

## 저온 처리에 의한 결정형 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 제조

서동석 · 이종국<sup>†</sup> · 유해근 · 김 환\*

조선대학교 금속 · 재료공학부, B.K 21, 핵심분야 지능재료 개발 및 산업화 사업단

\*서울대학교 재료공학부

(2000년 12월 13일 접수, 2001년 4월 13일 승인)

## Preparation of TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Powder at Low Temperature

Dong-Seok Seo, Jong-Kook Lee<sup>†</sup>, Hae-Geun You and Hwan Kim\*

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Chosun University,

B.K 21, Development of Intelligent Materials & Its Application, Kwang-ju 501-759, Korea

\*School of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received December 13, 2000, Accepted April 13, 2001)

### 초 록

TiOCl<sub>2</sub> 수용액과 암모니아수의 반응으로부터 얻은 titanium hydroxide 침전물에 대해 각각 NaOH 또는 HCl 처리를 통하여 비교적 낮은 온도에서 결정성이 우수하고, 높은 비표면적을 갖는 결정형 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 제조하였다. 저온처리 조건을 변화시킴으로써 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정상과 입자 모양을 제어할 수 있었는데, NaOH 처리한 다음 산처리한 분말에는 아나타제와 루틸상이 함께 형성되었으며 구형입자와 긴 스피들 모양의 입자들로 이루어져 있었고, 비등수 처리시에는 열처리를 통해 아나타제상의 구형 입자들을 얻을 수 있었다. Titanium hydroxide를 0.1 M과 0.5 M에 산처리한 분말은 모두 아나타제상을 나타내었는데, 0.1 M의 분말은 구형입자로 이루어져 있었고, 0.5 M의 경우는 대부분 구형입자들로 이루어져 있었지만 스피들 모양의 입자들도 소량 관찰되었으며, 2 M에 산처리한 분말은 루틸상으로서 모두 스피들 모양의 입자들로 이루어져 있었고, 제조된 분말의 비표면적은 약 240-250 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다.

### ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powder with large specific surface area was synthesized at low temperature by NaOH or HCl treatment of titanium hydroxide, respectively, and the crystalline type and particle shape of TiO<sub>2</sub> were controlled by varying treatment conditions. The powder re-treated with HCl for the NaOH treated powder showed a mixture of anatase and rutile phases and was consisted of spherical and spindle-like particles, and the powder re-treated with H<sub>2</sub>O was anatase phase with spherical particle. The anatase powder with spherical shape was obtained with treating titanium hydroxide in 0.1 M HCl, while the spherical particle with small amount of spindle-like particle was formed with treating in 0.5 M HCl. In the case of the powder treated in 2 M solution, the rutile powder with spindle-like particle was formed. The specific surface areas of the prepared powders generally showed large value of 240-250 m<sup>2</sup>/g.

**Key words :** TiO<sub>2</sub>, Nanocrystalline, Anatase, Rutile, Low temperature synthesis

### 1. 서 론

1970년대 초 산화티탄 단결정 전극에 빛을 조사하면 물이 자발적인 산화와 환원반응에 의해 수소와 산소로 분리되는 것이 발견된 이래,<sup>1)</sup> 광촉매 물질로서 TiO<sub>2</sub>에 대한 연구가 많이 진행되어 오고 있다. 광촉매 물질로는 TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS, ZrTiO<sub>4</sub> 등이 있는데,<sup>2-5)</sup> TiO<sub>2</sub>가 광촉매로 가장 각광을 받는 것은 타 재료에 비해 우수한 화학적인 안정성, 내마모성, 박막 투명성, 경제성 등 뿐 아니라<sup>6)</sup> 400 nm 이하의 광원 조사에 의해 형성된 산화티탄의 전자 대 정공의 산화력

이 대단히 높기 때문에 반영구적으로 사용할 수 있고, 이러한 광촉매 산화 반응을 이용하여 바다에 유출된 원유나 공기 중의 질소산화물의 분해는 물론 주변 생활공간에서의 냄새, 오물, 잡균 소거 등에 이용할 수 있는 가능성이 높기 때문이다.<sup>7,8)</sup> 산화티탄에는 브루카이트(brookite), 아나타제(anatase), 루틸(rutile)과 같은 3가지 결정형이 있는데, 각각은 다른 결정구조와 특성을 가지고 있다.<sup>9)</sup> 브루카이트는 매우 불안정하며, 고온으로 합성해야 하는 어려움 때문에 실용화 측면에서 많은 제약이 따르고, 아나타제는 루틸보다 더 높은 밴드갭을 가지고 있기 때문에 전자와 정공의 재결합(electron-hole recombination) 확률이 더 적고, 강한 산화력에 의한 광촉매 활성이 루틸보다 더 좋은 것으로 알려져 있

<sup>†</sup>Corresponding author : jklee@mail.chosun.ac.kr

기 때문에<sup>10)</sup> 일반적으로 아나타제가 광촉매 소재로서 주로 사용되고 있다. 반면, 루틸은 높은 반사율과 화학적인 안정성 등 때문에 안료용이나 코팅용으로 주로 사용되고 있으나 최근의 연구에 의하면 루틸 역시 우수한 광촉매 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>

TiO<sub>2</sub> 분말이 질소산화물의 분해, 다양한 형태의 오염물 제거 및 각종 유기물을 효과적으로 분해하는 등의 광촉매 소재로서 이용되기 위해서는 결정성이 우수해야 하고 동시에, 제거하고자 하는 물질과 TiO<sub>2</sub>가 반응할 수 있는 면적, 즉 입자의 비표면적이 커야 한다.<sup>19)</sup> 지난 수 십년 동안 염소법이나 황산법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조함에 있어서<sup>12,13)</sup> 결정형 TiO<sub>2</sub> 분말을 얻기 위해서는 특히, 루틸형 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하기 위해서는 적어도 1000°C 이상의 합성온도 또는 열처리온도가 필요하지만, 열처리로 인해 분말의 비표면적은 크게 감소하기 때문에 염소법이나 황산법을 통해서 결정성이 우수하면서도 높은 비표면적을 갖는 분말을 제조하기가 어렵다고 할 수 있다. 그러나, 최근에 다양한 결정상을 갖는 TiO<sub>2</sub> 분말을 비교적 낮은 온도에서 제조하는 몇몇 제조방법들이 보고되어지고 있는데,<sup>14-17)</sup> Pedraza et al.<sup>14)</sup>는 산소분위기 하에서 TiCl<sub>3</sub>를 직접 산화시켜 루틸형 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였고, Kim et al.<sup>18)</sup>은 TiCl<sub>4</sub>로부터 제조된 TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 단순히 가열과 교반하는 방법으로 루틸 또는 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였으며, Wang et al.<sup>16)</sup>은 peroxy-polytitanic acid gel을 이용하여 아나타제와 루틸이 혼합된 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였다.

본 연구에서는 고온의 열처리과정을 거치지 않고도 NaOH 또는 HCl 처리를 통해 비교적 낮은 온도에서 결정성이 우수하고, 높은 비표면적을 갖는 결정형 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 제조하고자 하였으며, 아울러 처리조건에 따른 결정상의 변화 및 미세구조의 변화, 비표면적 등을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

결정형 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 제조하기 위해 출발물질로는 titanium tetrachloride(TiCl<sub>4</sub>, Aldrich Co.)를 사용하였고, 얼음 증탕 하에서 0°C 이하로 충분히 냉각된 TiCl<sub>4</sub> 용액에 증류수를 천천히 첨가하여 0.5 M TiOCl<sub>2</sub> 수용액을 제조하였다. 0.5 M TiOCl<sub>2</sub> 수용액과 5 M NH<sub>4</sub>OH 수용액과의 반응으로부터 titanium hydroxide 침전물을 얻고, 생성된 침전물에 포함되어 있는 Cl<sup>-</sup> 이온이 완전히 제거될 때까지 증류수를 이용하여 세척과 원심분리를 반복하였다. 세척이 완료된 침전물에 대해 NaOH를 이용한 알칼리처리 또는 HCl을 이용한 산처리를 각각 행한 다음, 세척하고 건조하여 결정형 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였다. NaOH 처리를 한 경우 Na가 고용된 titanate가 합성되었기 때문에 다시 HCl 수용액에 산처리하거나 비등수처리를 행한 다음, 세척 후 건조하여 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였다.

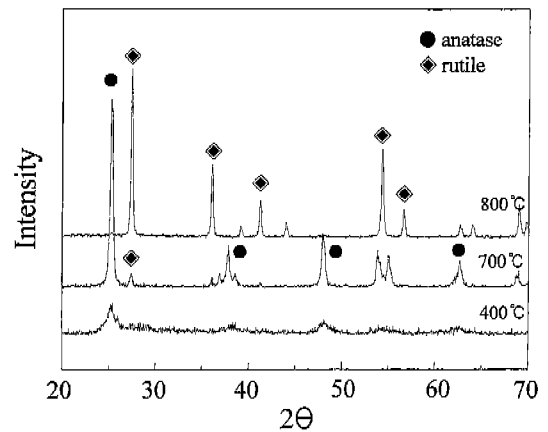


Fig. 1. XRD patterns of titanium hydroxide with heat treatment temperature.

각각의 처리 조건에 따른 결정상의 변화를 XRD를 이용해 분석하였고, TEM을 통해 미세구조 특성을 관찰하였으며, 제조된 분말의 비표면적을 BET 방법을 이용해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Titanium hydroxide의 열적 특성

Fig. 1에는 TiOCl<sub>2</sub> 수용액과 암모니아수를 반응시켜 얻은 침전물을 건조한 후 열처리한 분말의 상변화를 나타내었다. 침전물을 건조한 분말은 비정질을 나타냈으나 400°C에서부터는 아나타제상이 형성되기 시작하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 아나타제상의 결정성이 증가하였으며, 700°C에서부터는 루틸상으로 상변태가 시작되었고, 800°C 이상에서는 루틸상만 관찰되었다. 이와 같이 암모니아수를 침전제로 사용하여 산화티탄 분말을 제조할 경우 결정상을 얻기 위해서는 400°C 이상으로 열처리를 해야 하고, 순수 루틸상을 얻기 위해서는 800°C 이상의 고온 열처리 과정이 필요함을 알 수 있었다.

### 3.2. NaOH 처리에 의한 TiO<sub>2</sub> 나노분말의 합성

Fig. 2는 titanium hydroxide를 각각 60°C, 80°C, 그리고 100°C로 반응온도를 달리 하면서 NaOH 수용액을 이용하여 알칼리 처리한 다음, 세척하여 건조한 분말의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. TiO<sub>2</sub>의 결정형인 아나타제가 형성되었으며, 반응온도가 증가함에 따라 그 결정성이 증가하였다. 한편, titanium hydroxide와 NaOH의 반응으로 인해 Na가 고용된  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>상이 형성되었고, 아나타제상과 함께 존재하였다. 이와같이, titanium hydroxide에 대해 NaOH 처리를 통해서 순수한 결정형 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하기 어렵기 때문에 이 분말을 다시 산처리 또는 비등수 처리를 통해서  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 상 분말에 포함되어 있는 Na 이온을 제거하고

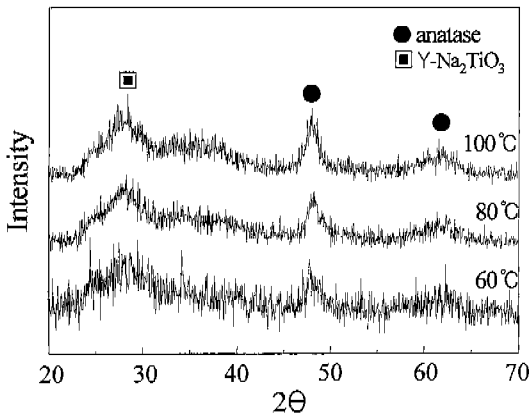


Fig. 2. XRD patterns of titanium hydroxide with NaOH treatment temperature.

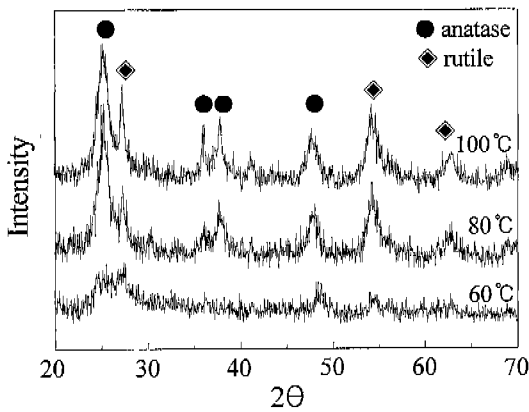


Fig. 3. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> re-treated in 0.5 M HCl for the NaOH treated powder.

순수한 결정성 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조하였다.

Fig. 2에 보인 분말을 0.5 M HCl 수용액에 넣고, 60°C에서 24시간 동안 산처리를 행한 후 세척하여 건조한 분말의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 산처리에 의해  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 내에 고용되어 있던 Na를 모두 용출시킴으로써 아나타제와 루틸상이 공존하는 결정형 TiO<sub>2</sub> 분말을 얻을 수 있었고, NaOH 처리시의 반응온도가 증가함에 따라 아나타제와 루틸상의 결정성도 증가하였다. 이로부터 titanium hydroxide에 대해 NaOH와 산처리를 통해서 아나타제와 루틸이 혼재하는 결정형 TiO<sub>2</sub> 분말이 제조됨을 알 수 있었다.

Fig. 4는 NaOH 처리한 후 산처리한 분말의 미세구조와 EDS 패턴을 나타낸 것이다. 결정 분말은 약 10 nm 이하의 미세한 구형입자와 100-120 nm 정도의 스펀들 모양의 입자들로 이루어져 있었고, EDS 분석을 통해 결정 분말 내에 Na 원소는 잔존하지 않음을 확인하였다.

Titanium hydroxide를 NaOH 처리하여 얻은 분말에 대해 비등수 처리에 의해서도 결정형 TiO<sub>2</sub> 분말을 제조할 수 있는지를 알아보기 위하여 NaOH 처리한 분말을 24시간 동안 증류수에 끓인 다음, 건조하여 얻은 분말의 XRD 결과를

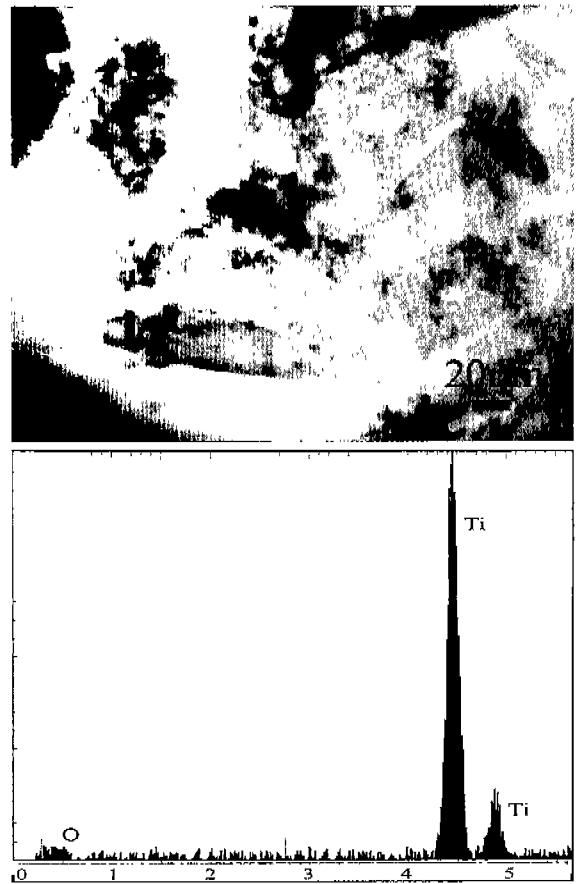


Fig. 4. TEM micrograph and EDS pattern of TiO<sub>2</sub> re-treated in 0.5 M HCl for the NaOH treated powder.

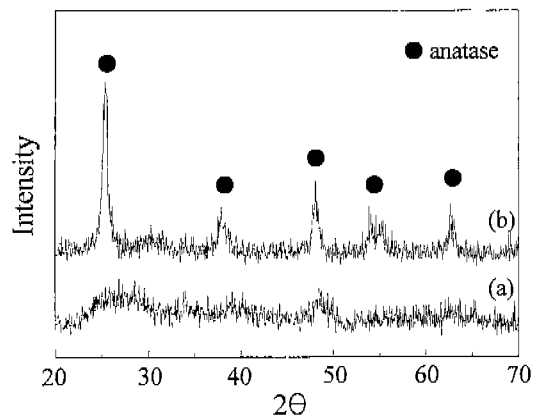


Fig. 5. XRD patterns of (a) as-dried and (b) heat-treated powders at 300°C after re-treated in boiling water for the NaOH treated powder.

Fig. 5에 나타내었다. 비등수 처리한 후 건조한 분말(Fig. 5(a))의 경우는 비정질을 나타내고 있었지만, 300°C에서 1시간 동안 열처리한 분말(Fig. 5(b))은 모두 아나타제 상을 나타내었다. NaOH 처리한 분말에 대해 HCl 수용액을 이용해

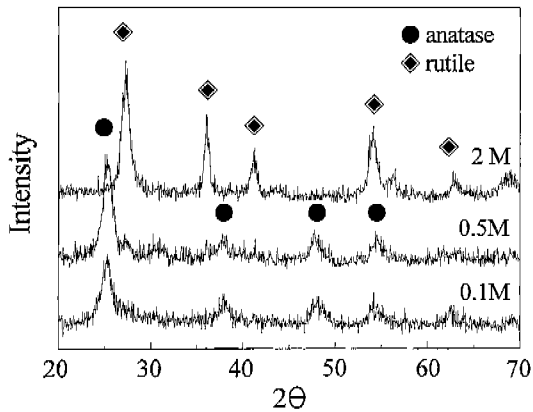


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  powder treated in HCl; (a) 0.1 M, (b) 0.5 M and (c) 2 M.

산처리를 한 결과에서와는 달리 비등수 처리에 의한 건조 분말이 비정질을 나타내는 것은  $\gamma\text{-Na}_2\text{TiO}_3$  내에 고용된 Na는 모두 용출되었지만, 비정질로부터 결정상으로의 상전이가 일어날 만큼의 충분한 구동력이 제공되지 않았기 때문이며, 열처리 분말이 아나타제상을 형성하는 것은 열역학적으로 아나타제상이 저온 안정상이기 때문에 열처리시 모두 아나타제상이 형성된 것으로 판단되었다.

### 3.3. HCl 처리에 의한 $\text{TiO}_2$ 나노분말의 합성

Fig. 6은 titanium hydroxide를 곧바로 HCl 수용액에  $60^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 산처리할 때 HCl의 몰농도를 각각 0.1, 0.5, 2 M로 달리하여 결정상의 변화를 XRD로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 0.1 M과 0.5 M HCl 수용액에 산처리한 경우, 분말은 모두 아나타제상을 나타내고 있었으며, HCl의 몰 농도가 증가하면서 결정성도 증가하는 경향을 보인 반면, 2 M 수용액의 경우에는 루틸상만 형성되었다. 이는 HCl의 몰농도가 비교적 낮은 경우에는 HCl에 의해 titanium hydroxide의 완전한 가수분해가 이루어져 아나타제상이 형성되는 것으로 여겨지며, 몰농도가 2 M로 증가함에 따라 아나타제상 입자가 용해되어 재석출하면서 루틸상으로 상전이가 일어나는 것으로 판단되었다.

각각의 분말에 대한 미세구조 관찰 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 0.1 M에 산처리한 분말(Fig. 7(a))은 모두 10 nm 이하의 미세한 구형분말로 이루어져 있었고, 0.5 M 분말의 경우(Fig. 7(b)) 대부분 약 5-7 nm 정도의 구형입자로 이루어져 있었지만, 스핀들 모양과 같은 입자도 소량 관찰되었다. Fig. 7(c)는 모두 루틸상으로 이루어져 있는 2 M HCl에 산처리한 분말의 사진을 나타낸 것인데, 약 50-70 nm 정도의 스핀들 모양의 입자들이 서로 엉키어 뽀족뽀족한 입자들로 이루어져 있었고, 구형입자들은 관찰되지 않았다.

Fig. 7의 결과로부터 HCl의 몰농도가 증가함에 따라  $\text{TiO}_2$  입자의 모양이 변화하는 것을 알 수 있었다. 0.5 M의 구형입자 크기가 0.1 M에 비해 작아지는 관점에서 보면,

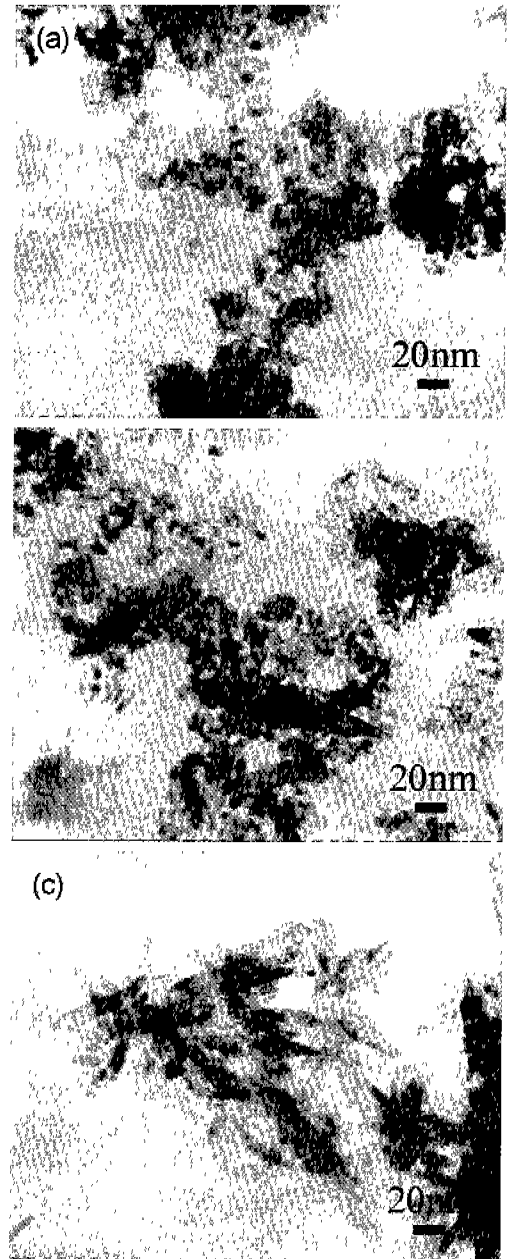


Fig. 7. TEM micrographs of  $\text{TiO}_2$  powders acid-treated in HCl; (a) 0.1 M, (b) 0.5 M, and (c) 2 M.

아나타제상 구형 입자(Fig. 7(a))들이 일부 용해되어 재석출되면서 긴 삼각형 모양의 입자(Fig. 7(b))들이 형성되는 것으로 추측되고, 따라서 몰농도가 2 M로 증가하는 경우에는 모두 스핀들 모양의 입자(Fig. 7(c))들이 형성되는 것으로 판단된다.

### 3.4. 처리조건에 따른 비표면적 변화

지금까지 각각의 처리 조건에 따른 비표면적 변화를 Table 1에 나타내었다. Titanium hydroxide를  $450^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 얻은 아나타제형  $\text{TiO}_2$  분말의 비표면적은 약  $160 \text{ m}^2/\text{g}$

Table 1. Specific Surface Area of TiO<sub>2</sub> Powder

Treatment condition		Crystalline phase	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)
Heat treatment		Anatase	160
Heat treatment		Rutile	40
NaOH	HCl	Anatase + Rutile	240
	H <sub>2</sub> O	Amorphous	350
HCl	0.1 M	Anatase	245
	0.5 M	Anatase	240
	2 M	Rutile	250

을 나타내었고, 루틸형 분말을 얻기 위해 800°C로 열처리한 경우 비표면적은 약 40 m<sup>2</sup>/g으로 크게 감소하였다. NaOH 수용액에 알칼리 처리한 다음, 다시 산처리한 분말은 아나타제와 루틸이 함께 공존하는 혼합형을 나타냈으며, 비표면적은 약 240 m<sup>2</sup>/g을 나타내었다. NaOH 처리한 다음, 비등수 처리하여 얻은 건조 분말은 비정질이었으며, 비표면적은 약 350 m<sup>2</sup>/g을 나타냈지만 열처리하여 얻은 아나타제형 TiO<sub>2</sub> 분말의 비표면적은 170 m<sup>2</sup>/g으로 감소하였다.

Titanium hydroxide를 HCl 수용액에 산처리한 경우 0.1 M과 0.5 M에서는 아나타제상이 형성되었고, 2 M에서는 루틸상이 형성되었으며, 비표면적 값은 240-250 m<sup>2</sup>/g 정도로 거의 동일한 값을 보였다. 이와 같이 titanium hydroxide에 대해 단순히 산처리만을 행함으로써 아나타제 또는 루틸 타입의 결정성이 우수하면서 높은 비표면적을 갖는 결정형 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

고온의 열처리과정을 거치지 않고도 알칼리 또는 산처리 통해 비교적 낮은 온도에서 결정성이 우수하고, 높은 비표면적을 갖는 결정형 TiO<sub>2</sub> 나노분말을 제조하였다. 처리 조건을 변화시킴으로써 TiO<sub>2</sub> 분말의 결정상과 입자 모양을 제어할 수 있었는데, NaOH 처리한 다음 산처리한 분말에는 아나타제와 루틸상이 함께 형성되었으며 구형입자와 스핀들 모양의 입자들로 이루어져 있었고, 비등수 처리시에는 열처리를 통해서 아나타제상의 구형 입자들을 얻을 수 있었다.

Titanium hydroxide를 0.1 M과 0.5 M에 산처리한 분말은 모두 아나타제상을 나타내었는데, 0.1 M의 분말은 모두 구형입자로 이루어져 있었으며, 0.5 M의 분말은 대부분 구형입자들로 이루어져 있었지만 스핀들 모양의 입자들도 소량 관찰되었다. 2 M에 산처리한 분말은 루틸상이었고, 모두 스핀들 모양의 입자들만 관찰되었다. 본 연구에서 제조한 분말의 비표면적은 240-250 m<sup>2</sup>/g 정도로 높은 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구비(대학부설연구소 지원과제: 98-005-E00145)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37-38 (1972).
2. B. J. Liu, T. Torimoto and H. Yoneyama, "Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> using Surface-modified CdS Photocatalysts in Organic Solvents," *J. Photochem. and Photobio. A : Chemistry*, **108**, 187-192 (1998).
3. A. J. Navio, G. Colvin and J. M. Herrmann, "Photoconductive and Photocatalytic Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Composition with the Parent Oxides TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>," *J. Photochem. and Photobio. A : Chemistry*, **108**, 179-186 (1997).
4. D. F. Ollis and E. Pelizzetti, "Destruction of Water Contaminants," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523-1528 (1991).
5. A. L. Linsebigler, Lu. Guangquan and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanism, and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95**, 735-758 (1995).
6. I. Poulos, M. Kositzki and A. Kouras, "Photocatalytic Decomposition of Triclopyr over Aqueous Semiconductor Suspensions," *J. Photochem. and Photobio. A : Chemistry*, **115**, 175-183 (1998).
7. K. Terabe and K. Kato, "Microstructure and Crystallization Behaviour of TiO<sub>2</sub> Precursor Prepared by the Sol-gel Method Using Metal Alkoxide," *J. Mat. Sci.*, **29**, 1617-1622 (1994).
8. C. Dominguez, J. Garcia, M. Pedraz, A. Torres and M. A. Galan, "Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants in Water," *Catal. Today*, **40**, 85-101 (1998).
9. A. Fujishima, K. Hashimoto and T. Watanabe, "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications," BKC, Inc. (1999).
10. V. Augugliaro, V. Liggio, L. Palmisano and M. Schiavello, "Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems," *J. Catal.*, **153**, 32-40 (1995).
11. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Efficient TiO<sub>2</sub> Powder and Film Photocatalysts with Rutile Crystal Structure," *Chem. Lett.*, 69-70 (1996).
12. 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.*, **61**(2), 302-311 (1977).
13. Y. Suyama and A. Kato, "Effect of Additives on the Formation of TiO<sub>2</sub> Particles by Vapor Phase Reaction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), C154-C156 (1985).
14. F. Pedraza and A. Vazquez, "Obtention of TiO<sub>2</sub> Rutile at Room Temperature through Direct Oxidation of TiCl<sub>3</sub>," *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 445-448 (1999).
15. S. Ito, S. Inoue, H. Kawada, M. Hara, M. Iwasaki and H. Tada, "Low Temperature Synthesis of Nanometer-sized

- Crystalline  $\text{TiO}_2$  Particles and Their Photoinduced Decomposition of Formic Acid," *J. Coll. and Inter. Sci.*, **216**, 59-64 (1999).
16. W. Zhong-Chun, C. Jie-Feng and H. Xing-Fang, "Preparation of Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Powders at Near Room Temperature from Peroxo-polytitanic Acid Gel," *Mater. Lett.*, **43**, 87-90 (2000).
  17. S. I. Seok, M. S. Kim, T. S. Suh, C. H. Kwak and H. J. Kim, "The Formation of Titania Sol in a Neutral Aquatic Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(11), 1178-1182 (1999).
  18. S. J. Kim, S. D. Park and Y. H. Jeong, "Homogeneous Precipitation of  $\text{TiO}_2$  Ultrafine Powders from Aqueous  $\text{TiOCl}_2$  Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(4), 927-932 (1999).
  19. D. S. Seo, J. K. Lee and H. Kim, "Preparation of Nanotube-shaped  $\text{TiO}_2$  Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(7), 700-704 (2000).