

## Sm이온이 도핑된 Ti-SBA-15 촉매에서의 메틸렌블루의 광촉매 분해 반응

정원영 · 이성훈 · 홍성수\*

부경대학교 화학공학과

(2011년 1월 24일 접수; 2011년 2월 23일 수정; 2011년 3월 11일 채택)

## Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue over Sm Ion Doped Ti-SBA-15 Catalysts

Won Young Jung, Seong Hun Lee, Seong-Soo Hong\*

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

(Manuscript received 24 January, 2011; revised 23 February, 2011; accepted 11 March, 2011)

### Abstract

Ti-SBA-15 catalysts doped with samarium ion were synthesized using conventional hydrothermal method. The physical properties of Sm/Ti-SBA-15 catalysts have been characterized by XRD, FT-IR, DRS and PL. In addition, we have also examined the activity of these materials on the photocatalytic decomposition of methylene blue. The Sm/Ti-SBA-15 was shown to have the mesoporous structure regardless of Sm ion doping. With doping amount of 1% lanthanide ion, the pore size and pore volume of Sm(Er, Cs)/Ti-SBA-15 decreased and the surface area increased. For the purpose of vibration characteristics on the Ti-SBA-15 and Sm/Ti-SBA-15 photocatalysts, the IR absorption at  $960\text{ cm}^{-1}$  commonly accepted the characteristic vibration of Ti-O-Si bond. 1% of Sm/Ti-SBA-15 had the highest photocatalytic activity on the decomposition of methylene blue but the catalysts doped with Er ions had lower activity in comparison with pure Ti-SBA-15 catalyst.

**Key Words** : Sm/Ti-SBA-15 catalysts, Photocatalytic decomposition of methylene blue

### 1. 서론

산업의 발전과 더불어 환경오염 문제는 갈수록 심각해지고 있다. 또한 수질오염에 있어서는 다양한 오염원과 지속적인 새로운 오염물질의 생성으로 인해 기존의 처리 방법만으로는 한계에 도달하고 있다.

현재 수질오염원에 대한 기존의 처리법으로는 화학적, 생물학적처리, 오존 산화법 및 자외선과 오존을

함께 사용하는 방법 등이 있다. 기존의 화학적 처리의 경우 오염물질을 제거하기 위하여 폐수에 다른 물질을 첨가하여야 하는 첨가공정이라는 본질적인 약점으로 인해 폐수 중의 용존 성분이나 슬러지의 양이 증가한다. 따라서 2차 처리가 필수적이고, 또한 난분해성 유기물의 소각시 고염제 증후군과 같은 심각한 유전병을 유발시키는 dioxins 등의 2차 오염물질을 생성하기도 한다. 이외에도 고가의 처리비용이 든다는 약점이 있다. 한편 대부분의 수처리로 이용되고 있는 생화학적 처리는 계면활성제나 염색폐수와 같은 내성유기물의 처리에는 부적합하고 산화반응속도가 온도에 민감하므로 처리조건이 까다롭고 처리가 완결될 때까지

\*Corresponding author : Seong-Soo Hong, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
Phone: 82-51-629-6433  
E-mail: sshong@pknu.ac.kr

많은 시간이 걸린다는 단점이 있다. 이외에도 기존의 수처리 기술들은 2차 오염물질의 생성이라는 공통적인 문제점을 안고 있다. 이런 문제점들로 인해 기존의 수처리 방법을 대체할 수 있는 새로운 수처리 기술이 필요하다.

최근 수질오염에 있어서는 기존의 방법의 한계가 있어 이를 극복하기 위해서 광촉매에 의한 수처리 방법은 수중에서 오염물을 직접 분해 처리하는 공정이며, 독성이 강하고 생물학적으로도 저항성이 강한 유기화합물을 효과적으로 처리할 수 있다고 보고되고 있다(Palmisano 등, 1989). 특히, 불균일 광촉매반응은 유기화합물을 분해할 수 있는 새로운 기술로 알려져 있다. 여러 가지의 금속산화물 반도체 중에서 아나타제형 이산화티탄이 가장 효과적인 광촉매로 나타나고 있는데, 이것은 이산화티탄의 화학적 안정성, 비교적 낮은 가격, 무독성이며 광학적 전자적 특성 때문이다. 광촉매의 활성을 증가시키기 위해서 큰 표면적을 가지도록 충분히 작은 크기이어야 하지만 수용액 상태로 사용하기 위해서는 작은 입자들은 여과에 의한 제거공정을 거쳐야 하기 때문에 비용상승의 요인이 되기도한다. 따라서 이 문제를 해결하기 위해서 이산화티탄을 여러 가지 물질에 고정시킨 광촉매를 개발한 연구결과가 보고되어 있다(Kamat와 Dimitrijevic, 1990).

또한, 본 연구실에서는 큰 표면적을 가지는 Ti를 함유한 SBA-15를 성공적으로 합성하였으며(Yang 등, 2008), 유기물의 산화반응 및 광촉매 반응에 사용하였다. 그러나 이산화티탄의 표면에서 일어나는 광촉매 분해반응은 여전히 효율이 낮는데, 빛에 의한 정공과 전자의 재결합 때문인 것으로 생각되며 란탄족 금속을 첨가시켜 정공과 전자의 재결합 속도를 낮추고, 상호 간의 전자전달 효율을 높이는 것으로 알려져 있다(Jung 등, 2011).

따라서 본 연구에서는 Ti-SBA-15를 수열합성법으로 제조하였고, 여기에 란탄족 이온을 도핑시킨 광촉매를 합성하였다. 또한 이들의 물리적 및 화학적 특성을 조사하였으며, 메틸렌블루의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

반응에 사용된 Sm/Ti-SBA-15 촉매는 수열 합성법을 통해 제조하였다. 먼저 증류수 160 mL에 2 M의 HCl 10ml를 넣어 산성분위기로 만들어준 다음, 기본 골격을 만드는 전구체인 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich 98 %) 0.1M(22.78 mL)를 넣고, 주형으로 이용되는 비이온성 계면활성제인 Pluronic P123(BASF, Mw=5750)을 4.06 g을 넣어 용해시켰다. 여기에 구조 보강제인 polyethyleneglycol(PEG, Aldrich, Mw=3400)0.68 g을 주입하여 혼합하였다. 이 때 구조보강제인 PEG가 사용되는 것은 Ti와 Sm의 치환으로 인한 구조적 붕괴를 줄이기 위해 사용하였다. 그리고 Ti의 첨가를 위해 titanium isopropoxide (TTIP, Aldrich, 97 %)를 넣어주는데, 이 때 가수분해 속도를 조절하기 위해 TTIP를 에탄올에 녹인 뒤 합성에 사용하였다. 이 경우 넣어주는 TTIP의 양은 TEOS와 TTIP의 Si/Ti 비가 30:1이 되도록 하기 위해 TTIP 0.826 ml를 사용하였다. 이 때 넣어준 란탄족 금속종류는 Sm, Cs, Er이며 첨가량은 넣어준 Ti와의 비가 1 mole%가 되도록 하였다. 또한 Sm 이온을 첨가하기 위해 0.0001 M Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액을 만들어 사용하였다. 이 때 넣어준 Sm 이온의 양은 Ti와의 비가 0.5~2.0 mole%가 되도록 하여 37°C에서 24시간 혼합하여 혼합용액을 만들었다.

이렇게 혼합된 용액은 고압솥에 넣은 다음 80 °C의 건조기에서 48시간 동안 합성하였으며 합성이 끝난 후 증류수로 세척 건조하였다. 이렇게 건조된 촉매는 각각의 주형 제거 및 불순물을 제거하기 위해 공기 분위기에서 500 °C에서 6시간 동안 소성시켰으며, 또한 결정성 변화를 살피기 위해 소성조건을 변화시켜 소성시켰다.

제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K $\alpha$  radiation, 미국:USA)를 사용하여 결정각을 확인하였으며, 합성된 물질의 화학적 결합 상태 및 구조를 알아보기 위해서 FT-IR spectrophotometer (Jasco FT/IR-5300, 일본:Japan)를 이용하여 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 진동수 범위의 IR spectra를 분석하였다. 또한, 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠편격을 알아보기 위해

UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) (Varian Cary 100, 미국:USA)를 이용하여 측정하였고, 촉매의 분광학적 특징을 살펴보기 위해 Photoluminescence spectrometer (PL, Hitachi F-4500, Fluorescence spectrophotometer, 일본:Japan)를 사용하였다. 촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공의 분포 등을 측정하기 위해 표면 측정 장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer, 미국:USA)를 이용하여 측정하였다.

고압 수은램프(500W, Kumkang Co., 한국:Korea)를 이용하여 촉매의 메틸렌블루의 광분해 특성을 비교 해보았다. 반응물의 초기농도는 20 ppm, 촉매의 첨가량은  $1 \text{ gL}^{-1}$ 으로 일정하게 하여 실험하였다. 광활성 실험에서 촉매가 균일하게 섞이도록 교반기를 이용하여 반응을 진행시켰다. 반응기의 내부는 석영으로 이루어진 수냉식 반응기를 이용하였으며 외부는 일반 유리 반응기를 이용하여 반응을 진행 시켰다. 반응물은 일정 시간마다 채취하였으며, 분광광도계(Shimadzu, UV-240, 일본:Japan)를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매의 특성분석

란탄족 이온이 치환된 Ti-SBA-15 촉매에 대한 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로 메조 동공체의 경우  $1^\circ$  부

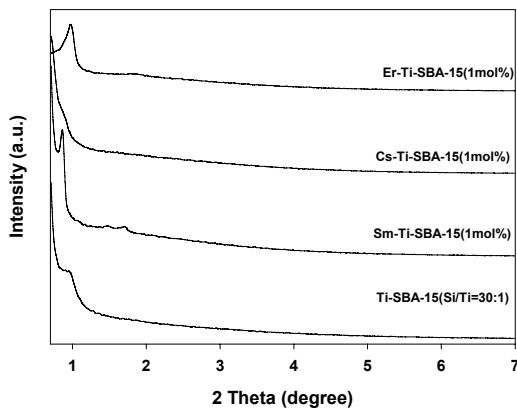


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of various M/Ti-SBA-15 catalysts.

근의 저각에서 특성 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다(Li와 Zhao, 2006). 본 실험에서 합성된 란탄족 이온이 치환된 촉매들은 대부분  $1^\circ$  부근의 저각에서 특성피크가 나타났다. 이것은 란탄족 이온이 치환되더라도 메조동공 구조를 잘 유지하고 있는 것으로 생각되며, 또한 치환량이 증가하여도 큰 변화가 없음을 볼 수 있는데, 이것은 도핑된 란탄족 이온의 양이 그다지 많지 않기 때문으로 생각된다.

한편 Sm 이온이 치환된 Ti-SBA-15 촉매의 치환량에 따른 결정성의 변화를 살펴보기 위해 XRD 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 Sm 이온이 치환된 촉매에서 치환량에 관계없이 순수한 Ti-SBA-15 촉매에 비해 [100] 피크가 더 뚜렷해짐을 볼 수 있으며, 이것은 Sm 이온의 치환이 메조동공체의 결정성을 높이기 때문으로 생각된다.

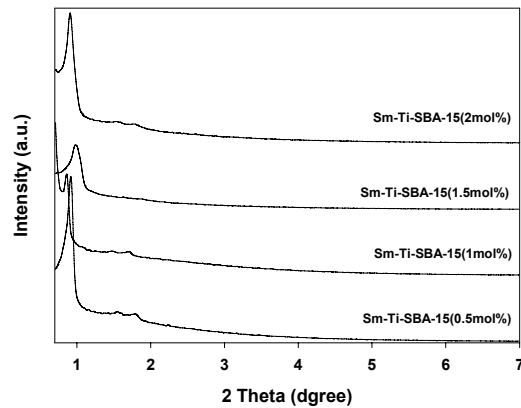


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of various Sm/Ti-SBA-15 catalysts.

제조된 Sm/Ti-SBA-15 입자의 구조적 특성을 알아보기 위해 FT-IR 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

일반적으로 Si 구조체의 경우 Si-O-Si 진동 흡수 피크의 경우 약  $460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $800 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다. 그리고 구조 내에 Ti가 치환되거나 담지된  $\text{TiO}_2$ 가 있는 경우 Si-O-Ti 진동 흡수 피크가  $960 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다(Alba 등, 1996). Fig. 3에서 나타나듯이 Ti가 치환됨에 따라  $960 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 Ti-O-Si 피크의 진동이 일

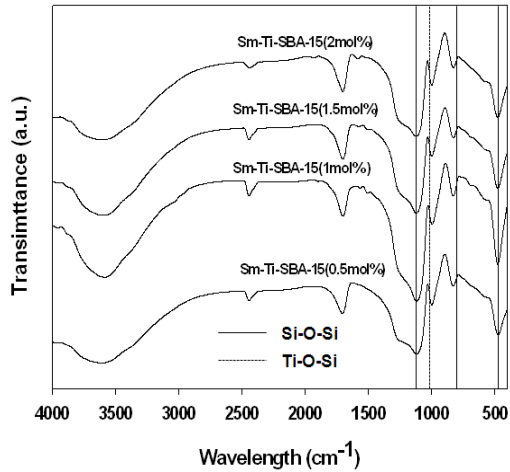


Fig. 3. FT-IR spectra of various Sm/Ti-SBA-15 catalysts.

어나는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Sm 이온의 도핑에 상관없이 Ti가 SBA-15의 골격에 잘 삽입되었음을 의미한다. 그리고  $3400\text{ cm}^{-1}$  부근의 넓은 밴드와  $1620\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 결합의 O-H 신축진동에 연관된다. 실제로 소성온도가 높아지더라도  $1620\text{ cm}^{-1}$  부근의 흡수피크들은 강한 강도로 나타내는데, 표면 수산기는 원자가피의 정공을 포획하여, 생성된 전자와 정공의 생존기간을 증가시키고 전도띠에서 산소분자의 화학흡착을 증가시키는 것으로 알려져 있다. Fig. 3에서 나타나듯이 Sm 이온의 도핑에 상관없이  $1620\text{ cm}^{-1}$  과  $3400\text{ cm}^{-1}$  부근에서 일정한 흡수피크를 보여주고 있다.

Table 1에 란탄족 이온이 치환된 Ti-SBA-15 촉매들의 구조적인 특성을 나타내었다. 란탄족 이온이 치환됨에 따라 기공의 크기와 기공의 부피가 줄어들었으며 표면적은 오히려 증가하였다. 란탄족 이온이 도핑은 나노 크기의 이산화티탄의 소결을 방지시키는 작용을 하여 표면적의 증가를 일으키는 것으로 알려져 있다(Saif와 Abdel-Mottaleb, 2007). 따라서 Sm 이온의 도핑은 표면적을 증가시키지만, Sm의 양이 1.5 mole% 이상 치환되면 기공을 막음으로써 표면적이 오히려 감소하였다.

Fig. 4에 Sm 이온이 치환된 Ti-SBA-15의  $\text{N}_2$  흡탈착 곡선을 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 Sm 이온

Table 1. Textural properties of Sm/Ti-SBA-15 materials and their photocatalytic activity on the decomposition of methylene blue

Catalyst	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore volume ( $\text{cc}/\text{g}$ )	Pore size (nm)	Catalytic activity $k^a [\times 10^{-2} \text{min}^{-1}]$
Ti-SBA-15(Si/Ti=30)	874	9.5	4.4	1.5
Sm/Ti-SBA-15(0.5mol%)	951	9.5	4.0	1.7
Sm/Ti-SBA-15(1.0mol%)	1290	12.4	3.9	3.2
Sm/Ti-SBA-15(1.5mol%)	814	8.2	3.9	1.1
Sm/Ti-SBA-15(2.0mol%)	796	7.1	4.2	0.6
Cs/Ti-SBA-15(1.0mol%)	1005	9.6	3.8	1.6
Er/Ti-SBA-15(1.0mol%)	1241	12.2	3.9	0.9

<sup>a</sup>apparent first-order constant( $k_{app}$ ) of photocatalytic degradation of methylene blue

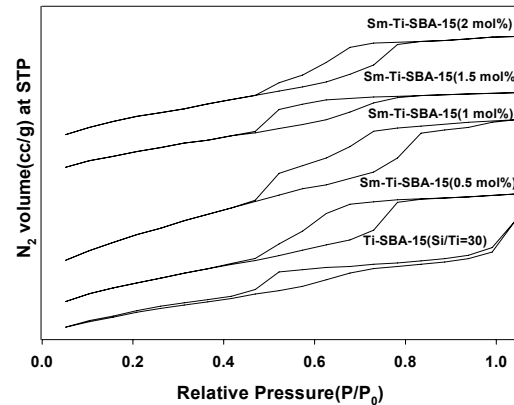


Fig. 4.  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherm of various Sm/Ti-SBA-15 catalysts.

의 도핑과 무관하게 전체적으로 IV형의 흡착등온선과 H2형 히스테리시스를 보여주고 있다. 그러나 Sm 이온이 도핑되면 히스테리시스의 크기가 커지며, 도핑의 양이 증가할수록 그 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 기공의 입구보다 내부의 동공이 더 큰 ink-bottle형 기공의 양이 많아지기 때문이다(Lopez 등, 2007). 1 mole%가 도핑된 경우에는 흡탈착 곡선의 가지가 보이는데, 이것은 도핑량의 증가에 따라 기공의 크기가 다소 달라지기 때문이다.

Fig. 5에 Sm/Ti-SBA-15의 UV-DRS 흡광도를 나타내었다. UV-vis spectroscopy는 Ti이 치환된 분자체에서  $\text{Ti}^{4+}$  이온의 성질이나 배위상태를 알아보는데 널리 사용되고 있다(Tuel, 1995). 분자체 골격 내에 고

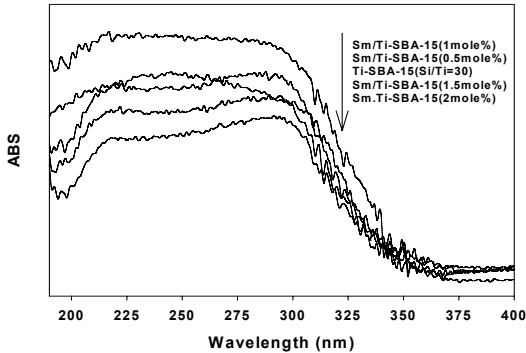


Fig. 5. DRS patterns of various Sm/Ti-SBA-15 catalysts.

립된  $Ti^{4+}$  이온이 사면체 배위를 가질 때는 210~230 nm에서 팔면체 배위를 가질 때는 240~250 nm에서 피크가 나타나는 것으로 보고되고 있다(Boccuti 등, 1989). 또한 이산화티탄을 형성하면 330 nm 부근에서 threshold 흡수피크를 보여주고 있다. Fig. 5에 나타나듯이 Ti-SBA-15와 Sm 이온이 치환된 Ti-SBA-15 촉매에서도 220 nm에서 다소 폭이 넓지만 흡수피크가 나타나고 있으며, 330 nm 부근에서는 threshold 흡수 피크를 보여주고 있다. 이것은 SBA-15 골격 내에 Ti가 존재한다는 것을 의미하고 있다.

PL 분광계는 전하 운반체의 포집 효율 및 반도체 입자내부에서 생기는 전자/전공쌍의 거동 등을 조사하기 위해 이용되는 분석방법이다. 여기광의 파장은 260 nm로 조사하였다. 촉매가 방출되는 빛의 발광에너지는 330~600 nm 범위에서 측정하였다. Fig. 6에 Sm 도핑량을 달리한 Ti-SBA-15 촉매들의 PL 분석

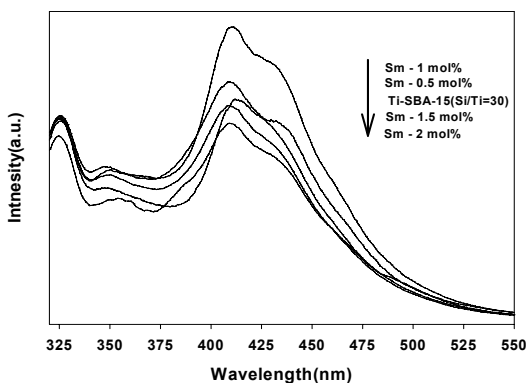


Fig. 6. PL spectra of various Sm/Ti-SBA-15 catalysts.

결과를 나타내었다. 이때 최대 발광피크는 400~450 nm이고, 최대 발광피크의 파장은 1 mole%가 도핑된 촉매에서 나타났다.

Sm 이온이 치환된 경우와 순수한 Ti-SBA-15가 모두 같은 모양의 PL 피크를 나타내고 있는데, 이것은 Sm 이온이 치환되더라도 새로운 PL 곡선을 만들지 않는 것을 의미한다. 이산화티탄 입자는 300 nm와 400~450 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드를 나타내는 것으로 알려져 있다(Uno 등, 2005). Sm/Ti-SBA-15 촉매의 경우 두 개의 뚜렷한 PL 피크가 410 및 440 nm에서 나타났다. 또한 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합이나 공백의 정도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결합이나 공백은 전자와 정공이 재결합하는 것을 방지하기 위해서 빛에 의해 얻어진 전자를 포획하게 된다. 더구나 산소공백은 산소의 흡착을 증가시켜 산소공백과 결합된 전자와 흡착된 산소 간의 강한 상호작용이 생성된다. 이와 같은 결과는 산소공백의 광유도된 전자들의 결합이 동시에 생성된 흡착된 산소나 산소라디칼의 광유도된 전자들을 포획하게 된다. 따라서 산소공백이나 결합은 광촉매 반응에서 유기화합물의 산화반응을 촉진시키는데 강한 활성점으로 작용하게 된다. 결국 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결합이나 공백의 정도가 커지면서 광촉매 활성도 증가하게 된다.

### 3.2. 광촉매 활성

각 조건에 따라 제조된 촉매의 광분해 활성을 알아보기 위해 반응물 메틸렌블루에 대한 광활성 능력을 조사하였으며, Sm 이온이 도핑된 촉매들의 광촉매적 활성에 대한 결과는 UV를 조사하기 전 단계에서 확인한 촉매 흡착실험에서 흡착은 거의 일어나지 않았다.

일반적으로 유기물질의 광분해 반응의 경우 Langmuir-Hinshelwood 속도식을 따른다고 알려져 있다. 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$-\frac{dc}{dt} = kC \quad (1)$$

그리고 이것을 적분해서 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C=C_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

여기서  $C_0$ 는 초기 유기물질의 농도이며  $k$ 는 반응 온도나 반응물의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받는 속도 상수를 나타낸다.

란탄족 이온이 치환된 경우와 순수한 Ti-SBA-15 촉매에 대한 메틸렌블루의 광분해 반응성을 Fig. 7과 Table 1에 나타내었다. 1% Sm 이온을 첨가 시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었으며, Er 이온이 도핑된 경우에는 순수한 Ti-SBA-15 촉매보다 오히려 활성이 떨어진 것을 볼 수 있다.

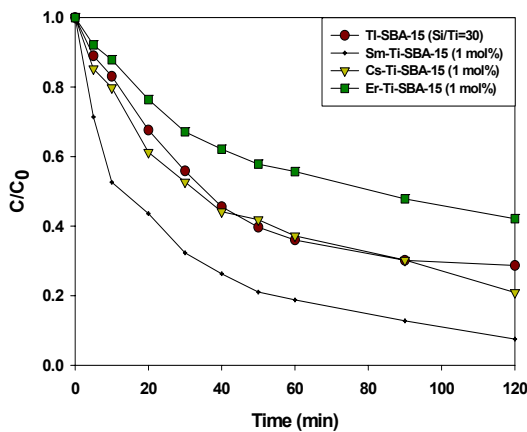


Fig. 7. Photocatalytic activity of various M/Ti-SBA-15 catalysts.

Sm 이온의 도핑량을 달리하여 제조한 촉매에서 메틸렌블루의 광분해 반응성을 Fig. 8와 Table 1에 나타내었다. 1%의 Sm 이온이 첨가된 경우에 가장 높은 활성을 보여주었고, Sm 이온의 농도가 1.5% 이상 도핑된 경우에는 오히려 활성이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 6에 나타난 것처럼 PL 분석 결과와도 잘 일치하고 있는데, PL 피크의 강도의 순서와 광촉매 활성의 순서가 일치하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Sm과 같은 란탄족 금속이온은 독특한 4f 전자구조를 가지고 있으며, bulk 상태의 산소원자에 비해 높은 움직임 가진 산소공백을 가짐으로써 산화반응에서 촉매활성이 증가하는 것으로 알려져 있는 결과와 동일하다(Li와 Zhao, 2006).

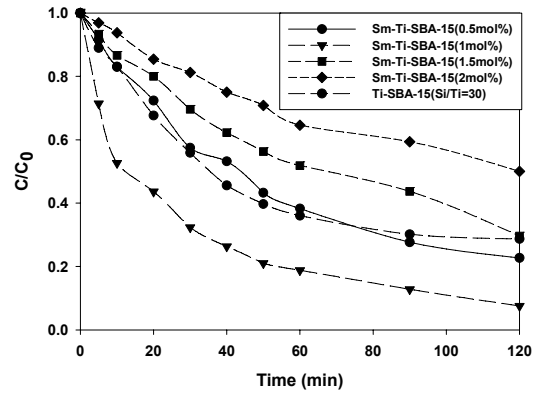


Fig. 8. Photocatalytic activity of various Sm/Ti-SBA-15 catalysts.

#### 4. 결론

본 연구에서는 란탄족 이온이 도핑된 Ti-SBA-15를 수열합성법으로 제조하였고, 그들의 특성을 XRD, FT-IR, DRS 및 PL 등을 사용하여 분석하였다. 또한, 메틸렌블루의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다. 그 결과로 Sm 이온이 도핑된 Ti-SBA-15 촉매에서도 메조공공체 구조를 가지고 있었으며, 500 °C에서 6시간 동안 소성 한 것이 가장 결정성이 좋았다. Sm 이온이 치환됨에 따라 기공의 크기와 기공의 부피가 줄어들었으며 표면적은 오히려 증가하였다. 메틸렌블루의 광분해 반응에서 1%의 Sm 이온을 첨가 시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었으며, 도핑량이 1.5% 이상이 되면 순수한 Ti-SBA-15 촉매보다 오히려 활성이 떨어진 것을 볼 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 부경대학교 기성희 학술연구비에 의하여 연구되었습니다. (PK-2010-101)

#### 참고 문헌

- Alba, M. D., Luan, Z., Klinowski, J., 1996, Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and Characterization, J. Phys. Chem., 100, 2178- 2182.  
Boccuti, M., Rao, K. M., Zecchina, A., Leofanti, G.,

- Petrini, G., Morterra, C., Zecchina, A., Costa, G., 1989, Structure and Reactivity of Surfaces, Elsevier, Amsterdam, 33-34.
- Jung, W. Y., Lim, K. W., Lee, G. D. Park, S. S., Hong, S. S., 2011, Synthesis of TiO<sub>2</sub> supported on SBA-15 using chelating method and their photocatalytic decomposition of methylene blue, *J. Nanosci. & Nanotech.*, 11, 833-837.
- Kamat, P. V., Dimitrijevic, N. M., 1990, Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion, *Solar Energy*, 44, 83-98.
- Li, G., Zhao, X. S., 2006, Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium-Containing Mesoporous SBA-15, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3569-3573.
- Lopez, T., Rojas, F., Alexander-Katz, R., Galindo, F., Balankin, A., Buljan, A., 2004, Porosity, structural and fractal study of sol-gel TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides, *J. Solid State Chem.*, 177, 1873-1885.
- Palmisano, L., Augugliaro, V., Schiavello, M., Sclafani, A., 1989, Influence of Acid-base Properties on Photocatalytic and Photochemical processes, *J. Mol. Catal.*, 56, 284-295
- Saif, M., Abdel-Mottaleb, M. S. A., 2007, Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications, *Inorganica Chimica Acta*, 360, 2863-2874.
- Tuel, A., 1995, Synthesis, characterization, and catalytic properties of titanium silicoaluminophosphate TAPSO-5, *Zeolite*, 15, 228-235.
- Uno, M., Kosuga, A., Okui, M., Horisaka, K., Yamanaka, S., 2005, Photoelectro chemical study of lanthanide titanium oxides, Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Sm, and Gd), *J. Alloys & Compd.*, 400, 270-275.