

가시광 활성을 갖는 광촉매용 $TiO_{2-x}N_x$ 나노입자의 제조 및 특성

Preparation and Characteristics of Visible-Light-Active $TiO_{2-x}N_x$ Nanoparticles for Photocatalytic Activities

윤태관 · 배재영 †
Tae Kwan Yun · Jae Young Bae †

계명대학교 화학과
Department of Chemistry, Keimyung University

(2009년 7월 30일 접수, 2009년 10월 24일 채택)

ABSTRACT : Visible-light-active $TiO_{2-x}N_x$ nanoparticles with a homogeneous anatase crystalline structure were successfully prepared through a hydrolysis of $TiCl_4$ with ammonia solution. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), N_2 -sorption, and UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS) techniques. The light absorption onset shifted from 390 nm on pure TiO_2 to the visible region at 530 nm on nitrogen-doped TiO_2 . A clear decrease in the band gap was deduced from the DRS results. The photocatalytic activity was evaluated from the photodegradation of congo red solution under visible light irradiation. The photocatalyst showed the highest photocatalytic activity at an optimal value of nitrogen doping concentration. This was suggested that the nitrogen doping should have an important effects on the improvement of photocatalytic activity.

Key words : $TiO_{2-x}N_x$, Visible light, Photocatalyst, Hydrolysis, Ammonia solution

요약 : 가시광 활성을 갖는 anatase 결정구조의 $TiO_{2-x}N_x$ 나노입자를 암모니아 수용액에서 $TiCl_4$ 가수분해에 의해 제조하였다. 제조한 시료의 특성은 XRD, TEM, N_2 -sorption 및 DRS로 분석하였다. 질소를 TiO_2 에 도핑함으로써 광흡수 영역이 순수한 TiO_2 에 해당하는 390 nm에서 가시광 영역인 530 nm까지 이동하였다. DRS 분석결과로부터 $TiO_{2-x}N_x$ 의 밴드갭이 감소하는 것을 유추할 수 있었다. 광촉매 활성은 가시광 조사하에서 congo red 분해로부터 평가하였다. 질소의 도핑 농도가 적절한 광촉매가 광촉매 활성이 가장 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 질소 도핑이 광촉매 활성의 향상에 중요한 역할을 함을 확인할 수 있었다.

주제어 : $TiO_{2-x}N_x$, 가시광, 광촉매, 가수분해, 암모니아 수용액

1. 서론

TiO_2 물질은 우수한 산화력, 낮은 가격, 무독성 및 장기간 정성으로 인해 광촉매로 널리 연구되고 있다.^{1~3)} 그러나 순수한 TiO_2 (anatase)의 밴드갭 에너지가 3.2 eV이기 때문에 태양광의 5% 미만에 해당되는 자외선 영역의 빛을 받아야만 작동하는 한계를 갖고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 가시광 영역에서도 활용 가능한 TiO_2 물질 합성에 관련된 연구가 수많은 연구자들에 의해 진행되고 있다. 일반적으로 순수한 TiO_2 에 불순물을 도핑하여 밴드갭 감소를 유도하여 가시광에 감응하는 TiO_2 합성방법이 알려져 있으며, 크게 두 분류로 나눌 수 있다. 첫 번째는 Fe^{4+} , Ni^{5+} 및 Cr^{6+} 등의 금속을 도핑하여 Ti 자리에 금속이 치환되어 치환된 금속의 d 오비탈에 있는 전자의 에너지 준위가 TiO_2 의 밴드갭 사이에 위치

하게 됨으로써 밴드갭이 감소되어 가시광 영역의 빛을 활용할 수 있게 되는 경우이다. 두 번째는 비금속인 B^{7+} , C^{8+} , N^{9+} 및 F^{10+} 등을 도핑하는 경우인데, 이 경우는 비금속이 TiO_2 의 O 자리에 치환이 되면서 비금속의 p 오비탈에 있는 전자의 에너지 준위가 TiO_2 의 밴드갭 사이에 위치하게 됨으로써 앞선 금속과 유사한 현상으로 인해 가시광에서 감응하게 된다. 최근에는 합성방법이 비교적 용이하고 가시광 영역에서의 흡수 특성도 우수한 질소를 도핑하는 연구가 많이 이루어지고 있다.

Sato¹¹⁾ 연구팀에서 질소를 TiO_2 에 도핑하여 가시광에서 감응하는 광촉매를 합성한 이래로 활발히 진행되고 있다. Asahi¹²⁾ 연구팀에서는 스퍼터링 방식을 이용하여 질소가 도핑된 $TiO_{2-x}N_x$ 박막을 합성하였고, Ihara¹³⁾ 연구팀에서는 $Ti(SO_4)_2$ 를 출발물질로 하여 암모니아수를 첨가하여 가수분

† Corresponding author : E-mail : jybae@kmu.ac.kr Tel : 053-580-5186 Fax : 053-580-5186

해법을 이용하여 $TiO_{2-x}N_x$ 나노입자를 합성하였으며, Wang¹⁴⁾ 연구팀에서는 titanium (IV) butoxide를 출발물질로 하여 암모니아수를 첨가하여 가수분해법으로 질소가 도핑된 TiO_2 를 합성하였다.

일반적으로 질소가 도핑된 TiO_2 는 500°C 이상의 고온에서 NH_3 기체를 장시간 흘려주면서 합성하는 경우가 대부분이다.¹⁵⁾ 이 경우 고온의 온도를 유지하기 위한 에너지 비용이 증가되고, 입자들 간의 응집현상으로 인해 입자의 크기가 커지게 되고 그에 따라 비표면적이 감소하는 단점이 있다.

본 연구에서는 $TiCl_4$ 를 출발물질로 하여 암모니아수를 첨가하여 가수분해법으로 질소가 도핑된 TiO_2 를 제조하였다. 앞선 제조방법에서는 합성초기에 반응물들을 첨가하여 제조하기 때문에 가수분해반응과 축합반응을 제어하기가 용이하지 않다. 그로인해 TiO_2 의 결정구조를 조절하는데 어려움이 있다. 이와는 달리 본 연구에서는 암모니아수의 첨가시기를 달리함으로써 광촉매 활성이 우수하다고 알려져 있는 anatase 결정구조를 갖는 $TiO_{2-x}N_x$ 나노입자를 용이하게 합성하였다. 합성된 $TiO_{2-x}N_x$ 나노입자는 8.4~10.2 nm의 크기를 가지며 BET 비표면적은 161~191 m^2/g 으로 관측되었는데 이는 Ihara¹³⁾ 연구팀에서 합성한 13 nm 크기와 126 m^2/g BET 비표면적을 갖는 $TiO_{2-x}N_x$ 입자보다 우수한 물성을 갖고 있다. 제조된 $TiO_{2-x}N_x$ 의 광촉매 활성은 congo red를 분해대상물질로 선정하여 가시광 영역에서 분해실험을 수행하여 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. $TiO_{2-x}N_x$ 광촉매 제조

Titanium (IV) tetrachloride ($TiCl_4$, 99.9%)를 출발물질로 하고 암모니아수를 질소 도핑물질로 하여 가수분해법(hydrolysis process)으로 질소가 도핑된 $TiO_{2-x}N_x$ 를 제조하였다. $TiCl_4$ 는 물과 격렬하게 반응하는 특성을 갖고 있기 때문에 저온항온조를 이용하여 증류수의 온도를 4°C 이하로 내린 다음 0.7 mol/L의 농도가 되도록 $TiCl_4$ 를 증류수에 적하시켰다. 이 상태에서 일정시간 교반 후, anatase 결정구조를 제조하기 위해 소량의 $(NH_4)_2SO_4$ 를 첨가하였다. 다음으로 TiO_2 의 결정성을 향상시키기 위해 90°C 온도에서 24시간 동안 반응시킨 후, 질소를 도핑하기 위해 암모니아수를 일정한 비율로 첨가하였다. 동일한 조건에서 6시간 동안 더 반응시킨 후, 침전물을 원심분리기를 이용하여 분리한 다음 증류수로 여러번 세척하였다. 80°C 진공오븐에서 하루정도 건조



Fig. 1. Schematic diagram of photocatalytic reaction.

시킨 후, 결정성 향상과 잔류하는 유기물을 제거하기 위해 산소 기체를 흘려주면서 400°C에서 3시간 동안 소성하였다. 질소의 도핑 비율은 N/Ti 몰비가 0, 5, 9 및 15가 되도록 하였으며, 이렇게 제조된 시료를 각각 N-Ti-0, N-Ti-5, N-Ti-9 및 N-Ti-15로 명명하였다.

2.2. 광촉매 특성 분석

$TiO_{2-x}N_x$ 의 결정성 및 입자크기는 XRD (Panalytical X'pert PRO MRD)로 분석하였고, Cu $K\alpha$ 선($\lambda=0.15406$ nm)을 X선 광원으로 사용하여 회절각을 20~80° 범위에서 분석하였다. XRD 결과로부터 결정구조에 따른 입자크기를 분석하기 위해 고순도 규소(Si, 99.9999%)를 표준시료로 사용하여 기계적인 원인에 의해 발생하는 선폭확대(line width broadening) 값을 보정해 주었다. $TiO_{2-x}N_x$ 입자크기 및 균일성을 확인하기 위해 촉매를 에탄올에 분산시킨 콜로이드 용액을 시편으로 하여 120 kV의 가속전압으로 TEM (Hitachi H-7,100)을 측정하였다. 제조한 시료의 비표면적은 77 K에서 N_2 -sorption (Quantachrome QUADASORB SI)으로 분석하여 BET 관계식으로부터 구하였다. 비표면적 분석을 하기에 앞서 시료표면에 흡착되어 있는 물을 제거하기 위해 200°C에서 2시간 동안 전처리 과정을 거쳤다. 질소 도핑에 따른 촉매의 광흡수 특성은 $BaSO_4$ 를 표준 반사체로 하여 적분구가 설치되어 있는 UV-vis-NIR (Varian Cary 100) 분광기로 200~800 nm 범위에서 분석하였다.

2.3. 광분해 실험

제조된 촉매의 활성을 평가하기 위해 유기 염료로 사용되는 congo red($C_{12}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, $\lambda_{max}=496.7$ nm, Aldrich)를 분해대상물질로 선정하여 분해실험을 수행하였으며, 반응계는 Fig. 1에 나타내었다. 광원으로는 500 W Hg/Xe 램프

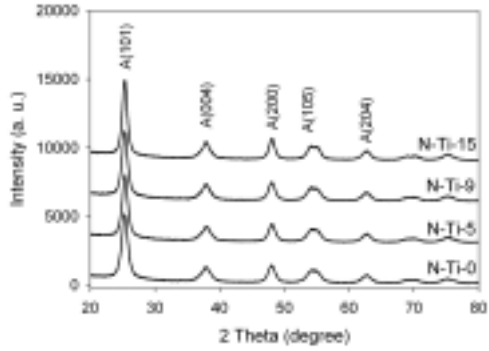


Fig. 2. XRD patterns of TiO_{2-x}N_x particles using ammonia solution as a nitrogen source with different N/Ti ratios.

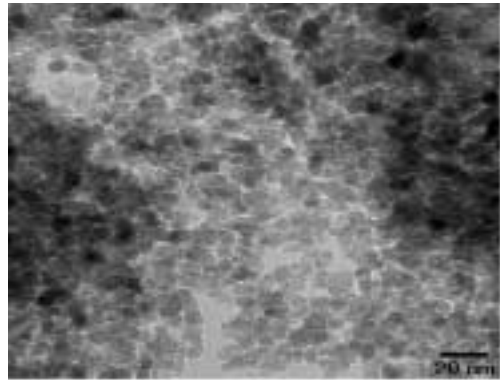


Fig. 3. TEM image of N-Ti-9 particle.

(Oriol)를 사용하였으며, 자외선 영역의 빛을 제거하기 자외선 필터($\lambda > 420$ nm, Oriol)를 장착하였다. 광원의 발열로 인한 반응용액의 온도상승을 억제하기 위해 반응기 외부에 순환식 냉각장치를 설치하여 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

광분해실험에서 반응용액의 양은 200 mL, congo red의 초기 농도는 50 mg/L, 반응에 참여하는 촉매량은 0.1 g, 광원과 반응용액과의 거리는 30 cm가 되도록 조건을 설정하였다. 광분해실험을 수행하기에 앞서 흡착에 의한 영향을 배제시키기 위해 촉매를 반응용액에 첨가한 후 암실에서 30분 동안 교반하여 흡착평형상태가 되도록 하였다.

광조사에 의한 congo red의 농도변화를 관측하기 위해 일정한 시간 간격으로 5 mL의 반응용액을 채취하였으며, 반응용액에 존재하는 촉매를 제거하기 위해 0.2 μm 멤브레인 필터를 사용하였다. UV-vis 분광기로 시간별로 채취한 시료의 농도를 분석하여 분해정도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광촉매 특성 분석

TiO_{2-x}N_x 나노입자를 제조하는 과정에서 N/Ti의 비율에 따른 결정구조를 관측하기 위해 XRD로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. N/Ti의 비율이 0, 5, 9 및 15 조건에서 제조한 시료의 결정구조가 모두 anatase로 관측이 되었다. 또한 Table 1에 정리된 N/Ti 비율에 따른 anatase 101면의 d 값을 비교해 보면, N/Ti 비율이 0, 5, 9 및 15인 시료가 각각 3.51 Å, 3.51 Å, 3.52 Å 및 3.52 Å로 거의 변화가 없었다. 이러한 XRD 결과로부터 질소 도핑이 TiO₂ 결정구조에 별다른 영향을 주지 못함을 확인할 수 있었다.

N/Ti 비율을 달리하여 제조한 시료의 입자크기(crystallite

size)는 Fig. 2의 XRD 패턴에서 anatase 특성피크인 101면에서 관측되는 회절피크의 선폭 값을 Debye-Scherrer 방정식¹⁶⁾인 식 (1)에 대입하여 계산하였다.

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad (1)$$

식 (1)에서 L은 TiO₂의 입자크기를 의미하며, λ 는 실험에 사용된 X-ray의 파장(Cu K α =0.15406 nm)이고 K는 상수 값으로 0.89이고, β 는 XRD 피크의 반치폭에서 기계적인 원인에 의해 발생된 선폭확대 값을 차감한 값이다. 마지막으로 θ 는 회절각을 의미한다. 식 (1)에 의해 계산된 촉매의 입자크기와 함께 결정구조, anatase 101면의 d 값 및 BET 비표면적을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 N/Ti 비율에 따른 BET 비표면적을 비교해 보면, 질소를 도핑하지 않은 순수한 TiO₂는 111 m²/g으로 관측된 것에 반하여 질소가 도핑된 시료는 161~191 m²/g으로 높게 관측되었다. 이러한 결과는 반응과정에서 질소가 도핑됨으로 인해 콜로이드 입자의 안정성이 증가되는 효과를 유발하게 되며, 그에 따라 인접한 입자 상호간의 응집력이 감소하는 현상이 나타나기 때문이다.¹⁷⁾

질소 도핑에 따른 입자크기 및 분포를 확인하기 위해 TEM으로 분석하였다. 전반적으로 질소 도핑에 따른 입자의 크기, 형태 및 분포가 거의 유사하게 관측이 되었으며, N/Ti 비율이

Table 1. Physical properties of pure TiO₂ and N-doped TiO₂

Sample	N/Ti ratio	Crystalline structure	Crystallite size (nm)	d ₁₀₁ spacing (Å)	BET (m ² /g)
N-Ti-0	0	anatase	10.4	3.51	111
N-Ti-5	5	anatase	8.4	3.51	174
N-Ti-9	9	anatase	10.2	3.52	161
N-Ti-15	15	anatase	10.2	3.52	191

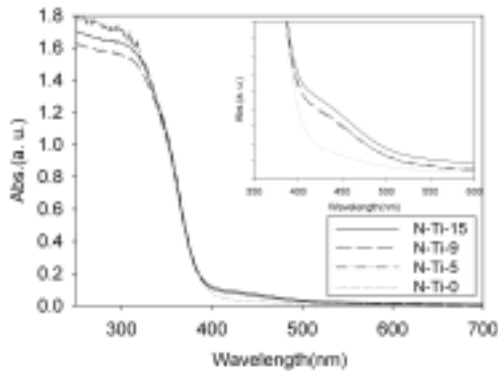


Fig. 4. UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO_{2-x}N_x particles with different N/Ti ratios.

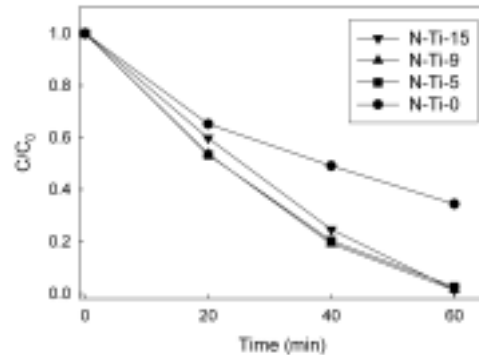
9인 촉매의 TEM 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 TEM 사진에서 입자의 형태가 구형으로 비교적 균일한 상태로 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 입자의 크기가 10 nm 내외로 관측이 되었으며, 앞의 XRD 결과로부터 계산된 크기와 잘 일치함을 알 수 있었다.

일반적으로 순수한 TiO₂에 질소를 도핑하게 되면 광흡수 특성 변화를 초래하게 된다. 질소 도핑에 따른 광흡수 특성을 분석하기 위해 DRS로 관측하였으며, Fig. 4에 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 순수한 TiO₂는 400 nm 보다 짧은 파장의 빛을 흡수하는 것으로 관측되었으며, 이는 일반적인 anatase 결정구조를 갖는 TiO₂에서의 광흡수 결과와 일치되게 나타났다.¹⁸⁾ 이와는 달리 질소가 도핑된 N-Ti-5, N-Ti-9 및 N-Ti-15의 시료는 가시광 영역인 530 nm까지 빛을 흡수하는 것으로 나타났다. 또한 질소 도핑량이 증가함에 따라 광흡수 정도가 조금씩 증가하는 경향성이 관측되었다. 질소 도핑에 따른 광흡수 영역이 가시광으로 확대되는 현상은 N 2p 에너지 준위에 기인하게 된다. 순수한 TiO₂에서 O 2p의 에너지 준위가 원자간대를 형성하게 되는데, 이 보다 조금 높은 위치에 N 2p 에너지 준위가 존재하게 됨으로 결과적으로 밴드갭 감소를 가져오기 때문에 가시광 영역의 빛을 흡수하게 된다.¹⁹⁾

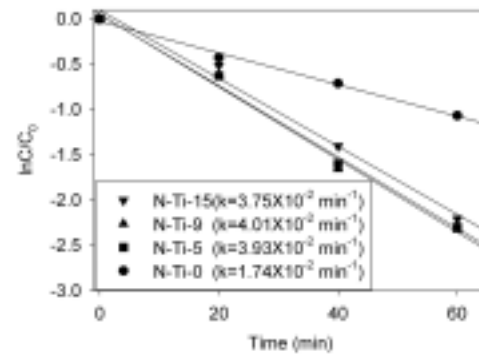
3.2. 질소 도핑 농도별 광촉매 활성

질소 도핑에 따른 광촉매 활성을 평가하기 위해 50 mg/L의 congo red를 분해대상물질로 하여 가시광 조사에 따른 농도변화를 관측하였고, Fig. 5에 분해결과를 나타내었다. Congo red의 광촉매 분해반응은 비가역적인 1차 반응을 따름으로 분해반응속도는 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (2)$$



(a)



(b)

Fig. 5. (a) Variation of concentration and (b) reaction rate constants for the photocatalytic decomposition of congo red by TiO_{2-x}N_x catalysts with different N/Ti ratio under visible irradiation.

식 (2)에서 C₀는 congo red의 초기농도(mg/L)이며, C는 반응시간에 따른 congo red의 농도(mg/L)이고 k는 반응속도상수(min⁻¹), t는 분해시간(min)이다.

Fig. 5의 분해실험결과로부터 N-Ti-9 ≈ N-Ti-5 > N-Ti-15 >> N-Ti-0 시료 순으로 광촉매 활성이 평가되었다. 전반적으로 질소를 도핑한 촉매의 활성이 순수한 TiO₂ 보다 우수하게 관측되었는데, 이러한 현상은 크게 두 가지 요인으로 설명할 수 있다.

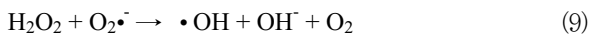
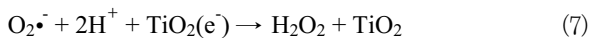
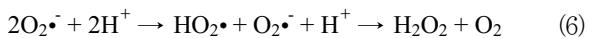
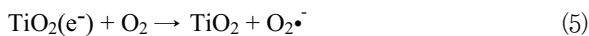
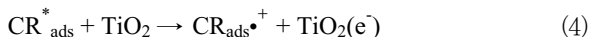
첫째, 질소가 도핑된 TiO₂는 가시광 영역(~530 nm)의 빛도 활용할 수 있는데 반해 순수한 TiO₂는 400 nm 이하의 빛에서만 감응하기 때문에 양자수율(quantum efficiency)이 질소가 도핑된 TiO₂가 높기 때문이다.

둘째, 질소가 도핑된 TiO₂의 비표면적이 순수한 TiO₂에 비해 높기 때문이다. 넓은 비표면적은 보다 많은 활성 자리(active site)를 갖기 때문에 분해대상물질인 congo red의 접촉이 용이하고 분해가 쉽게 일어날 수 있다.

질소를 도핑한 시료중 N-Ti-5는 질소 함유량이 N-Ti-9보다 적음에도 불구하고 N-Ti-9와 촉매활성이 유사하게 관

측되었다. 이는 N-Ti-5가 비표면적이 N-Ti-9 보다 크기 때문에 질소 함유량 감소에 따른 광흡수 부족으로 인한 활성저하를 일정부분 상쇄시킨 결과로 판단된다. 또한 N-Ti-5 및 N-Ti-9가 N-Ti-15보다 비표면적도 작고 가시광 영역에서의 광흡수도 좋지 못함에도 불구하고 촉매활성이 높게 평가되었다. 이러한 현상은 질소 도핑량이 증가함에 따라 산소 결핍(oxygen vacancy) 상태가 증가되는 보고가 있으며²⁰⁾, 산소 결핍 상태의 증가는 전자-정공 재결합(electron-hole recombination) 자리를 제공해 주기 때문에 활성이 감소하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서의 광분해실험에서도 이와 유사한 현상에 일어나는 것으로 판단된다.

이론적으로 순수한 TiO₂는 Fig. 4의 DRS 결과에서 확인된 바와 같이 가시광 영역의 빛을 활용할 수 없기 때문에 congo red 분해반응이 일어날 수 없다. 그럼에도 불구하고 실제 실험에서는 분해속도는 질소가 도핑된 시료에 비하여 다소 느리나 분해가 일어난다. 이러한 현상은 TiO₂ 표면에 흡착되어 있던 congo red의 바닥상태에 있던 전자가 반응식 (3)과 같이 가시광선에 의해 들뜬상태로 이동하게 된다. 이 들뜬 전자가 TiO₂의 전도띠로 전이하게 되고 이 전자가 용액 중에 산소를 환원시켜 몇 단계의 반응을 거쳐 반응식 (8) 및 (9)와 같이 •OH 라디칼을 생성하여 용액중의 congo red를 분해시키기 때문이다.²¹⁾ 즉, 순수한 TiO₂는 가시광선 광원에서 활성을 띠지 않지만 흡착되어 있던 congo red가 광감제(photosensitizer)로 작용하여 촉매활성을 나타내게 되는 것이다.



4. 결론

본 연구에서는 TiCl₄를 출발물질로 하여 암모니아수를 질소 도핑물질로 하여 가수분해법으로 질소가 도핑된 TiO_{2-x}N_x 광촉매를 제조하였다. TiO_{2-x}N_x의 제조조건에 따른 결정구조, 입자크기, 비표면적 및 광흡수 특성을 분석하였으며, 가시광하에서 congo red 분해실험을 통해 광촉매 활성과의 연관성을 연구하였다.

질소 도핑에 따른 anatase 101면의 d 값의 변화가 거의 없었으며, 질소 도핑에 상관없이 결정구조도 모두 anatase로 관측된 것으로 보아 질소 도핑이 TiO₂ 결정구조에 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 광촉매 활성에서 중요한 인자인 비표면적을 분석한 결과로부터 질소가 도핑된 촉매의 비표면적(161~191 m²/g)이 순수한 TiO₂의 비표면적(111 m²/g) 보다 높게 관측이 되었다. 가시광에서 감응하기 위해서는 광흡수 특성이 매우 중요한데, 순수한 TiO₂의 광흡수 파장이 400 nm 이하인데 반하여 질소가 도핑된 TiO_{2-x}N_x의 광흡수 파장이 가시광 영역인 530 nm까지 증가되었다. 게다가 질소 도핑량이 점차 증가함에 따라 광흡수 정도가 증가되는 현상도 동시에 관측되었다.

본 연구에서 제조한 촉매의 활성을 비교한 결과, 질소가 도핑된 TiO_{2-x}N_x 촉매가 순수한 TiO₂ 보다 활성이 높게 나타났으며 그 중에서도 N/Ti 비율이 15 미만인 촉매가 우수한 활성을 보였다. 이러한 실험결과로부터 질소의 도핑량이 적절히 조절된 TiO₂ 물질은 태양광에서 촉매활성을 나타내는 친환경 소재로서의 응용 가능성이 매우 높을 것으로 기대된다.

KSEE

사 사

본 연구는 (재)산학협동재단 2009년도 학술연구비지원사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates, J. T., "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95**(3), 735~758(1995).
2. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**(1), 69~96(1995).
3. Fujishima, A., Rao, T. N., and Tryk, D. A., "Titanium dioxide

- photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1**(1), 1~21(2000).
4. Yamashita, H., Ichihashi, Y., Takeuchi, M., Kishiguchi, S., and Anpo, M., "Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation," *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 451~452(1999).
 5. Anpo, M., and Takeuchi, M. "Design and development of second-generation titanium oxide photocatalysts to better our environment-approaches in realizing the use of visible light," *Int. J. Photoenergy*, **3**(2), 89~94(2001).
 6. Borgarello, E., Kiwi, J., Gratzel, M., and Pelizzetti, E., "Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles," *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(11), 2996~3002(1982).
 7. Zhao, W., Ma, W. H., Chen, C. C., Zhao, J. C., and Shuai, Z. G., "Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{2-x}\text{B}_x$ under visible irradiation," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(15), 4782~4783(2004).
 8. Ren, W. J., Ai, Z. H., Jia, F. L., Zhang, L. Z., Fan, X. X., and Zou, Z. G., "Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO_2 ," *Appl. Catal. B: Environ.*, **69**(3-4), 138~144(2007).
 9. Yu, J. G., Zhou, M. H., Cheng, B., and Zhao, X. J., "Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO_2 powders," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **246**(1-2), 176~184(2006).
 10. Li, D., Haneda, H., Labhsetwar, N. K., Hishita, S., and Ohashi, N., "Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO_2 powders by the creation of surface oxygen vacancies," *Chem. Phys. Lett.*, **401**(4-6), 579~584(2005).
 11. Sato, S., "Photocatalytic activity of NO_x -doped TiO_2 in the visible light region," *Chem. Phys. Lett.*, **123**(1-2), 126~128 (1986).
 12. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y., "Visible-light photocatalysis in Nitrogen-doped titanium oxides," *Science*, **293**(5528), 269~271(2001).
 13. Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O., and Sugihara, S., "Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping," *Appl. Catal. B: Environ.*, **42**(4), 403~409(2003).
 14. Wang, Z. P., Cai, W. M., Hong, X. T., Zhao, X. L., Xu, F., and Cai, C. G., "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO_2 suspensions with various light sources," *Appl. Catal. B: Environ.*, **57**(3), 223~231(2005).
 15. Mozia, S., Tomaszewska, M., Kosowaska, B., Grzmil, B., and Morawski, A. W., "Decomposition of nonionic surfactant on a nitrogen-doped photocatalyst under visible-light irradiation," *Appl. Catal. B: Environ.*, **55**(3), 195~200(2005).
 16. Lin, J., Lin, Y., Liu, P., Mezziani, M. J., Allard, L. F., and Sun, Y., "Hot-Fluid Annealing for Crystalline Titanium Dioxide Nanoparticles in Stable Suspension," *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(38), 11514~11518(2002).
 17. Harris, M. T., Brunson, R. R., and Byers, C. H., "The base-catalyzed hydrolysis and condensation reactions of dilute and concentrated TEOS solutions," *J. Non-Cryst. Solids*, **121**(1-3), 397~403(1990).
 18. Huo, Y., Bian, Z., Zhang, X., Jin, Y., Zhu, J., and Li, H., "Highly Active $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Visible Photocatalyst Prepared by N-Doping in $\text{Et}_3\text{N}/\text{EtOH}$ Fluid under Supercritical Conditions," *J. Phys. Chem. C*, **112**(16), 6546~6550(2008).
 19. Valentin, C. D., Finazzi, E., Pacchioni, G., Selloni, A., Livraghi, S., Paganini M. C., and Giamello, E., "N-doped TiO_2 : theory and experiment," *Chem. Phys.*, **339**(1-3), 44~56(2007).
 20. Irie, H., Watanabe, Y., and Hashimoto, K., "Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Powders," *J. Phys. Chem. B*, **107**(23), 5483~5486(2003).
 21. Styliidi, M., Kondarides, D. I., and Verykios, X. E., "Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 ," *Appl. Catal. B: Environ.*, **47**(3), 189~201 (2004).