

## 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 Methylene Blue 광분해 제거에의 적용

백미화 · 최수아 · 김동수<sup>†</sup>

이화여자대학교 환경공학과

## Application of Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue on N-doped TiO<sub>2</sub>

Mi-Hwa Baek · Su-A Choi · Dong-Su Kim<sup>†</sup>

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University  
(Received 2 March 2010, Revised 28 May 2010, Accepted 1 June 2010)

### Abstract

Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> particles have been successfully prepared using titanium tetraisopropoxide as the Ti source and urea as the nitrogen source. As-prepared nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Brunauer-Emmett-Teller method (BET) and ultraviolet-visible light (UV-vis) absorption spectra techniques. Photocatalytic degradation of Methylene Blue (MB) has been carried out in both solar light (UV-vis) and the visible region ( $\lambda=420$  nm). Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> exhibits higher activity than the commercial TiO<sub>2</sub> photocatalyst, particularly under visible-light irradiation because bandgap of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> becomes remarkably decreased.

**keywords** : Methylene Blue, Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst, Solar light

### 1. 서론

Methylene Blue (Fig. 1)는 수용성 Cationic 염료로 종이, 울 등의 염색에 널리 적용되고 있다. Methylene Blue는 비교적 위험한 물질은 아니지만, 눈, 피부, 기도에 변화를 일으키는 등 여러 가지 해로운 효과를 일으킬 수 있다(Bulut and Aydın, 2006; Hameed et al., 2007; Ozer et al., 2007). 음식, 종이, 카펫, 고무, 플라스틱, 화장품, 섬유 같은 산업체로부터 자연계로 유출되는 염색 폐수는 높은 독성과 COD을 지니고 있어 이에 대한 처리가 필수적이다(Bulut and Aydın, 2006).

다양한 염료를 함유한 폐수를 처리하기 위하여 최근 강력한 산화력을 가지는 OH라디칼을 생성하여 수중 오염물질인 유기물을 산화 처리하는 기술로 전기분해법, 오존산화법, 펜톤산화법 및 광촉매를 이용한 분해법 등 고도산화공정(AOP)이 개발되어 많은 연구가 진행되고 있다. TiO<sub>2</sub>는 높은 화학 및 물리적 안정성, 광부식에 대한 높은 저항력, 무독성, 저렴한 가격 그리고 유기 오염물질 분해의 우수성을 가지고 있어 광촉매로서 많이 연구되어지고 있다

(El-Bahy et al., 2009; Peng et al., 2008; Wang et al., 2008; Xu et al., 2009).

TiO<sub>2</sub>는 Rutile과 Anatase의 2가지 종류가 있으며 결정구조와 원자배열의 차이에 따라 광촉매 활성도 달라진다. Rutile의 밴드갭은 3.0 eV로 광여기 가능 파장이 413 nm이하이고, Anatase의 경우는 밴드갭이 3.2 eV로 파장이 388 nm이하여야만 되는데 이는 둘 다 거의 자외선 영역에 해당한다. 즉, 사용할 수 있는 영역이 자외선으로 한정되어 있기 때문에 가시광 영역에서도 광촉매 활성을 띄게 할 수 있는 광촉매제의 개발이 필요하다. 또한 자외선은 태양광 중 약 5~7%만이 지표면에 도달하기 때문에 무비용, 무공해인 태양광 활용을 극대화시키고 그 응용성을 확장하기 위해서는 가시광 활성 광촉매에 대한 연구가 필수적이라 할 수 있다(Sano et al., 2008). TiO<sub>2</sub>는 UV 조사에 의해서만 활성을 띤다는 단점을 보완하기 위하여 가시광 영역에서 활성을 나타낼 수 있도록 하기 위한 많은 연구가 수행 중에 있다.

TiO<sub>2</sub> 광촉매가 가시광 활성을 나타나게 하기 위한 방법으로는 가시광을 흡수하는 염료를 흡착시키는 염료 감응법과 TiO<sub>2</sub> 밴드갭 사이에 다른 물질을 도핑시키는 방법이 있으며 이 중에서 도핑방법의 경우 전이금속이온을 TiO<sub>2</sub> 격자 사이에 도핑하여 Ti 이온과 치환시켜 가시광을 흡수할 수 있도록 하는 것이다(Wang et al., 2008).

기존 연구에서 태양광의 가시광 영역에서 TiO<sub>2</sub>에 과잉흡수를 하게 하거나 광촉매 표면에 전하가 재결합하도록 하기 위해서 TiO<sub>2</sub>와 금, SnO<sub>2</sub>와 은을 결합시키는 등 다양한 시도가 이루어졌으나 이러한 방법은 가시광 영역에서

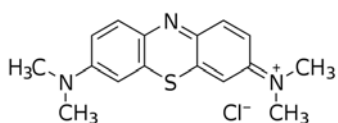


Fig. 1. Chemical structure of Methylene Blue.

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
dongsu@ewha.ac.kr

광촉매의 활성 증가에 성공적이지 못하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들은 전이 에너지를 낮추기 위한 일환으로 Fe, Cr 등 여러 종류의 전이금속을 TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑하여 가시광 영역에서의 광촉매 활성에 대한 연구를 수행하고 있다. 또한 Ag, Au, Pt 그리고 Pd 같은 불활성 금속을 TiO<sub>2</sub> 표면에 도핑하게 되면 복합 시스템에서 계면의 전하 이동 공정을 활성화하여 전자 트랩으로서 작용하여 광촉매의 효율이 증가하게 된다고 알려져 있다. 그러나 이 방법은 고가인 금속을 사용해야 하므로 대부분 수입에 의존하는 국내현실에서는 이를 대신할 수 있는 기술 개발이 필요하다.

최근에는 탄소, 질소 또는 황 같은 비금속 이온을 도핑하여 산소이온과 치환시켜 가시광을 흡수하게 하는 연구가 진행되고 있으나 미흡한 실정이며 특히 황 같은 경우는 냄새를 유발한다는 단점이 있어 제한적이다(Nosaka et al., 2005; Sano et al., 2008; Wu et al., 2008). 이 중 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>는 가장 효율적이며 가장 널리 연구되어지고 있다(Higashimoto et al., 2008; Wang et al., 2008; Zhang et al., 2008).

기존의 연구들은 주로 Acetaldehyde, Benzene, 4-chlorophenol, 2-propanol 그리고 Toluene 등 유기용매를 대상으로 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성 평가를 수행하였으며(Asahi et al., 2001; Irokawa et al., 2006; Miyauchi et al., 2004; Sakthivel and Kisch, 2003) 염료를 대상으로 한 연구는 미흡하며 특히 본 연구에서 대상으로 한 Methylene Blue의 분해제거에 이용한 연구는 없는 것으로 조사되었다. 따라서 본 연구에서는 태양광 활용을 극대화시키고 그 응용성을 확장하기 위해서 가시광 활성 광촉매를 제조하고 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성을 평가하기 위하여 Methylene Blue를 오염물질로 선정하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. N-TiO<sub>2</sub> 광촉매 제조

질소 도핑 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 다음과 같은 방법으로 준비하였다(Bacsa et al., 2005). 티타늄 공급원으로서 Titanium Tetraisopropoxide를 질소 공급원으로서 Urea를 사용하였으며, Titanium Tetraisopropoxide와 Urea 두 물질을 1:4의 비로 에탄올에 혼합하여 24시간 동안 교반한 후 생성된 슬러리를 Rotary evaporator에서 농축하여 흰색 가루를 얻었다. 이 시료를 전기로에 넣어 200, 300, 400, 600, 700, 800°C로 온도를 변화시켜가며 열처리하여 노란색의 질소 도핑 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 얻었다.

### 2.2. N-TiO<sub>2</sub> 광촉매 특성

시료의 열처리 온도에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위해 농축하여 얻은 흰색 시료를 200, 300, 400, 600, 700, 800°C에서 각각 4시간동안 열처리 한 후 X-ray Diffractometer (XRD, D/MAX RINT 2200-Ultima+, Rigaku. Co., Japan)를 사용하여 회절각 ( $2\theta$ ) 20~60° 범위에서 상분석하였다. 생성된 입자의 형태와 크기 분포를 관찰하기 위하

여 Scanning Electron Microscopy (SEM, JSM-6700F, JEOL Co., Japan)로 표면을 관찰하였다. 소성 온도에 따른 비표면적 변화를 살펴보기 위하여 BET 분석 (ASAP 2000, Micromeritics Co., USA)을 하였으며, 광촉매의 Diffuse Reflectance Spectra (DRS)는 UV-vis Spectrometer (V-500, JASCO Co., Japan)를 이용하여 얻었다.

### 2.3. N-TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Methylene Blue의 분해 실험

질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성 평가는 Methylene Blue의 광촉매 분해반응에 의해 관찰하였다. 광촉매 반응을 위한 반응기는 100 mL 삼각플라스크를 사용하였으며, Irradiation Source로는 태양광과 가시광선을 이용하였다. 가시광선을 공급하기 위해 Light Source로서 300W Xe arc lamp를 이용하였으며 이때 빛은 10 cm IR Water Filter와 Cut-off Filter를 통과되었다. 광촉매 실험을 하기 위해 일정한 농도의 Methylene Blue 용액 80 mL에 0.1 g의 광촉매를 넣어 교반하였으며 일정한 시간간격으로 시료를 3~4 mL씩 채취하여 0.2 또는 0.45  $\mu$ m Membrane Filter에 여과한 후 UV-vis Spectrophotometer (Optizen 2120, Mecasys Co., Korea)를 이용하여 여액의 흡광도를 660 nm ( $\lambda_{max}$  for Methylene Blue)에서 측정하였다. Methylene Blue의 분해율은 Degradation Ratio (%) = 100(C<sub>0</sub> - C)/C<sub>0</sub> 식에 의해 계산되었다. 여기서 C<sub>0</sub>와 C는 각각 염료의 초기농도와 남아있는 염료의 농도이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. N-TiO<sub>2</sub> 광촉매 특성

#### 3.1.1. XRD

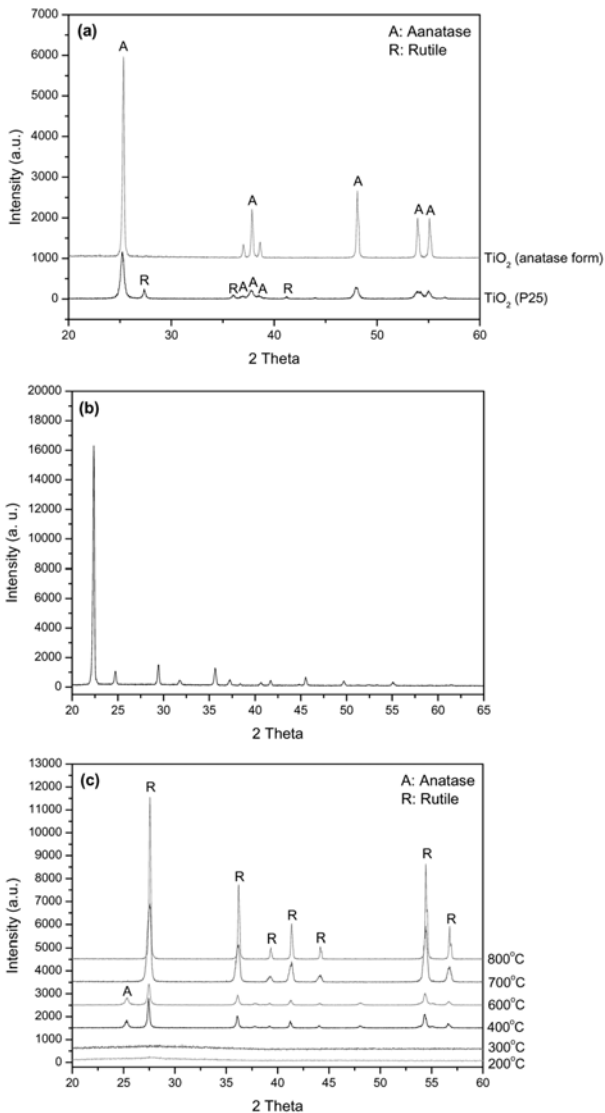
준비한 질소 도핑 TiO<sub>2</sub> 시료의 결정 구조를 X-ray Powder Diffraction을 이용하여 확인하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 2에 제시하였다. Fig. 2(a)는 순수한 TiO<sub>2</sub>의 XRD 결과이며, Fig. 2(b)와 2(c)는 각각 소성 전 및 200, 300, 400, 600, 700, 800°C에서 4시간동안 열처리한 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 XRD 패턴이다. Fig. 2(c)에서 볼 수 있듯이 200°C와 300°C에서 소성된 시료는 Amorphous Structure를 가지고 있으며 400°C와 600°C에서 열처리한 시료는 Fig. 2(a)의 P25-TiO<sub>2</sub>와 같이 Anatase와 Rutile이 섞여있는 것으로 나타났다. 소성온도가 증가함에 따라 상전이가 일어나는 것을 알 수 있었다. 즉, 소성온도 700°C 이상에서는 Anatase 피크의 Intensity는 감소하는 반면 Rutile의 Intensity가 현저히 증가하는 것으로 나타났으며, 800°C에서 소성시킨 시료의 XRD 패턴은 Anatase 형태는 보이지 않고 오직 Rutile 형태만 나타나는 것으로 관찰되었다. 또한 소성온도가 증가함에 따라 표면적은 감소하는 것으로 조사되었다(Table 1).

#### 3.1.2. SEM

Fig. 3은 순수한 TiO<sub>2</sub>와 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 SEM 이미지이다. Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 P25-TiO<sub>2</sub>는 솜같은 형태로 사이즈는 20~30 nm이며, 600°C에서 소성시킨 질소 도

**Table 1.** The characteristics of TiO<sub>2</sub> and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> prepared at various calcination temperatures

Samples of TiO <sub>2</sub>	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Band gap energy (eV)	Decolourization of MB at 1 h (%) under solar light	Decolourization of MB at 1 h (%) under visible light (λ=420 nm)
Calcination temperature (°C)	400	17.94		
	600	16.21	75.1	21.37
	700	4.57	2.98	
	800	3.12	2.98	74.3
Degussa P25 TiO <sub>2</sub>	49.7	3.2	73.2	17.84
Anatase form TiO <sub>2</sub>	10.05	3.2	64.2	12.04

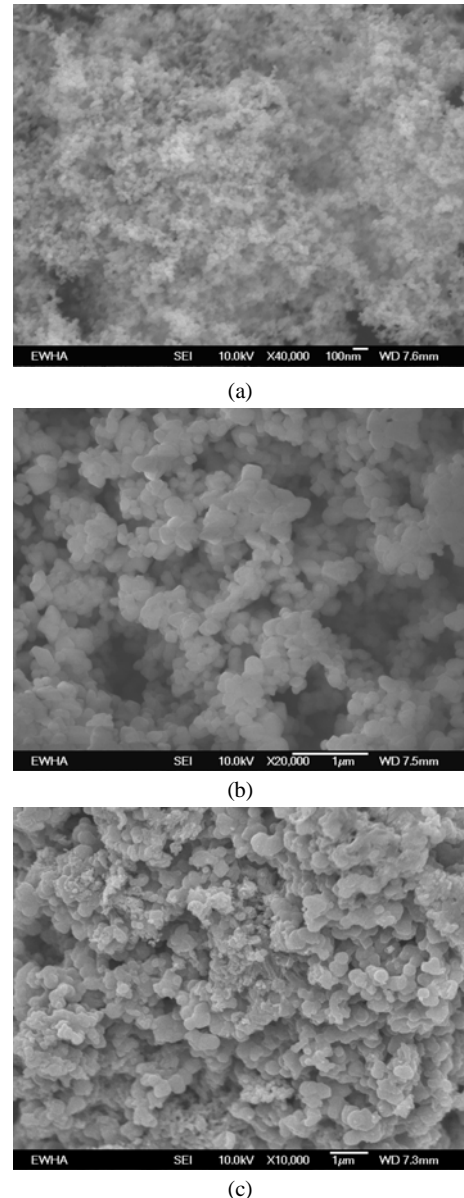


**Fig. 2.** XRD patterns of (a) TiO<sub>2</sub> (b) before calcination and (c) nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> at different calcination temperatures.

핑 TiO<sub>2</sub>는 불규칙적인 Spherical Shape를 보였고 입자 사이지는 0.5 μm이며 Anatase의 입자 사이지는 0.3 μm인 것으로 조사되었다.

**3.1.3. DRS**

Fig. 4는 순수한 TiO<sub>2</sub>와 400, 600, 700, 800°C에서 4시간



**Fig. 3.** SEM images of (a) TiO<sub>2</sub> (P25), (b) TiO<sub>2</sub> (anatase) and (c) nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>.

동안 열처리한 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 UV-vis Diffuse Reflectance Spectra로 순수한 TiO<sub>2</sub>는 오직 UV 영역에서만 강한 흡수대를 나타냈으나 이와 비교하여 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>는 400 nm 이상의 가시광선 영역에서 상당한 흡수대를 나타냈다. 순수한 TiO<sub>2</sub>와 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>에 대한 Absorption Edge로

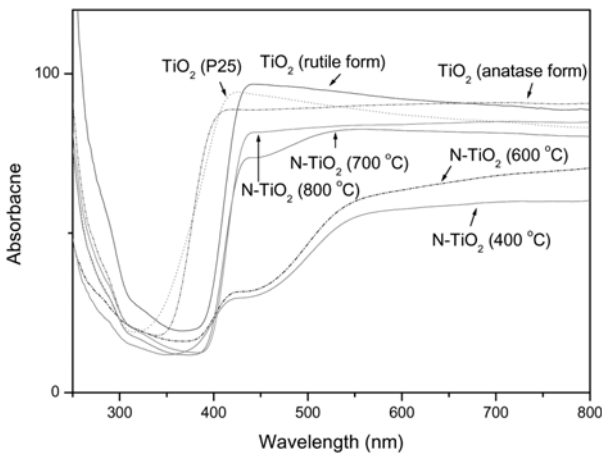


Fig. 4. UV-vis absorption spectra of TiO<sub>2</sub> and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> calcined at 400-800°C.

부터 밴드갭 에너지를 계산하여 Table 1에 제시하였으며, 파장(nm)과 밴드갭에너지(E, eV)의 관계는 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$1240 / \lambda = E \tag{1}$$

여기서,  $\lambda$  = Wavelength of light (nm)

$E$  = Energy (eV)

순수한 TiO<sub>2</sub>는 알려져 있는 바와 같이 밴드갭 에너지가 3.0 eV 인 것으로 나타났고 본 연구에서 준비한 400°C와 600°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 Absorption Edge는 455 nm와 380 nm로 흡수영역이 장파장 쪽으로 변화되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 5와 같이 Valence Band 위의 분리된 좁은 밴드의 존재에 기인한다(Peng et al., 2008). 가시광선영역에서 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 빛 흡수는 태양광 조사의 활용을 극대화할 수 있기 때문에 실제공정에서 매우 중요하므로 본 연구는 가치가 있는 것으로 사료된다. 400°C와 600°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭 에너지를 살펴보면, 400°C일 경우에는 3.0 eV와 2.3 eV 그리고 600°C일 경우에는 2.98 eV와 2.2 eV로 2개의 밴드갭을 가지는 것으로 파악되었으며, 700°C와 800°C에서 소성시킨 시료의 밴드갭 에너지는 2.98 eV를 가지는 것으로 조사되었다. 즉, 600°C에서 소성시켰을 경우 밴드갭 에너지가 가장 좁아지는 것으로 나타났으므로 가시광선의 빛에 대해 활성을 나타낼 것으로 보이는 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의

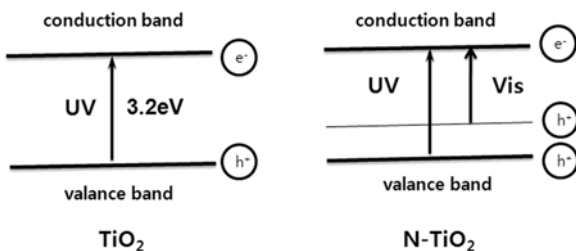


Fig. 5. Expected energy band for N-TiO<sub>2</sub>.

적절한 소성온도는 600°C인 것으로 판단되었다. 따라서 소성온도를 600°C로 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 준비하여 광촉매 활성 평가를 하였으며 비교대상으로 순수한 TiO<sub>2</sub>와 800°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 선택하여 광촉매 실험을 수행하였다.

### 3.2. N-TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 Methylene Blue의 분해 실험

준비한 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성을 평가하기 위하여 600°C와 800°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 대상으로 Methylene Blue 분해 실험을 수행하여 순수한 TiO<sub>2</sub>을 이용했을 때의 결과와 비교하여 보았다. 태양광 및 가시광선 조사를 1시간동안 하여 얻은 Methylene Blue 분해율을 살펴보면 태양광을 조사하였을 경우에는 순수한 TiO<sub>2</sub>보다 600°C 및 800°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 이용했을 때 높은 분해율을 보이는 것으로 나타났으나, 가시광선 조사를 하였을 경우에는 800°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>는 P25-TiO<sub>2</sub>보다는 적은 Methylene Blue 분해율을 보였다 (Table 1). Fig. 6은 태양광 조사 시간을 변화시켜가며 순수한 TiO<sub>2</sub> 및 600°C와 800°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>에 대한 Methylene Blue 분해율을 관찰한 결과이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 600°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>가 가장 큰 Methylene Blue 분해율을 가지는 것으로 나타났으며 P25-TiO<sub>2</sub>도 비교적 높은 분해율을 가지는 것으로 나타났는데 이는 Table 1에 제시하였듯이 P25-TiO<sub>2</sub>의 큰 표면적때문인 것으로 사료된다. Fig. 7은  $\lambda=420$  nm의 가시광선 조사 시간에 따른 순수한 TiO<sub>2</sub>와 600°C 및 800°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>에 대한 Methylene Blue의 광분해 실험의 결과이다. 600°C에서 소성시킨 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>는 가장 높은 Methylene Blue 제거율을 보였으며 이러한 이유는 가시광선 조사에 의해 N-TiO<sub>2</sub>에서 전자가 들뜨기 때문인 것으로 판단된다. 가시광선 영역에서 P25-TiO<sub>2</sub>와 Anatase form TiO<sub>2</sub>는 광촉매 활성을 가지지 않는 것으로 나타났다. 준비된 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 태양광과 가시광선 영역의 빛을 이용하여 Methylene Blue의 광촉매 분해에 적용한 결과, 질소 도핑된 TiO<sub>2</sub>는 일반 광촉매보다 특히 가시광 영역에서 높은 활성을 띄는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 질소가 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭이 크게 감소하였기 때문으로 사료된다. Methylene Blue와 유사한 Methyl Orange의 분해 제거에 적용한 기존 연구를 살펴보면, facile hydrothermal method를 이용하여 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 준비한 후 Methyl Orange의 활성평가를 한 연구 결과(Peng et al., 2008), 태양광 조사시 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>에 대한 Methyl Orange의 분해는 거의 100%에 이르렀지만 가시광선 조사를 하였을 경우 약 16%의 분해율을 보이는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 가시광 조사시 25%의 분해율을 보여 facile hydrothermal method에 비해 본 연구에서 수행한 질소 도핑 방법이 염료 분해 제거에 효과적이라는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 준비한 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>는 태양광 및 가시광선 조사에 의해 Methylene Blue의 분해 제거에 활용 가능성이 있는 것으로 판단된다.

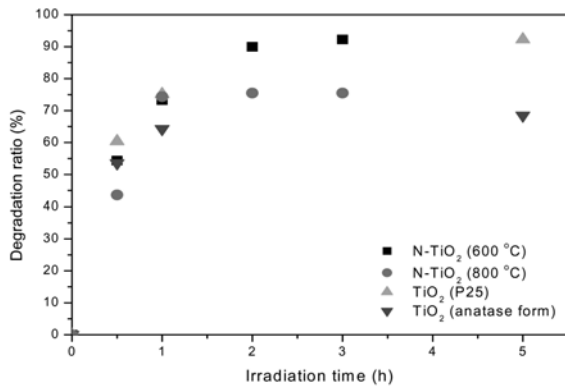


Fig. 6. The photocatalytic degradation of Methylene Blue by TiO<sub>2</sub> and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> under solar-light irradiation.

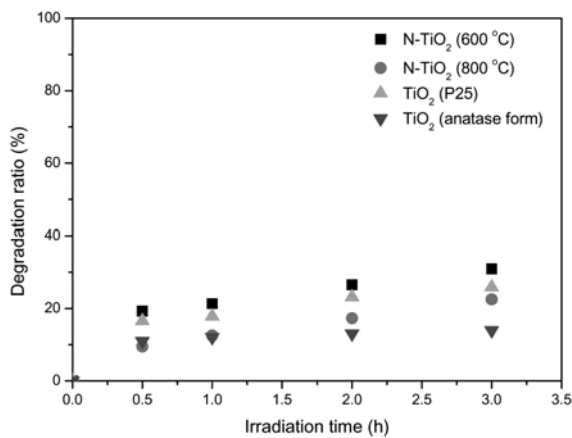


Fig. 7. The photocatalytic degradation of Methylene Blue by TiO<sub>2</sub> and nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation.

#### 4. 결론

Ti Source로 Titanium Teraisopropoxide를 N Source로 Urea를 사용하여 질소가 도핑된 TiO<sub>2</sub>를 제조한 후, XRD, SEM, BET, DRS를 이용하여 분석하였다. 소성온도는 XRD 패턴 및 비표면적에 영향을 미치는 것으로 나타났으며 질소도핑 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭 에너지가 좁아졌음을 DRS를 통해 확인할 수 있었다. 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>의 적절한 소성온도는 600°C인 것으로 판단되었다. 준비된 질소 도핑 TiO<sub>2</sub>를 태양광과 가시광선 영역의 빛을 이용하여 Methylene Blue의 광촉매 분해에 적용한 결과, 질소 도핑된 TiO<sub>2</sub>는 순수 TiO<sub>2</sub>보다 특히 가시광 영역에서 높은 활성을 띄는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 질소가 도핑된 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭이 크게 감소하였기 때문으로 사료되며 N-TiO<sub>2</sub>는 태양광 및 가시광선 조사에 의해 폐수로부터 Methylene Blue의 분해 제거에 활용 가치가 있을 것으로 판단되었다.

#### 사 사

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국

학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구(KRF-2008-313-D00557)이며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, **293**, pp. 269-271.
- Bacsa, R., Kiwi, J., Ohno, T., Albers, P., and Nadtochenko, V. (2005). Preparation, testing and characterization of doped TiO<sub>2</sub> active in the peroxidation of biomolecules under visible light. *J. Phys. Chem. B*, **109**, pp. 5994-6003.
- Bulut, Y. and Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of ethylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, **194**, pp. 259-267.
- El-Bahy, Z. M., Ismail, A. A., and Mohamed, R. M. (2009). Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *J. Hazard. Mater.*, **166**, pp. 138-143.
- Hameed, B. H., Din, A. T. M., and Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, **141**, pp. 819-825.
- Higashimoto, S., Tanihata, W., Nakagawa, Y., Azuma, M., Ohue, H., and Sakata, Y. (2008). Effective photocatalytic decomposition of VOC under visible-light irradiation of N-doped TiO<sub>2</sub> modified by vanadium species. *Appl. Catal. A: Gen.*, **340**, pp. 98-104.
- Irokawa, Y., Morikawa, T., Aoki, K., Kosaka, S., Ohwaki, T., and Taga, Y. (2006). Photodegradation of toluene over TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, pp. 1116-1121.
- Miyachi, M., Ikezawa, A., Tobimatsu, H., Irie, H., and Hashimoto, K. (2004). Zeta potential and photocatalytic activity of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, pp. 865-870.
- Nosaka, Y., Matsushita, M., Nishino, J., and Notaka, A. Y. (2005). Nitrogen-doped titanium dioxide photocatalysts for visible response prepared by using organic compounds. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, pp. 143-148.
- Ozer, D., Dursun, G., and Oze, A. (2007). Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull. *J. Hazard. Mater.*, **144**, pp. 171-179.
- Peng, F., Cai, L., Huang, L., Yu, H., and Wang, H. (2008). Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, pp. 1657-1664.
- Sakthivel, S. and Kisch, H. (2003). Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide. *Chem. Phys. Chem.*, **4**, pp. 487-490.
- Sano, T., Puzenat, E., Guillard, C., Geantet, C., and Matsuzawa, S. (2008). Degradation of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> with modified-TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light irradiation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **284**, pp. 127-133.
- Wang, W., Zhang, J., Chen, F., He, D., and Anpo, M. (2008). Preparation and photocatalytic properties of Fe<sup>3+</sup>-doped Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*, **323**,

- pp. 182-186.
- Wu, Z., Dong, F., Zhao, W., and Guo, S. (2008). Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride. *J. Hazard. Mat.*, **157**, pp. 57-63.
- Xu, Y., Ji, J., Zhong, D., and Wang, Y. (2009). Degradation of dye wastewater in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO<sub>2</sub>/Ti anode. *Chem. Eng. J.*, **150**, pp. 302-307.
- Zhang, J., Wang, Y., Jin, Z., Wu, Z., and Zhang, Z. (2008). Visible-light photocatalytic behavior of two different N-doped TiO<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, pp. 4462-4466.