Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 4, August, 2008, pp. 777-782

초음파 중합에 의한 polypyrrole 나노입자를 함유하는 메조포러스 TiO_2 박막의 합성

장광석 · 조성호* · 송명근* · 김종득†

한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
*삼성전자
449-711 경기도 용인시 기흥읍
(2008년 4월 5일 접수, 2008년 5월 26일 채택)

Synthesis of Mesoporous TiO_2 Thin Films with Polypyrrole Nanoparticles by Ultrasonic-induced Polymerization

Kwang-Suk Jang, Sung-Ho Cho*, Myung-Geun Song* and Jong-Duk Kim†

Department of Chemical and Biomolecular Engineering (BK21 Graduate Program), KAIST, Daejeon 305-701, Korea
**Samsung Electronics Co., Ltd., Yongin-City, Gyeonggi-Do 449-711, Korea*
(Received 5 April 2008; accepted 26 May 2008)

요 약

초음파 중합법을 이용하여 pyrrole을 중합시킴으로써 polypyrrole 나노입자를 함유하는 메조포러스 TiO_2 박막을 합성하였다. 메조포러스 TiO_2 박막을 만들기 위한 $TiCl_4$-계면활성제 용액에 pyrrole을 넣어주고 초음파 중합시킴으로써 용액 내에 polypyrrole 나노입자들이 잘 분산된 형태로 만들어졌다. 이 용액을 이용하여 spin-coating과 열처리를 함으로써 polypyrrole 나노입자를 함유하는 메조포러스 TiO_2 박막을 제조하였다. 열처리 후에도 기공 구조는 잘 유지되었으며, polypyrrole 나노입자들이 박막 내에 잘 분산되었다. 주형물질인 계면활성제의 종류와 pyrrole의 양을 조절함으로써, 합성된 박막의 기공 크기와 빛의 흡광도를 조절하였다.

Abstract – Using ultrasonic-induced polymerization of pyrrole, mesoporous TiO_2 thin film with polypyrrole nanoparticles was prepared. Polypyrrole nanoparticles were ultrasonically synthesized in the mother solution of mesoporous TiO_2 before spin-coating. The polypyrrole particles were well dispersed in the solution. After spin-coating and calcinations process, the nanocomposite films have well-organized pore channels without pore-collapse, and polypyrrole nanoparticles are well dispersed in mesoporous TiO_2 matrix. The pore size and light absorbance of the mesoporous nanocomposite thin films were controlled by using different template materials, and by using different amount of pyrrole monomer, respectively.

Keywords: Supramolecular Template, Mesoporous TiO_2, Nanocomposite, Polypyrrole

1. 서 론

다양한 유-무기 복합체 중에서도 공액성(conjugated) 고분자-TiO_2 복합체는 독특한 전기적 또는 광전기적 성질로 인해 큰 주목을 받아왔으며, 광전자(photovoltaic) 소자, 광촉매, 광굴절 액정 소자 분야로의 응용이 기대되고 있다[1-4]. 나노결정성 TiO_2는 광전자 소자에 이용될 정도로 뛰어난 전자 수송 능력을 가지고 있기 때문에[5, 6], 이를 활용하기 위한 공액성 고분자-TiO_2 복합체와 그 고분자-TiO_2 계면에서 일어나는 전하의 분리와 이동에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다[7-10].

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdkim@kaist.ac.kr
‡이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

전하의 분리와 이동, 재결합 등이 일어나는 이종접합(heterojunction) 계면의 면적을 크게 하기 위하여, 공액성 고분자를 메조포러스 TiO_2의 기공에 침투시켜 복합체를 만들고 이를 광전자 소자나 광굴절 액정 소자에 응용하는 연구가 진행되었다[1-2, 4]. 메조포러스 물질은 내부에 규칙적으로 배열된 기공구조를 가지는 무기산화물을 의미한다[11-15]. 계면활성제의 액정상을 주형으로 이용하여, 주형을 유지한 상태로 무기 전구체를 무기산화물로 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 메조포러스 물질의 기공이 주로 2~20 nm의 크기를 가지므로 큰 계면의 면적과 수십 나노미터 이하의 전하이동 거리를 고려했을 때, 기공 내로 공액성 고분자를 침투시키는 방법은 공액성 고분자-TiO_2 복합체를 만드는 데 있어서 큰 장점을 가지고 있다.

기존의 방법이 전하이동의 장점이 있기는 하지만 공정상의 복잡함이 있고 메조포러스 물질의 기공이 채워지기 때문에, 기공과 넓

은 표면적의 장점을 살릴 수 없다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 $TiCl_4$-계면활성제 용액 내에서 pyrrole을 초음파 중합시킴으로써 기공과 넓은 표면적을 유지하는 공액성 고분자-TiO_2 복합체 박막을 제조하였다. 20 kHz에서 1 MHz 영역의 초음파를 용액에 조사시키면 단량체(monomer)가 용액 내의 여러 지점에서 열에너지를 받아 라디칼(radical)로 열분해되어 중합을 일으키게 된다[16-18]. 또한, 조사된 초음파는 형성된 polypyrrole 나노입자가 뭉치는 것을 막고 용액 내에 잘 분산시킨다. 본 연구에서 제시하는 방법은 기존의 방법에 비해 합성과정이 간단하고 합성된 복합체의 기공과 넓은 표면적을 유지시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

2. 실 험

2-1. 물 질

Polypyrrole 나노입자가 함유된 메조포러스 TiO_2 박막의 기공 크기를 조절하기 위해 두 가지 종류의 주형 물질이 사용되었다. 메조포러스 물질의 기공 크기는 주형으로 사용하는 계면활성제나 양친성 고분자의 소수성 부분의 분자 크기에 영향을 받기 때문에 적절한 주형 물질을 사용함으로써 조절할 수 있다[19, 20]. 본 연구에서는 주형 물질로 계면활성제 중의 하나인 Brij 58 ($C_{16}EO_{20}$, Aldrich)를 이용하였고 또한, 양친성 고분자인 Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$, Sigma)과 Pluronic P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, BASF)를 혼합하여 이용하였다.

2-2. Polypyrrole 나노입자가 함유된 메조포러스 TiO_2 박막의 합성

Polypyrrole 나노입자가 함유된 메조포러스 TiO_2 박막의 합성 방법은 다음과 같다. Brij 58을 이용한 경우 1 $TiCl_4$ (Aldrich, 99.9%) : 44.0 EtOH (Merck, 99.9%) : 0.645 Brij 58의 몰 비율로 합성용액을 만들고, Pluronic 고분자를 이용한 경우에는 1 $TiCl_4$: 39.7 EtOH : 0.00189 Pluronic P123 : 0.00441 Pluronic F127의 몰 비율로 합성용액을 만든다[13]. 이 합성용액에 다양한 몰 분율의 pyrrole을 넣어준다. 자세한 몰 분율은 Table 1에 표시되어 있다. Brij 58을 이용한 샘플을 B로, Pluronic 고분자를 이용한 샘플을 P로 표기하여, 첨가한 pyrrole의 양에 따라 각각 B1, B2, B3, B4와 P1, P2, P3, P4로 표기하였다.

Pyrrole을 중합시키기 위하여 준비된 합성용액을 초음파 조사 시킨다. 초음파 장비로는 Branson 2510 (42 kHz frequency, 100 W power)을 이용하였고 조사시간은 2시간으로 고정하였다. 초음파 중합 후, 용액을 상온에서 18시간 동안 유지시킨 후 ITO 유리 기판 위에 spin-coating (3000 rpm, 10초) 한다. Spin-coating 후에, 기판을 60%의 습도에 2시간 동안 노출시킨다. 습도 노출 공정에서 TiO_2가 가수 경화(hydrolytic condensation)되기 때문에, 무너지지 않고 잘 정렬된 기공 구조를 얻기 위해서 필요한 중요 공정이다[13]. 마지막으로, 계면활성제 주형을 태우고 기공 구조를 얻기 위해서 2 °C/min의 속도로 온도를 올려 300 °C에서 한 시간 동안 열처리를 해준다.

2-3. 실험장비

FT-IR 분석은 Bomem DA8 spectrometer를 이용하였다. 투과전자현미경(TEM) 은 LEO-912AB Omega를 이용하였으며, 작동 조건은 120 kV 였다. 박막의 두께는 Alpha-step500 (Tencor Instruments)으로 측정하였다. TGA(Thermogravimetric analysis)는 Dupont Model 951 thermogravimetric analyzer으로 측정하였으며, 작동조건은 공기 주입 상태에서 5 °C/min의 속도로 온도를 올렸다. 박막의 깊이에 따른 화학조성 변화를 측정하기 위한 AES(Auger Electron Spectroscopy)는 SAM4300 (Perkin Elmer)를 이용하였다. X-선 회절(XRD) D/max-RC diffractometer (Rigaku, CuK_α radiation)를 이용하였으며, 작동 조건은 30 kV, 60 mA였다. UV-vis(ultraviolet-visible) 스펙트럼은 V-530 spectrophotometer (Jasco)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

TiO_2 전구체들은 반응성이 매우 높기 때문에 불순물이나 공기 중의 습기 형태로 존재하는 물에 의해서도 쉽게 즉각적으로 반응한다. 메조포러스 물질을 만들기 위해서는 무기 전구체 물질이 주형 물질을 감싼 상태에서 서서히 반응해야 하는데, 이러한 높은 반응성은 잘 정렬된 기공 구조를 만드는 데 큰 방해가 된다. 이를 해결하기 위해 상당히 낮은 pH의 강산 분위기를 이용하여 TiO_2 전구체의 반응성을 조절하였다[13-15]. 본 연구에서는 $TiCl_4$를 전구체 물질로 이용하고, 용액을 에탄올을 사용함으로써 급격한 TiO_2로의 반응을 억제하였다. $TiCl_4$를 에탄올에 용해하면 ethoixide로 수식된 $TiCl_4$와 H^+ 이온이 발생하며, 용액이 강산성이 된다. 본 연구에서 사용된 반응용액의 pH는 -1.0에서 -0.5의 범위 안으로 나타났다. 용액의 강산성 분위기 때문에 억제된 $TiCl_4$의 반응은 spin-coating 된 후에 공기 중의 습기 노출 공정 상에서 가수 경화에 의해 진행되며, 열처리 후에도 잘 정렬된 기공 구조를 가지게 된다[13].

이러한 강산성 분위기는 $TiCl_4$의 반응성 억제 뿐만 아니라 초음파 조사 후에 형성 된 polypyrrole 나노입자의 분산 안정성에도 영향을 미친다. Pyrrole은 에탄올에 용해되지만 중합 후의 polypyrrole은 에탄올에 대한 용해성이 없지만 이 강산성 용액 내에서는 침전 없이 잘 분산된 상태를 하루 이상 유지한다. 반응용액 내에 형성된 polypyrrole 나노입자를 분석하기 위해서, 초음파 조사한 용액에 과량의 아세톤을 주입하고 원심분리하여 polypyrrole 나노입자를 분리

Table 1. Molar ratios of pyrrole added mother solutions of mesoporous TiO_2 thin film

Sample Name	$TiCl_4$	pyrrole	EtOH	Brij58	Pluronic P123	Pluronic F127
B1	1	0.25	44.0	0.645	-	-
B2	1	0.5	44.0	0.645	-	-
B3	1	1	44.0	0.645	-	-
B4	1	2	44.0	0.645	-	-
P1	1	0.25	39.7	-	0.00189	0.00441
P2	1	0.5	39.7	-	0.00189	0.00441
P3	1	1	39.7	-	0.00189	0.00441
P4	1	2	39.7	-	0.00189	0.00441

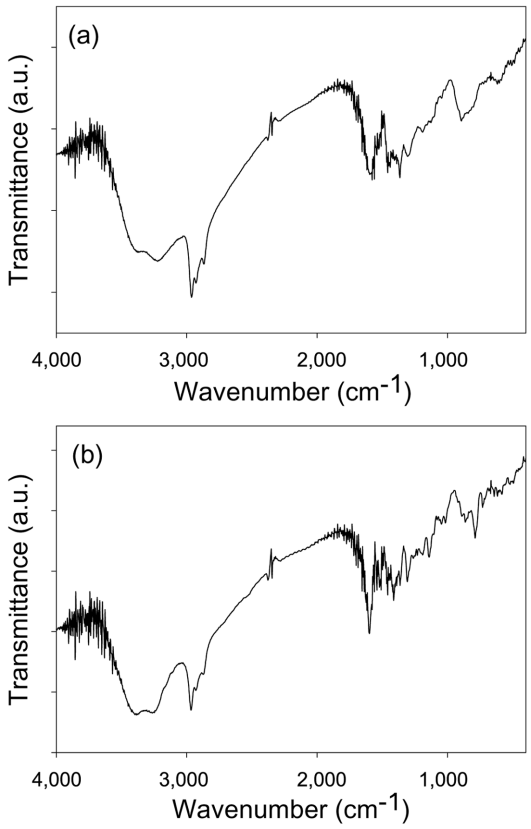

Fig. 1. The FT-IR spectra of the polypyrrole nanoparticles precipitated in (a) B3 and (b) P3 solutions.

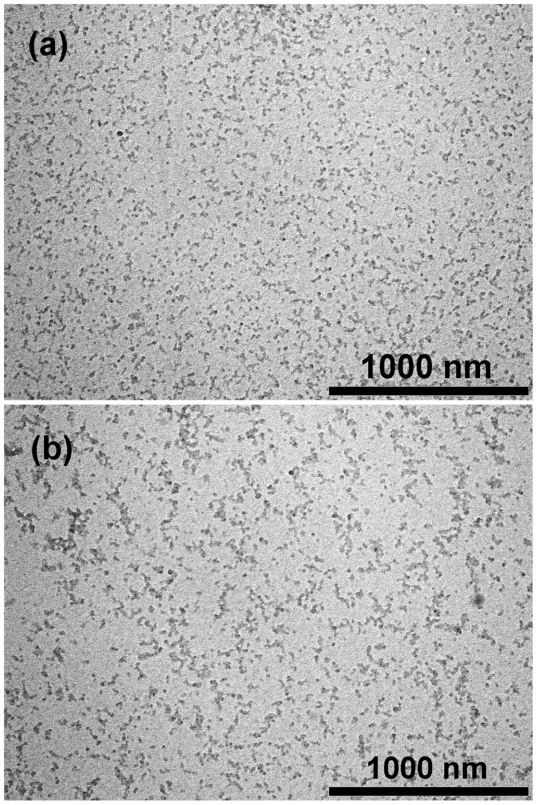

Fig. 2. TEM images of the polypyrrole nanoparticles precipitated in (a) B3 and (b) P3 solutions.

Table 2. FT-IR absorption band position (cm^{-1}) and band assignments of the polypyrrole nanoparticles precipitated in B3 and P3 solutions

B3	P3	Assignment
3398	3398	N-H stretch
1600	1600	C=C/C-C stretch
1458	1450	ring breathing with contributions from C=C/C-C and C-N
1365	1364	ring breathing with contributions from C=C/C-C and C-N
1303	1307	C-H in-plane bend
1190	1190	ring brething
1045	1045	C-H in-plane bend
893	893	C-H bend
862	862	ring bending mode centred on α-carbon atoms
802	789	ring deformation centred on β-carbon atoms

해 얻어내었다. 얻어낸 나노입자는 에탄올을 이용하여 세 번 정제하고 건조하였다. B3, P3 용액으로부터 얻어진 polypyrrole 나노입자를 FT-IR을 통하여 분석하였다(Fig. 1). FT-IR 스펙트럼 상에 나타난 피크의 위치와 해당 정보를 Table 2에 명시하였다[21]. 이로부터 복합체 박막의 합성용액 내에서 polypyrrole이 잘 합성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 합성된 polypyrrole 입자의 모양과 크기 분포를 확인하기 위해 TEM(투과전자현미경)을 통해 분석하였다(Fig. 2). B3와 P3 용액 내에 합성된 polypyrrole 입자들이 30 nm 이하의 크기 분포를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

박막으로의 spin-coating 후에 열처리 공정을 거치므로, polypyrrole 나노입자의 열적 안정성을 TGA를 통해 분석하였다(Fig. 3). B3와 P3 용액에서 형성된 polypyrrole 나노입자들은 100 ºC에서 600 ºC의 범위에서 그 질량이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 계면활성제 주

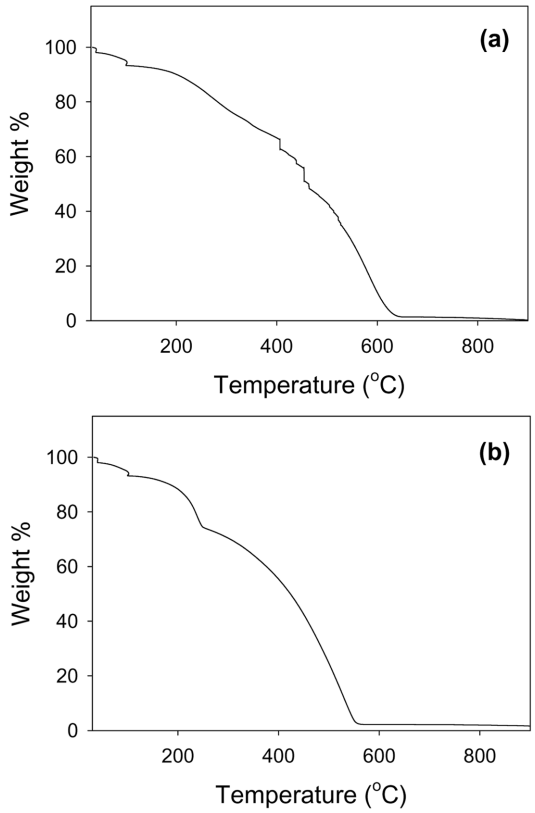

Fig. 3. TGA of the polypyrrole nanoparticles precipitated in (a) B3 and (b) P3 solutions.

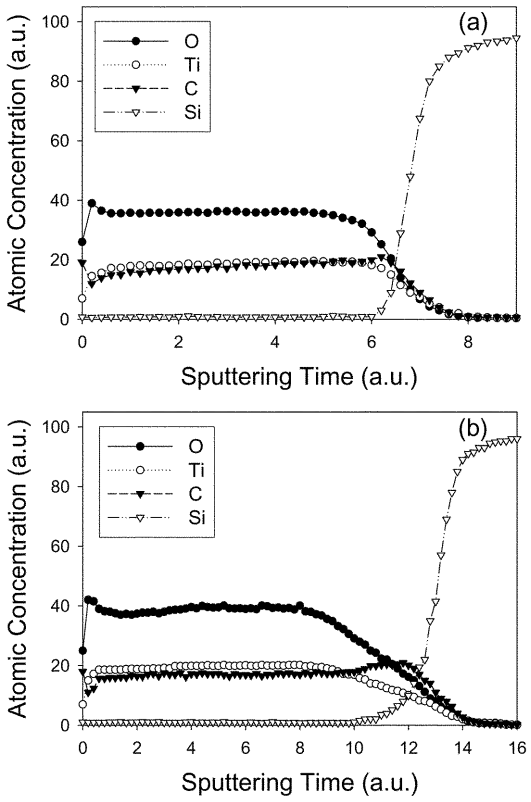

Fig. 4. The AES depth profiles of mesoporous TiO_2 thin films with polypyrrole nanoparticles prepared using (a) B3 and (b) P3 solutions.

형을 태우기 위해서 박막으로의 spin-coating 후에 300 ºC에서 열처리를 하므로[13, 22], 열처리 후에는 약 70% 이상의 polypyrrole 나노입자가 남아있게 됨을 알 수 있다.

합성용액을 spin-coating하고 열처리 과정을 거친 후 만들어진 복합체 박막의 두께를 표면분석시스템(α-step)을 통해 측정하였다. Brij 58을 이용한 경우에는 모두 평균 150 nm의 두께로 측정되었고, Pluronic 고분자를 이용한 경우에는 모두 평균 200 nm의 두께로 측정되었다.

열처리 공정 후에도 메조포러스 TiO_2 박막 내에 polypyrrole 나노입자가 실제로 남아있고 균일하게 분포되어있는지를 확인하기 위해서 AES 깊이 별 조성분석을 수행하였다(Fig. 4). B3와 P3 용액으로부터 형성된 두 메조포러스 TiO_2 박막 내에 박막의 깊이에 상관없이 균일하게 약 15~20%의 탄소 농도가 측정되었다. Polypyrrole 나노입자는 함유되어 있지는 않지만 같은 조건으로 합성한 메조포러스 TiO_2 박막의 경우에는 같은 조건의 열처리 후에 7% 이하의 탄소 농도가 측정된다[4]. 이를 통해 메조포러스 TiO_2 박막 내에 polypyrrole 나노입자가 균일하게 분포되어 있음을 확인 할 수 있다.

함유된 polypyrrole 나노입자가 메조포러스 TiO_2 박막 내의 정렬된 기공 구조의 형성에 미치는 영향을 확인하기 위해 XRD 패턴을 1.2 º에서 7 º 사이의 낮은 각도 영역에서 측정하였다(Fig. 5). 본 연구에서는 메조포러스 TiO_2 박막의 기공 크기를 조절하기 위해 비이온성 계면활성제인 Brij 58과 Pluronic 양친성 고분자를 주형 물질

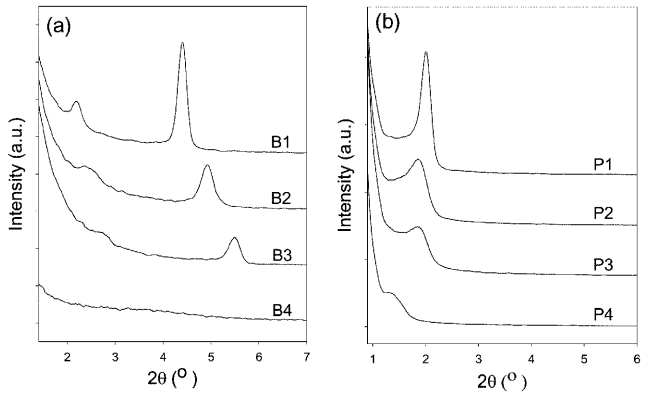

Fig. 5. The low angle XRD patterns of mesoporous TiO_2 thin films with polypyrrole nanoparticles prepared using the solutions in Table 1.

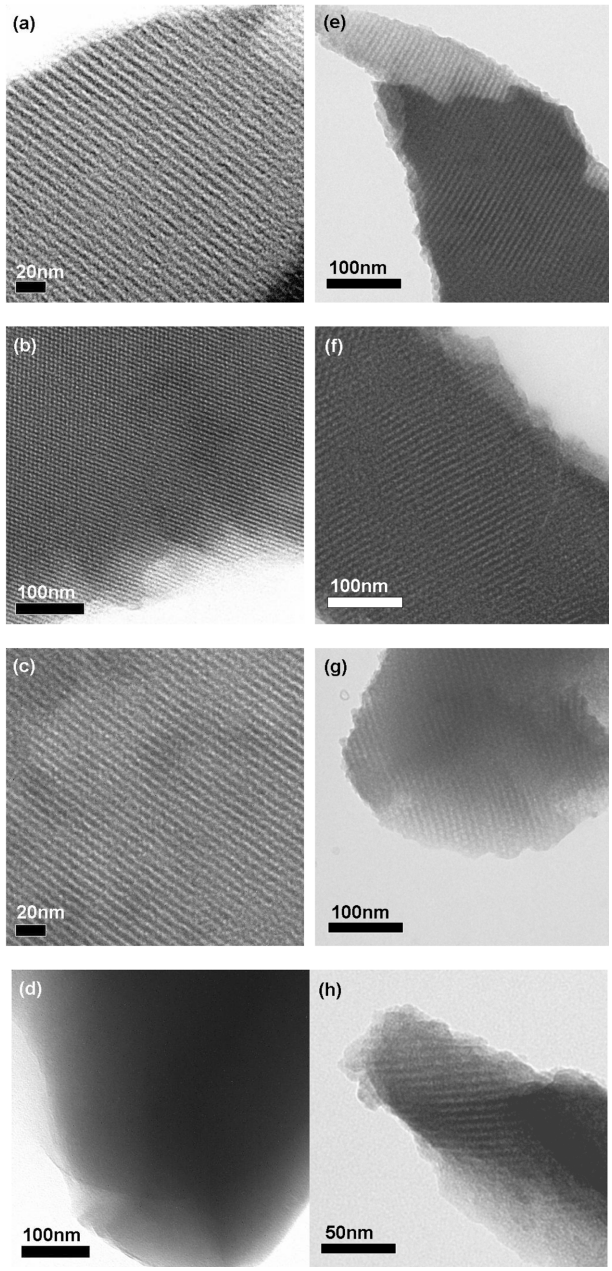

Fig. 6. The TEM images of mesoporous TiO_2 thin films with polypyrrole nanoparticles prepared using the solutions in Table 1, B1(a), B2(b), B3(c), B4(d), P1(e), P2(f), P3(g), and P4(h).

로 사용하였다. XRD 측정결과, Brij 58을 주형 물질로 사용한 경우에는 1.6 nm에서 2.0 nm 사이의 *d*-spacing을 가지는 피크가 나타났다(Fig. 5a). 합성용액 내에 첨가된 pyrrole의 양이 증가함에 따라 피크의 *d*-spacing과 피크 크기가 줄어들고 결국 피크가 사라진다. 이는 polypyrrole 나노입자가 용액 내에 액정 상 주형을 만드는 데 불순물로서 방해하는 역할을 하는 것이 그 원인이다. Pluronic 고분자 혼합물을 주형 물질로 사용한 경우에는, 다른 경향을 나타낸다(Fig. 5b). XRD 피크의 크기는 마찬가지로 첨가된 pyrrole의 양이 증가할수록 감소하지만, *d*-spacing에는 큰 변화가 없이 4.4 nm에서 4.8 nm 사이의 값을 유지한다. 이는 Pluronic 고분자를 주형으로 이용한 경우가 더 안정적이고 큰 크기의 기공 구조를 형성하기 때문에 polypyrrole 나노입자에 의한 영향이 더 작기 때문이다.

Polypyrrole 나노입자를 함유한 메조포러스 TiO_2 박막의 기공구조를 확인하기 위해서 TEM을 이용한 분석을 하였다(Fig. 6). 액정 주형 구조가 무너진 B4 용액에서 형성된 박막을 제외한 나머지 박막에서는 TEM 이미지 상에서 연속적으로 배열된 기공의 줄무늬를 관찰할 수 있다. 실린더 형태로 긴 기공의 길이가 박막의 두께보다 크므로 잘 정렬된 기공구조가 기판에 평행한 형태로 배열되어 있음을 알 수 있다. 정렬된 실린더 형태의 기공 구조는 2D centered rectangular 구조(*c2m*)로 설명되는데, 열처리 과정 중에 박막 구조가

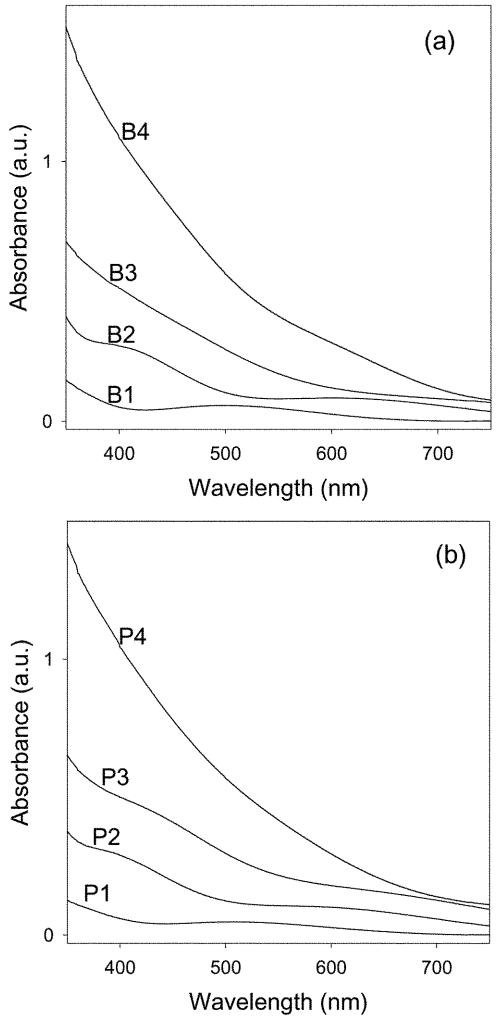

Fig. 7. The UV-vis spectra of mesoporous TiO_2 thin films with polypyrrole nanoparticles prepared using the solutions in Table 1.

압축되면서 2D hexagonal 구조(*p6m*)에서2D centered rectangular 구조(*c2m*)로 변형된다고 알려져있다[13, 14]. Brij 58을 주형 물질로 이용한 경우에는 기공간의 거리가 약 5 nm이고(Fig. 6(a)-(c)), Pluronic 고분자 혼합물을 이용한 경우에는 약 10 nm이다(Fig. 6(e)-(h)). TEM을 통해 관찰한 바와 같이 주형 물질을 조절함으로써 기공의 크기를 조절할 수 있다.

Polypyrrole 나노입자를 함유한 메조포러스 TiO_2 박막의 UV-vis 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 7). 합성용액에 주입한 pyrrole의 양에 비례하여 빛의 흡광도가 증가함을 확인할 수 있다. 주입한 pyrrole의 양을 조절함으로써 메조포러스 TiO_2 박막 내에 포함된 polyppyrole의 양과 박막의 흡광도를 조절할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 polypyrrole 나노입자를 함유한 메조포러스 TiO_2 박막을 합성하였고 이를 FT-IR, TGA, AES, XRD, TEM, UV-vis 스펙트럼을 통하여 확인하였다. 메조포러스 TiO_2 박막을 만들기 위한 $TiCl_4$-계면활성제 합성용액에 pyrrole을 주입하고, 용액 내에서 초음파 중합시킴으로써 잘 분산된 polypyrrole 나노입자를 얻을 수 있었다. 합성된 polypyrrole 나노입자를 함유한 메조포러스 TiO_2 박막은 열처리 후에도 잘 정렬된 기공구조를 보이며, 박막 내에 polypyrrole 나노입자가 균일하게 분포되어 있다. 본 연구에서 제시하는 방법은 기존의 공액성 고분자-TiO_2 복합체를 만드는 방법에 비해 합성과정이 간단하고 합성된 복합체의 기공과 넓은 표면적을 유지시킬 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에, 향후 기능성 광전자 소자나 광굴절 액정 소자에 응용될 재료로써의 가능성을 보여준다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 초미세 화학공정 연구센터(CUPS)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Coakley, K. M., Liu, Y., Mcgehee, M. D., Frindell, K. L. and Stucky, G. D., "Infiltrating Semiconducting Polymers into Self-Assembled Mesoporous Titania Films for Photovoltaic Applications," *Adv. Funct. Mater.,* **13**, 301-306(2003).
2. Coakley, K. M. and Mcgehee, M. D., "Photovoltaic Cells Made from Conjugated Polymers Infiltrated into Mesoporous Titania," *Appl. Phys. Lett.,* **83**, 3380-3382(2003).
3. Gou, Y., Chen, D. and Su, Z., "Photocatalyst of Nanometer TiO_2/Conjugated Polymer Complex Employed for Depigmentation of Methyl Orange," *Appl. Catal. A,* **261**, 15-18(2004).
4. Jang, K.-S., Kim, H.-W., Cho, S.-H. and Kim, J.-D. "Enhanced Diffraction Efficiency in a Photorefractive Liquid Crystal Cell with Poly(9-vinylcarbazole)-Infiltrated Mesoporous TiO_2 Layers," *J. Phys. Chem. B,* **110**, 23678-23682(2006).
5. Nazeeruddin, M. K., Kay, A, Rodicio, I, Humphry-Baker, R., Muller, E., Liska, P., Vlachoroulos, N. and Grätzel, M, "Conversion of Light to Electricity by cis-X_2Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, and SCN^-) on Nanocrystalline Titanium Dioxide Elec-

trodes," *J. Am. Chem. Soc.,* **115**, 6382-6390(1993).
6. Bach, U., Lupo, D., Comte, P., Moser, J. E., Weissõrtgel, F., Salbeck, J., Spreitzer, H. and Grätzel, M. "Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO_2 Solar Cells with High Photon-to-Electron Conversion Efficiencies," *Nature,* **395**, 583-585(1998).
7. Salafsky, J. S. *Phys. Rev. B,* "Exciton Dissociation, Charge Transport, and Recombination in Ultrathin, Conjugated Polymer-TiO_2 Nanocrystal Intermixed Composites," **59**, 10885-10894(1999).
8. Breeze, A. J., Schlesinger, Z., Carter, S. A. and Brock P. J., "Charge Ttransport in TiO_2/MEH-PPV Polymer Photovoltaics," *Phys. Rev. B,* **64**, 125205(2001).
9. Salafsky, J. S., Lubberhuizen, W. H. and Schroppp, R. E. I., "Photoinduced Charge Separation and Recombination in a Conjugated Polymer-Semiconductor Nanocrystal Composite," *Chem. Phys. Lett.,* **290**, 297-303(1998).
10. van Hal, P. A., Christiaans, M. P. T., Wienk, M. M., Kroon, J. M. and Janssen, R. A. J., "Photoinduced Electron Transfer from Conjugated Polymers to TiO_2," *J. Phys. Chem. B,* **103**, 4352-4359 (1999).
11. Kresge, C. T., Leowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism," *Nature,* **359**, 710-712(1992).
12. Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T. E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P. M., Schüth, F. and Stucky, G. D., "Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials," *Nature,* **368**, 317-321(1994).
13. Jang, K.-S., Song, M.-G., Cho, S.-H. and Kim, J.-D., "Using the Effects of pH and Moisture to Synthesize Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films," *Chem. Commun.,* **13**, 1514-1515(2004).
14. Grosso, D., Soler-Illia, G. J. A. A., Babonneau, F., Sanchez, C., Albouy, P.-A., Brunet-Brueau, A. and Balkenende, A. R., "Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films Showing Mono-Oriented 2D Hexagonal Channels," *Adv. Mater.,* **13**, 1085-1090(2001).
15. Crepaldi, E. L., Soler-Illia, G. J. A. A., Grosso, D., Cagnol, F., Ribot, F. and Sanchez, C., "Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films: From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO_2," *J. Am. Chem. Soc.,* **125**, 9770(2003).
16. Mason, T. J., Advance in Sonochemistry, vol. 1, JAI Press, London(1990).
17. Mason, T. J., Advance in Sonochemistry, vol. 2, JAI Press, London(1991).
18. Kojima, Y., Koda, S. and Nomura, H., "Effect of Ultrasonic Frequency on Polymerization of Styrene under Sonication," *Ultrason. Sonochem.,* **8**, 75-79(2001).
19. Song, M.-G., Kim, J.-Y., Cho, S.-H. and Kim, J.-D., "Mixed Cationic-Nonionic Surfactant Templating Approach for the Synthesis of Mesoporous Silica," *Langmuir,* **18**, 6110-6115(2002).
20. Kim, T.-W., Ryoo, R., Kruk, M., Gierszal, K. P., Jaroniec, M., Kamiya, S. and Terasaki, O., "Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time," *J. Phys. Chem. B,* **108**, 11480-11489(2004).
21. Davidson R. G. and Turner, T. G., "An IR Spectroscopic Study of the Electrochemical Reduction of Polypyrrole Doped with Dodecylsulfate Anion," *Synthetic Met.,* **72**, 121-128(1995).
22. Carn, F., Achard, M.-F., Babot, O., Deleuze, H., Reculusa, S. and Backov, R., "Syntheses and Characterization of Highly Mesoporous Crystalline TiO_2 Macrocellular Foams," *J. Mater. Chem.,* **15**, 3887(2005).