

수열합성법에 의한 광촉매 제조 및 Brilliant Blue FCF 분해 성능

김석현* · 정상구* · 나석은* · 구수진** · 주창식*†

*부경대학교 화학공학과

48547 부산광역시 남구 용당동 산 100

**부경대학교 방위과학연구소

48547 부산광역시 남구 용당동 산 100

(2015년 8월 17일 접수, 2015년 9월 30일 수정본 접수, 2015년 10월 1일 채택)

Preparation of Photocatalysts by Hydrothermal Precipitation Method and Their Photocatalytic Performance of Brilliant Blue FCF

Seok-Hyeon Kim*, Sang-Gu Jeong*, Seok-En Na*, Su-Jin Koo** and Chang-Sik Ju*†

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Namgu, Busan, 48547, Korea

**Institute of Defence Science & Technology, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Namgu, Busan, 48547, Korea

(Received 17 August 2015; Received in revised form 30 September 2015; accepted 1 October 2015)

요 약

Brilliant blue FCF에 대한 분해 특성이 우수한 광촉매를 제조하는 연구를 수행하였다. 먼저 전구체인 titanium (IV) sulfate와 zinc acetate에 침전제로 각각 NaOH, NH₄OH를 첨가하여 비교적 낮은 온도와 상압에서 중간상 형성 없이 1 단계의 수열합성법으로 TiO₂와 ZnO를 제조하였다. TiO₂의 경우 제조과정에 양이온성 계면활성제인 CTAB을 첨가하여 제조하기도 하였다. 제조된 TiO₂와 ZnO의 결정성, 입자크기, 흡광도 등과 같은 물리적 특성을 확인하기 위해 XRD, Zeta-potential meter, DRS 등을 사용하여 분석하였다. 광촉매적 특성을 확인하기 위해 회분식 반응장치를 이용하여 UV 조사 하에서 brilliant blue FCF의 광분해 특성을 조사하였다. CTAB을 첨가하지 않은 경우, TiO₂가 ZnO보다 입자가 작고 흡광도와 광촉매 반응의 초기속도가 큰 것을 확인할 수 있었다. 그리고 동일한 제조조건에서 CTAB을 전구체인 Ti(SO₄)₂ 농도의 1/10 첨가하여 제조한 TiO₂는 CTAB을 첨가하지 않은 것보다 brilliant blue FCF의 최종 제거율이 약 15% 정도 우수하였다.

Abstract – Experimental research on the preparation of photocatalyst for the decomposition of brilliant blue FCF (C₃₇H₃₁O₉N₂S₃Na₂) was performed. TiO₂ and ZnO powders were prepared from titanium (IV) sulfate and zinc acetate at low reaction temperature and atmospheric pressure by hydrothermal precipitation method without calcination. In addition, TiO₂ was prepared with cationic surfactant CTAB (Hexadecyltrimethyl ammonium bromide) at the same conditions. The physical properties of prepared TiO₂ and ZnO, such as crystallinity, average particle size and absorbance, were investigated by XRD, Zeta-potential meter and DRS. And, the photocatalytic degradation of brilliant blue FCF has been studied in the batch reactor under UV radiation. For the photocatalysts prepared without CTAB, TiO₂ has smaller particle size and larger absorbance and photocatalytic reaction rate than ZnO. And TiO₂, prepared with CTAB whose concentration is 1/10 of that of precursor, shows 15% higher than that prepared without CTAB in final photocatalytic degradation ratio of brilliant blue FCF.

Key words: TiO₂, ZnO, Surfactant, Hydrothermal Method, Brilliant Blue FCF

1. 서 론

광촉매는 화학적 물리적으로 안정하고, 독성이 없으며, 강한 산화력을 가지고 있어 공업적으로 많은 관심을 받고 있다. 최근에 와서

산업이 고도화됨에 따라, 새로운 오염물질이 발생하는 등 환경오염 문제가 심각해지고 있다. 이러한 추세에 따라 오염원에 대한 규제가 강화되고 있어, 광촉매 반응을 이용하는 등 기존 처리방법과는 다른 새로운 처리방법들이 다양하게 연구되고 있다[1-3].

광촉매 반응을 이용하는 수처리 방법은 수중에서 오염물질을 직접 분해 처리하는 고도 산화처리 기술의 일종으로, 2차 오염물질의 생성이 거의 없어 공정이 비교적 간단하다. 더욱이 독성이 강하고, 생물학적으로 저항성이 강한 유기화합물들을 효과적으로 처리할 수

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: csju@pknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

있다는 장점도 가지고 있다[4]. 뿐만 아니라 상온 및 상압에서 처리가 가능하고, 온도, pH, 오염물의 농도 등의 영향도 적어 처리조건의 제약이 거의 없다[5].

광촉매로는 TiO_2 와 ZnO 에 관한 연구가 가장 많이 진행되어 왔고, 현재 보편적으로 사용되고 있다. TiO_2 와 ZnO 는 제조방법이나 제조조건에 따라 입자구조와 입자크기 등의 물리적 특성이 변화하고, 이들 물리적 특성에 따라 촉매반응속도도 큰 영향을 받는다[6,7].

광촉매는 sol-gel법, microemulsion법, 열증착법, 수열합성법, 화학 기상증착법, 기상법, solventthermal법, 침전제적하법, 고분자 첨가법 등과 같은 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 이들 제조방법 중에서 수열합성법은 비정질 형태의 전구체를 고온, 고압에서 가열하여 입자의 응집 없이 일정한 결정상을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있어, 광촉매 제조에 많이 활용되고 있다. 근래에는 계면활성제를 이용하여 생성되는 광촉매의 크기나 모양을 조절할 수 있으며, 이를 이용하여 촉매활성도 개선시킬 수 있다는 연구가 보고된 바 있다[6,8].

술포산계 음이온 구조를 가지는 화합물인 brilliant blue FCF ($\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{O}_9\text{N}_2\text{S}_3\text{Na}_2$)는 식용 청색 1호 색소로써, 내열성, 내산성, 내광성, 내염성, 내환원성, 내알칼리성이 우수하고, 타르타르산, 시트르산에도 안정하다. Brilliant blue FCF의 수용액은 금속염에 의해서 서서히 침전을 생성시키는 경향이 있어 금속염을 많이 함유하고 있는 식품에는 사용이 제한되고 있지만, 다양한 분야에서 많이 사용되고 있다.

현재 brilliant blue FCF를 함유한 폐수의 처리에는 주로 응집, 흡착 등의 물리적 방법이 사용되고 있는데, 이 방법은 2차 오염을 유발할 수 있다. 최근 들어 brilliant blue FCF와 같은 유기색소나 난분해성 물질을 함유한 폐수의 효과적인 처리 방법으로 자외선과 광촉매를 이용하는 광촉매 분해 반응이 시도되고 있다.

본 연구에서는 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능이 우수한 광촉매를 제조하는 공정을 개발할 목적으로 titanium (IV) sulfate ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$)와 zinc acetate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)를 전구체로 사용하여 비교적 낮은 온도와 상압에서 수열합성법으로 TiO_2 와 ZnO 를 제조하였고, 제조된 TiO_2 와 ZnO 의 물리적 특성을 조사하였다. 그리고 계면활성제(CTAB)를 첨가하여 TiO_2 를 제조하여 계면활성제의 첨가가 생성되는 입자의 물성에 미치는 영향을 조사하였으며, brilliant blue FCF 광분해 실험을 통하여 광촉매 성능을 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. 광촉매의 제조

전구체로 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 수용액(24%, Kanto Chemical Co. Inc., Japan)과 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 수용액(98%, Sigma Aldrich, India)을 각각 사용하여 수열합성법으로 TiO_2 와 ZnO 를 제조하였다. 수용액의 제조에는 탈이온화된 증류수를 사용하였다.

전보[9,10]에서의 연구 결과를 바탕으로, ZnO 와 TiO_2 는 공히 전구체 수용액의 농도를 0.5 M, 반응온도는 95 °C, 수용액의 pH는 11.0의 조건에서 제조하였다. 침전제로는 TiO_2 의 경우에 NaOH (98%, Sam-chun Chemicals, Korea)를 사용하였고, ZnO 의 경우에는 NH_4OH (30%, Junsei, Japan)를 각각 사용하였다.

동일한 제조조건에서 계면활성제를 첨가하여 TiO_2 를 제조하고 그 결과를 비교 검토하였다. 계면활성제로는 CTAB (Hexadecyltrimethyl ammonium bromide, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$, 98%, Sigma Aldrich,

India)을 사용하였다.

제조된 TiO_2 와 ZnO 의 결정성은 X선 회절장치(XRD, Rigaku D/MAX 2500, Japan)를 사용하여 측정하였고, 평균 입자크기는 입도분포측정기(SALD-2001)와 Zeta-Potential Meter (Brookhaven Instruments Corporation, USA)를 사용하여 측정하였다. 흡광도와 광촉매 활성을 조사하기 위해서 UV-VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS, Varian Cray 100, USA) 분석을 실시하였다.

2-2. Brilliant blue FCF의 광분해

제조된 TiO_2 와 ZnO 의 광촉매로서의 성능을 비교하기 위해서 술포산계 음이온 구조를 가지는 청색 색소인 brilliant blue FCF를 반응물로 광촉매 분해 실험을 실시하였다.

실험 장치는 Na 등의 연구[11]와 같이, 1.0 L 크기의 원통형 유리 반응기와 주파장 254 nm, 출력 4 W인 침지형 램프(Philips, UV-C형) 및 자석식 교반기 등 세 부분으로 구성되었으며, 이 장치를 자외선의 외부 유출과 외부광의 유입을 방지할 수 있도록 설계된 밀폐된 스티로폼 상자 내부에 설치하였다.

반응물 brilliant blue FCF의 초기농도는 20 ppm, 촉매의 첨가량은 2 g/L로 일정하게 하여 광분해 실험을 수행하였다. 반응물은 일정 시간마다 채취하여 원심분리기(한일, MF-80)로 2500 rpm에서 1시간 동안 원심분리한 후 UV 분광도계(Jasco, V-570, Japan)를 이용하여 파장 628 nm에서 brilliant blue FCF의 잔류농도를 측정하였다. 시료 채취 시에는 UV 램프를 끄고 시료를 채취한 후 즉시 UV램프의 전원을 커서 반응의 연속성을 유지하였고, 반응기 외벽에 jacket을 설치하여 냉각수를 흘려 반응기 온도를 30°C로 일정하게 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TiO_2 와 ZnO 의 제조 및 광분해 성능 비교

3-1-1. TiO_2 와 ZnO 의 제조 특성

전구체의 수용액 농도 0.5 M, pH 11.0, 반응온도 95 °C에서 수열합성법으로 생성된 입자들을 XRD 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1을 보면, 제조된 입자들은 각각 회절각 2θ에서 전형적인 anatase 구조인 JCPDS 80-0074와 JCPDS 89-4921과 동일한 peak를 나타내는 TiO_2 와 ZnO 인 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터

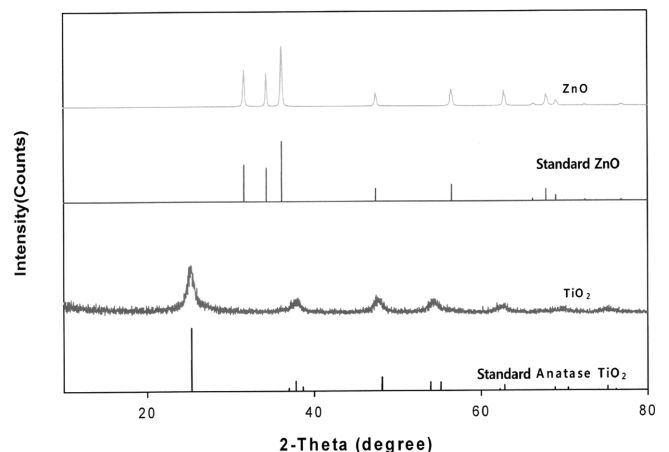
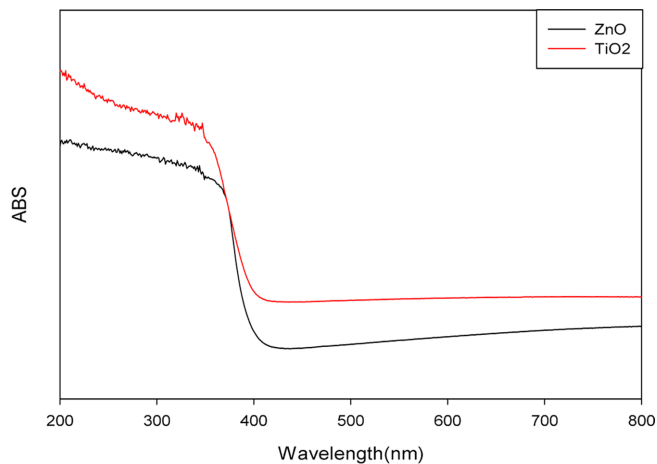


Fig. 1. XRD patterns of TiO_2 and ZnO powders prepared by hydrothermal synthesis.

Table 1. Average particle size of TiO₂ and ZnO powders prepared by hydrothermal synthesis

Catalysts	Average Particle size [nm]
TiO ₂	50
ZnO	300

**Fig. 2. DRS spectra of TiO₂ and ZnO particles prepared by hydrothermal synthesis.**

TiO₂와 ZnO는 전구체에서 중간상 형성 없이 한 단계의 수열합성법 만으로도 수산화물이 아닌 anatase 결정상의 산화물 형태로 전환가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

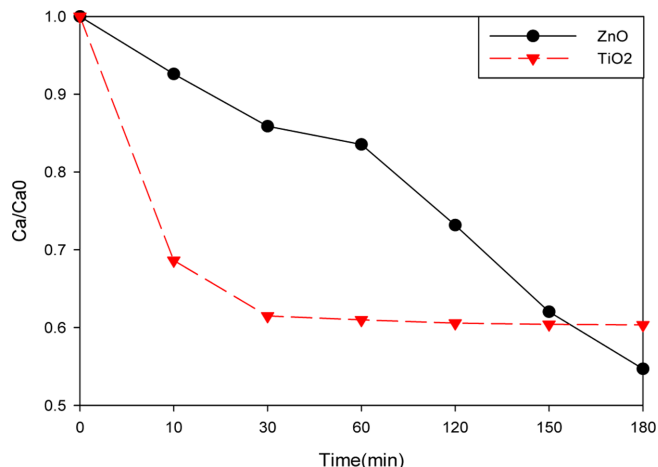
Fig. 1에서 anatase 구조로 확인된 TiO₂와 ZnO의 평균 입자크기와 흡광도를 측정하여 그 결과를 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. Table 1을 보면, ZnO의 평균 입자크기는 300 nm로 TiO₂보다 6배 정도 큰 것으로 나타났다. TiO₂와 ZnO 입자는 일반적으로 다공성이 아니라는 점을 감안하면, 이러한 결과로부터 제조된 TiO₂의 비표면적 또한 ZnO보다 훨씬 클 것이라는 예측이 가능할 수 있다.

제조된 TiO₂와 ZnO의 흡광도를 나타내고 있는 DRS 스펙트럼 Fig. 2를 보면, TiO₂의 흡광도가 전 파장 영역에서 ZnO보다 월등히 크다는 것을 확인할 수가 있다. 이러한 결과들로부터 TiO₂가 ZnO에 비해 광촉매로서의 성능이 우수한 것이라 추정하고, brilliant blue FCF에 대한 광분해 실험을 진행하였다.

3-1-2. TiO₂와 ZnO의 광분해 성능 비교

계면활성제 CTAB을 첨가하지 않고 제조한 TiO₂와 ZnO의 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능을 비교 검토한 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3를 보면 TiO₂는 ZnO에 비해 brilliant blue FCF의 최종 제거율은 다소 미흡하지만, 초기 광분해 반응속도는 매우 우수하다는 것을 확인할 수 있다. Chen 등 [6]과 Jung과 Kwak [7]은 일정한 파장의 빛 흡수와 광촉매 표면에서의 전자와 정공 이동 및 재결합과 같은 3가지 과정으로 광촉매 반응이 일어나게 되므로, 광촉매의 입자크기와 입자구조가 광촉매 반응속도에 큰 영향을 미친다고 보고한 바 있다. 그러므로 입자크기와 흡광도가 brilliant blue FCF의 광분해 반응속도에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

TiO₂가 ZnO보다 광촉매로서의 성능이 우수한 것으로 판단된 이러한 결과를 바탕으로, 계면활성제 CTAB을 사용하여 TiO₂의 물성을 개선하는 연구를 수행하였다.

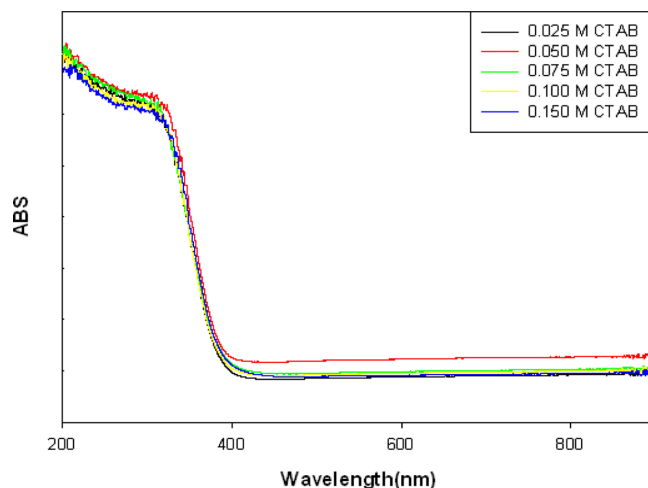
**Fig. 3. The photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO powders prepared by hydrothermal synthesis under UV-light radiation.**

3-2. 계면활성제 CTAB 첨가 효과

본 연구에서는 TiO₂의 광촉매 성능을 증진시킬 목적으로, TiO₂의 수열합성 과정에 계면활성제 CTAB을 첨가하여 입자들의 응집을 억제시켜 광촉매의 비표면적과 흡광도를 조절하는 실험을 수행하였다. 이를 통하여 생성되는 TiO₂의 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능도 조사하였다. 광촉매를 제조하는 과정에 계면활성제를 첨가하면 광촉매의 크기나 형상을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 이를 이용하여 광촉매 활성도 변화시킬 수 있다고 Liao와 Liao[12]가 보고한 바 있다.

CTAB을 첨가하여 수열합성법으로 TiO₂를 제조할 경우, 첨가되는 CTAB의 농도, 전구체 수용액의 pH 및 침전 반응온도의 변화가 제조되는 TiO₂ 입자들의 흡광도에 미치는 영향을 조사한 DRS 스펙트럼을 Fig. 4~6에 나타내었다. Brilliant blue FCF의 광분해 실험에는 주파장 254 nm의 UV 램프를 사용하였으므로, 이 파장 영역에서의 흡광도가 중요하다고 판단된다.

첨가된 계면활성제 CTAB 농도 변화가 흡광도에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 4를 보면, 주파장 254 nm 부근에서의 흡광도는 CTAB의 농도 변화에 다소 영향을 받는 것을 알 수 있다. CTAB의 농도가 0.050 M이 될 때까지는 흡광도가 CTAB의 농도에 따라 증가

**Fig. 4. DRS spectra of TiO₂ particles prepared at different CTAB concentrations.**

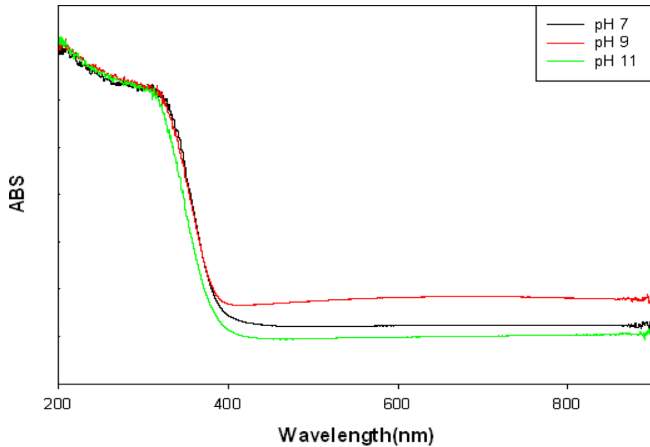


Fig. 5. DRS spectra of TiO_2 particles prepared at different pH.

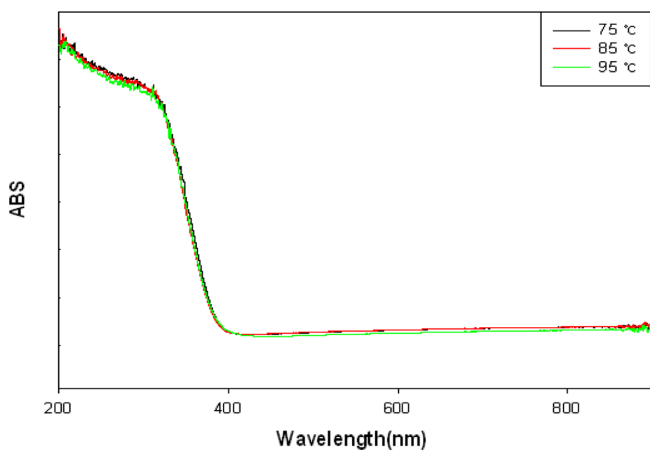


Fig. 6. DRS spectra of TiO_2 particles prepared at different temperatures.

하지만, 그 이상의 농도에서는 흡광도가 오히려 감소한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 수용액 중에서의 계면활성제 CTAB 임계 미셀 농도와 관계가 있을 것으로 추정된다.

Fig. 4의 결과로부터 주파장 254 nm 부근에서 최대의 흡광도를 얻을 수 있는 CTAB의 첨가 농도는 0.050 M이고, 이는 전구체 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 수용액 농도 0.5 M의 1/10에 해당하는 것이다.

Fig. 5와 Fig. 6으로부터 주파장 254 nm 부근에서의 TiO_2 흡광도는 전구체 수용액의 pH나 침전 반응온도에는 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 수열합성 공정에서 전구체 수용액의 pH는 침전 생성 속도에 주로 영향을 미치고, 침전 반응온도는 침전된 입자들의 가수 분해 속도에 주로 영향을 미치기 때문에, 생성되는 TiO_2 의 흡광도가 이들 인자들의 영향을 받지 않는 것으로 추정된다.

3-3. TiO_2 의 brilliant blue FCF 광분해 특성

계면활성제 CTAB을 첨가하여 수열합성법으로 TiO_2 를 제조할 때, 첨가되는 CTAB의 농도, 전구체 수용액의 pH 및 침전 반응온도 등의 조작변수가 생성되는 TiO_2 의 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 7~9에 나타내었다.

TiO_2 의 수열합성 과정에 첨가된 CTAB의 농도가 생성되는 TiO_2 의 광촉매 성능에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 7을 보면, CTAB의 농도를 0.050 M로 하여 제조한 TiO_2 의 brilliant blue FCF에 대한 최

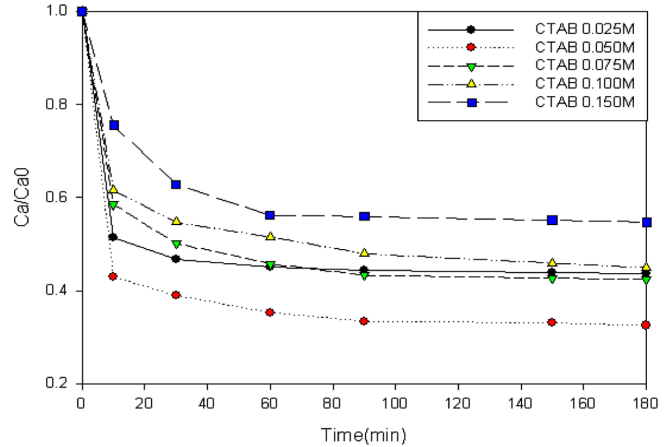


Fig. 7. The effect of concentration of CTAB on the photocatalytic degradation of brilliant blue FCF at $C_{ao}=20$ ppm.

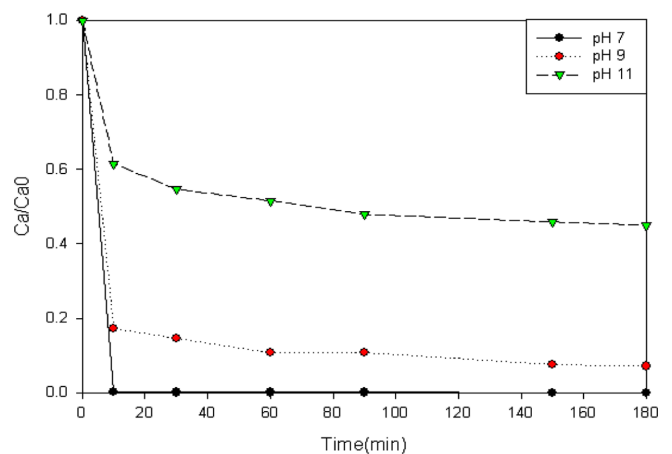


Fig. 8. The effect of pH on the photocatalytic degradation of brilliant blue FCF at $C_{ao}=20$ ppm.

종 제거율이 가장 높을 뿐 아니라 초기 광분해 속도도 가장 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과를 Fig. 4의 결과와 연관지어보면, 수열합성 과정에서 CTAB을 0.050 M 첨가하여 제조한 TiO_2 는 주파장 254 nm에서 흡광도가 가장 크고, brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능도 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

CTAB의 농도를 0.050 M로 일정하게 유지하고, 전구체 수용액의 pH를 변화시키면서 제조한 TiO_2 의 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능은 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면, TiO_2 의 광분해 성능은 pH가 감소함에 따라 증가하여, pH가 7인 경우에는 10분 정도가 경과하면 brilliant blue FCF를 완전히 제거하는 것을 알 수 있다.

동일한 농도 조건에서 침전반응 온도를 변화시키면서 제조한 TiO_2 의 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능은 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면, 침전반응 온도가 증가함에 따라 광분해 성능이 다소 증가하는 경향을 나타내지만, 그 효과는 극히 미미한 것을 알 수 있다.

본 연구에서 제조된 광촉매들의 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능을 비교 검토하기 위해서, CTAB의 첨가 없이 제조한 TiO_2 와 ZnO, 그리고 CTAB을 0.050 M 첨가하여 제조한 TiO_2 의 광분해 성능을 Fig. 10에 나타내었다.

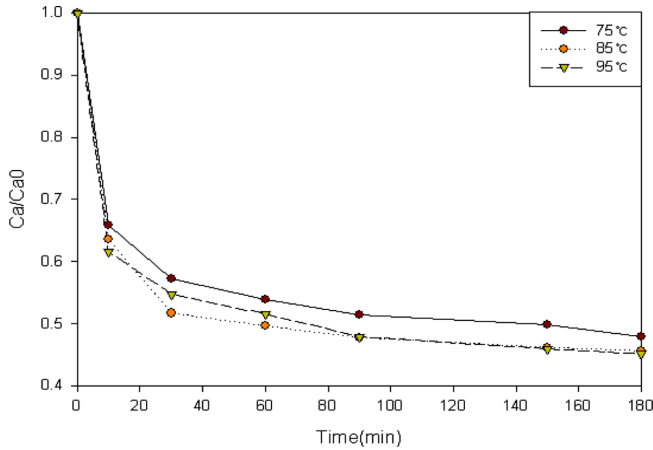


Fig. 9. The effect of precipitation temperature on the photocatalytic degradation of brilliant blue FCF at $C_{a0}=20$ ppm.

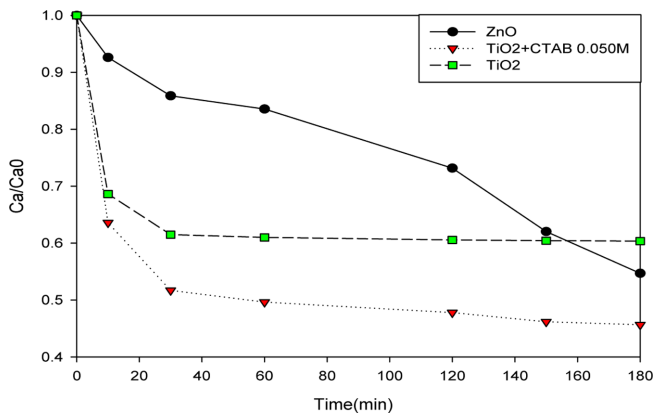


Fig. 10. The comparison of photocatalytic properties of ZnO and TiO₂ at $C_{a0}=20$ ppm.

Fig. 10을 보면, 먼저 CTAB을 첨가하지 않은 경우에는 TiO₂의 광분해 성능이 ZnO보다 우수한 것을 알 수 있다. TiO₂의 경우 CTAB을 0.050 M 첨가하여 제조하면 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능이 약 15% 정도 향상되는 것으로 나타나 있다. 이러한 결과는 광촉매 제조과정에 첨가된 CTAB이 침전되는 입자의 응집을 방해함으로써 생성되는 광촉매의 입자크기를 감소시켜 비표면적을 증가시킬 뿐 아니라 흡광도도 증가시켜 광촉매 성능을 향상시킨 것으로 판단된다.

4. 결 론

수열합성법으로 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능이 우수한 광촉매를 개발할 목적으로 수행된 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (1) 계면활성제 CTAB을 첨가하지 않고 수열합성법으로 광촉매를 제조한 경우에는 TiO₂가 ZnO보다 입자크기는 작고 흡광도가 높았으며 brilliant blue FCF에 대한 초기 광분해 반응속도도 우수하였다.
- (2) CTAB을 첨가하여 TiO₂를 제조할 경우, 제조된 TiO₂의 흡광도는 첨가되는 CTAB의 농도에는 다소 영향을 받았으나, 수용액의 pH와 침전반응온도에는 거의 영향을 받지 않았다. 제조된 TiO₂의 흡광도는

첨가된 CTAB의 농도가 전구체 Ti(SO₄)₂ 농도의 1/10일 때 가장 우수하였다.

- (3) CTAB의 농도를 전구체 Ti(SO₄)₂ 농도의 1/10로 하여 제조한 TiO₂의 brilliant blue FCF에 대한 광분해 성능이 가장 우수하였으며, CTAB을 첨가하지 않고 제조한 TiO₂보다 brilliant blue FCF의 최종 제거율을 약 15% 정도 향상시킬 수 있었다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2015년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Lee, M. S., Ju, C. S., Lee, G. D. and Hong, S. S., "Effect of the Water/Surfactant Molar Ratio (W_0) on Synthesis of Nanosized TiO₂/SiO₂ by W/O Microemulsion and Their Photocatalytic Activity," *Korean J. chem. Eng.*, **41**(4), 432-438(2003).
2. Chang, H., Ma, J., Zhao, Z. and Qi, L., "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particle," *Chem. Mater.*, **7**, 663-671(1995).
3. Peng, T., Zhao, D., Dai, K., Shi, W. and Hirao, K., "Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity," *J. Phys. Chem. B* **109**, 4947-4952(2005).
4. Palmisano, L., Augugliaro, V., Schiavello, M. and Sclafani, A., "Influence of Acid-base Properties on Photocatalytic and Photochemical Processes," *J. Mol. Catal.*, **56**, 284(1989).
5. Ollis, D. F., Pelizzetti, E. and Serpone, E., "Destruction of Water Contaminates," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(9), 1523(1991).
6. Chen, K., Li, J., Wang, W., Zhan, g Y., Wang, X. and Su, H., "Effect of Surfactants on Microstructure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles Prepared by the Hydrothermal Method," *Mat. Sci. in Semiconductor Processing* **15**, 20-28(2012).
7. Jung, M. W. and Kwak, Y. J., "Synthesis and Photoactivity of SnO₂-Doped Anatase-Type TiO₂ Powder via Polymerization-Complex Route," *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **17**(5), 561-564(2006).
8. Liao, D. L. and Liao, B. Q., "Shape, Size and Photocatalytic Activity Control of TiO₂ Nanoparticles with Surfactants," *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **187**, 363-369(2007).
9. Jeong, S. G., Na, S. E., Kim, S. Y. and Ju, C. S., "Preparation of Zinc Oxide by Hydrothermal Precipitation Method And Their Photocatalytic Characterization," *Korean J. Chem. Eng.*, **50**(5), 808-814(2012).
10. Kim, S. H., Na, S. E., Kim, S. S., Kim, S. Y. and Ju, C. S., "The Effect of Additives on the Preparation of Nanosized TiO₂ Particles," *Korean J. Chem. Eng.*, **51**(4), 195-202(2013).
11. Na, S. E., Jeong, S. G., Jeong, G. S., Kim, S. Y. and Ju, C. S., "Preparation of Zinc Oxide by Hydrothermal Precipitation And Degradation of Tartrazine," *Korea Chem. Eng. Res.*, **49**(6), 752-757(2011).
12. Liao, D. L. and Liao, B. Q., "Shape, Size and Photocatalytic Activity Control of TiO₂ Nanoparticles with Surfactants," *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **187**, 363-369(2007).