Appl. Chem. Eng., Vol. 22, No. 1, February 2011, 21-25

산 촉매에 따른 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 메틸렌블루 광분해특성

윤석민 · 김진훈 · 정의경 · 임지선 · 이영석†

충남대학교 공과대학 정밀응용화학과
(2010년 7월 10일 접수, 2010년 8월 27일 채택)

Methylene Blue Photodegradation Properties of Anatase/brookite Hybrid TiO_2 Photocatalyst Prepared with Different Acid Catalysts

Seok-Min Yun, Jinhoon Kim, Euigyung Jeong, Ji Sun Im, and Young-Seak Lee†

Department of Fine Chemical Engineering Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 303-764, Korea
(Received July 10, 2010; Accepted August 27, 2010)

본 연구에서는 난분해성 유기물질의 광분해능을 증가시키고자 다양한 산 촉매 및 마이크로웨이브법으로 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매를 제조하였다. 또한 그에 따른 입자 및 결정크기와 브루카이트 분율에 따른 메틸렌블루의 광분해특성을 고찰하였다. 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 표면특성 및 입자크기는 주사전자현미경과 레이저회절 입도분석기를 통하여 평가하였고, 결정구조는 X선 회절장치를 통하여 확인하였다. 메틸렌블루의 광분해특성은 자외선 가시광선 분광광도계를 통하여 확인하였다. 주사전자현미경과 레이저회절 입도분석결과로부터 아나타제 및 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매는 약 500 nm 이하의 클러스터 형태의 입자크기 나타내었고, 평균입자크기는 6.66~6.85 μm로 산 촉매 종류에 의한 영향은 크지 않음을 알 수 있었다. 산 촉매의 종류 및 마이크로웨이브법으로 제조된 TiO_2 광촉매는 XRD 분석결과로부터 아나타제/브루카이트 혼성형 결정구조를 나타내었고 그 결정구조는 마이크로웨이브 조사시간의 증가에 따라서 변화하지 않았다. 메틸렌블루의 광분해능 실험결과로부터 광분해능은 브루카이트 분율 및 결정크기에 비례하지 않았으며, 브루카이트 분율 및 결정크기가 적정치 이상이 되면 오히려 촉매활성이 저하되는 경향성을 나타내었다. 본 연구결과에서는 브루카이트 분율 및 결정크기가 9.4%, 4.53 nm인 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매가 가장 우수한 광분해능을 나타내었다.

In this study, anatase/brookite hybrid TiO_2 was prepared using different acid catalysts and microwave to improve photodegradation of organic pollutants. The methylene blue photodegradation properties of the prepared photocatalysts with different particle/crystal size and brookite fractions were investigated. Surface characteristics and particle sizes of anatase/brookite hybrid TiO_2 were evaluated using scanning electron microscopy (SEM) and laser diffraction particle size analyzer, respectively and crystal structures were investigated with X-ray diffraction (XRD). Methylene blue photodegradation properties were evaluated with UV-vis spectrophotometer. Anatase and anatase/brookite hybrid TiO_2 had less than 500 nm size of clusters and the average particle size of 6.66~6.85 μm, suggesting that types of acid catalysts did not affect the size. XRD of the prepared TiO_2 showed that the photocatalysts had anatase/brookite hybrid crystal structure and applying microwave did not change their crystal structure. Photodegradation of methylene blue with the prepared photocatalyst did not increased proportionally to the fraction of brookite and the crystal size and decreased when brookite fraction and the crystal size increased further. Anatase/brookite hybrid TiO_2 with brookite fraction of 9.4% and crystal size of 4.53 nm shows the best photodegradation activity of methylene blue.

Keywords: *titanium tetra isopropoxide, TiO_2, microwave, brookite, methylene blue*

1. 서 론

최근 급속한 산업 발달 및 각종 산업분야에서 사용되는 유기 용재의 배출로 인하여 수질 및 토양 등에 존재하는 난분해성 유해물질들은 심각한 환경문제를 유발시키고 있다. 이러한 유해물질을 제거하기 위한 기존의 방법으로는 생물학적 처리방법과 응집침전법 및 흡착법 등이 있다. 그러나 기존방법의 대부분은 단순히 고체나 기체상태로 변화시킬 뿐 완전히 분해하지 못하는 단점이 있다. 최근 광촉매의 광 산화반응을 이용하여 기상 및 액상오염물질을 분해하고, 2차 오염 발생이 적은 광촉매 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

광촉매는 가시광선이나 자외선 등의 빛이 조사되는 경우, 표면의 화학적 상태가 변화됨으로써 화학반응을 촉진시키는 물질을 말한다. 광촉매의 종류에는 TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, 및 SnO_2 등의 여러 가지 산화물이 있지만, 이 중 TiO_2는 자체가 빛을 받아도 변하지 않아 반영구적으

† 교신저자 (e-mail: youngslee@cnu.ac.kr)

로 사용이 가능하여 널리 사용되고 있다[3-9].

TiO_2 합성법에는 수열합성법[10], 마이크로에멀젼법[11], 졸-겔법[12,13], 침전법[14,15] 등이 있다. 이러한 합성법들은 경제성 및 나노입자 균일성 등과 같은 장점이 있지만, 장치가 복잡하고 입자간의 응집이 발생한다는 단점을 가지고 있다. 이러한 입자간의 응집을 억제하기 위하여 많은 연구자들은 전구체, 조용매 및 산촉매의 종류 등을 사용하여 나노입자의 균일성 및 안정성을 증가시키는 연구를 진행하고 있다[16,17]. 또한, TiO_2의 광활성은 입자크기, 결정크기 및 결정구조에 따라 많은 영향을 받으며, 최근 결정구조에 따른 광활성에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[18-20]. TiO_2 광촉매는 일반적으로 아나타제상 TiO_2가 높은 광활성을 가지는 것으로 알려져 있지만, 최근에는 결정구조가 아나타제/루틸 및 아나타제/브루카이트로 혼성되어 있을 때 광활성이 더욱 증가되는 것으로 보고되고 있다[21]. 하지만 아직 산 촉매의 종류 및 브루카이트 분율에 따른 난분해성 유기물질의 광활성에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 난분해성 유기물질의 광분해능을 증가시키고자 다양한산 촉매 및 마이크로웨이브법으로 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매를 제조하였다. 또한 그에 따른 입자 및 결정크기와 브루카이트 분율에 따른 메틸렌블루의 광분해특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

본 연구에서는 TiO_2 광촉매를 제조하기 위한 전구체로 Titanium tetra isopropoxide (TTIP, 99%, Aldrich Co. Ltd)를 사용하였다. 또한 조용매는 isopropanol (IPA, 99%, Acros Co. Ltd)을 사용하였고, 산 촉매는 HCl, HNO_3 (Junsei Co. Ltd)을 사용하였다. 광분해능 특성평가를 위한 염료는 메틸렌블루(Methylene blue, CI number 52015, Acros Co. Ltd)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. TiO_2 겔의 제조방법

다양한 산 촉매 및 졸겔법에 의하여 제조된 TiO_2 겔의 합성방법은 다음과 같다. 먼저 전구체로 사용한 TTIP (1 mol)에 조용매 IPA를 100 mL 첨가하여 약 10 min 동안 교반한다. 혼합된 용액에 증류수 (4 mol)를 1 mL/min의 속도로 적가한 후 약 30 min 동안 교반한다. 또한 여기에 1 M의 산 촉매(HCl, HNO_3, HCl/HNO_3)를 각각 20 mL 첨가한 후 반응이 충분히 이루어 질 수 있도록 약 30 min 동안 교반한 후 상온에서 24 h 방치하여 가수분해 및 축합반응에 의하여 TiO_2 겔을 제조하였다. 얻어진 TiO_2 겔은 수세과정을 거쳐 불순물을 충분히 제거한 후 100 ℃에서 약 8 h 동안 건조하였다.

2.2.2. 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매 제조방법

다양한 산 촉매 및 졸겔법에 의하여 제조된 TiO_2 겔은 아나타제/브루카이트 혼성형 결정구조를 갖는 TiO_2 광촉매를 제조하기 위하여 마이크로웨이브를 조사하였다. 마이크로웨이브는 산 촉매 종류에 따라 제조된 각각의 샘플을 0.5 g 채취하여 IPA 20 mL에 혼합 후 2.45 GHz 파장에서 700 W의 전력으로 5, 10, 20 및 30 min 동안 조사하였다. 아나타제 및 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매에 대한 상세한 제조 조건 및 제조된 샘플의 이름을 Table 1에 나타내었고, 광촉매 제조과정에 대한 개략도는 Figure 1에 나타내었다.

Table 1. Details of the Prepared Catalyst Samples

The sample name	Acid catalyst	Amount of acid catalyst (mL)	Microwave irradiation time (min)
A10-TiO_2	-	-	10
H10-TiO_2	HCl	20	10
NH10-TiO_2	HNO_3/HCl	20	10
N5-TiO_2	HNO_3	20	5
N10-TiO_2	HNO_3	20	10
N20-TiO_2	HNO_3	20	20
N30-TiO_2	HNO_3	20	30

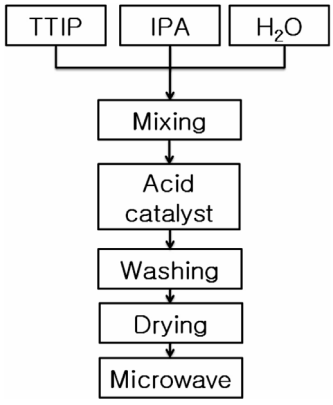

Figure 1. The schematic diagram of the TiO_2 photocatalyst preparation.

2.2.3. 표면 및 광분해능 특성 평가

아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 표면특성은 장방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitach Co. Ltd., S-4700)을 통하여 확인하였고, 입도 분석은 레이져 회절 입도분석기(Laser Scattering Paticle Size Analyzer, Sympatec GmbH Co. Ltd., HELOS/RODOS)를 통하여 분석하였다. 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 결정구조는 X선 회절장치(X-ray Diffractometer, Bruker Co. Ltd., D8 ADVANCE)를 통하여 확인하였고, 마이크로웨이브 조사는 가정용전자레인지(Daewoo co. Ltd., KR-A202B)를 사용하였다. 또한 메틸렌블루의 광분해특성은 자외선 가시광선 분광광도계(UV/Vis Spectrophotometer, Mecasys Co. Ltd., Optizen 2120 UV)를 이용하여 확인하였다. 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 광분해능 특성 평가를 위하여 메틸렌블루를 사용하였다. 모든 샘플에 대하여 10 ppm 메틸렌블루 100 mL에 각각 0.1 g을 첨가한 후, 불활성 분해실험은 암실조건에서, 광분해실험은 UV (λ_{max} = 365 nm) 조사시간에 따라서 일정 시간간격으로 용액(5 mL)을 채취하여 수행하였고, 이를 통하여 메틸렌블루 분해특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2의 표면특성

아나타제 TiO_2 및 산 촉매 종류에 따른 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 SEM분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보여지는 것처럼 A10-TiO_2 및 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매는 일차적으로 생성된 작은 입자들이 응집하여 큰 이차입자를 형성하는 클러스터 형태를 이루고 있는 것으로 보여진다. 또한 각각

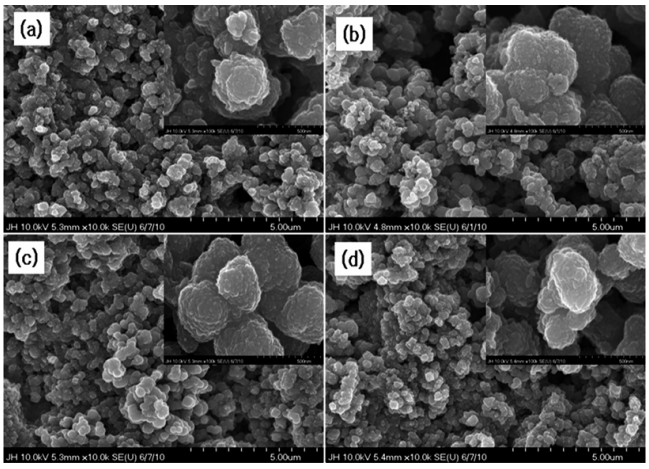

Figure 2. SEM images of the samples; (a) A10-TiO_2, (b) N10-TiO_2, (c) H10-TiO_2, and (d) NH10-TiO_2.

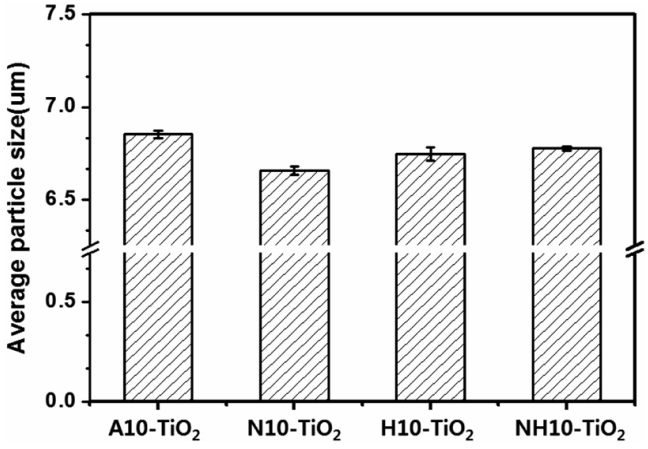

Figure 3. Average particle size analysis of TiO_2 photocatalysts prepared in this study.

의 샘플은 약 500 nm 이하의 클러스터 형태의 입자크기를 가지고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 다양한 산 촉매 및 졸겔법에 의하여 아나타제/브루카이트 TiO_2 광촉매를 제조할 때 발생하는 가수분해와 축합반응에 의한 입자간의 응집 때문으로 여겨진다[22].

실험에서 제조된 A10-TiO_2, N10-TiO_2, H10-TiO_2 및 NH10-TiO_2 광촉매의 입자크기 및 입도분포특성을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에 나타낸 것처럼 A10-TiO_2 및 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 평균 입자크기는 A10-TiO_2가 약 6.85 μm이었으며, 상기 여러 산 촉매 조건에서 제조된 광촉매 중 가장 크게 제조되었다. 또한, 이들 광촉매의 평균 입자크기는 NH10-TiO_2, H10-TiO_2 및 N10-TiO_2의 순으로 점점 감소하는 경향을 나타내었고, 입자크기가 6.66 μm로 가장 작은 N10-TiO_2는 A10-TiO_2보다 그 크기가 약 3% 감소하였지만 전체적으로 평균 입자크기는 크게 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 입자크기 분석결과로부터, 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 평균입자크기는 6.66~6.85 μm로 산촉매를 사용하지 않는 A10-TiO_2와 비교하여 크게 변하지 않았고, 또한 평균 입자크기가 산 촉매 종류에 의한 영향도 크지 않음을 알 수 있었다. 제조된 광촉매의 전체적인 입자크기 및 분산을 확인하기 위하여 A10-TiO_2 및 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 입도분포를 평가하고 이를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 보여지는 것처럼, A10-TiO_2, N10-TiO_2, H10-TiO_2, NH10-TiO_2의 입자에 대하여 0~50 μm까지의 입자크기 분포는 거의 차이가 없었다. 이에 반하여 50 μm 이상의 입자크기에서는 A10-TiO_2는 1~100 μm, NH10-TiO_2는 1~93 μm, N10-TiO_2 및 H10-TiO_2는 1~80 μm의 입자크기를 갖는 입자분포 특성을 나타내었다. 이러한 입자크기 및 입도분포결과는 여러 가지 산 촉매에 의한 pH 변화 및 졸겔법으로 TiO_2 광촉매를 제조할 때 발생하는 가수분해와 축합반응에 의한 입자간의 응집 현상 때문으로 여겨진다[23].

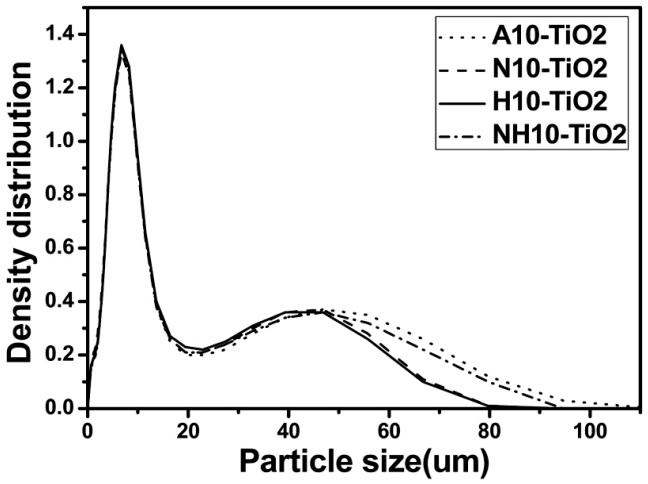

Figure 4. Particle size distribution of TiO_2 photocatalysts prepared in this study.

3.2. 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2의 결정구조

산 촉매의 종류 및 마이크로웨이브 조사시간에 따른 TiO_2 광촉매의 XRD 분석결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 A10-TiO_2는 2θ = 25.28°에서 아나타제상(JCPDS : 75-2545)의 주피크인 (101)면 회절피크가 관찰되어 순수한 아나타제 TiO_2 결정구조를 가진 것으로 나타내었다. 반면, N10-TiO_2, H10-TiO_2 및 NH10-TiO_2 샘플은 아나타제상의 주피크와 2θ = 25.34° 및 30.81°에서 브루카이트상(JCPDS : 29-1360)의 특성피크인 (120), (121)면 회절피크가 관찰되어 아나타제/브루카이트 혼성형 결정구조를 가진 것으로 확인되었다. 본 실험에서 제조된 광촉매의 혼성형 결정구조 및 특성피크는 Pottier과 Lee[24,25] 등이 염산 촉매를 이용하여 Ti^{+4} 농도 및 pH 등을 변수로 제조한 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2광촉매의 결정구조 및 특성피크 연구결과와 일치하였다. 또한, XRD 분석결과로부터 TiO_2 광촉매의 결정구조는 루틸상의 특성피크인 (110)면 회절피크는 전혀 나타나지 않았으며 아나타제상과 브루카이트상의 특성피크들이 확인되어 아나타제 및 아나타제/브루카이트 혼성형 결정구조를 가진 것으로 판단된다.

Figure 5(b)에 질산과 졸겔법에 의하여 제조된 TiO_2 광촉매에 대하여 마이크로웨이브 조사시간에 따른 XRD 분석결과를 나타내었다. Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 각각의 샘플들은 2θ = 25.28°에서 아나타제상의 주피크인 (101)면 회절피크와 2θ = 25.34° 및 30.81°에서 브루카이트상의 특성피크인 (120), (121)면 회절피크가 관찰되었다. 이 같은 XRD 분석결과로부터 질산 촉매를 이용하여 제조된 샘플들은 아나타제/브루카이트 혼성형 결정구조를 모두 가지고 있는 것으로 보여지고, 마이크로웨이브 조사시간의 증가에 따른 결정구조의 변화는 거의 나타나지 않았다.

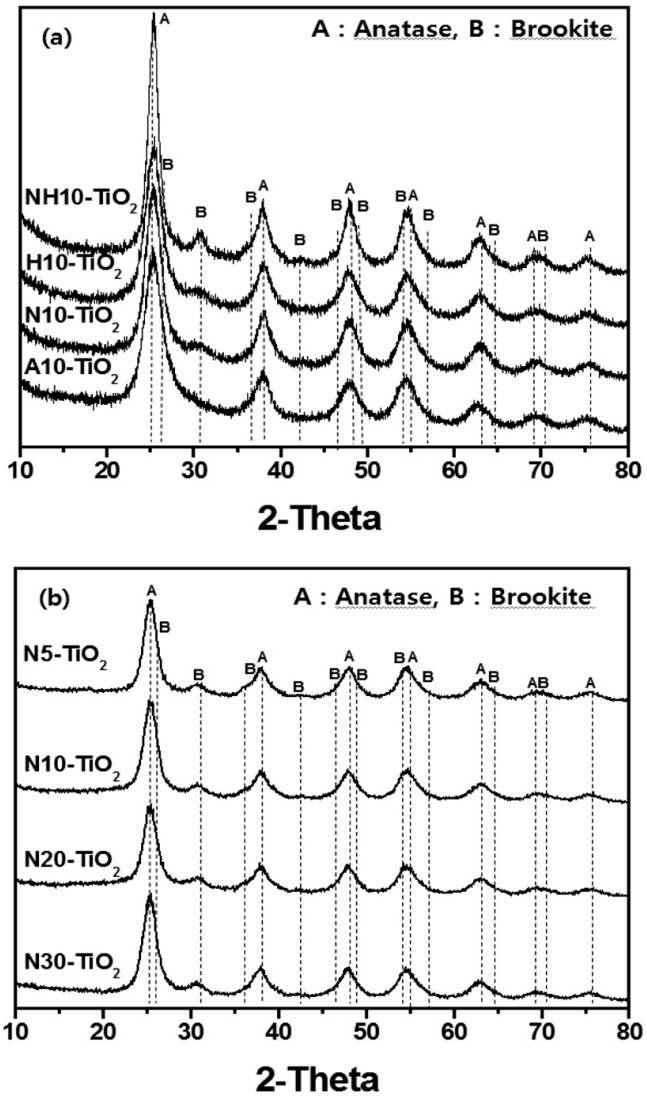

Figure 5. XRD patterns of TiO_2 photocatalysts prepared with different acid catalysts (a) and by various microwave irradiation times of nitric acid treated TiO_2 (b).

제조된 광촉매의 결정크기(L_c)를 계산하기 위하여 XRD 분석결과로부터 식 (1)과 같은 K.N.P.Kumar 식을 이용하고, 브루카이트 분율과 회절선 폭으로부터 식 (2)와 같은 Scherrer 식을 이용하였다.

$$X = (1+0.8I_A/I_b)^{-1} \quad (1)$$

식 (1)에서 X는 아나타제/브루카이트 혼성형 광촉매의 브루카이트 구조의 분율을 나타내고 Bruker EVA 소프트웨어를 통하여 I_A (2θ = 25.28°의 아나타제(101)면) 및 I_b (2θ = 25.34°의 브루카이트(120)면)의 XRD 회절피크 값을 산출하였다. 또한, 식 (2)에서 Scherrer 상수를 이용하여 불완전이 없는 균일한 결정크기를 포함하는 시료에 관하여 다음의 관계식을 유도 할 수 있다[26].

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

Table 2. Crystallite Size of Photocatalysts

The sample name	Crystallite size (nm)	Brookite fraction (%)
A10-TiO_2	3.41	0
H10-TiO_2	3.75	21.1
NH10-TiO_2	5.91	26.4
N5-TiO_2	4.39	8.0
N10-TiO_2	4.53	9.4
N20-TiO_2	4.54	11.4
N30-TiO_2	4.65	12.7

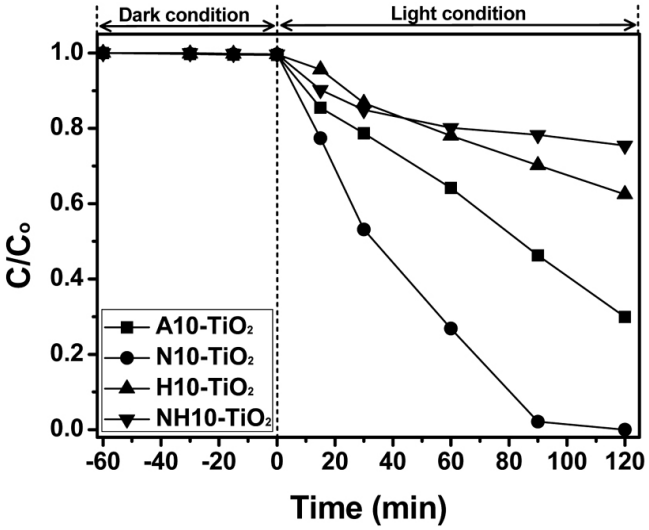

Figure 6. Methylene blue photodegradation of TiO_2 photocatalysts prepared with different acid catalysts.

식 (2)에서, L_c는 결정크기(nm), K는 Scherrer 상수(0.89), λ는 실험에 사용된 X-선 파장(CuK α = 0.154 nm)이고, θ는 Braggs, angle, β는 XRD 피크의 반폭값을 의미한다. 식 (1)과 (2)에 의해 계산된 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 결정크기 및 브루카이트 분율을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 것처럼 결정크기는 A10-TiO_2가 3.41 nm로 가장 작았고, NH10-TiO_2는 5.91 nm로 가장 크게 나타났다. 또한 브루카이트 분율 역시 NH10-TiO_2가 26.4%로 가장 많은 브루카이트상 결정구조를 가지는 것으로 나타났으며, 산 촉매의 종류에 따라서 브루카이트의 분율이 변화함을 알 수 있었다.

3.3. 아나타제 TiO_2의 메틸렌블루 광분해특성

아나타제 TiO_2 및 산 촉매의 종류에 따른 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매의 메틸렌블루 광분해특성을 Figure 6에 나타내었다. 제조된 광촉매는 암실에서는 메틸렌블루의 분해가 전혀 일어나지 않았고, 빛에 의해 분해가 일어나는 것으로 나타났다. 메틸렌블루 광분해 실험결과 순수한 아나타제 TiO_2보다 우수하였으며, 본 실험에서 제조된 혼성 TiO_2 광촉매 중에서 브루카이트를 9.4% 함유하고 있는 N10-TiO_2의 광분해능이 가장 좋은 것으로 확인되었다. 또한 120 min 동안 광분해반응을 시킨 결과 NH10-TiO_2, H10-TiO_2, A10-TiO_2 및 N10-TiO_2의 순으로 점점 높은 광분해능을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 아나타제나 루타일 상과 같은 단일상 광촉매보다 아나타제/브루카이트 복합상 TiO_2의 광효율이 더 높은 광활성은 나타낸다고

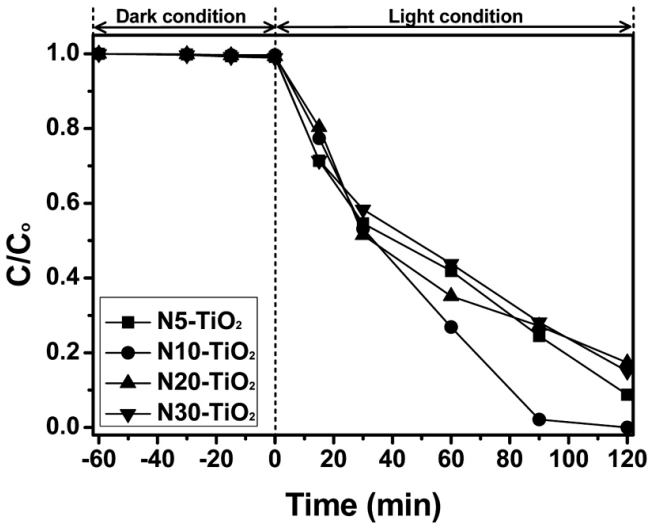

Figure 7. Methylene blue photodegradation of nitric acid treated TiO_2 photocatalysts prepared with various microwave irradiation times.

보고한 Yu[27] 등의 연구결과와 유사하였다.

Figure 7에 마이크로웨이브 조사시간에 따라 제조된 질산 촉매 처리된 광촉매(N10-TiO_2)에 대한 메틸렌블루 광분해 특성결과를 나타내었다. Figure 7에서 보여지는 것처럼 마이크로웨이브 처리시간이 10 min인 N10-TiO_2의 광분해능이 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한 120 min 동안의 광분해 반응 결과 N20-TiO_2, N30-TiO_2, N5-TiO_2 및 N10-TiO_2의 순으로 점점 높은 광분해능을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Table 2에 나타낸 것처럼 브루카이트 분율과 결정크기에 인한 것으로 여겨지며 브루카이트 분율이 9.4% 함유한 N10-TiO_2가 가장 높은 광활성을 나타내는 것으로 보여진다.

이와 같은 메틸렌블루의 광분해능 실험결과로부터 광분해능은 브루카이트 분율 및 결정크기에 비례하지 않았으며, 브루카이트 분율 및 결정크기가 적정치 이상이 되면 오히려 촉매활성이 저하되는 경향성을 나타내었다. 본 연구결과에서는 브루카이트 분율 및 결정크기가 9.4%, 4.53 nm인 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매가 최적의 광분해능을 나타내었다.

4. 결 론

TiO_2 광촉매의 입자의 결정크기와 브루카이트 분율이 메틸렌블루의 광분해특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 다양한 산 촉매 및 마이크로웨이브 법으로 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매를 제조하였다. 아나타제 및 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2 광촉매는 가수분해와 축합반응에 의한 입자간의 응집 현상으로 약 500 nm 이하의 클러스터 형태의 입자크기 나타내었고, 평균입자크기는 6.66~6.85 μm로 산촉매 종류에 의한 영향은 크지 않았다. 또한, XRD 분석결과로부터 아나타제/브루카이트 혼성형 결정구조를 확인하였고, 그 결정구조는 마이크로웨이브 조사시간의 증가에 따라서 크게 변화하지 않음을 확인하였다. 메틸렌블루의 광분해능 실험결과로부터 광분해능은 브루카이트 분율 및 결정크기에 정비례하지는 않았으며, 브루카이트 분율 및 결정크기가 적정치 이상이 되면 오히려 촉매활성이 저하되는 경향성을 나타내었다. 본 실험 조건에서 얻어진 광촉매에 대하여, 브루카이트 분율 및 결정크기가 9.4%, 4.53 nm인 아나타제/브루카이트 혼성형 TiO_2광촉매가 가장 우수한 광분해능을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. K. Aghish and D. C. Panagiotis, *Aerosol Sci. Technol.*, **32**, 369 (2000).
2. K. H. Choi, B. J. Ahn, W. G. Chang, H. S. Shin, and O. B. Yang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 937 (2003).
3. K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, *J. Appl. Phys.*, **44**, 8269 (2005).
4. S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, and K. Kaneko, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6**, 11 (2005).
5. D. H. Hyun, T. H. Lim, and S. W. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 554 (2008).
6. B. C. Bai, J. S. Im, J. G. Kim, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 29 (2010).
7. T. Mishra, J. Hait, N. Aman, M. Gunjan, B. Mahato, and R. K. Jana, *J. Colloid Interface Sci.*, **327**, 377 (2008).
8. S. M. Yun, K. Palanivelu, Y. H. Kim, P. H. Kang, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 667 (2008).
9. S. H. Song and M. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 785 (2008).
10. Q. Cgen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou, and Y. Zhang, *Mat. Lett.*, **22**, 77 (1995).
11. W. Y. Jung, Y. H. Han, G. D. Lee, S. S. Park, and S. S. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 351 (2008)
12. D. W. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1597 (1985).
13. X. Z. Ding, Z. Z. Qi, and Y. Z. He, *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 21 (1995).
14. H. D. Nam, B. H. Lee, S. J. Kim, C. H. Jung, J. H. Lee, and S. Park, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4603 (1998).
15. S. K. Ellis and E. P. M. Namara, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 988 (1989).
16. B. Jiang, H. Yin, T. Jiang, J. Yan, Z. Fan, C. Li, J. Wu, and Y. Wada, *Mater. Chem. Phys.*, **92**, 595 (2005).
17. F. Armani, M. Gougis, S. A. Impey, A. C. James, K. Lawson, L. Lihrmann, M. Stock, and S. Dunn, *Mater. Lett.*, **64**, 140 (2010).
18. S. W. Sarah, B. Donia, A. S. Jason, and A. Rose, *Chem. Eng.*, **95**, 213 (2003).
19. C. B. Almquist and P. Biswas, *J. Catal.*, **212**, 145 (2002).
20. K. Wilasinee, P. Piyasan, P. Joongjai, S. Akawat, S. Piyawat, and S. Chairit, *J. Cryst. Growth*, **297**, 234 (2006).
21. B. M. Lee, D. Y. Shin, and S. M. Han, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 308 (2000).
22. L. Mao, Q. Li, H. Dang, and Z. Zhang, *Mat. Res. Bull.*, **40**, 201 (2005).
23. K. N. P. Kumar, D. J. Fray, J. Nair, F. Mizukami, and T. Okubo, *Scripta Mater.*, **57**, 771 (2007).
24. A. Porrier, C. Chaneac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J. P. Jolivet, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1116 (2001).
25. B. I. Lee, A. Wang, R. C. Bhave, and M. Hu, *Mater. Lett.*, **60**, 1179 (2006)
26. K. N. P. Kumar, D. J. Fray, J. Nair, F. Mizukami, and T. Okubo, *Scripta Mater.*, **57**, 771 (2007).
27. J. Yu, J. C. Yu, M. K. P. Leung, W. Ho, B. Cheng, X. Zhao, and J. Zhao, *J. Catal.*, **217**, 69 (2003).