

화염분무열분해법을 이용한 $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ 나노분말의 제조 및 VOCs 분해 특성

장한권¹⁾ · 장희동^{1),*} · 김태오²⁾ · 김선경^{1),3)} · 최진훈³⁾

¹⁾한국지질자원연구원, 나노물질연구팀, ²⁾금오공과대학교, 환경공학과

³⁾서강대학교 화공생명공학과

(접수, 채택)

Preparation of $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ nanoparticles by flame spray pyrolysis and photocatalytic degradation of VOCs

Han Kwon Chang¹⁾, Hee Dong Jang^{1),*}, Tae-Oh Kim²⁾,
Sun Kyung Kim^{1),3)} and Jin Hoon Choi³⁾

¹⁾*Nano-materials Group, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea*

²⁾*Department of Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
Gumi 730-701, Korea*

³⁾*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University,
Seoul 121-742, Korea*

(Received , accepted)

Abstract

Fe- and V-doped titanium dioxide nanoparticles consisting of spherical primary nanoparticles were synthesized from a mixed liquid precursor by using the flame spray pyrolysis. The effects of dopant concentration on the powder properties such as morphology, crystal structure, and light adsorption were analyzed by TEM, XRD, and UV-Vis spectrophotometer, respectively. As the V/Ti molar ratio increased, pure anatase particles were synthesized. On the contrary, rutile phase particles were synthesized as the Fe/Ti ratio increased. Photocatalytic property of as-prepared $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ nanoparticles was investigated by measuring the removal efficiency for volatile organic compounds (VOCs) under the irradiation of visible light. After 2 hrs under visible light, the removal efficiencies of benzene, *p*-xylene, ethylbenzene, and toluene were reached to 21.9%, 21.4%, 19.8% and 17.6% respectively.

Key words : Titanium dioxide, Flame spray pyrolysis, Volatile organic compounds, Photocatalysis

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)42-868-3612, E-mail : hdjang@kigam.re.kr

1. 서 론

이산화티타늄(TiO_2)을 이용한 물분해 연구(Fuji-shima and Honda, 1972)를 시작으로 TiO_2 광촉매에 대한 연구는 지난 수십 년 동안 많은 연구들이 수행되어왔다. TiO_2 분말은 광화학적 부식에 강하고 안정성이 높아 광촉매를 비롯한 태양전지, 가스 센서, 안료 등으로 광범위한 산업분야에서 응용되고 있다(Ollis *et al.*, 1991; Matthews, 1992; Hadjiivanov and Klissurski, 1996; Savage *et al.*, 2001). 특히, TiO_2 나노분말은 비표면적이 넓어 고효율 광촉매로서 각광받고 있다. 그러나 TiO_2 광촉매의 밴드갭 에너지는 3.2 eV로서 파장 388 nm 이하인 자외선 조사 하에서만 광촉매로 이용될 수 있기 때문에 실내에서는 그 이용이 제한적이다. 태양광을 효율적으로 이용하기 위해서 가시광선 영역에서 활성을 갖는 광촉매 제조가 요구된다. Anpo and Takeuchi(2003)에 의하면 V, Cr, Mn, Fe 및 Ni과 같은 전이금속을 TiO_2 에 첨가함으로써 TiO_2 의 광흡수 영역을 가시광선 영역으로 대폭 이동시킬 수 있으며 20~30% 범위의 효율로 보다 효과적으로 태양광 에너지를 이용할 수 있다. 가시광에서 활성을 갖는 TiO_2 광촉매 제조를 위한 새로운 방법 중 하나로서 N^{3-} , C^{4-} , S^{4-} 과 같은 음이온 혹은 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 과 같은 할로겐족화합물을 도핑하는 방법이 보고되었다(Zhao *et al.*, 2005). Asahi *et al.* (2001)은 TiO_2 에 질소를 도핑하여 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 분말을 최초로 제조하였고 가시광 조사 하에서 VOCs 분해 능력을 가진다고 보고한 바 있다.

한편, TiO_2 나노분말을 제조하기 위한 여러 가지 방법 중 화염법(Fotou *et al.*, 1994; Jang and Kim, 2001; Arabi-Katbi *et al.*, 2002)은 높은 생산성과 비교적 낮은 생산비용 때문에 상업적 잠재성이 매우 높다. 또한 연속공정이 가능하고 제조된 분말의 순도가 높다는 장점을 갖고 있다(Kammler *et al.*, 2001). 그러나 복합 나노분말 제조 시 증기상 반응물질의 증기압 및 화학반응속도가 달라 균일한 화학조성을 갖기 어렵다(Mueller *et al.*, 2003). 액상 반응물질을 분무하여 화염에서 나노분말을 제조하는 화염분무열분해법(flame spray pyrolysis)은 최종분말의 조성 이 반응물질 용액의 혼합비에 따라 결정되기 때문에 고순도 복합 나노분말을 연속적으로 제조하기에 매우 적

합한 방법이다(Jang *et al.*, 2004; Mueller *et al.*, 2004). Fotou *et al.* (1994)은 화염반응기를 이용하여 TiO_2 나노분말을 합성하고 페놀 및 살리실산(salicylic acid) 분해실험을 통하여 소량의 루틸(rutile) 결정상이 혼재된 아나타제(anatase) 결정상의 TiO_2 분말이 순수 아나타제 결정상의 TiO_2 분말보다 분해효율이 높다고 보고하였다. 또한 Lee *et al.* (1992)은 화염반응기 및 관형 전기로 반응기를 통하여 TiO_2 나노분말을 합성하고 디클로로벤젠(dichlorobenze)의 분해실험을 수행하였다.

본 연구에서는 고순도 및 복합 나노분말을 대량으로 합성할 수 있는 장점을 지닌 건식 분말제조 공정인 화염분무열분해법을 이용하여 가시광에서 활성을 갖는 광촉매, 즉 Fe 및 V이 도핑된 TiO_2 :Fe,V 복합 나노분말을 제조하고 Fe 및 V 첨가량에 따른 분말형상, 결정구조 및 광흡수 특성을 조사하였다. 또한 제조된 TiO_2 :Fe,V 복합 나노분말을 이용하여 가시광선 조사 하에서 휘발성 유기화합물(VOCs) 분해 실험을 수행함으로써 광촉매 효율을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 나노분말의 화염 합성

TiO_2 :Fe,V 복합 나노분말을 제조하기 위한 반응물질 용액은 티타늄(IV) 이소프로폭시드(titanium(IV) isopropoxide, TTIP; Aldrich, 97%), 질산철(III) 구수화물(iron(III) nitrate enneahydrate; Kanto, 98.5%), 바나딜(IV) 아세틸아세토네이트(vanadyl(IV) acetylacetonate; Acros, 99%)를 에탄올(>99%)에 용해하여 준비하였다. 이때 TTIP의 농도는 0.1 M로 고정하였고 Fe/Ti 및 V/Ti의 몰비를 0~0.4로 변화시켰다.

화염분무열분해 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 반응용액을 미세액적으로 분무시키기 위한 초음파 분무기(Nescosonic UN-15, Alfresa; 진동수: 1.60~1.72 MHz)와 고온 확산 화염 버너, 분말 포집 장치로 구성되어있다. 초음파 분무기를 이용하여 반응물질 용액을 마이크론 크기의 미세액적으로 분무한 후 운반가스인 아르곤 가스와 함께 화염 버너의 중심관을 거쳐 확산 화염 중심부로 이송시켰다. 이때, 분무량을 일정하게 유지하기 위해 주사펌프를 이용하여 반응물질 용액을 초음파분무기로 주입시켰다. 고온 화염 내로 이송된 액적은 화염에서 열분해

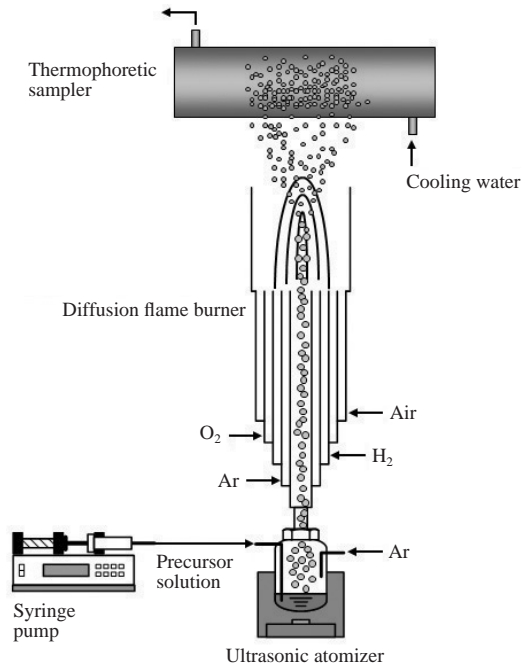


Figure 1. A schematic diagram of an experimental apparatus for the preparation of $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ nanoparticles.

및 산화반응을 거쳐 나노분말로 형성되었고, 합성된 나노분말은 열영동력(thermophoresis)에 의해 분말 포집기에 부착되었다. 유리 재질로 직경 100 mm, 길이 300 mm로 제작한 열영동 분말 포집기를 버너 상부 150 mm 지점에 위치시켰으며 튜브 내부로 냉각수를 흘려주면서 약 12°C 의 온도를 유지하였다.

확산 화염 버너(외경 36 mm, 길이 300 mm)는 5개의 스테인리스 재질 동심관으로 이루어졌으며 중심관으로부터 각 관을 통하여 아르곤가스(Ar, 99.95%) 및 반응물질 액적, 아르곤가스, 수소가스(H_2 , 99.995%), 산소가스(O_2 , 99.95%), 공기(Air)의 순으로 주입하였다. 이 때 가스 유량은 중심관을 통하여 이송가스인 Ar: 2 L/min, 제2관 sheath Ar: 1 L/min, 제3관 H_2 : 5 L/min, 제4관 O_2 : 6 L/min, 제5관 sheath air: 15 L/min으로 고정하였다. 주위 공기흐름으로부터 안정된 연소환경을 확보하기 위해 버너 상부에 내경 38 mm, 길이 100 mm의 스테인리스 튜브를 설치하였다.

2. 2 분말특성평가

분말 형상관찰을 위하여 인가전압 120 kV의 투과

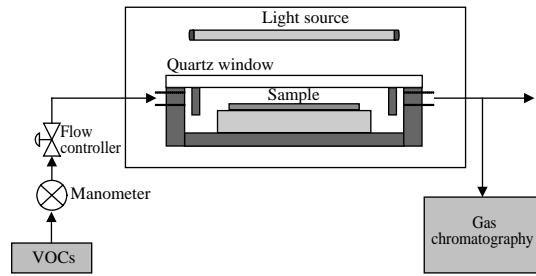


Figure 2. A schematic diagram of the experimental apparatus for the estimation of photodegradation of VOCs.

전자현미경(TEM, CM12, Philips)을 사용하였고, 분말 결정상 분석은 CuK α 타겟, 40 kV 및 30 mA의 조건에서 X선 회절분석기(XRD, RTP 300 RC, Rigaku)를 이용하여 스텝간격 0.05° , 스캔속도 $8^\circ/\text{min}$ 으로 $10^\circ \sim 80^\circ(2\theta)$ 범위에서 측정하였다. 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET, ASAP 2400, Micromeritics) 법을 이용하여 -196°C 에서 질소흡착을 통해 측정하였다. $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ 복합 나노분말의 광흡수 특성을 측정하기 위해 자외선-가시광선 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer, S-4100, Sinco)를 사용하였다.

2. 3 VOCs 분해평가

그림 2는 화염분무열분해 공정에 의해 생성된 복합 나노분말의 VOCs 분해 특성을 확인하기 위한 실험 장치의 개략도를 나타낸 것으로, 반응기 내에 광원부와 광조사 반응부, 반응기 외부에 VOCs 분석 장비로 구성되었다. 광원부는 4개의 램프를 장착할 수 있게 하였고, 가시광원으로 삼파장 램프를 사용하였으며 $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 양으로 조사하였다. VOCs 분석 장비로는 FID(flame ionization detector)가 장착된 가스 크로마토그래피(GC-FID, Varian-3900, Varian)를 사용하였다.

VOCs 분해 실험은 광조사 반응부에 분말 시료 0.2 g을 넣고 VOCs 물질로서 Benzene (111.4 ppm), Toluene (111.8 ppm), Ethylbenzene (85.6 ppm), *p*-Xylene (97.9 ppm) 표준가스를 유량 50 mL/min으로 반응기 내부로 연속적으로 흘려보내면서 매 30분 단위로 0.5 mL의 가스를 채취한 후 GC-FID를 이용하여 농도를 측정하였다.

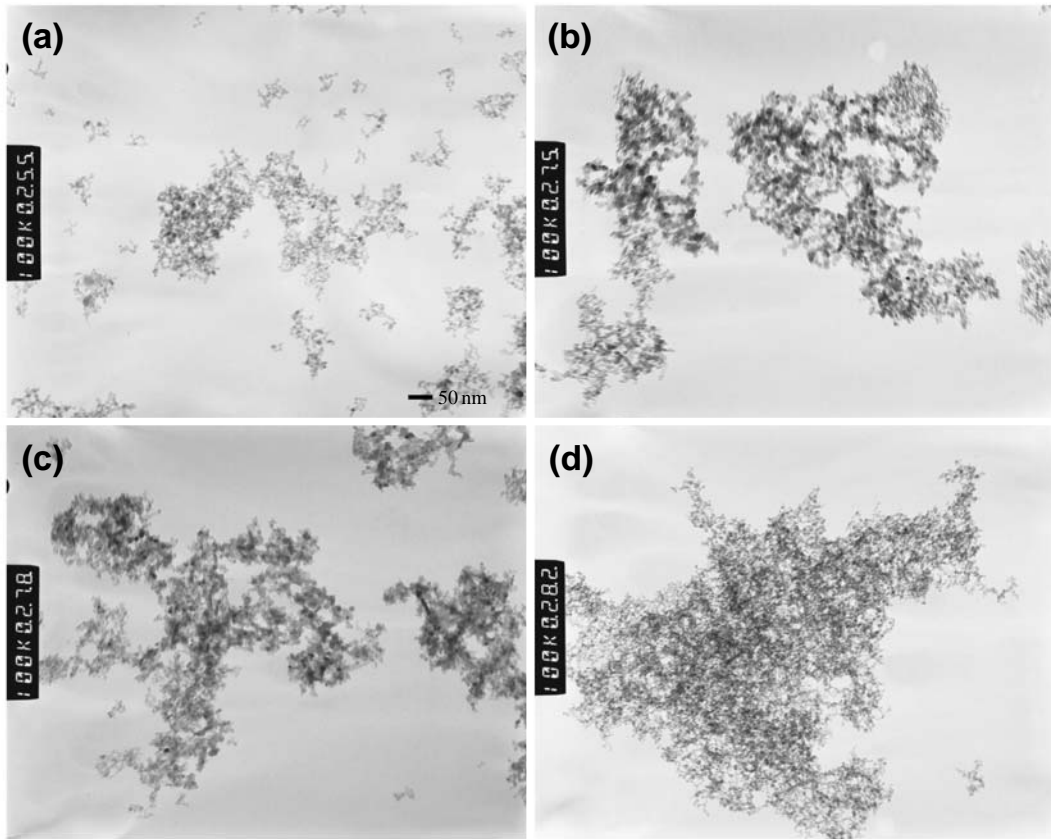


Figure 3. TEM micrographs of (a) bare TiO_2 and (b)-(d) $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ nanoparticles prepared with precursors having various molar ratios of Fe/Ti and V/Ti while keeping TTIP concentration to 0.1 M ((b) Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.1; (c) Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.4; (d) Fe/Ti=0.4, V/Ti=0.1).

3. 결과 및 고찰

그림 3은 반응물질 용액 중 TTIP 농도가 0.1 M로 고정된 조건에서 도펀트(dopant)의 몰농도 비를 조절하여 제조한 $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ 복합 나노분말의 TEM 사진이다 ((a) bare TiO_2 ; (b) Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.1; (c) Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.4; (d) Fe/Ti=0.4, V/Ti=0.1). 기본 입자의 형상이 구형인 TiO_2 분말이 합성되었으며, 도펀트의 혼합비가 증가할수록 기본입자 직경이 다소 증가하는 경향을 보였다. 이는 비표면적 측정결과를 통하여 확인되었다. 순수 TiO_2 분말(그림 3(a))의 비표면적은 $55.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 반면, Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.1인 분말(그림 3(b)) 및 Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.4인 분말(그림 3(c)), Fe/Ti=0.4, V/Ti=0.1인 분말(그림 3(d))의 비표면적은 각각 $46.7 \text{ m}^2/\text{g}$, $35.8 \text{ m}^2/\text{g}$, $29.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 Fe 및 V의 함량이 증가함에 따라 비표면적은 감소하였다.

그림 4에는 TiO_2 분말과 Fe 및 V가 도핑된 $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ 복합 나노분말의 XRD 스펙트럼을 나타내었다. Fe 및 V가 도핑되지 않은 TiO_2 분말의 경우 순수 아나타제 결정상으로서 존재하였다. 그러나 TiO_2 분말에 Fe 및 V를 Fe/Ti 및 V/Ti의 몰비로 각각 0.1 첨가하였을 때 아나타제 및 루타일 결정상이 혼재된 분말이 제조되었다. 여기서 Fe/Ti 몰비를 고정시키고 V/Ti 몰비를 증가시키기에 따라 루타일 결정상의 혼재율이 감소하였고 아나타제 결정상의 (101) 피크가 다소 왼쪽으로 이동됨을 관찰할 수 있다. 이것은 TiO_2

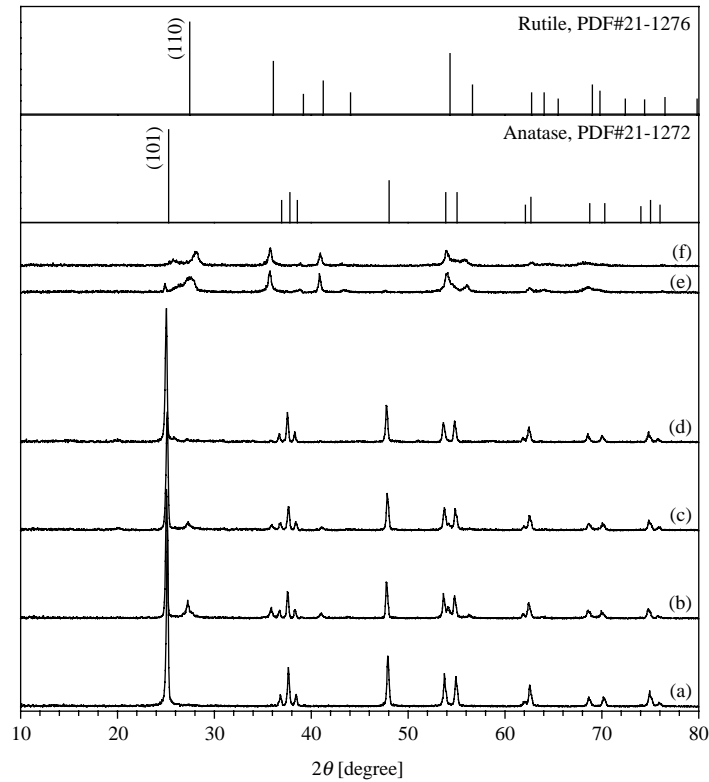


Figure 4. XRD spectra of as-prepared (a) TiO₂ and (b)-(f) TiO₂:Fe,V nanoparticles with references to those of rutile and anatase ((b) Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.1; (c) Fe/Ti=0.1, V/Ti= 0.2; (d) Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.4; (e) Fe/Ti=0.2, V/Ti=0.1; (f) Fe/Ti=0.4, V/Ti=0.1).

결정에서 Ti가 V으로 치환되어 결정격자의 변형으로 인한 현상으로 볼 수 있다. Vegard의 법칙에 의하면 원자크기가 작은 Ti가 원자크기가 큰 V으로 치환될 경우 격자상수 값은 치환되는 원자, 즉 V 원자의 농도에 따라 증가한다(Vegard, 1921). 반면 V/Ti 비를 0.1로 고정시키고 Fe/Ti 비를 증가시킬 경우, 아나타제 결정상이 루타일 결정상으로 상전이이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과는 Song *et al.* (2005)이 TiO₂에 여러 금속이온을 도핑하면서 상전이 현상을 연구한 기존 결과와 잘 일치한다. 한편, TiO₂ 분말 중 아나타제 결정상과 루타일 결정상이 혼재할 경우 광촉매 특성이 우수하다는 보고가 있었다(Fotou *et al.*, 1994). 따라서 위 결과로부터 TiO₂:Fe,V 복합 나노분말 중 그림 4(b), 4(c), 4(e) 및 4(f)의 분말에 대하여 우수한 광촉매 특성이 기대되었다.

본 연구에서 합성한 TiO₂:Fe,V 복합 나노분말의

광촉매로서의 활용가능성을 평가하기 위해 광흡수 스펙트럼을 측정하였다. 높은 광흡수 특성을 보이는 분말은 광촉매로서의 활성이 높다는 것을 간접적으로 나타낸다. 순수 TiO₂ 및 TiO₂:Fe,V 복합 나노분말의 광흡수 스펙트럼을 그림 5에 나타내었다. 순수 TiO₂ 나노분말의 경우 340 nm 파장영역, 즉 자외선 영역에서 높은 광흡수 특성을 나타낸 반면, 순수 TiO₂ 나노분말에 Fe 및 V을 도핑시킨 TiO₂:Fe,V 복합 나노분말은 자외선 영역뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 높은 광흡수 특성을 나타내었다.

상기 광흡수 스펙트럼 측정결과와 XRD 결과를 바탕으로 TiO₂:Fe,V 복합 나노분말 중 우수한 광촉매 특성이 기대되는 Fe/Ti=0.4, V/Ti=0.1인 분말과 Fe/Ti=0.1, V/Ti=0.2인 분말을 선정하여 가시광선 조사 하에서 VOCs 가스를 연속적으로 흘려보내면서 VOCs 분해 평가를 실시하였고 그림 6에 도시하였다

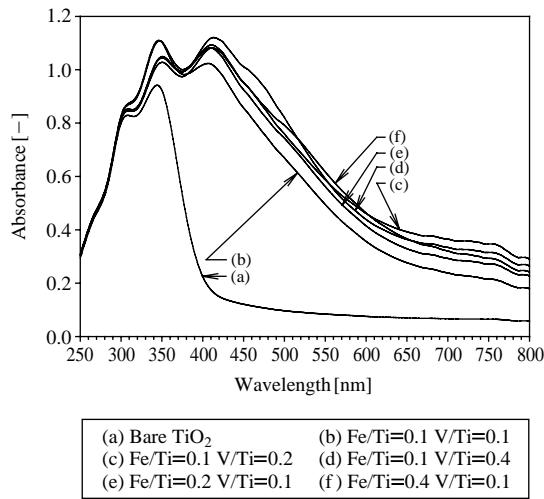


Figure 5. UV-Visible spectra of as-prepared (a) TiO_2 and (b)-(f) $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ nanoparticles ((b) $\text{Fe/Ti}=0.1$, $\text{V/Ti}=0.1$; (c) $\text{Fe/Ti}=0.1$, $\text{V/Ti}=0.2$; (d) $\text{Fe/Ti}=0.1$, $\text{V/Ti}=0.4$; (e) $\text{Fe/Ti}=0.2$, $\text{V/Ti}=0.1$; (f) $\text{Fe/Ti}=0.4$, $\text{V/Ti}=0.1$).

((a) $\text{Fe/Ti}=0.1$, $\text{V/Ti}=0.2$; (b) $\text{Fe/Ti}=0.4$, $\text{V/Ti}=0.1$). 한편, 그림 6(a) 및 6(b) 분말의 비표면적은 각각 $32.1 \text{ m}^2/\text{g}$, $29.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 측정되었다. 그림 6(a) 분말의 경우 가시광선 조사 후 2시간 경과시 Benzene (21.9%), *p*-Xylene (21.4%), Ethylbenzene (19.8%), Toluene (17.6%) 순서로 높은 VOCs 제거율을 나타내었다. 그리고 그림 6(b)의 경우 *p*-Xylene (21.2%), Ethylbenzene (15.8%), Benzene (11.2%), Toluene (10.7%) 순서로 높은 VOCs 제거율을 나타내었다.

광촉매 반응은 광촉매용 나노분말 표면에서 일어난다. 즉, 나노분말 표면에 흡착된 오염물질은 표면에서의 광촉매 반응에 의하여 분해된다. 따라서 VOCs 가스에 대한 흡착율 및 광촉매 효율이 높은 분말일수록 VOCs 가스 제거율도 높아진다. 따라서 본 연구에서는 VOCs 가스의 흡착 및 광촉매 반응 모두에 의한 VOCs 제거효율을 측정하기 위하여 가시광선 조사 하에서 VOCs 가스를 연속적으로 흘려보내면서 시간 경과에 따른 농도변화를 측정하였다. 따라서 측정초기에는 VOCs의 흡착 및 광촉매 반응에 의한 분해 기작이 동시에 일어나고, 나노분말이 흡착평형에 도달한 후에는 광촉매 반응에 의한 VOCs 분해가 주요 기작으로 작용할 것으로 예상할 수 있다. 그림 6(a)의 경우 1시간 경과 시까지 VOCs 제거 효율이

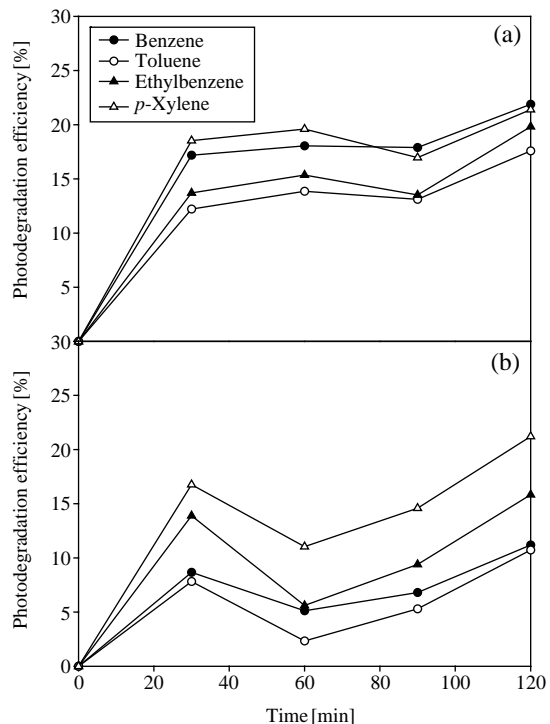


Figure 6. Photodegradation of VOCs as a function of reaction time for as-prepared $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ nanoparticles under visible light irradiation ((a) $\text{Fe/Ti}=0.1$, $\text{V/Ti}=0.2$; (b) $\text{Fe/Ti}=0.4$, $\text{V/Ti}=0.1$).

증가하였다가 1시간 이후 VOCs 제거효율이 다소 감소하는 경향을 보였다. 이것은 VOCs 제거 실험 초기에는 흡착 및 광촉매 반응, 두 기작이 동시에 작용하여 VOCs 제거율이 높아졌다가 점차 나노분말과 VOCs 가스가 흡착평형에 도달함에 따라 흡착에 의한 VOCs 제거 효과가 감소하고 주로 광촉매 반응에 의하여 VOCs가 제거되었다는 것을 의미한다. 그리고 상대적으로 비표면적이 낮은 그림 6(b) 분말의 경우 그림 6(a) 분말에 비해 흡착효과가 감소하는 시간, 즉 흡착평형에 도달하는 시간이 상대적으로 짧았다.

4. 결 론

화염분무열분해법을 이용하여 액상 전구체 혼합 용액으로부터 평균 20 nm 크기의 기본입자로 구성된 결정성 $\text{TiO}_2\text{:Fe,V}$ 복합 나노분말을 합성하였고, 도편

트의 종류와 농도 변화에 따른 분말의 형상, 결정구조 및 광흡수 특성을 조사하였다. 또한 제조된 TiO₂:Fe,V 분말의 광촉매 특성을 측정하기 위해 가시광선 조사 하에 VOCs 분해율을 평가하였다. TiO₂:Fe,V 복합 나노분말 합성 시 V 원자는 TiO₂ 분말의 결정상이 아나타제에서 루타일로 상전이 되는 것을 억제하였으며 Fe 원자는 아나타제에서 루타일로 상전이 되는 것을 촉진하였음을 알 수 있었다. Fe/Ti 및 V/Ti의 비가 각각 0.1 및 0.2인 TiO₂:Fe,V 복합 나노분말은 가시광선 조사 하에서 2시간 경과 후 Ben-zene, *p*-Xylene, Ethylbenzene, Toluene에 대한 제거율이 21.9%, 21.4%, 19.8% 및 17.6%로 높은 VOCs 제거율을 나타내었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본연구사업인 「전략금속 산업원료화 기술개발」에 관한 일련의 연구로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Anpo, M., and Takeuchi, M. (2003). The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *Journal of Catalysis*, 216, 505-516.
- Arabi-Katbi, O.I., Wegner, K., and Pratsinis, S.E. (2002). Aerosol synthesis of titania nanoparticles: effect of flame orientation and configuration, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 27(6), 37-46.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293, 269-271.
- Fotou, G.P., Vemury, S., and Pratsinis, S.E. (1994). Synthesis and evaluation of titania powders for photodestruction of phenol, *Chemical Engineering Science*, 49(24B), 4939-4948.
- Fujishima, A., and Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238(5358), 37-38.
- Hadjjivanov, K.I., and Klissurski, D.G. (1996). Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts, *Chemical Society Reviews*, 25(1), 61-69.
- Jang, H.D., and Kim, S.-K. (2001). Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor, *Materials Research Bulletin*, 36(3-4), 627-637.
- Jang, H.D., Seong, C.M., Suh, Y.J., Kim, H.C., and Lee, C. K. (2004). Synthesis of lithium-cobalt oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis, *Aerosol Science and Technology*, 38(10), 1027-1032.
- Kammler, H.K., Mädler, L., and Pratsinis, S.E. (2001). Flame synthesis of nanoparticles, *Chemical Engineering and Technology*, 24(6), 583-596.
- Lee, W., Gao, Y.-M., Dwight, K., and Wold, A. (1992). Preparation of photocatalytic activity of titanium (IV) oxide by dispersion of Au on TiO₂, *Materials Research Bulletin*, 27(6), 685-692.
- Matthews, R.W. (1992). Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: an aid to environmental preservation, *Pure and Applied Chemistry*, 64(9), 1285-1290.
- Mueller, R., Mädler, L., and Pratsinis, S.E. (2003). Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis, *Chemical Engineering Science*, 58(10), 1969-1976.
- Mueller, R., Jossen, R., Kammler, H.K., Pratsinis, S.E., and Akhtar, M.K. (2004). Growth of zirconia particles made by flame spray pyrolysis, *AIChE Journal*, 50(12), 3085-3094.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., and Serpone, N. (1991). Destruction of water contaminants, *Environmental Science and Technology*, 25(9), 1523-1529.
- Savage, N.O., Akbar, S.A., and Dutta, P.K. (2001). Titanium dioxides based high temperature carbon monoxide selective sensor, *Sensors and Actuators B*, 72(3), 239-248.
- Song, G.B., Liang, J.K., Liu, F.S., Peng, T.J., and Rao, G.H. (2005). Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped TiO₂/muscovite nanocomposites, *Thin Solid Films*, 491(1-2), 110-116.
- Vegard, L. (1921). Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome, *Zeitschrift für Physik A*, 5(1), 17-26.
- Zhao, J., Chen, C., and Ma, W. (2005). Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation, *Topics in Catalysis*, 35(3-4), 269-278.