

수열합성법에 의한 과산화티탄 수용액으로부터 이산화티탄의 합성 및 메틸렌블루의 광분해반응

정원영 · 이승호* · 김대성* · 이근대 · 박성수 · 홍성수[†]

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
*한국세라믹기술연구원, 에코복합소재센터
서울시 금천구 폐선단지길 103
(2010년 3월 8일 접수, 2010년 4월 5일 채택)

Synthesis of Titanium Dioxides from Peroxotitanate Solution Using Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue

Won Young Jung, Seung Ho Lee*, Dae Sung Kim*, Gun Dae Lee, Seong Soo Park and Seong-Soo Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Composite Materials Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

(Received 8 March 2010; accepted 5 April 2010)

요 약

서로 다른 관능기를 가진 카르복시산 화합물을 첨가제로 하여 과산화티탄 수용액으로부터 수열합성법으로 나노 크기의 이산화티탄을 제조하였다. 제조된 나노 크기의 이산화티탄의 물리적 성질을 조사하였으며, 이들을 사용하여 메틸렌블루의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. 첨가된 카르복시산 화합물에 관계없이 아나타제형 나노 크기의 이산화티탄이 합성되었으며, 소성온도가 700 °C 이상에서는 아나타제 결정구조가 루틸 결정구조로 변환되기 시작하였다. 광촉매 반응의 활성은 카르복시산의 탄소수가 커질수록 증가하였으며, 숙신산을 첨가제로 한 경우와 500 °C에서 소성시킨 경우에 가장 높은 활성을 보여주었다.

Abstract – Nanosized TiO₂ particles were prepared by hydrothermal method from the aqueous peroxotitanate solution using the different carboxylic acids as an additives. The physical properties of prepared nanosized TiO₂ particles were investigated and we also examined the activity of TiO₂ particles as a photocatalyst on the decomposition of methylene blue. The major phase of all the prepared TiO₂ particles was an anatase structure regardless of carboxylic acids and a rutile peak was observed above 700 °C. The photocatalytic activity increased with an increase of hydrocarbon number of carboxylic compounds and the highest activity was shown on the catalysts which was prepared using succinic acid as an additive and calcined at 500 °C.

Key words: Nanosized TiO₂, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Peroxotitanate Solution

1. 서 론

오늘날의 환경 문제는 전 세계적으로 해결해 나가야 할 숙제이고, 따라서 오염원에 대한 규제도 더욱 강화되고 있는 실정이다. 이런 오염물질을 제거하기 위한 여러 방법들이 강구되고 있으나 특히 수질 오염에 있어서는 기존의 방법의 한계가 있어 이를 극복하기 위해서 광촉매 반응에 관한 연구가 크게 주목을 받고 있다. 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물을 직접 분해 처리하는 공정이며, 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적

로 처리할 수 있다고 보고되고 있다[1]. 또한, 광촉매반응을 이용하면 수질에 포함된 오염물을 제거하여 수질을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 각종 유해물질과 난분해성물질을 포함한 환경오염물질 제거할 수 있으며 이때 2차 오염을 발생시키지 않고 제거할 수가 있다[2]. 이러한 광촉매들 중에서 무독성이며, 화학적으로 안정하고, 자체 내에서 산화·환원이 가능하며 폭 넓은 응용범위를 가지는 TiO₂에 대해서 나노크기의 미세입자를 제조하는 방법은 꾸준히 연구되고 있다.

이러한 TiO₂의 제조 방법으로는 황산법, 염산법, 졸-겔법, 수열합성법, 기상열분해법 등이 있다[3-5]. 그 중에서도 수열합성법은 대체적으로 열처리가 필요 없이 균일한 입자 모양과 입도분포를 지닌 미세 결정 분말 제조가 가능하며, 생성입자간의 응집현상이 적어 성형 과정 중에 분산이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 수열합성법

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sshong@pknu.ac.kr

*이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

에 의한 TiO_2 의 제조에서 출발물질로 사용되는 무정형의 이산화티탄, TiCl_4 및 TiOCl_2 등이 사용되고 있다. 이와 같은 염소화합물을 포함하고 있는 이산화티탄 전구체는 합성 후에도 완전히 제거되지 않아 물성을 떨어뜨리거나 환경문제를 야기하기도 한다. 따라서 염소화합물이 없는 과산화티탄을 출발물질로 하는 것은 실용적인 측면에서 매우 중요하다.

이와 같은 출발물질과 합성법을 달리하여 제조되는 이산화티탄은 서로 다른 물리화학적 성질을 가지게 된다. 따라서 원하는 성질을 가진 이산화티탄을 합성하기 위해 유기화합물 첨가제로서 수산기[6], 아민기나 고분자 물질[7] 및 카르복시산기[8]를 가진 화합물들이 사용되고 있다. 본 연구실에서는 염기성 유기첨가제인 여러 가지 아민기를 사용하여 나노 크기의 이산화티탄의 합성 및 광촉매 반응에 대한 연구결과를 이미 발표한바 있다[9,10]. 한편, 산성의 유기첨가제인 서로 다른 관능기를 가진 카르복시산 화합물의 적용도 결정의 표면에서 유기첨가제와의 반응에 의하여 원하는 성질을 가진 나노 크기의 이산화티탄을 합성할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 서로 다른 관능기를 가진 카르복시산 화합물을 첨가제로 하여 과산화티탄 수용액을 출발물질로 사용하여 수열합성법으로 이산화티탄을 제조하였으며, 합성 조건에 따라 형성된 이산화티탄 입자의 크기와 모양, 크기분포, 결정성 등을 조사하였고, 또한 제조된 촉매의 광촉매 특성을 알아보기 위해 회분식 반응기를 사용하여 반응물 메틸렌블루에 대한 광촉매 활성을 알아보았다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 반응물질인 Metatitanic Acid(H_2TiO_3 , 81%, Mitsuiwa's Pure Cheminals, Japan), 과산화수소(H_2O_2 , 30%, Junsei Chem. Co. Ltd. Japan)와 암모니아 수용액(NH_4OH , 29%, Junsei Chem. Co. Ltd. Japan)은 시약특급을 구입해 사용하였고, 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 또한 여러 가지 산을 이용하여 pH를 조절하였다. 본 연구에서 사용된 산의 종류는 Table 1에 나타내었다.

차가운 과산화수소와 암모니아 수용액을 혼합한 용액에 H_2TiO_3 를 첨가하여 5시간 교반해 과산화티탄 수용액을 제조하였다. 이때 약 30°C 이상이 되면 급격한 반응으로 수용액 형성에 실패하게 된다. 제조된 수용액을 전체 부피가 100 cc가 되게 증류수로 희석시키고, 산을 첨가해 pH 3으로 조절하며, 고압반응기에 담아 180°C 에서 5시간 동안 합성시킨다. 합성물은 증류수로 세척한 후 105°C 에서 18시간 건조시킨 다음, $300\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 공기 분위기로 5시간 동안 소성시킨다.

먼저 105°C 에서 18시간 건조된 입자는 온도에 따른 입자의 열분해, 결정화 및 상변화를 관찰하기 위해 Differential Thermal Analyzer

(DTA, Perkin-Elmer, USA)와 Thermal Gravimetric Analyzer(TGA, Perkin-Elmer, USA)를 각각 사용하여 분석하였으며, DTA와 TGA는 공기분위기에서 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 $50\sim 900^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 관찰 하였다. 촉매의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu Ka radiation)를 사용하였다. 또한 X-선 회절피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기를 Scherrer 식을 사용하여 구하였다[11]. 촉매의 미세구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 LaB_6 필라멘트에 의한 가속전압 120 kV로 사용하는 Transmission Electron Microscope (Jeol, JEM-2010)를 사용하여 관찰하였다. 제조된 촉매의 화학적 결합 상태 및 구조를 알아보기 위해 FT-IR spectrophotometer(Jasco, FT/IR-5300)를 이용하여 $400\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$ 의 주파수 범위의 IR spectra를 분석하였다. 또한, 제조된 촉매의 광학적 특성을 알아보기 위해 Photoluminescence spectrometer(PL, Hitachi F-4500, Fluorescence spectrophotometer)를 사용하였다.

제조된 촉매의 광촉매 활성 특성을 알아보기 위해 반응물 메틸렌블루에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 반응물의 초기농도는 20 ppm, 촉매 첨가량을 0.1 g/L, 반응액 양을 150 mL로 동일하게 하였다. 반응장치는 회분식 반응기, Xe 램프 조절기, Xe 램프, 냉각필터, 석영렌즈, 교반기 등으로 이루어져 있으며, 반응기는 내열유리로 제작되었으며 반응기 아래에 교반기를 설치한다. 이는 광촉매반응시 반응기에 spin bar를 넣어 촉매가 침전하는 것을 막고 골고루 교반시키기 위해서이다. 광원으로는 Xe램프를 사용하였으며 광원의 효율을 높이기 위해 반응기와 water filter를 알루미늄호일로 감싸 광원이 주변으로 누출되는 것을 차단시켰다. 반응물은 일정 시간마다 3.5~4.5 mL씩 채취하였고, UV(Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다. 이때 반응물의 흡광과장은 664 nm에서 흡광도를 측정하여 시간에 따른 농도변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열분석

Fig. 1에 첨가제를 달리하여 pH 3, 합성온도 180°C 의 조건에서 제조한 입자의 TGA-DTA 결과를 나타내었다. 제조된 입자들은 대체적으로 큰 폭의 무게 감소는 일어나지 않았으며, 옥살산을 첨가제로 한 경우에만 약 10%의 무게 감량이 일어났다. 첨가제의 종류에 관계없이 대부분 낮은 온도부터 450°C 까지 무게감소가 나타났으며, 그 이후의 중량감소는 거의 일어나지 않았다. 또한, 첨가제의 종류에 관계없이 80°C 부근에서 흡열피크가 나타났으며, 350°C 부근에서는 발열피크가 나타났다. 80°C 부근에서의 흡열피크는 물리적으로 흡착되어있는 부착수의 탈착에 의한 피크이며, 350°C 부근에서 보

Table 1. Preparation conditions, physical properties and photocatalytic activity of nanosized of TiO_2

Sample names	Modifier names	Crystallite size(nm) ^a	Photocatalytic activity $k[\times 10^{-3}\text{ min}^{-1}]^b$
A1	Succinic acid, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	16.5	1.8
A2	Malonic acid, $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	14.5	1.0
A3	Oxalic acid, HOCCOOH	11.8	0.8
A4	Formic acid, HCOOH	12.3	0.5
A5	Acetic acid, CH_3COOH	12.9	0.9
A6	Propionic acid, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	12.9	1.0

^aobtained by Scherrer equation

^bapparent first-order constant(k) of photocatalytic degradation of methylene blue

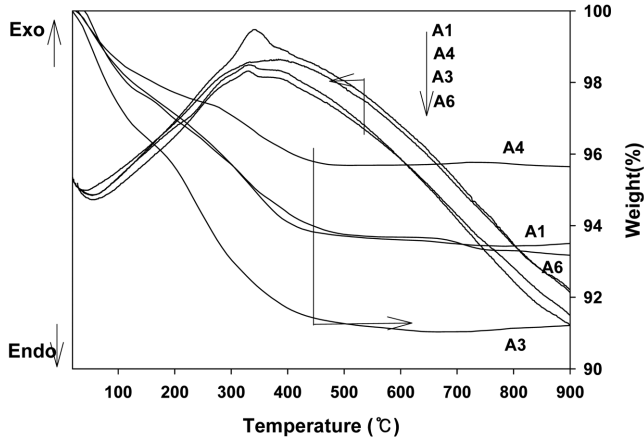


Fig. 1. TGA-DTA curves of nanosized TiO_2 powders prepared using different additives.

이는 발열피크는 비결정성 구조에서 아나타제 구조로 상전이가 일어나기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 따라서 400 °C 이상의 온도에서는 결정성의 아나타제 구조를 가진 이산화티탄이 합성되는 것으로 생각된다.

3-2. XRD 분석

Fig. 2에 첨가제를 달리하여 pH 3, 합성온도 180 °C의 조건에서 제조한 입자들의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 500 °C에서 5시간 동안 소성시킨 입자들은 첨가제의 종류에 관계없이 회절각 25°에서 최대 피크를 나타내는 아나타제형 구조를 보여주고 있다. 한편, Table 1에 Scherrer 식에 의해 계산된 결정의 크기를 나타내었는데, 단일염기산의 경우(A4~A6)에는 결정의 크기가 약 13 nm로서 거의 일정한 값을 보여주었다. 그러나 이염기산의 경우(A1~A3)에는 탄소수가 감소함에 따라 입자의 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3에 소성온도에 따른 이산화티탄 입자의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 일반적으로 소성은 이산화티탄 입자의 결정성을 개선하는데 사용되고, 소성온도가 증가하면서 이산화티탄 입자는 비결정성 구조에서 아나타제 구조로, 아나타제 구조에서 루틸 구조로 점차 변환된다. 아나타제의 결정구조는 600 °C까지 유지하였으나, 700 °C에서 루틸 구조가 나타나기 시작하였으며, 800 °C에서는 완전한 루틸 구조로 전환되었다.

Table 2에 pH 3, 속신산을 첨가제로 하여 제조한 이산화티탄 입자를 5시간 동안 각각 다른 소성온도에서 열처리한 입자의 결정성 및 Scherrer 식에 의해 계산된 결정의 크기를 나타내었다. 이 때 결정의 크기는 소성온도가 높아질수록 결정성의 증가와 더불어 점점 커지는

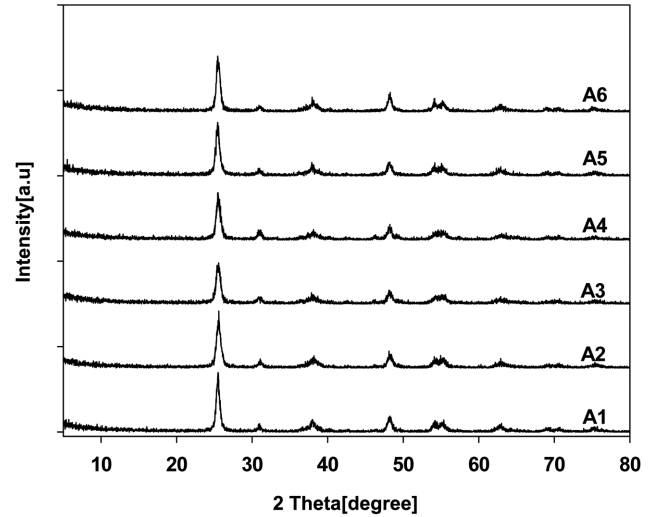


Fig. 2. XRD patterns of nanosized TiO_2 powder prepared using different additives.

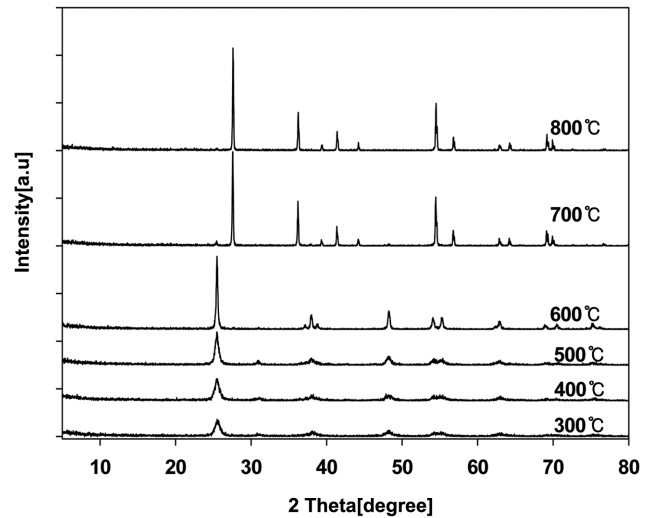


Fig. 3. XRD patterns of nanosized TiO_2 powders calcined at different temperature.

것을 확인할 수 있었다. 300 °C에서 소성된 입자는 약 9.5 nm의 결정크기를 가지고 같은 조건에서 제조된 입자를 800 °C로 소성하였을 경우 약 61.7 nm로 약 6배 정도 결정의 크기가 증가하였다.

3-3. FT-IR 분석

과산화티탄 수용액을 pH 3, 속신산을 첨가제로 하여 105 °C로 건

Table 2. Physical properties and photocatalytic activity of nanosized of TiO_2 calcined at different temperature

Calcination temperature(°C)	Crystal structure	Crystallite size(nm) ^a	Photocatalytic activity k ^b [×10 ⁻² min ⁻¹] ^b
300	anatase	9.5	0.4
400	anatase	11.2	0.6
500	anatase	16.5	1.8
600	anatase	27.4	1.1
700	anatase/rutile	41.2	0.6
800	anatase/rutile	61.7	0.4

^aobtained by Scherrer equation

^bapparent first-order constant(k) of photocatalytic degradation of methylene blue

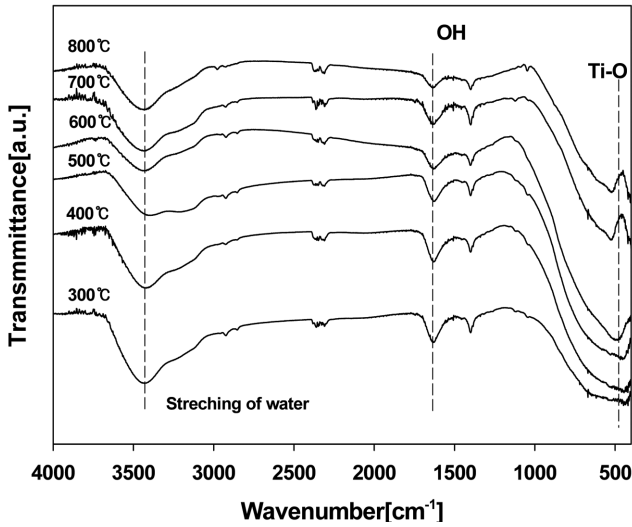


Fig. 4. FT-IR spectra of nanosized TiO₂ powders calcined at different temperature.

조시킨 입자를 FT-IR 분석한 경우 각각의 합성온도에서 제조된 입자의 화학적 구조와 분자 결합상태를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. KBr의 양을 TiO₂ 무게의 200배로 하여 골고루 섞은 다음 펠렛을 제조하여 측정하였으며 시료의 양을 일정하게 하여 흡수 피크의 크기로 작용기의 감소정도를 살펴 보았다.

500 cm⁻¹ 부근의 피크는 Ti-O 결합에 의한 흡수피크이며, 1,620 cm⁻¹ 부근과 3,431 cm⁻¹ 부근의 피크는 OH에 의한 흡수피크이다. 3,400 cm⁻¹ 부근의 OH에 의한 흡수피크는 물리적 흡착수에 의한 흡수피크이며 합성온도가 증가해감에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 1,620 cm⁻¹ 부근의 흡수 피크는 Ti와 O, OH 사이의 결합에 의한 흡수 피크이다. 열처리 온도가 증가해감에 따라 Ti와 OH, O에 의한 흡수 진동 피크가 점차 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는 결정 내 존재하는 물리, 화학적 흡착수는 열처리 통해서 제거될 수 있음을 확인할 수 있다.

3-4. PL 분석

PL 분광계는 전하 운반체의 포집 효율 및 반도체 입자내부에서 생기는 전자/정공쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되는 분석방법이다. 여기광의 파장은 260 nm로 조사하였다. 촉매가 방출되는 빛의 발광에너지는 330~600 nm 범위에서 측정하였다. Fig. 5에 첨가제를 달리하여 pH 3, 합성온도 180 °C의 조건에서 제조한 입자들을 5시간 동안 500 °C에서 소성하여 제조한 이산화티탄 입자의 PL 분석 결과를 나타내었다. 이때 최대발광피크는 390~420 nm이고, A2의 경우에 최대 발광피크가 높은 쪽으로 이동하였다. 또한, 발광피크의 세기는 A1>A2>A6>A5>A3>A4의 순서로 적어지는 것을 볼 수 있다.

이산화티탄 입자는 여기광 파장이 300 nm에서는 400~480 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드를 나타내는 것으로 알려져 있다 [12]. 또한 엑시톤 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결함이나 공백의 정도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결함이나 공백은 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하기 위해서 빛에 의해 얻어진 전자를 포획하게 된다. 더구나 산소공백은 산소의 흡착을 증가시켜 산소공백과 결합된 전자와 흡착된 산소 간의 강한 상호작용이 생성된다. 이와 같은 결과는 산소공백의 광유도된 전자들의 결합이

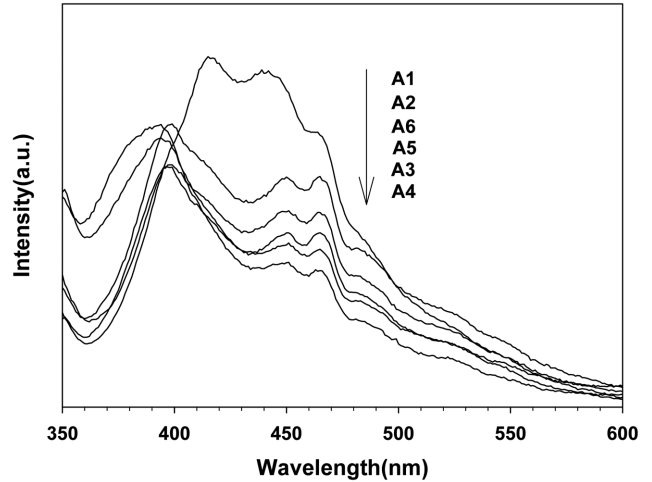


Fig. 5. PL spectra of nanosized TiO₂ powders prepared using different additives.

동시에 생성된 흡착된 산소나 산소라디칼의 광유도된 전자들을 포획하게 된다. 따라서 산소공백이나 결함은 광촉매 반응에서 유기화합물의 산화반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 결국 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결함이나 공백의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하게 된다[13].

3-5. TEM 분석

첨가제를 달리하여 pH 3, 합성온도 180 °C의 조건에서 제조한 이산화티탄의 결정입자의 크기, 모양, 크기분포 등을 확인하기 위해 TEM 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

입자는 첨가제의 종류와 관계없이 대부분 구형에 가까운 모양을 가지는 것으로 나타났다. 또한 결정입자들의 크기도 XRD 결과에서 나타난 것처럼 이염기산의 경우에는 탄소수가 증가할수록 입자가 커지는 것을 볼 수 있으며, 프로피온산을 첨가제로 사용한 경우에는 입자들의 뭉침이 나타난 것을 볼 수 있다.

3-6. 광촉매 활성

각 조건에 따라 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 메틸렌블루에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, 첨가제의 종류 및 소성온도에 따라 제조된 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 UV를 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다.

일반적으로 오염물의 처리에 있어서 광촉매 반응은 1차 반응을 떠먼저 Langmuir-Hinshelwood 반응기구를 따른다고 알려져 있다[2,14].

즉 이 반응은 다음과 같은 속도식으로 표시될 수 있으며,

$$\frac{dc}{dt} = kC$$

또한 위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$C = C_0 \exp(-kt)$$

여기서 C₀는 메틸렌블루의 초기 농도이고, k는 속도상수이다. k는 반응조건 즉, 반응온도, 빛의 성질, pH 등에 따라서 달라지게 되고, 또한 이 값이 커질수록 반응성이 커진다는 것을 의미한다.

제조된 촉매들의 광활성에 대한 결과를 보면 UV를 조사하기 전

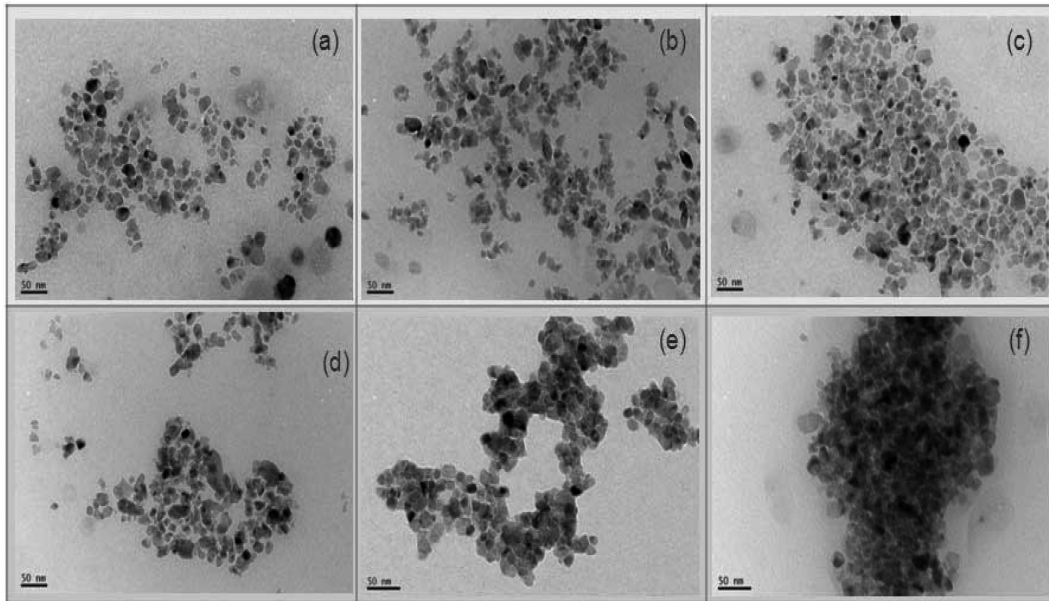


Fig. 6. TEM images of nanosized TiO_2 powders prepared using different additives; (a) A1, (b) A2, (c) A3, (d) A4, (e) A5, (f) A6.

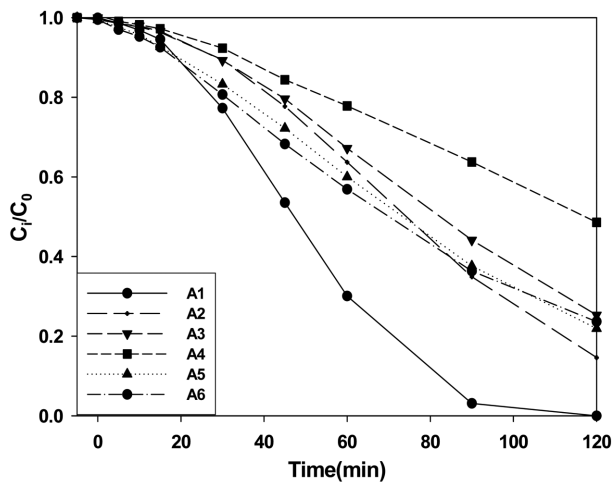


Fig. 7. Photocatalytic activity of nanosized TiO_2 powders prepared using different additives.

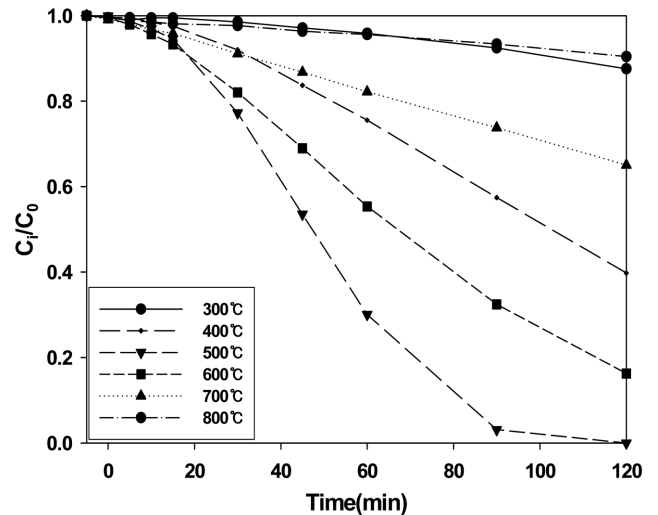


Fig. 8. Photocatalytic activity of nanosized TiO_2 powders calcined at different temperature.

단계에서는 흡착은 거의 일어나지 않았다. Fig. 7과 Table 1에 서로 다른 산을 첨가제로 사용하여 pH 3 조건일 때 제조한 촉매들의 메틸렌블루의 광분해 활성을 나타내었다. 숙신산을 첨가제로 사용한 경우의 광활성이 가장 좋고 반면, 개미산을 사용한 경우가 광활성이 가장 좋지 않았다. 카르복시기의 수가 동일한 경우에 광활성은 탄소 수가 증가할수록 광활성이 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 PL의 분석 결과(Fig. 5)로부터 광촉매 활성의 순서는 PL 피크의 강도의 순서와 일치하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 앞서도 언급한 것처럼 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합이나 공백의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하기 때문으로 생각된다.

과산화티탄 수용액을 pH 3, 숙신산을 첨가제로 하여 105 °C로 건조시킨 촉매를 5시간 동안 다른 온도에서 소성시킨 이산화티탄의 광촉매 활성을 측정된 결과를 Fig. 8과 Table 2에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 500 °C에서 소성한 것이 활성이 가장 좋았고, 소성 온도가 증가할수록 활성이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 500 °C에서 소성된 경우에는 순수한 아나타제 구조만 가지고 있는 반면에

400 °C 이하에서 소성된 경우에는 결정성이 다소 낮으며, 700 °C 이상에서 소성된 촉매는 루틸 구조가 주로 나타났다. 일반적으로 아나타제 구조를 가지는 경우가 더욱 우수한 광촉매로 알려져 있는데, 이것은 아나타제 구조에 비해 루틸 구조에 있어서 빛에 의해 생성된 전자와 정공이 쉽게 재결합하기 때문이다. 따라서 500~600 °C에서 소성된 경우에는 순수한 아나타제 구조만 가지고 있는 반면에 400 °C 이하에서 소성된 경우에는 결정성이 낮으며, 700 °C 이상에서 소성된 촉매는 루틸 구조를 주로 가지고 있으므로 광촉매 활성이 떨어지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

서로 다른 관능기를 가진 카르복시산 화합물을 첨가제로 하여 과산화티탄 수용액으로부터 수열합성법으로 나노 크기의 이산화티탄을 제조하였다. 제조된 나노 크기의 이산화티탄의 물리적 성질을 조

사하였으며, 이들을 사용하여 메틸렌블루의 광분해 반응에서의 활성을 조사하였다. 그 결과로 첨가된 카르복시산 화합물에 관계없이 아나타제형 나노 크기의 이산화티탄이 합성되었으며, 소성온도가 700 °C 이상에서는 아나타제 결정구조가 루틸 결정구조로 변환되기 시작하였다. 광촉매 반응의 활성은 카르복시산의 탄소수가 커질수록 증가하였으며, 숙신산을 첨가제로 한 경우와 500 °C에서 소성시킨 경우에 가장 높은 활성을 보여주었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천 기술개발사업 연구비(10033612)로 연구되었습니다.

참고문헌

1. Palmisano, L., Augugliaro, V., Schiavello, M. and Sclafani, A., "Influence of Acid-base Properties on Photocatalytic and Photochemical Processes," *J. Mol. Catal.*, **56**, 284-295(1989).
2. Ollis, D. F., Pelizzetti, E. and Serpone, E., "Destruction of Water Contaminates," *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1522-1529(1991).
3. Chang, W.-I., Kang, S. W. and Lee, K.-R., "Formation of TiO(OH)₂ Ultrafine Particles by Reverse Micelle," *J. Korean Ceram. Soc.* **35**, 594-602(1998).
4. Yin, H., Wada, Y., Kitamura, T. and Yanagida, S., "Novel Synthesis of Phase-pure Nano-particulate Anatase and Rutile TiO₂ Using TiCl₄ Aqueous Solutions," *J. Mater. Chem.*, **12**, 378-383 (2002).
5. Song, K. C. and Pratsinis, S. E., "Synthesis of Bimodally Porous Titania Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraisopropoxide," *J. Mater. Res.*, **15**, 2322-2329(2000).
6. Caruso, R. A., Antonietti, M., Giersig, M., Hentze, H-P. and Jia, J., "Modification of TiO₂ Network Structures Using a Polymer Gel Coating Technique," *Chem. Mater.*, **13**, 1114-1123(2001).
7. Arabatzis, I. M. and Falaras, P., "Synthesis of Porous Nanocrystalline TiO₂ Foam," *Nano Lett.*, **3**, 249-250(2003).
8. Wu, X., Wang, D. and Yang, S., "Preparation and Characterization of Stearate-Capped Titanium Dioxide Nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, **222**, 37-40(2000).
9. Ryu, Y. B., Lee, M. S., Jung, W. Y., Jeong, E. D., Kim, H. G., Yang, J. S., Lee, G. D., Park, S. S. and Hong, S.-S., "Hydrothermal Synthesis of Titanium Dioxides from Peroxotitanate Solution Using Basic Additive and Their Photocatalytic Activity on the Decomposition of Orange II," *J. Phys. Chem. of Solids*, **69**, 1457-1460(2008).
10. Ryu, Lee, G. D., Park, S. S. and Hong, S.-S., "Synthesis of Titanium Dioxide Using Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Activity," *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 289-294(2006).
11. Cullity, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction," Adison-Wesley, Reading, MA(1978).
12. Uno, M., Kosuga, A., Okui, M., Horisaka, K. and Yamanaka, S., "Photoelectro Chemical Study of Lanthanide Titanium Oxides, Ln₂Ti₂O₇ (Ln = La, Sm, and Gd)," *J. Alloys. Compd.*, **400**, 270-275(2005).
13. Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z. and Qiu, G., "Characterization and Photocatalytic Activity of Sm³⁺-doped TiO₂ Nanocrystalline Prepared by Low Temperature Combustion Method," *J. Alloys. Compd.*, **450**, 426-431(2008).
14. Lee, M. S., Lee, G. D. and Hong, S. S., "Study on the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in a Water-in-Carbon Dioxide Microemulsion and Their Photocatalytic Activity for *p*-Nitrophenol Degradation," *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 415-421(2002).