

침전제 적하법을 이용한 TiO_2 분말 제조 및 광촉매 특성

이병민 · 신대용* · 한상목
강원대학교 신소재공학과
*석계복합 신소재 연구센터 전임연구원
(2000년 1월 3일 접수)

Synthesis of Hydrus TiO_2 Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties.

Byoung-Min Lee, Dae-Yong Shin* and Sang-Mok Han

Dept. of Advanced Mater. Sci and Eng., Kangwon Nat'l Univ.

*Research Center for Advanced Mineral Aggregate Composite Products,
Kangwon Nat'l. Univ., Chunchon 200-701, Korea

(Received January 3, 2000)

초 록

침전제 적하법을 이용하여 0.05 mol TiCl_4 수용액으로부터 침전제로 NH_4HCO_3 를 이용하여 TiO_2 수화물을 제조하였다. 반응은 TiO_2 표면에서 OH^- 와 H^+ 의 농도가 같게 되는 pH=6~7 범위에서 종료하였다. 반응온도가 60°C 이상으로 증가함에 따라 anatase상과 함께 rutile상이 침전되기 시작하였으며, 비표면적은 상온에서 제조한 경우 464 m^2/g 에서 반응 온도가 80°C로 증가함에 따라서 152 m^2/g 으로 감소하였다. 40°C에서 침전된 anatase 결정상을 가지는 분말을 400°C이상으로 열처리하였을 경우, 비표면적이 급격히 감소하였는데 이는 FT-IR분석 결과 TiO_2 수화물내의 OH기의 감소에 의한 것임을 알 수 있었다. TiO_2 분말의 열처리 온도에 따른 에탄올 분해 특성을 조사한 결과 600°C와 700°C에서 열처리한 분말의 에탄올 분해율은 각각 66%와 68.7%를 나타내었다.

ABSTRACT

Hydrus titanium oxide particles with anatase phase were prepared from 0.05 mol TiCl_4 solution using NH_4HCO_3 as precipitant by the dropping precipitant method. The sequential change of pH is completed by a sudden and steep increase in a pH value of the range of 6~7 to which the concentration of adsorbed OH^- and H^+ ions on TiO_2 surface is equal. Rutile phase started precipitating with anatase phase as an increase of reaction temperature above 60°C in aqueous 0.05 mol TiCl_4 solution and its specific surface area was found to decrease from 464 m^2/g (25°C) to 164 m^2/g (80°C). Specific surface area decreased rapidly when anatase powders precipitated at 40°C were heat-treated at temperature higher 400°C. FT-IR result confirmed that it was due to the decrease of OH species within hydrus titanium oxides. The loss of ethanol after illumination of the powder heated at 600°C and 700°C for 4 h was 66 and 68.7%, respectively.

Key words : TiCl_4 , TiO_2 , Precipitation, Anatase, Photocatalyst

1. 서 론

TiO_2 는 빛을 차단시키는 산란효과가 우수하며, 유전상수(30-34ε)와 굴절률이 높을 뿐만 아니라 화학적으로 불활성이고 무독성이므로 백색안료, 유전재료, 충전제 및 코팅제 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2)}

TiO_2 는 파장이 약 400 nm의 광에너지에 해당하는 밴드갭 에너지(3.0 eV vs SHE)를 가지며 이는 오존(2.07 eV vs SHE)이나 염소(1.36 eV vs SHE)같은 산화제보다 높은 값에 해당된다.³⁾ TiO_2 에 밴드갭 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛으로 여기하면 가전자대의 전자가 전도대로 여기되어 반

도체 내부에 전자와 정공의 쌍이 형성된다. 광흡수에 의해 생성된 전자와 정공을 이용하는 광촉매 반응은 전자와 정공 쌍의 전하분리와 표면확산, 그리고 화학 종에 의한 전자와 정공의 포획과정으로 나누어 생각할 수 있다. 각각의 과정은 결정상, 결정자 크기, 비표면적과 같은 재료의 특성에 의존⁴⁾하므로 TiO_2 의 광촉매 활성을 지배하는 중요한 요소인 이러한 특성을 조절할 필요가 있다.

TiO_2 는 현탁액에서도 우수한 광안정성을 가지기 때문에 TiO_2 의 반도체성을 이용하여 광에너지를 화학에너지로 전환하는 물의 완전 분해 반응과 광전기화학반응을 이용하는 태양 전지 등에 많은 연구가 행해지고 있다.^{5,6)} 특히 최근에는 광

조사시의 높은 산화력과 환원력을 이용하여 물과 공기 중의 유기오염물질의 광분해와 항균, 방오 및 방취효과에 관한 연구가 진행되어지고 있다.⁷⁻⁹⁾ 그러나, 이러한 응용을 위해서는 우수한 특성을 가지는 고순도의 TiO₂가 요구되어 액상법을 이용한 TiO₂분말의 제조법이 광범위하게 연구되어지고 있다.¹⁰⁾ 또한 광촉매로서 TiO₂를 사용하기 위해서는 결정성이 우수하면서도 높은 비표면적을 가지는 분말이 필요하다. 지금까지의 TiO₂ 분말제조 연구에 의하면 상온에서 결정성이 낮거나 비정질상이 얻어지므로 결정성을 높이기 위해서 하소하는 공정이 필요하게 되고 이때 비표면적이 매우 낮아지게 된다. 따라서 상온에서 결정성이 우수한 TiO₂ 분말의 제조는 광촉매로서 사용하기 위해 매우 중요한 공정이라 할 수 있다. 따라서 비교적 낮은 온도에서 침전물의 결정성 제어가 용이하고 침전제 주입속도 및 반응 용액의 농도에 따라 결정상 제어가 용이한 침전제 적하법을 이용하여 TiO₂ 분말을 제조하였다.

본 실험에서는 미세한 TiO₂ 분말을 제조하기 위한 출발 원료로서 TiCl₄와 침전제로서 중탄산암모늄(NH₄HCO₃)을 일정한 속도로 적하하는 방법을 이용하여 TiCl₄의 반응온도에 따른 TiO₂ 수화물의 결정구조를 조사하였으며, anatase 결정구조를 갖는 TiO₂ 수화물을 이용하여 입자의 표면특성과 결정자 크기 변화에 따른 광촉매 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. TiO₂ 분말 제조

TiO₂ 분말을 제조하기 위한 출발 물질로 0.05 mol TiCl₄ (99%, Wako Pure Chem. Ind., Japan)와 침전제로서 0.06 mol/l의 NH₄HCO₃를 이용하였다. TiCl₄가 물에 용해될 때 격렬한 발열반응을 일으키면서 orthotitanic acid (Ti(OH)₄)를 생성하여 균일한 핵생성을 저해하므로 TiCl₄를 HCl(36% Wako Pure Chem. Ind., Ltd., Japan)에 적하하여 orthotitanic acid의 형성을 억제하였다.¹²⁾ 이 때 HCl의 농도는 TiCl₄ 농도의 3몰 배로 고정하였으며, 이 stock solution에 증류수를 첨가하여 침전반응의 출발물질로 사용하였다. 이 용액을 500 ml 3구 플라스크에 넣고 NH₄HCO₃ 용액을 0.25 mm tube를 이용하여 펄리스테틱펌프(peristaltic pump)로 일정한 속도로 적하하면서 500 rpm의 속도로 교반하였다.

반응 용액의 pH 변화는 반응용액으로부터 3 ml 용액을 채취하여 pH meter(PHM 210 Radiometer Copenhagen)를 이용하여 측정하였으며, 반응 종료시의 pH는 NH₄HCO₃의 농도와 주입 속도를 조절하여 반응 용액의 pH가 6~7이 되도록 하였다. 반응 종료 후 0.1 μm의 기공도를 갖는 nitrocellulose membrane filter로 여과하면서 침전물에 함유되어 있는 Cl⁻을 완전히 제거하기 위하여 AgNO₃를 이용하여 Cl⁻가 검출되지 않을 때까지 세척하였다. 세척한 침전물을 110°C로 유지된 건조기에서 48시간 건조하여 TiO₂ 분말을

얻었다.

2.2. 측정 및 분석

생성된 분말의 열분해 과정 및 중량 감소를 측정하기 위하여 열분석 장치(Rigaku, PTC10, Japan)를 상온에서 1100°C까지 10°C/min의 승온 속도로 가열하였으며, 표준물질로서 α-Al₂O₃ 이용하여 대기 중에서 측정하였다. 건조된 분말과 열처리 온도에 따른 결정상 변화는 X선 회절분석장치(Philips. Co. Pw1720, Holland)로 CuKα, Ni filter, 30kV, 20mA의 조건으로 측정하였다. 결정자 크기는 anatase의 (101) 회절선의 반가폭(β/rad)을 Si 표준 시료로 보정하여 Scherrer's 식을 이용하여 측정하였다.¹³⁾

건조된 분말의 열처리 온도에 따른 구조분석을 위하여 400~4000 cm⁻¹의 범위에서 FT-IR 분광분석기(FTS-60)로 분석하였다. 분말의 형상을 관찰하기 위해서 주사전자현미경(JEOL-JSM5410)으로 분석하였으며, 시료내의 Cl⁻의 존재 여부를 확인하기 위해서 EDX(Oxford ISIS, GB) 분석을 하였다. TiO₂ 분말의 비표면적과 기공분포는 기공률 측정기(Quantachrome Co., Autosorb 1, USA)로 200°C에서 1시간동안 전처리하여 BET법과 BJH 법을 이용하여 각각 측정하였다. TiO₂ 분말의 광촉매 특성은 TiO₂ 1 g과 C₂H₅OH 0.05 mmol이 첨가된 100 g의 현탁액을 상온에서 magnetic stirrer로 교반하면서 30 ml/min의 속도로 산소를 흘려주었으며, 여기에 100 W 고압 수은등을 조사하였다. 에탄올이 함유된 유기용액을 매 30분마다 약 1 ml를 채취하여 GC(gas chromatography, Varian star 3400 Cx)로 정량분석을 하였다. 그리고, TiO₂가 첨가되지 않은 용액과 산소를 흘려주지 않은 용액, 광을 조사하지 않은 용액에 대해서 각각 블랭크 테스트(blank test)를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응 온도의 영향

반응 온도가 상온에서 40°C일 때는 pH가 2~6범위에서 흰색 침전이 관찰되었으며, 60°C 이상에서는 pH<2의 범위에서도 침전이 관찰되었다. 침전 반응은 TiO₂의 표면전하가 거의 0에 근접하게 되어 입자 표면에 흡착되어 있는 H⁺와 OH⁻ 이온의 농도가 같게되는 pH=6~7 범위에서 종료하였다. 이 범위는 반응 용액의 PZZP(Point of Zero Zeta Potential)가 pH와 같게 되는 등전점(isoelectric point)에 해당된다.^{15,16)}

Fig. 1과 2에 반응용액의 반응온도에 따른 결정상 변화 및 비표면적 변화를 보인다. Rutile상은 60°C에서부터 나타나기 시작하였으며, 비표면적은 25°C에서 제조된 TiO₂ 수산화물의 경우 452 m²/g에서 rutile 상이 생성되는 80°C에서는 164 m²/g으로 감소하였다. Anatase와 같이 작고 개방구조를 가지는 핵은 그 안정성이 반응온도의 증가와 함께 감

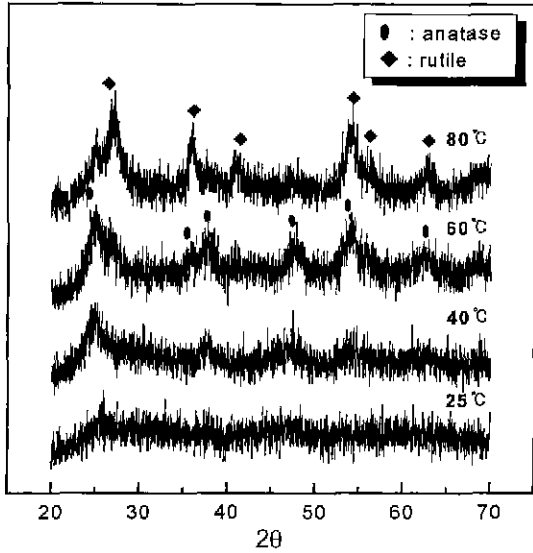


Fig. 1. Effect of reaction temperature on the phase of TiO₂ hydrate powders. (TiCl₄ concentration : 0.05 mol, Precipitant concentration : 1.5 mol/l, Addition rate : 0.85 ml/min).

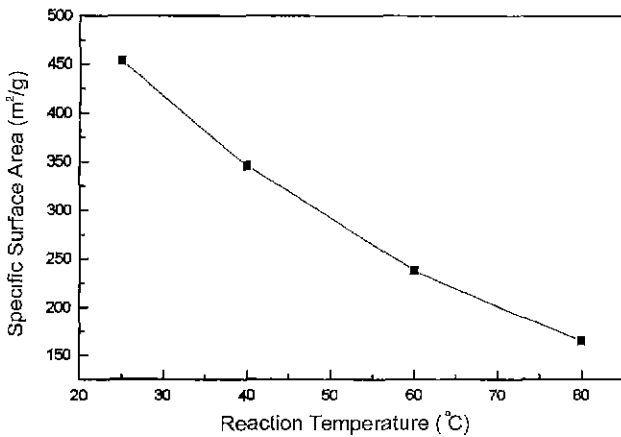


Fig. 2. Specific surface area of TiO₂ hydrate powders with reaction temperature. (TiCl₄ concentration : 0.05 mol, Precipitant concentration : 1.5 mol/l, Addition rate : 0.85 ml/min).

소하여 입자들이 더욱 규칙적인 rutile 구조를 가지게 됨에 따라 침전물의 비표면적은 감소하였다. 반응온도의 저하는 입자 사이의 응집을 증가시켰으며, 이는 낮은 온도에서 제조된 TiO₂ 수산화물의 높은 비표면적 때문으로 생각된다. 또한 반응 온도가 60°C 이상인 범위에서는 반응 용액의 pH가 1보다 낮은 영역에서 침전이 관찰되었으며, 60°C이하의 반응온도에서는 pH가 1이상인 범위에서 침전물이 관찰되었다.

3.2. TiO₂ 수산화물의 구조

Fig. 3은 반응 온도 40°C에서 제조된 TiO₂ 수산화물(이하

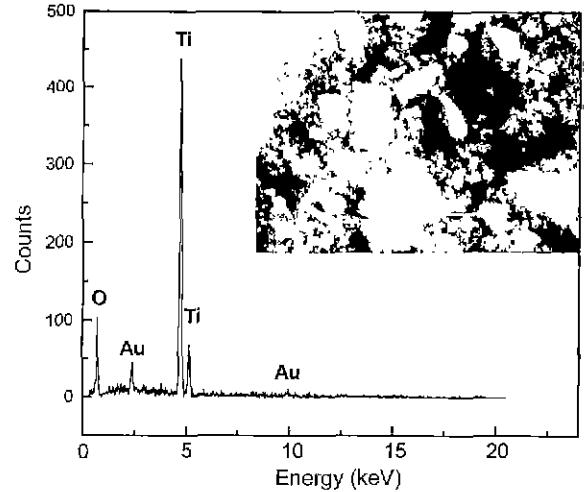


Fig. 3. SEM photograph and EDX profile of 40 AT sample.

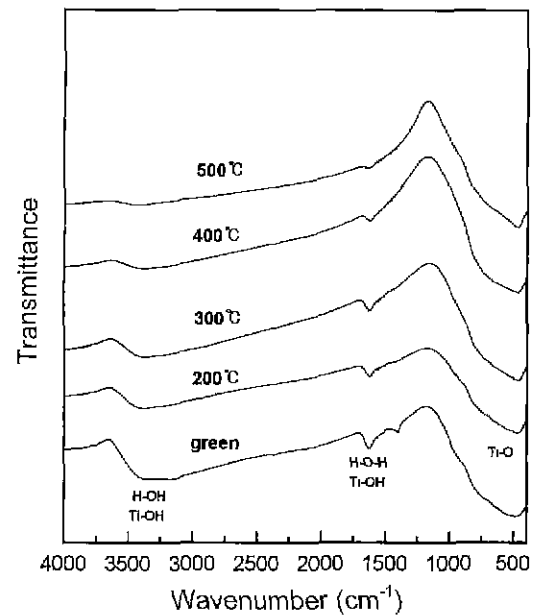


Fig. 4. FT-IR spectra of 40 AT sample heat-treated at various temperature.

40AT라 명함)의 형상 및 CI의 잔류 여부를 확인하기 위하여 EDX 분석한 결과이다. 높은 비표면적으로 인하여 응집이 강하게 일어나 입자의 관찰은 곤란하였으며, CI은 검출되지 않았다.

생성된 분말의 구조분석을 위하여 40AT 시료를 200, 300, 400, 500°C에서 각각 1시간동안 열처리하여 FT-IR분석한 결과는 Fig. 4와 같다. 3380 cm⁻¹ 부근에서는 H-OH와 Ti-OH 결합에서 OH에 의한 신축진동과 1630 cm⁻¹ 부근에서는 H-O-H와 Ti-OH, 530 cm⁻¹ 부근에서는 Ti-O결합에 의한 변각진동이 나타났다. 그리고, semi-crystalline anatase형 TiO₂ 수산화물의 spectrum이 1415 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었다. 3380 cm⁻¹의 넓은 흡수피크와 1630 cm⁻¹ 부근의 흡수

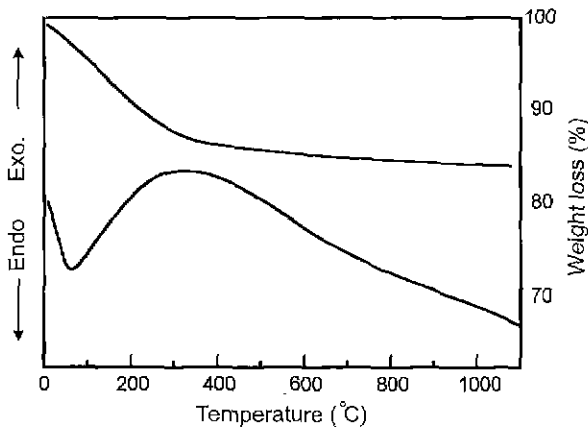


Fig. 5. TG-DTA curve of 40 AT sample prepared at 40°C.

피크는 수소결합을 하고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 결합의 OH 신축 진동과 연관되므로 열처리 온도가 증가함에 따라 1415 cm⁻¹과 1630 cm⁻¹부근의 피크와 3380 cm⁻¹ 부근의 피크는 감소함을 알 수 있었으며, 400°C 이상의 온도에서 OH기가 거의 제거됨을 알 수 있었다.

40AT의 TG-DTA 결과를 Fig. 5에 보인다. 약 100°C부근에서 나타나는 흡열피크는 TiO₂ 수산화물에 물리적으로 흡착되어 있던 수분의 탈수에 의한 것이며, 200-400°C 부근의 넓은 발열피크는 TiO₂ 수산화물의 OH기의 탈리에 의한 피크로 Fig. 4의 FT-IR 스펙트럼에서 3380 cm⁻¹과 1620 cm⁻¹ 부근의 피크감소로부터 알 수 있다. 따라서, 광촉매 특성에 영향을 미치지 않는 것으로 보고된 TiO₂ 수산화물내의 OH기¹⁷⁾가 제거되는 400°C에서부터 TiO₂ 수산화물을 열처리하여 광촉매 특성을 측정하기 위한 시료로 사용하였다.

3.3. 열처리 온도에 따른 40AT의 특성

Fig. 6에 각각의 온도에서 1시간 동안 열처리한 40AT 시료의 결정상 변화를 보인다. Anatase 상으로 존재하는 임계 온도 영역은 600°C였으며 700°C에서 열처리한 TiO₂ 시료에서부터 rutile 상의 회절 피크가 관찰되기 시작하여 800°C에서는 거의 rutile로 전이가 일어나고 있음을 알 수 있었다.

Anatase 결정구조를 갖는 TiO₂를 100°C 간격으로 400°C에서 800°C까지 각각 1시간 열처리한 시료의 비표면적과 기공경 분포를 Fig. 7과 8에 보인다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 Fig. 4의 FT-IR 결과에서 알 수 있듯이 비표면적이 큰 TiO₂ 내의 OH기의 감소¹⁸⁾로 인하여 상온에서 350 m²/g의 비표면적을 갖는 TiO₂ 수산화물의 비표면적은 400°C에서 125 m²/g으로 감소하였다. 그리고 그 이상의 온도에서는 소결이 진행됨에 따라 TiO₂ 결정이 새로 성장하여 rutile 상이 생성됨에 따라 비표면적이 감소하였다.

열처리동안 시료의 미세구조 변화가 비표면적 변화와 연관된다고 볼 때,¹⁹⁾ 800°C에서 열처리한 시료의 비표면적과 200°C에서 열처리한 시료의 비표면적 비로부터 소결 정도를

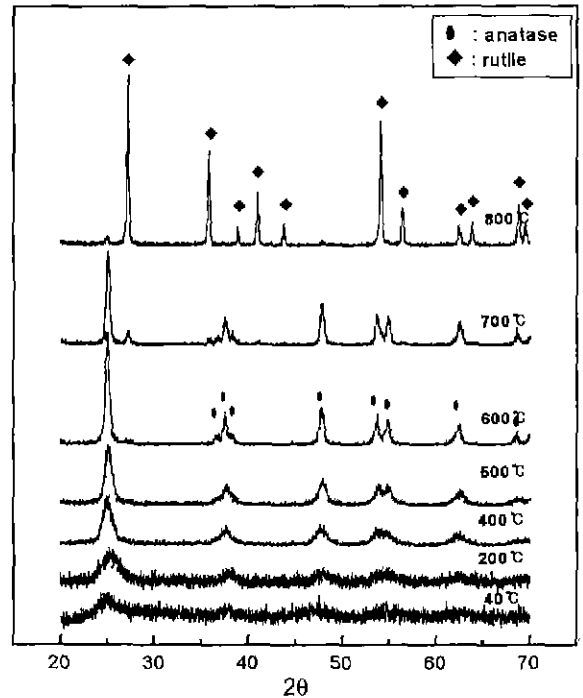


Fig. 6. XRD patterns of 40 AT sample with heat-treated temperature.

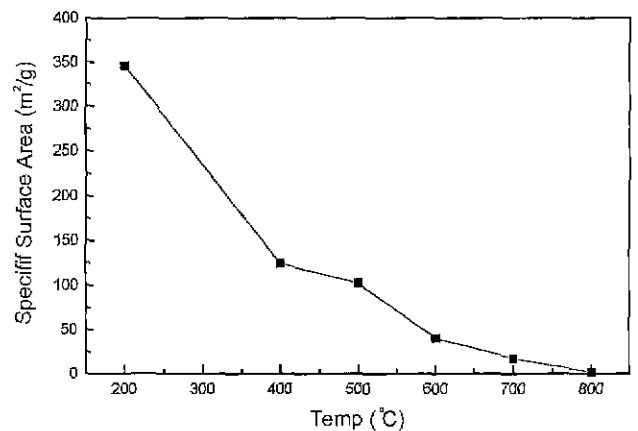


Fig. 7. Specific surface area of 40 AT sample with heat-treated temperatures.

알 수 있다. 40AT 시료의 경우, 그 비(S₈₀₀/S₂₀₀)가 181.1로 Kato²¹⁾ 등이 졸-겔법으로 제조한 TiO₂ 분말보다 10배 이상의 소결성을 나타내었다. Fig. 8의 열처리 온도에 따른 기공경 변화도 온도가 증가함에 따라 400°C에서는 약 40 Å 기공경을 갖는 TiO₂는 소결이 진행됨에 따라 700°C에서는 25 Å 정도로 감소하여 800°C에서는 거의 기공이 존재하지 않았다.

Fig. 9은 열처리 온도에 따른 anatase와 rutile상의 결정자 크기 변화로 온도가 증가함에 따라 결정이 성장하여 rutile로 전이가 일어나는 700°C 이상에서는 결정자 크기가 급격히 증가하였다.

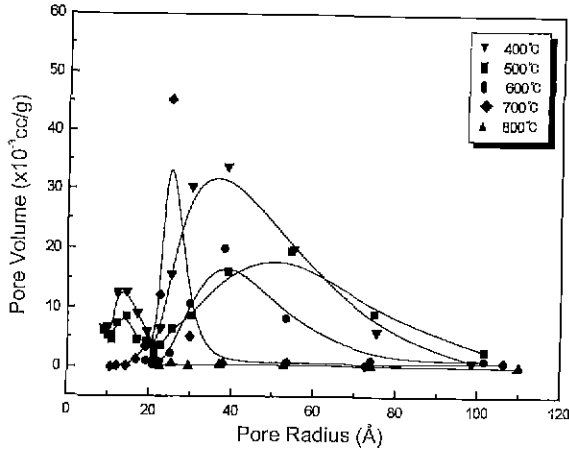


Fig. 8. Pore size distribution curves of 40 AT sample with various heat-treated temperature. (TiCl₄ concentration : 0.05 mol. Precipitant concentration : 1.5 mol/l, Injection rate : 0.85 ml/min).

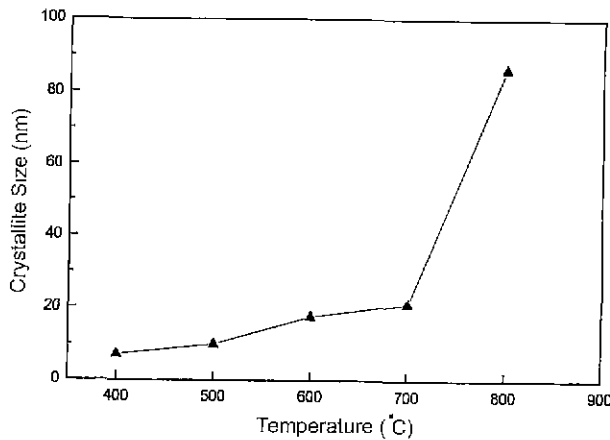


Fig. 9. Change of the crystallite size of 40 AT sample with heat-treated temperature.

3.4. 에탄올 분해 특성

Fig. 10과 Table 1에 각각의 온도에서 1시간 열처리한 TiO₂ 시료의 에탄올 분해 결과를 보인다. 600°C와 700°C에서 열처리한 TiO₂의 에탄올 분해율이 각각 66%와 68.8%로 가장 높은 광촉매 활성을 나타내었으며, rutile상이 증가함으로 인하여 800°C에서 열처리한 분말의 광촉매 활성은 감소하였다. TiO₂를 함유하지 않은 용액, 산소를 흘려주지 않거나 광을 조사하지 않은 용액에서는 에탄올의 분해로 인한 감소 효과를 확인 할 수 없었다. 에탄올은 산소를 포함한 TiO₂ 수용액에서 아세트알데히드로 분해가 일어나며 아세트알데히드는 아세트산으로 분해된다. 아세트산은 다시 강한 광조사 하에서 최종 물질인 H₂O와 CO₂로 분해된다. 에탄올의 분해 물질인 아세트알데히드는 비점이 21°C로 TiO₂와 에탄올이 함유된 수용액을 1 ml 채취하여 여과할 때 기화가 된다고 사료된다. 따라서, 에탄올과 아세트알데히드를 검출할 수 있는 Carbowax PEG 20M column에서 아세트

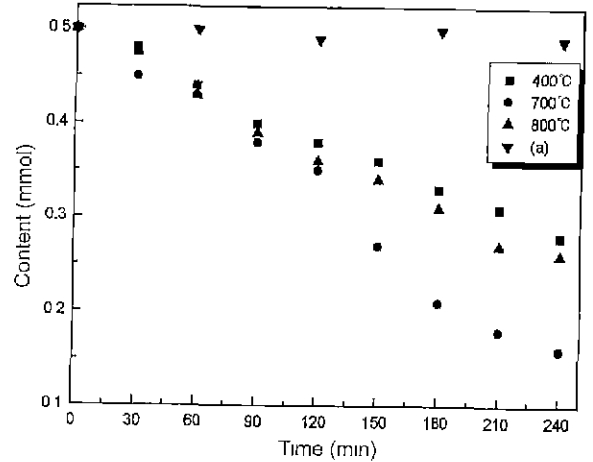


Fig. 10. Change of the contents of ethanol in the suspension of 40 AT sample heated at various temperature with time of illumination and the result of blank test (a).

Table 1. The Photocatalytic Property of TiO₂ Powders

Temp(°C)	Green TiO ₂	400	500	600	700	800
Loss of ethanol(%)	39.84	44	51.2	66	68.8	48

알데히드는 매우 극소량 검출되었다.

일반적으로 anatase상이 rutile상보다 다소 높은 band gap 에너지로 인하여 더 낮은 양자 효율을 나타내지만, 광조사에 의해 생성된 전자와 정공쌍의 재결합 속도가 낮고, 또한 rutile 분말은 소결에 의해 입자가 성장하게 되어 비교적 큰 결정자 크기와 낮은 비표면적을 가지기 때문에 낮은 광촉매 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁴⁸⁾

열처리 온도에 따른 TiO₂ 수산화물의 표면 특성과 결정자 크기와의 관계를 광촉매 특성과 연관하여 살펴볼 때, 비표면적보다 분말의 결정자 크기와 깊은 연관을 갖고 있다고 사료된다.¹⁷⁾ 따라서, 높은 결정도를 가지면서 열처리 후 비표면적 감소가 적은 TiO₂는 격자 결함에서의 전자와 정공의 재결합이 감소²⁰⁾하여 산소와 유기물에 의한 포획을 항상 시킴으로서 광촉매 활성이 증가됨을 알 수 있었다.

결 론

침전제인 NH₄HCO₃를 적하하는 방법을 이용하여 TiCl₄로부터 TiO₂ 수산화물을 제조하여 열처리 온도에 따른 결정상 변화 및 광촉매 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 반응 온도가 60°C 이상인 경우에는 pH<1에서 침전이 관찰되었으며, anatase와 rutile의 혼상이 형성되었다. 반면 반응 온도가 60°C 이하인 경우에는 pH>1에서 침전이 관찰되었다.

2. TiO₂ 수산화물의 Ti-OH 결합에 의한 신축 진동이 3380 cm⁻¹과 1630 cm⁻¹ 부근에서 나타났으며, Ti-O 결합에 의한 흡수 피크가 530 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 OH기에 의한 신축진동이 감소하여 400°C 이상에서 OH기가 거의 제거되었다.

3. 열처리 온도에 따른 TiO₂ 분말의 결정자 크기는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하여 anatase 결정상으로 존재하는 600°C에서 17.69 nm, rutile로 전이가 일어나는 800°C에서는 86.3 nm로 급격히 증가하였으며, 비표면적은 열처리 전 350 m²/g에서 800°C에서는 1.94 m²/g로 감소하였다.

4. 열처리 온도에 따른 TiO₂ 분말의 광촉매 특성은 TiO₂의 결정자 크기가 증가함에 따라서 에탄올의 분해 효율이 증가하였으며, 800°C에서는 rutile로 전이되므로 광촉매 특성은 저하되었다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 "석재복합 신소재제품 연구센터"의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

1. E. Matijevic, M. Budnik and L. Meites, "Preparation and Mechanism of Formation of Titanium Dioxide Hydrosols of Narrow Size Distribution," *J. Coll. and Inter. Sci.*, **Vol. 61**, No. 2, September (1977).
2. H. Chang, J. Ma, Z. Zhao and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particle," *Chem. Mater.*, **Vol. 7**, pp. 663-671, (1995).
3. A. Fujishima and T. N. Rao, "Interfacial Photochemistry: Fundamentals and Applications," *Pure & Appl. Chem.*, **70** (11), (1998).
4. K. Kato, "Photosensitized Oxidation of Ethanol on Alkoxide-Derived TiO₂ Powders," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**(1), (1992).
5. A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata and M. Yamane, "Preparation of TiO₂ fine Particles Supported on Silica Gel as Photocatalyst," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(8), (1994).
6. K. Tanaka, "Photocatalytic Water Purification," *セラミックス*, **Vol. 31**, No. 10, pp. 825-828, (1996).
7. K. Hashimoto and A. Fujishima, "半導體光電極, 光觸媒反應," *セラミックス*, **31**(10), 815-820, (1996).
8. 西本清一, 大谷文章, 坂本章, "硫酸チタン(IV)から調製した酸化チタン(IV)の光觸媒活性," *日本化學會誌*, **2**(9), (1984).
9. 日本化學會編, "無機光化學," (化學總說39), 學會出版センター p. 118, (1983).
10. J. Takahashi, H. Suzuki and K. Kodaira, "Preparation of Titania Colloids by Thermal Hydrolysis of Urea and Denatification Behavior of the Colloid-Derived Monolithic Titania Gels," *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **4**, pp. 15-21, (1995).
11. H. Nakamura, N. Yamada, E. Abe and H. Tatayama, "The Preparation of Coated Particles Using a Precipitant Precursor Injection Method," *J. Soc. Powder Tech. Jpn.*, **34**, 849-854, (1997).
12. H. K. Park, D. K. Kim and C. H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 743-749, (1997).
13. 加藤誠軌, X-線回折分析, 半島出版社, pp. 254-256, (1995).
14. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," *Pergamon Press Ltd*, pp. 213-229, (1996).
15. M. A. Butler and D. S. Ginley "Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativity," *J. Electrochem. Soc.*, **125**(2), (1978).
16. 문영태, 최재영, 김도영, 김종희, "액상법에 의한 단분산의 구형 세라믹스 제조," *요업기술*, **10**(1), (1995).
17. H. Kominami, J. Kato, Y. Takada, Y. Doushi, B. Ohtami, S. Nishimoto, M. Inoue, T. Inui and Y. Kera, "Novel synthesis of microcrystalline titania oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity : thermal decomposition of titanium alkoxide in organic solvents," *Catalysis Letters*, **46**, 253-240, (1997).
18. K. Kato, *Proc. 4th Int. Conf. Ceram. Powder Process. Sci* (1992).
19. T. K. Lee, D. H. Kim, S. H. Cho, P. Chungmou Auh and J. W. Yang, "The Photocatalytic Destruction of Trichloroethylene and Phenol on Aqueous System," *Proceeding, ISES Solar World Congress Budapest*, (1993).
20. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa and K. Hashimoto, "An efficient TiO₂ thin film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation," *J. Photochem. and Photobiology*, **98**, pp. 79-86, (1996).