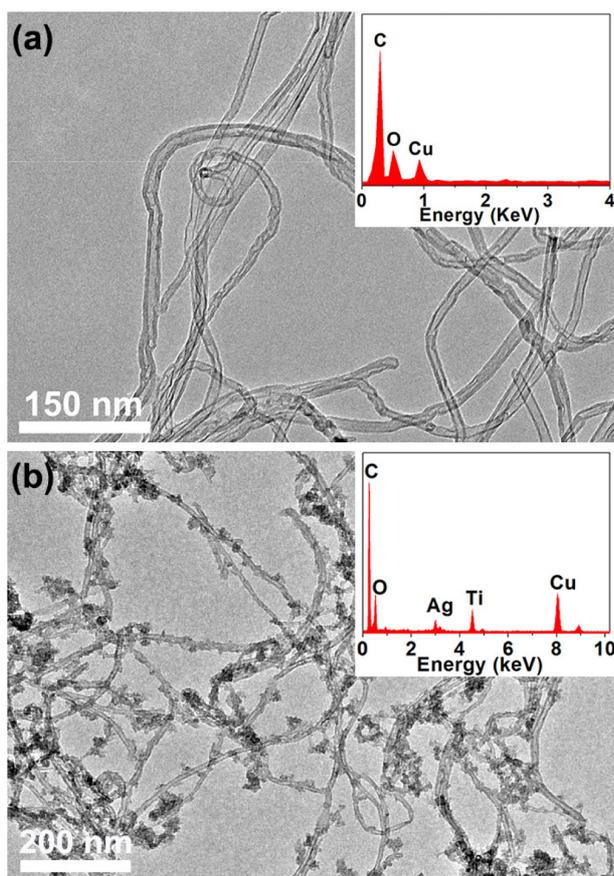


Figure 1. (a) TEM image of pristine CNT, with corresponding EDX spectrum (inset). (b) TEM image of CNT- TiO_2/Ag , with the corresponding EDX spectrum (inset).

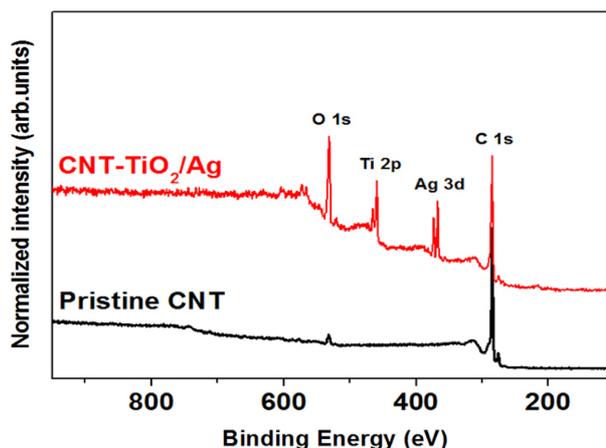


Figure 2. XPS survey spectra of the pristine CNT and CNT- TiO_2/Ag .

였으며, 측정 결과는 Fig. 2에 나타내었다. EDS 측정과 동일하게 순수한 CNT에서는 C와 O 원소가 관찰되지만, CNT- TiO_2/Ag 에서는 C, O, Ti, 및 Ag 원소가 관찰되었다. 시료내의 금속 원소 함량은 관찰된 원소의 피크 면적을 원소별 민감도 값으로 나누어 추정 하였다. 추정된 CNT- TiO_2/Ag 내의 Ag와 Ti 원소 함량은 각각 약 3.27%와 7.7%다. 또한 X-선 회절법(X-ray diffraction, XRD)을 통해 면심 입방구조(face-centered cubic)의 금속성 Ag XRD 패턴과 anatase 구조의 TiO_2 XRD 패턴이 관찰 되었다, 요약하면 본 연구에서 제조된 CNT- TiO_2/Ag 는 CNT 표면에 Ag 금속 나노입자와 anatase 구조의 TiO_2 나노 입자가 각각 존재하며, 이들의 함량은 각각 약 3.27%와 7.7%다.

CNT- TiO_2/Ag 의 광촉매 활성은 UV 빛 입사 조건에서 Rh. B 수용액의 광분해 반응을 이용하여 측정 하였다. Fig. 3은 30 ppm의 Rh. B 수용액 30 mL에 CNT- TiO_2/Ag 30 mg을 잘 분산 시킨 후 UV 광원하에서 Rh. B 수용액의 흡광도 변화를 자외선-가시광선 분광계를 통해 30분마다 측정된 결과다. Fig. 3(a)에 나타나듯이 hetero polyaromatic 구조에 기인한 Rh. B의 흡수띠(554 nm)가 UV 광원 조사 시간이 증가할수록 급격하게 감소됨을 확인할 수 있다. 또한 반응 중 새로운 흡수띠가 관찰되지 않는 것은 CNT- TiO_2/Ag 에 의해 Rh. B의 광분해 반응이 효율적으로 진행됨을 의미한다. 실제로 선훈색의 Rh. B 수용액에 UV 빛을 150분간 조사하면 거의 무색으로 색 변화가 관찰된다. Fig. 3(b)는 CNT- TiO_2/Ag 의 광분해 반응시간 대비 C/C_0 그래프로, C_0 와 C_t 는 각각 Rh. B 초기농도와 UV 광원 조사 시간별 농도다. 광촉매 효율을 비교하기 위해 상업적으로 많이 사용되는 Degusa P25 (TiO_2 , anatase:rutile = 80:20, 99.9%, 20 nm) 나노입자와 CNT- TiO_2 나노입자의 C/C_0 결과를 동시에 나타내었다. 광촉매 특성을 관찰하기 이전에 사용되는 촉매

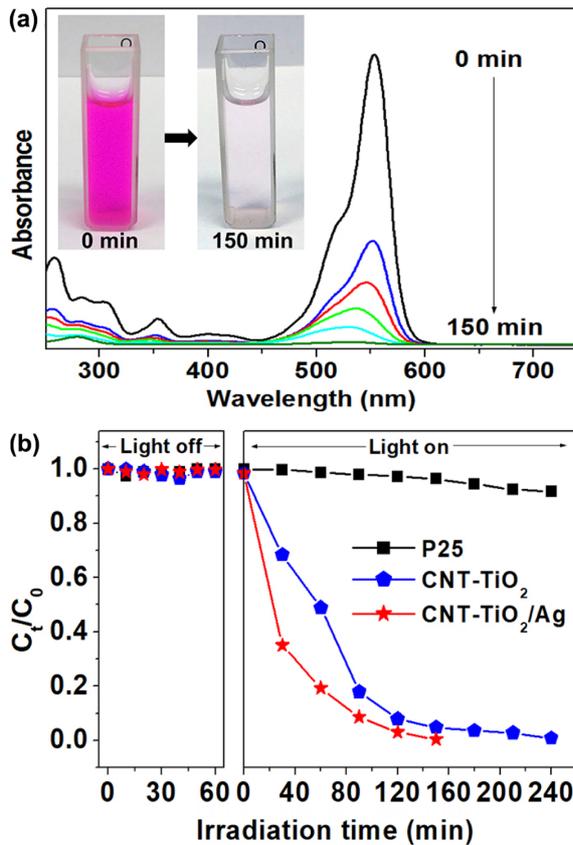


Figure 3. (a) Variation of UV-visible spectra of Rh. B solution in presence of CNT-TiO₂/Ag under UV-vis irradiation, with corresponding Rh. B solution color-change sequence (inset). (b) The relationship between C_i/C_0 plot of photocatalytic degradation of P25, CNT-TiO₂ and CNT-TiO₂/Ag. C_0 and C_t are the initial dye concentration and the concentration at reaction time t , respectively.

들과 Rh. B 사이의 흡착 가능성을 먼저 관찰하기 위해 암실 상태에서 60분 동안 촉매와 Rh. B를 함께 교반하면서 흡착에 의한 Rh. B 용액의 농도 변화를 자외선-가시광선 분광계로 관찰하였다. 측정 결과 C_i/C_0 값의 변화는 거의 없었으며, 이는 광촉매와 Rh. B 사이의 흡착 영향은 거의 미비함을 의미한다. 하지만 UV 광원 조사 후 Rh. B 수용액이 광분해 반응을 종결 시키는 시간은 CNT-TiO₂/Ag는 150분, CNT-TiO₂는 240분이 소요되나, P25는 400분 동안 반응을 진행시켜도 분해량은 매우 미비하다. 이 결과는 TiO₂ 나노입자를 단독으로 사용하는 것 보다 CNT에 부착할 경우 활성이 크게 증가하며, CNT에 부착된 TiO₂ 나노입자의 광촉매 활성은 Ag 나노입자가 있을 경우 더 증가함을 의미한다.

TiO₂와 같은 반도체형 광촉매는 일정 에너지 이상의 빛이 입사되면 가전자띠(valence band)내의 전자가 전도띠(conduction band)로 여기하게 된다. 이때 전도띠에는 전자가 형

성되며, 가전자띠에는 정공이 형성된다. 이렇게 형성된 전자와 정공은 각각 용액 중에 존재하는 O₂ 및 H₂O와 반응하여 광촉매 표면에 슈퍼옥사이드 음이온(O₂⁻)과 수산화 라디칼(·OH)을 생성하며, 이렇게 생성된 물질들은 강한 산화 또는 환원작용에 의해 유기물질을 분해시키는 등 다양한 반응을 일으키게 된다. 특히 정공에 의해 생성되는 수산화 라디칼은 휘발성 유기화합물과 각종 악취정화에 뛰어난 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 광촉매 효율을 향상 시키기 위해서는 생성된 전자와 정공간의 결합 반응을 최대한 억제하여 광촉매 표면에 슈퍼옥사이드 음이온과 수산화 라디칼을 최대한 형성하는 것이 가장 중요하다. 본 연구에서는 TiO₂를 단독으로 사용한 광촉매 보다는 CNT 결합시킨 광촉매의 효능이 우수하며, CNT와 결합한 광촉매에 Ag 나노입자를 도입할 경우 그 성능이 향상됨을 확인할 수 있었다. 광촉매 효율에 대한 전자 전달 특성을 관찰하기 위해 P25, CNT-TiO₂ 및 CNT-TiO₂/Ag에 대한 교류 임피던스(ac impedance)를 측정 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 CNT-TiO₂/Ag, CNT-TiO₂, P25 순으로 임피던스 스펙트럼에서 관찰되는 반원의 형태가 증가하고 있다. 이것은 광촉매 내의 전자 이동 저항(charge transfer resistance, R_{ct})이 증가함을 의미한다. 반원을 의심하여 얻은 CNT-TiO₂/Ag, CNT-TiO₂ 및 P25의 R_{ct} 값은 각각 181 Ω, 309 Ω 및 537 Ω이다. 광촉매 내의 R_{ct} 값이 감소하며, 여기된 전자는 전도띠를 통해 쉽게 이동하기 때문에 전자-정공간의 재결합 반응은 억제한다. 즉, 낮은 전자전도도를 갖는 TiO₂ 산화물에 전도도가 우수한 CNT와 Ag 나노입자를 도입하면 빛에 의해 여기된 전자가 전도띠를 통해 쉽게 전도되기 때문에 광촉매 내의 전자-정공간의 재결합 반응은 억제되며 표면에 더 많은 슈퍼옥사이드 음이온과 수산화 라

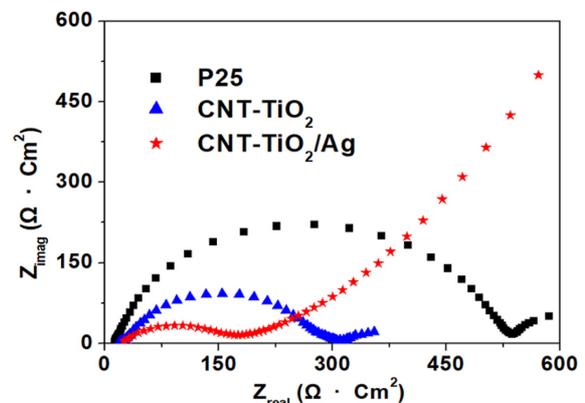
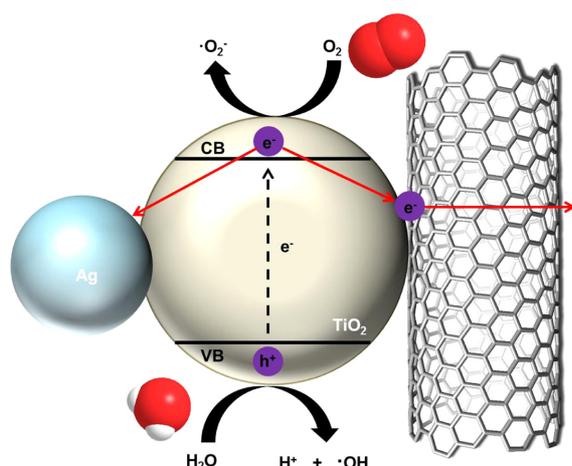


Figure 4. Representative Nyquist plots of P25, CNT-TiO₂, and CNT-TiO₂/Ag recorded in 30 ppm Rh. B solution at 0.2 V_{SCE}, respectively.



Scheme 1. Possible photocatalysis mechanism for CNT-TiO₂/Ag nanoparticles under UV light illumination.

디칼을 형성할 수 있기 때문에 광촉매 효율은 향상된다.

위의 실험 결과들을 바탕으로, UV 광원 조사 하에서 CNT-TiO₂/Ag 광촉매를 사용한 Rh. B 수용액의 광분해 반응 메커니즘을 설명하면 다음과 같다(Scheme 1). TiO₂의 밴드갭(band-gap)보다 큰 에너지를 가지는 UV 영역의 광원을 CNT-TiO₂/Ag 광촉매에 조사하면 가전자띠의 전자가 전도띠로 여기되고, 양전하를 띠는 정공이 동시에 생성된다. 생성된 전자와 정공은 TiO₂ 표면으로 이동하여 수용액 안의 O₂ 및 H₂O와 반응하여 광촉매 표면에 슈퍼옥사이드 음이온과 수산화 라디칼을 생성하여 Rh. B를 광분해시킨다. 이때 CNT는 전도띠에 있는 여기된 전자를 쉽게 수용할 수 있는 전자수용체 역할을 한다. 또한 도입된 Ag 나노입자의 페르미 레벨(4.26 eV)³⁴ TiO₂의 전도띠 근처에 위치하기 때문에 Ag 나노입자도 전자수용체 역할을 한다. 이런 촉매내의 전자 이동은 전자-정공간의 재결합을 억제하여 TiO₂의 광촉매 효율을 향상시킨다.³⁵⁻³⁷

실험방법

본 연구에서 사용된 sodium hydrosulfide (NaSH), sodium borohydride (NaBH₄), titanium (IV) butoxide [Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄], rhodamine B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃), silver nitrate (AgNO₃)는 Sigma-Aldrich사의 제품을 구입해서 정제과정 없이 사용하였다. 광촉매 반응 실험에서 사용한 비교 물질로는 상용화 되어 있는 Degussa P25 (Evonik, Germany)를 구매하여 사용하였다. Degussa P25는 anatase 80%, rutile 20%로 구성되며, 평균 크기는 20 nm다. 실험에 사용된 용액은 초순수 제조기(Direct Q3 system, Millipore)를 이용하여 제조하였다.

CNT-TiO₂/Ag의 제조 방법은 다음과 같다. 먼저 CNT 표

면에 작용기를 도입하기 위해 질산과 황산 혼합 용액(HNO₃:H₂SO₄ = 1:3, 부피 비율)에 CNT를 투입한 후 100 °C에서 3시간 동안 격렬히 교반한 후 여과 시킨다. CNT 표면에 -SH 작용기를 형성하기 위해 산 처리된 분말을 증류수에 분산(5.0 mg/mL) 시킨 후 NaSH (0.2 mg/mL) 용액을 넣고 반응 시킨다. CNT 표면에 광촉매를 도입하기 위해 titanium (IV) butoxide 전구체 용액과³⁸ AgNO₃ 용액을 이용하여 TiO₂와 Ag 나노입자를 각각 제조한 후 -SH 작용기가 도입된 CNT 분산 용액과 혼합한 후 24시간 동안 반응시킨다. 비교 물질로 사용한 CNT-TiO₂의 경우 동일한 방법으로 TiO₂ 나노입자를 제조한 후 -SH 작용기가 도입된 CNT 분산 용액과 혼합하여 제조 하였다. TiO₂와 Ag가 부착된 CNT는 여과 후 불순물 제거를 위해 증류수로 세척 및 건조 후 실험에 사용 하였다.

합성된 시료의 크기와 형태는 TEM (JEM-2200FS microscope, 200 kV)으로 분석 하였다. TEM 분석 시료는 CNT-TiO₂/Ag를 에탄올에 분산시킨 용액을 Cu grid에 몇 방울 떨어 뜨려 제조 하였다. 표면 기능화기 도입에 따른 CNT 표면 구조와 금속 함량은 XPS 분광기(Thermo VG multilab 2000)로 분석 하였으며 Mg K_α X-선(1253.6 eV)을 광원으로 사용하였다. 광촉매 활성은 30 ppm Rh. B 수용액 30 mL에 CNT-TiO₂/Ag 30 mg을 잘 분산 시킨 후 외부 빛이 차단될 수 있도록 암막 장치를 이용하여 빛의 투입을 최소화하였다. UV 조사는 365 nm의 UV 램프(Hg lamp, PL-S9W/20 BLB, Philips) 8개를 사용 하였다. 광촉매 반응이 진행되는 동안 반응물질들을 완전히 혼합시키기 위해 교반기를 이용하여 충분히 교반 하였다. UV 조사 전에는 60분 동안 빛을 차단시킨 조건에서 Rh. B의 흡착 영향을 관찰하였다. Rh. B의 농도 변화는 UV-Vis 분광기(Varian Cary 100)를 이용하여 시간 별로 추출된 용액의 흡광도를 측정 하였다. 시료 채취는 UV 조사 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240분에 각각 실시하였다. 비교 물질을 이용한 광촉매 실험의 경우, CNT-TiO₂/Ag 광촉매 내 TiO₂를 기준으로 동일한 함량을 사용하였다. 교류 임피던스는 Reference 600 potentiostat (Gamry)를 이용하여 측정 하였다. 측정 조건은 0.1 Hz-100 kHz 주파수 범위에서 OCV (open circuit voltage) 대비 ±5 mV의 진폭을 가진 교류 전압을 가하여 측정 하였다.

Acknowledgments. 이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2018R1D1A1B07047022). 이 논문의 TEM 분석과 XPS 측정에 도움을 주신 한국기초과학지원연구원 광주센터와 전남대학교 공동실험실습관에 감사의 말을 전합니다.

REFERENCES

- Huang, Y.; Fan, W.; Long, B.; Li, H.; Zhao, F.; Liu, Z.; Tong, Y.; Ji, H. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *185*, 68.
- Zeng, T.; Zhang, X.; Wang, S.; Niu, H.; Cai, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 2350.
- Kovalova, L.; Knappe, D. R. V.; Lehnberg, K.; Kazner, C.; Hollender, J. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, *20*, 3607.
- Liu, S.; Pan, G.; Yang, H.; Cai, Z.; Zhu, F.; Ouyang, G. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1054*, 17.
- Murray, K. E.; Thomas, S. M.; Bodour, A. A. *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 3462.
- Richardson, S. D. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 4645.
- Shannon, M. A.; Bohn, P. W.; Elimelech, M.; Georgiadis, J. G.; Marinãs, B. J.; Mayes, A. M. *Nature* **2008**, *452*, 301.
- Schwarzenbach, R. P.; Escher, B. I.; Fenner, K.; Hofstetter, T. B.; Johnson, C. A.; Gunten, U. V.; Wehrli, B. *Science* **2006**, *313*, 1072.
- Qian, F.; He, M.; Wu, J.; Yu, H.; Duan, L. *J. Environ. Sci.* **2019**, *76*, 329.
- Meinel, F.; Ruhl, A. S.; Sperlich, A.; Zietzschmann, F.; Jekel, M. *Water Air Soil. Poll.* **2015**, *226*, 2260.
- Xing, Z.; Zhang, J.; Cui, J.; Yin, J.; Zhao, T.; Kuang, J.; Xiu, Z.; Wan, N.; Zhou, W. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, *225*, 452.
- Hussain, M.; Akhter, P.; Saracco, G.; Russo, N. *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, *170-171*, 53.
- Chen, L.; Xie, L.; Wang, M.; Ge, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2991.
- Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7520.
- Cushing, S. K.; Li, J.; Meng, F.; Senty, T. R.; Savan, S.; Zhi, M.; Li, M.; Bristow, A. D.; Wu, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15033.
- Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6575.
- Xie, Y. P.; Liu, G.; Yin, L.; Cheng, H.-M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6746.
- Luo, X.; Liu, F.; Li, X.; Gao, H.; Liu, G. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **2013**, *16*, 1613.
- Liu, H.; Joo, J. B.; Dahl, M.; Fu, L.; Zeng, Z.; Yin, Y. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 286.
- Chen, J.; Qiu, F.; Xu, W.; Cao, S.; Zhu, H. *J. Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *495*, 131.
- Maeda, K. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1949.
- Hoffman, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- Lei, C.-X.; Feng, Z.-D.; Zhou, H. *Electrochim. Acta* **2012**, *68*, 134.
- Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1.
- Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- Kim, S. P.; Choi, M. Y.; Choi, H. C. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 302.
- Gao, P.; Sun, D. D. *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *147*, 888.
- Dai, K.; Zhang, X.; Fan, K.; Peng, T.; Wei, B. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *270*, 238.
- Kumar, P.; Varma, S.; Jain, S. L. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4514.
- Zhao, Y.; Qiu, X.; Burda, C. *Chem. Mat.* **2008**, *20*, 2629.
- Xue, J.; Elbanna, O.; Kim, S.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6052.
- Han, T.; Wang, H.; Zheng, X. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 7829.
- Bian, Z.; Tachikawa, T.; Kim, W.; Choi, W.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25444.
- Kasap, S. O. *Principles of Electronic Materials and Devices*, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 2002; p 329.
- Shrestha, N. K.; Yang, M.; Nah, Y.-C.; Paramasivam, I.; Schmuki, P. *Electrochem Commun.* **2010**, *12*, 254.
- Zhang, S.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Zhang, S.; Yang, J.; Zhao, H. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 689.
- Kim, H.-S.; Kim, J. D.; Choi, H. C.; Lee, S. *Molecular Catalysis* **2017**, *441*, 21.
- Kim, S. P.; Choi, H. C. *Sensors and Actuators B* **2015**, *207*, 424.