

초음파 분사 열분해 장치에서 제조된 TiO₂/SiO₂ 복합 분체의 UV 차단 효과

이동규[†] · 이진화 · 김동식*

충북대학교 공과대학 공업화학과

* 한국에너지기술연구원

(2005년 5월 26일 접수 ; 2005년 7월 18일 채택)

UV Blocking Effect of TiO₂/SiO₂ Composite Powders Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Dong-Kyu Lee[†] · Jin-Hwa Lee · Dong-Sik Kim*

[†]Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Korea

* Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received May 26, 2005 ; Accepted July 18, 2005)

Abstract : The silica nanoparticles were used as support of catalyst, filling material, electronic assembler, thin film material, and sensor material. And, the titania nanoparticles were used as pigment, dielectric substance, sensor and photocatalyst. In this paper, the spherical composite particles of TiO₂/SiO₂ with narrow size distribution and phase pure were synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method from TiOSO₄ and colloidal silica solution. Using ultrasonic apparatus, this starting solution was vaporized to droplets, and these droplets were induced into tube furnace by carrier gas. The resulting composite powder was characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, TG-DTA, in vitro sun protection factor(SPF) and BET surface area analysis.

Keywords : TiO₂/SiO₂, ultrasonic spray pyrolysis, sun protection factor, composite power.

1. 서론

현대의 산업과 기술은 새로운 기능을 갖는 소재의 개발을 요구하고 있다. 신소재의 개발과 이의 공학적 이용은 정보통신 산업의 발달과 전기·전자 및 고 기능성 세라믹 산업에서 생산기술 공정의 개선 및 개발을 통하여 급속한 발전

을 지속하고 있다. 앞으로의 산업화에서 제품 및 소재의 성능 개선에 대한 요구는 더욱이 증가되고 있으며, 고 기능성 소재 개발을 위한 노력은 물질 고유의 물리, 화학적 특성을 갖는 초 미세 입자의 합성에 깊은 관심이 집중되고 있다.

미립자의 합성을 위한 방법은 제조 공정에서 물질의 상에 따라 고상법, 액상법, 기상법으로 나누어진다. 이들 방법중에서 지금까지 알려진 미세 입자의 제조 방법은 금속 산화물의 증기화

[†] 주저자 (e-mail : dklee@chungbuk.ac.kr)

법[1], 금속염의 산화 및 환원법[2], 레이저법[3-5], 열분해법[6] 등이 이용되었다. 이와 같이 다양한 방법이 있다라도 궁극적으로 사용자가 원하는 물질을 얼마나 근접하게 만들 수 있는가가 중요하다. 일례로 입자의 균일도, 입자의 기공 및 크기 등의 조건은 분체 이용 분야에서 매우 중요한 의미를 지닌다. 특히 2성분 이상의 복합 물질에서는 위의 요건외에도 균일한 조성 과 입자 형태가 중요한 요소로 생각되어 지고 있다. 최근에 새로운 방법으로 초음파를 이용한 증기화에 따른 열분해 방법이 소개 되었는데, 이를 이용한 금속 또는 금속 산화물이 제조되고 있다[7-10]. 이 방법은 액상의 반응물을 초음파 장치에 의해 기체상으로 변환시켜 나노 또는 마이크로 크기의 입자를 만들 수 있으며, 장치의 크기 조절이나 조작이 간편하다는 장점이 있다. 실리카의 제조는 Stöber에 의하여 실리콘 알콕사이드와 알코올 용액으로 제조된 이후 고밀도/단분산 입자의 제조에서 입자 균일도가 높은 복합화 물질에 까지 이르고 있다[11-13]. 이런 제조 공정은 졸 겔법을 기초로 하고 있는데, 최근 까지 나노 미터 크기의 티타니아[14], 지르코니아[15] 등의 금속 산화물이 제조에 적용되었다. 실리카 미세 입자는 촉매의 담체, 충전 물질, 전자 부품, 박막 물질, 전기 보온재, 열 보온재, 센서 재료 등에 사용된다. 티타니아는 안료, 유전 재료 및 광학 재료 등의 특성을 갖는 용도에 다양하게 적용되고 있으며, 기타 규산염 재료, 센서 및 광촉매에 이용되고 있다[16,17]. 다양한 제조법에 있어서 공통적으로 요구되는 특성은 입자의 크기, 모양, 기공도 등이며, 용도에 따라서 다양한 특성을 갖도록 만드는 것은 매우 중요하다. 2성분 이상의 물질을 하나의 입자 형태나 원하는 조성으로 유지시켜 합성하는 것은 매우 중요한 사항이며, 특정 형태로 제조하는 방법은 그의 특성 발현에 매우 중요한 요소이다.

본 연구에서는 초음파 분사 열분해 장치를 이용하여 반응물로 콜로이드 실리카와 $TiOSO_4$ 를 사용하여 TiO_2/SiO_2 의 복합 산화물을 제조하고자 SiO_2 를 기재로하여 TiO_2 의 함량 변화를 통해 미세 입자를 합성하였다. 합성조건은 $TiOSO_4$ 의 첨가량이 $2.8 \times 10^{-3} \sim 6.07 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 운반 및 산소 공급원으로 공기량을 2.0 l/min , 반응온도는 850°C 에서 실험하였으며, 합성된 물질의 특성은 SEM, XRD, TG-DTA, BET 측정과 in vitro에서 SPF 측정을 통하여 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 반응조건

실험에 사용한 시약은 다음과 같다. 실리카원 으로 Aldrich사 제품의 Ludox HS-40($<20\text{nm}$, 40wt% suspension in water)을 사용하였고, 티타니아 전구체로는 Aldrich사 제품의 $TiOSO_4$ (M.W.160, 15wt% in H_2SO_4)를 사용하였다. 각각의 전구체 용매로는 2차 증류수를 사용하였고, 운반 기체는 건조 공기를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 초음파 분사 열분해 방법에서는 기존의 관련 논문과 예비 실험을 통하여 물의 첨가량, 반응 온도, 및 운반 기체의 속도를 결정하였다. USP 장치를 이용한 반응 조건은 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 증류수의 양은 전구체의 용해와 증습을 위한 필요량으로 40ml, 반응 온도는 합성하고자 하는 물질의 생성 최적 온도와 열분해 온도를 고려하여 850°C 로 고정하였고, 운반 가스는 장치의 크기와 증기 운반량을 고려하여 2.0 l/min 로 결정하여 실험하였다. 열분해 온도 850°C 의 설정은 티타니아 전구체인 $TiOSO_4$ 가 분해되어 티타니아로 생성될 때 아나타제형 결정 구조를 갖는 온도이기 때문이다. TiO_2/SiO_2 제조에서 실리카 콜로이드 용액에 티타늄 전구체 양을 기준으로 조성이 다르게 제조하였는데, $TiOSO_4$ 첨가량이 $2.8 \times 10^{-3} \sim 6.07 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 이 되도록 실험하였다.

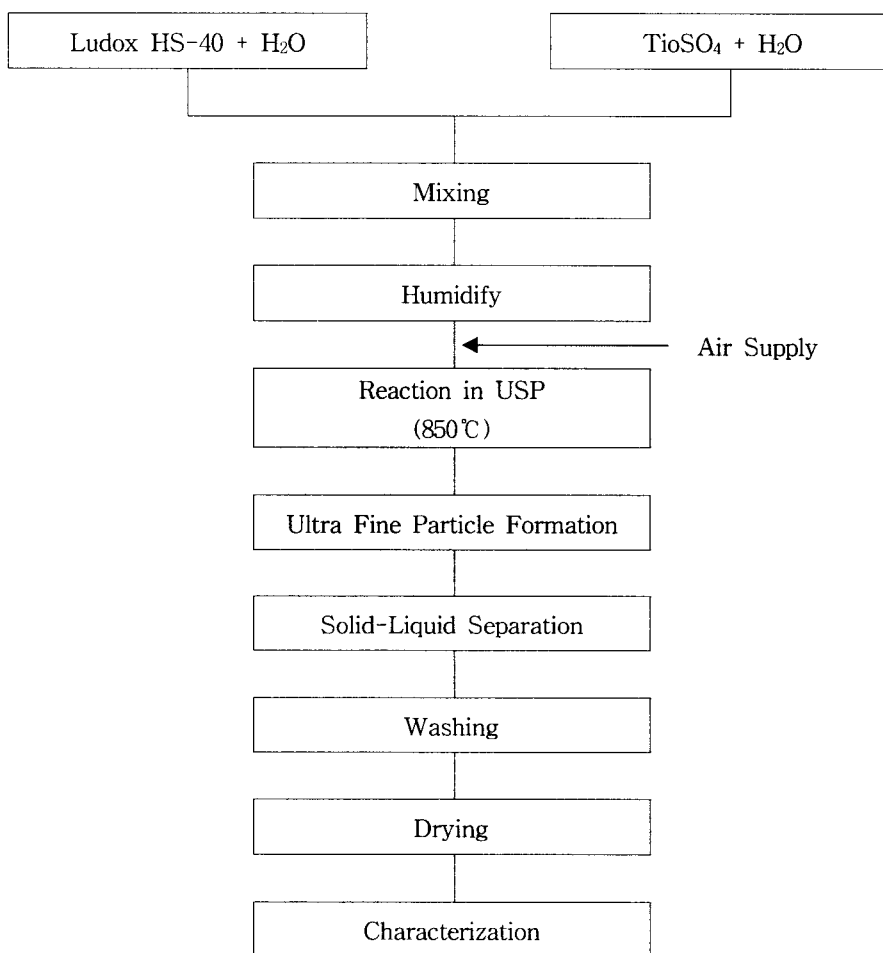
2.2. 실험 방법 및 특성 분석

본 연구에서 사용된 실험 장치는[18]의 장치와 같이 구성되었으며, 간략히 설명하면 운반기체인 건조 공기를 유량 조절계를 통하여 초음파 발생장치인 cell에 공급되도록 설치하였고, 물질의 전구체는 증류수에 용해시켜 액체 상태로 초음파 발생장치에 의해 공급되고, 초음파 발생시 가습되어 운반 기체와 함께 에어로졸 형태로 튜브형 반응기에 공급된다. 전기로에 장착된 반응기에서 반응물이 공기와 고온 반응하여 고체 산화물이 형성되고, 이들 입자는 물이 들어 있는 포집기에서 미세 입자로 포집되어, 이의 분리와 세척 및 건조 과정을 거치면서 미세 입자의 생성물을 얻게 된다.

본 실험에서 사용된 초음파 분사 열분해법을 전구체의 용해과정에서부터 생성물의 분석과정을 각각의 조작별로 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 얻어진 생성물의 입자 크기와 형태 및 표

Table 1. Reaction Conditions for the Preparation of the TiO₂/SiO₂ Using USP Method

Sample No.	Ludox HS-40 (mol)	TiOSO ₄ (mol)	H ₂ O (ml)	Temp. (°C)	Carrier gas (ℓ/min)
TS-1	0.091	0.0028	40	850	2.0
TS-2	0.091	0.0048	40	850	2.0
TS-3	0.091	0.0101	40	850	2.0
TS-4	0.091	0.0160	40	850	2.0
TS-5	0.091	0.0228	40	850	2.0
TS-6	0.091	0.0607	40	850	2.0

Fig. 1. Synthetic process of TiO₂/SiO₂ particles by USP method.

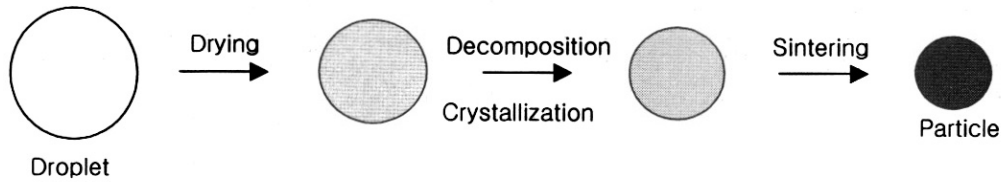


Fig. 3. Schematic diagram of the formation of TiO_2/SiO_2 particle.

면 상태를 알아보기 위해 주사 전자 현미경 (SEM, Hitachi S-2500C)을 사용하였다. 생성된 입자의 결정구조 및 결정상을 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(XRD, Sintag Model XDS 2000)를 Cu-K α 선으로 $2\theta=10\sim 80^\circ$ 의 범위에서 수행하였다. 또한 열특성을 관찰하기 위하여 TG-DTA를 사용하였다. 한편 얻어진 미립자의 비 표면적과 기공의 형태와 특성을 알아보기 위하여 수은 침투법을 사용하였다. 제조된 물질에서 TiO_2 함량이 변화되었으며, 이 물질을 확장

품 소재로 적용할 경우 자외선 차단 효능 유/무를 확인하기 위해 in vitro에서 SPF 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 주사 전자 현미경 분석 결과

Fig. 2는 본 실험에 의해 얻어진 생성 물질의 SEM 사진인데, 그림에서와 같이 입자의 코팅

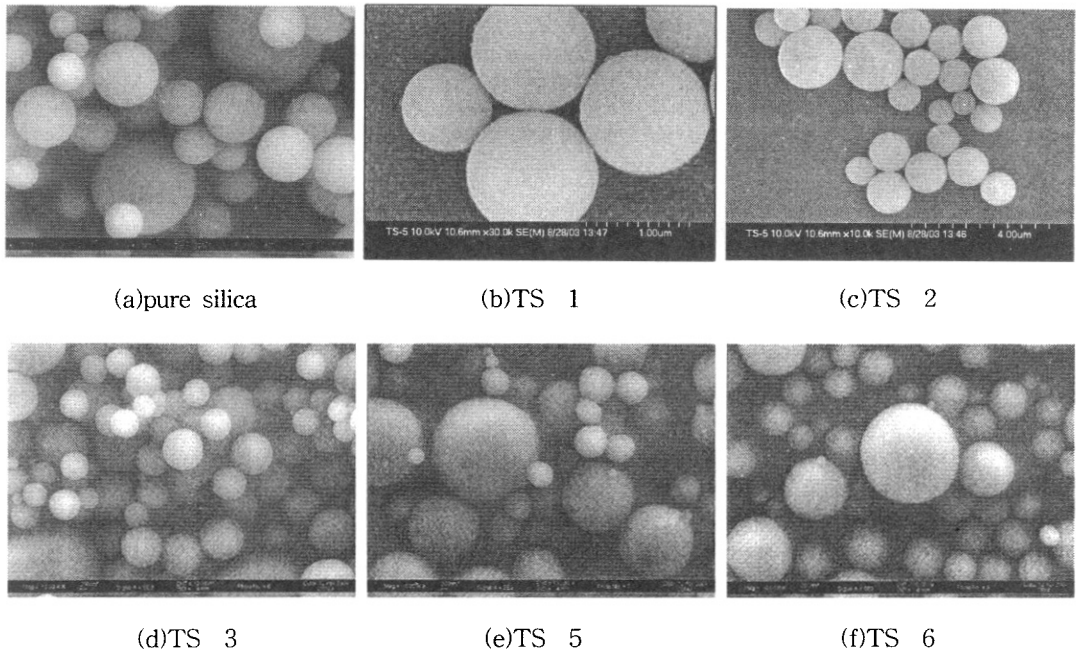


Fig. 2. SEM micrographs of TiO_2/SiO_2 composite particles by ultrasonic spray pyrolysis method: (a)Pure silica(X 10,000), (b)TS-1(X 30,000), (c)TS-2(X 10,000), (d)TS-3(X 10,000), (e)TS-5(X 10,000), (f)TS-6(X 10,000).

여부를 확인하기 위해 각각의 사진들은 배율을 변화시켜 측정하였다. Fig. 2(a)는 순수 콜로이드 실리카의 SEM 사진이고, 2(b)~(f)는 TiO₂의 함량을 변화시켜가면서 TiO₂/SiO₂ 복합 산화물의 사진을 나타낸 것이다.

Fig. 2(a)에서 확인할 수 있듯이 입자 크기가 0.4~1.5 μ m의 구형 입자를 나타내고 있다. 다양한 농도에서 얻어진 TiO₂/SiO₂의 혼합 분체도 입자의 형태는 구형을 유지하고 있으며, 입자 크기 분포는 위와 같은 범위에서 다분산을 유지하고 있다. 특히 TiO₂의 함량 변화에 따라 합성된 생성물의 형태는 모두 동일한 형태를 유지하였다. 지금까지 사용된 TiO₂/SiO₂는 USP 장치를 이용하여 얻어진 복합 산화물과 유사하나 반응시간 및 후처리 공정 관점에서 USP장치를 이용한 새로운 기술과 이를 이용한 활용도가 기대되고 있다. 반응물의 전구체나 용매에 따라 용액의 형성 여부가 결정될 수 있지만 본 실험의 범위내에서 생성되는 모든 입자가 구형을 유지하고 있는바, 이는 실험 장치의 특징이라 설명될 수 있다. Fig. 2(b)는 생성된 물질의 입자 표면을 좀더 자세히 관찰하기 위하여 고배율(X 30,000)에서 확인한 결과, 전체 입자는 아주 미세한 입자들의 결합에 의하여 구성됨을 알 수 있다. 입자의 형성 과정을 살펴보면, Fig. 3에서 초음파를 발생시키는 장치의 cell에 TiO₂와 SiO₂ 전구체가 액체속에 용해되어 있으며, 초음파 발생에 의하여 용액이 양이온 물질이 함유되어 있는 액적(droplet)을 형성하였고, 이러한 액적은 공기에 의하여 반응기에 공급되어 짧은 시간에 탈수반응과 산화반응이 진행됨으로서 액적의 입자가 보다 작은 크기의 산화물 미립자를 형성하게 된다. 지금까지 무기물의 복합 과정에서 주로 매트릭스에 첨가 물질이 코팅되는 형태로 제조되었으나, 본 방법에서는 하나의 입자 내 첨가 물질이 균일하게 분산되어 복합화되는 공정이 가능하다고 본다. 따라서 합성된 물질의 표면이 코팅에 의해 복합화보다 균일한 분산이 이루어 질 수 있다.

3.2. X-선 회절 분석 결과

Fig. 4는 본 실험에서 합성된 시료와 순수 아나타제 형태를 지닌 티타니아의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 4(a)는 출발물질인 TiOSO₄ 10ml

를 증류수 300ml에 용해시켜 실험장치에서 850 $^{\circ}$ C 온도의 열분해시 2.0 l/min의 공기를 운반 기체로 사용하였을 경우 얻어진 아나타제 형태의 분석 결과이다. 이 경우 특성 피크는 2θ 가 25.28, 48.04, 37.80, 53.89, 55.06 $^{\circ}$ 에서 나타났으며, 이는 아나타제 형태의 특성 피크가 형성되어, TiO₂의 결정형 물질이 얻어짐을 알 수 있었다[14]. Fig. 4(b)~4(d)는 TiOSO₄ 함량이 1.01×10^{-2} ~ 6.07×10^{-2} 로 변화시켰을 때 얻은 생성물의 X-선 회절 분석 결과로 주요 특성 피크는 아나타제 형태의 티타니아로 확인되었다. 특히 TiO₂의 함량이 증가할 수록 이의 특성 피크가 크게 발달됨으로 조성에 따른 합성이 이루어졌음을 알 수 있었다. USP를 이용한 실험은 기존의 합성 방법에서 합성시, 고온 처리를 하는 방법과 달리 별도의 열처리 과정을 거치지 않는 방법이다.

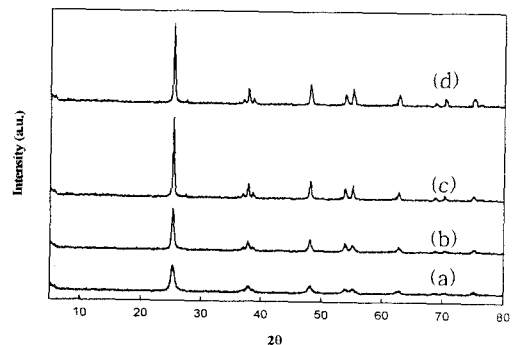


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ and TiO₂/SiO₂ by USP method: (a)TS-1, (b)TS-3, (c)TS-5, (d)TS-6.

3.3. 열분석 결과

Fig. 5는 합성된 물질중 TS-6의 시료에 대하여 열분석을 실시하였다. 온도 150 $^{\circ}$ C까지 중량 감소는 약 5%로 나타났고 흡열 특성을 보여준다. 이는 TiO₂/SiO₂ 시료중에 함유된 수분의 탈리를 보여준다. 측정 범위인 800 $^{\circ}$ C까지는 7.5%의 중량 감소가 관찰되는데, 이는 제조된 물질이 열에 대한 안정성이 높음을 나타내는 것이다. 또한 250 $^{\circ}$ C 부근의 약한 흡열 특성에 의한 완만한 중량 감소는 티타늄 전구체에서 반응 후 잔존하는 SO₄의 분해로 추측할 수 있다.

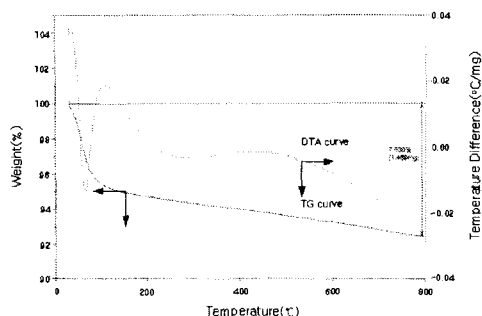


Fig. 5. TG DTA curves of TS 6 sample.

3.4. 비표면적 및 기공 특성 분석 결과

Table 2는 시료중에 Ludox HS 40을 이용하여 850°C에서 제조된 SiO₂ 시료와 TS-2, TS-4 3 종류에 대하여 비표면적과 기공의 특성을 나타낸 결과이다. 같은 조건에서 조성만 변화시킨 TiO₂/SiO₂ 물질은 비표면적이 163, 178 m²/g으로 나타났고, 기공 용적은 0.056, 0.062로 평균 기공 크기는 13.9Å으로 나타났다. 순수한 SiO₂는 비표면적이 130 m²/g으로 나타났고, 기공 용적은 0.045ml/g으로 TS계열의 시료보다 작게 나타났다. 그러나 본 방법에 의하여 제조된 물

질의 기공 직경은 같은 크기를 보여주고 있다. 이는 USP를 이용한 TiO₂/SiO₂ 복합 산화물 제조시 건조 및 소결을 통한 결정화 단계에서 급격한 용매 증발에 의해 치밀하지 않고 입자내에 세공이 만들어지기 때문이다[7,9]. 반면에 일정한 기공 크기는 단일 성분과 복합 성분 여부에 상관없이 급격한 용매 증발에 의한 기공 형성으로 인해 일정한 크기를 유지하는 것으로 사료된다.

3.5. In vitro에서 SPF 시험 결과

Table 3은 에멀전 타입의 분산제와 1:1로 혼합하여 3회 측정 후 평균한 in vitro에서 SPF와 UVA 차단력에 관련된 측정값이다. Table 3의 제조된 시료의 용도는 서론에 언급된 바와 같이 다양한 분야에 사용될 수 있으나, 본 연구에서는 화장품 소재의 자외선 차단 기능을 갖는 TiO₂ 함량 증가에 따라 SPF 차단력 향상 여부를 확인하였다. 본 시료들은 TiO₂ 입자가 코팅되지 않은 Control(Pure SiO₂)과 TiO₂ 입자가 코팅되어 있는 샘플(TS-1, 2, 3, 4, 5, 6)에 대한 측정치로서 단지 pure SiO₂와 TS-1, 2, 3, 4, 5,

Table 2. Comparison between SiO₂ and TiO₂/SiO₂ prepared with different precursors concentration

Sample No. / Properties	BET (m ² /g)	Pore Volume (ml/g)	Pore Average diameter (Å)
TS-2	163	0.056	13.9
TS-4	178	0.062	13.9
SiO ₂	130	0.045	13.9

Table 3. Results of in vitro SPF and UVA blocking ability

Sample No.	UVB blocking ability	UVA blocking ability	
	In vitro SPF	Critical Wave length(nm)	UVA/B ratio
TS-1	2.09 ± 0.15	349.8	0.205 ± 0.023
TS-2	2.75 ± 0.48	354.8	0.240 ± 0.009
TS-3	3.53 ± 0.33	349.1	0.203 ± 0.008
TS-4	4.87 ± 0.64	346.1	0.217 ± 0.011
TS-5	5.52 ± 0.35	348.2	0.232 ± 0.009
TS-6	7.25 ± 0.65	352.5	0.212 ± 0.010
Control(Pure SiO ₂)	1.09 ± 0.02	383.6	0.487 ± 0.038

6의 두 시료군들간의 상대적인 비교만이 의미가 있는 평가이다. 또한 *in vitro*에서 SPF 측정 시, 밀도가 낮은 원료 시료이므로 에멀전 타입의 분산제와 1:1 혼합시 측정이 가능하며, 측정된 *in vitro*에서 SPF 값도 두 시료군들 간의 비교에만 유용하며 절대적인 값이 아니다[19]. 코팅여부에 따라 *in vitro*에서 SPF 값이 7배 이상의 상승을 나타내었으며, 특히 TS-6 샘플이 상대적으로 높은 SPF 값을 나타내었다. 이는 다량의 TiO₂가 SiO₂와 복합화되어 높은 굴절률과 도포력을 갖고 있기 때문으로 사료된다.

4. 결론

초음파 분사 열분해 장치를 이용하여 TiO₂/SiO₂의 복합 산화물 분체를 합성하였다. 실리카원으로 콜로이드 실리카를 티타니아 전구체로 TiOSO₄를 사용하였으며, 반응물의 조성에서는 티타니아 전구체의 조성을 변화시켜, 반응 온도 850°C, 운반기체로 공기를 2.0 l/min의 조건하에서 실험 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험에서 얻은 TiO₂/SiO₂ 복합 분체는 모두 구형을 유지하였고, 입자 크기는 400nm~1.5 μ m이었으며, 조성은 무정형 실리카와 아나타제 결정의 티타니아가 입자내에 존재하였다.
2. USP공정을 이용한 경우 기존의 합성 방법과는 달리 반응중에 빠른 고온 열처리 공정이 있어, 별도의 후처리 공정 없이 아나타제형 티타니아 합성이 가능하였다.
3. 비표면적과 기공 특성에 대하여 확인 결과 TS-2와 TS-4를 기준으로 BET는 163, 178m²/g, 기공 용적은 0.056, 0.062ml/g을 보여주고 있어, 비교적 큰 비표면적과 기공 용적을 나타내었다. 한편 입자 기공 평균 직경은 13.9Å을 나타내었으며, 순수한 실리카만의 입자 비표면적과 기공 용적 보다 높은 값을 나타내었다.
4. *In vitro*에서 UV 차단 시험 결과, 합성된 분체는 코팅되지 않은 SiO₂에 비해 SPF값이 7배 이상 증가함으로써 자외선 차단력이 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. H. K. Kim, H. C. Jeong, K. S. Kim, S. H. Yoon, S. S. Lee, K. W. Seo, and I. W. Shim, Preparation of Silver Thin Films using Liquid-phase Precursors by Metal Organic Chemical Vapor Deposition and Their Conversion to Silver Selenide Films by Selenium Vapor Deposition *Thin Solid Films*, **478**, 72 (2005).
2. A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher Jr., L. W. Hrubesh, and R. L. Simpson, New Sol - Gel Synthetic Route to Transition and Main-group Metal Oxide Aerogels using Inorganic Salt Precursors, *J. Non Crystalline Solids*, **285**, 22 (2001).
3. S. Orlanducci, F. Valentini, S. Piccirillo, M. L. Terranova, S. Botti, R. Ciardi, M. Rossi, and G. Palleschi, Chemical/ Structural Characterization of Carbon Nanoparticles Produced by Laser Pyrolysis and Used for Nanotube Growth, *Materials Chemistry and Physics*, **87**, 190 (2004).
4. L. Znaidi, G. J. A. A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, and A. V. Kanaev, Oriented ZnO Thin Films Synthesis by Sol - Gel Process for Laser Application, *Thin Solid Films*, **428**, 257 (2003).
5. A. Narayan, L. Landström, and M. Boman, Laser assisted Synthesis of Ultra Small Metal Nanoparticles, *Applied Surface Science*, **137**, 208-209 (2003).
6. P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, and J. Brauer, Thermal Decomposition(pyrolysis) of Urea in an Open Reaction Vessel, *Thermochimica Acta*, **424**, 131 (2004).
7. K. D. Kim, K. Y. Choi, and J. W. Yang, Formation of Spherical Hollow Silica Particles from Sodium Silicate Solution by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method, *Colloids and Surfaces A*, **254**, 193 (2005).

8. V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, and I. Akyuz, The Effect of Zn Concentration on Some Physical Properties of Tin Oxide Films Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Materials Letters*, **58**, 3686 (2004).
9. Y. C. Kang and S. B. Park, Preparation of Zinc Oxide-Dispersed Silver Particles by Spray Pyrolysis of Colloidal Solution, *Materials Letters*, **40**, 129 (1999).
10. L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, and J. G. Bañuelos, Spray Pyrolysis Deposition and Characterization of Titanium Oxide Thin Films, *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 938 (2003).
11. S. F. Wang, Y. F. Hsu, T. C.K. Yang, C. M. Chang, Y. Chen, C. Y. Huang, and F. S. Yen, Silica Coating on Ultrafine α -Alumina Particles, *Materials Science and Engineering*, **395**, 148 (2005).
12. S. S. Hayrapetyan and H. G. Khachatryan, Control of the Growth Processes of the Silica Sols Colloidal Particles, *Microporous and Mesoporous Materials*, **78**, 151 (2005).
13. X. H. Huang and Z. H. Chen, Sol - Gel Preparation and Characterization of CoFe_2O_4 - SiO_2 Nanocomposites, *Solid State Communications*, **132**, 645 (2004).
14. C. Su, B. Y. Hong, and C. M. Tseng, Sol-Gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide, *Catalysis Today*, **96**, 119 (2004).
15. B. Ksapabutr, E. Gulari, and S. Wongkasemjit, Preparation of Zirconia Powders by Sol-Gel Route of Sodium Glycozirconate Complex, *Powder Technology*, **148**, 11 (2004).
16. A. A. Ismail, I. A. Ibrahim, M. S. Ahmed, R. M. Mohamed, and H. El-Shall, Sol-Gel Synthesis of Titania - Silica Photocatalyst for Cyanide Photodegradation, *J. Photochemistry and Photobiology*, **163**, 445 (2004).
17. S. Yamazaki, N. Fujinaga, and K. Araki, Effect of Sulfate Ions for Sol-Gel Synthesis of Titania Photocatalyst, *Applied Catalysis*, **210**, 97 (2001).
18. D. K. Lee and J. H. Lee, A Study on $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Powder Synthesis Using Ultrasonic Spray Pyrolysis Method and Effect of Sensory Texture Improvement, *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **22**, 175 (2005).
19. J. H. Lee, J. Y. Han, S. G. Lee, H. B. Pyo, and D. K. Lee, The Study of Plate Powder Coated Nano Sized ZnO Synthesis and Effect of Sensory Texture Improvement, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **30**, 173 (2004).