

단 신

## P와 B 이온이 함유된 나노 티타니아 광촉매의 광 전기화학적 수소 제조 성능

곽병섭, 최희찬<sup>†</sup>, 우재욱<sup>†</sup>, 이주승<sup>†</sup>, 안준범<sup>†</sup>, 류시경<sup>†</sup>, 강미숙<sup>\*</sup>

영남대학교 화학과  
712-749 경북 경산시 대동 214-1번지  
<sup>†</sup>경산과학고등학교  
712-260 경북 경산시 화랑로 66번지

(2011년 2월 28일 접수; 2011년 3월 11일 수정본 접수; 2011년 3월 11일 채택)

## Photo-Electrochemical Hydrogen Production Over P- and B- Incorporated TiO<sub>2</sub> Nanometer Sized Photo-Catalysts

Byeong Sub Kwak, Hee-chan Choi<sup>†</sup>, Jae-wook Woo<sup>†</sup>, Ju-seung Lee<sup>†</sup>,  
June-bum An<sup>†</sup>, Si Gyeong Ryu<sup>†</sup> and Misook Kang<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea  
<sup>†</sup>Gyeongsan Science High School, 66 Wharang-ro, Gyeongsan, Gyeongbuk, 712-260, Korea

(Received for review February 28, 2011; Revision received March 11, 2011; Accepted March 11, 2011)

### 요 약

본 연구에서는 보다 효율적인 광 전기화학적 수소제조를 위하여 광촉매로써 티타니아 골격에 positive-type 반도체로써 B 이온, negative-type 반도체로써 P 이온을 삽입하여 고온 고압에서 용매열(solvothermal)법으로 P- 그리고 B-TiO<sub>2</sub> 나노 입자를 제조하였다. 제조한 P-TiO<sub>2</sub>와 B-TiO<sub>2</sub>의 물리적 특성은 X-ray 회절분석법, 투과전자현미경, 자외선-가시선 분광광도계, 발광 분광계를 통해 확인하였다. 메탄올/물 (1:1) 광분해 수소제조 실험 결과, 1.0 mol% B-TiO<sub>2</sub> 광촉매가 순수 anatase TiO<sub>2</sub> 광촉매보다 활성이 향상되었으며, 0.5 g의 1.0 mol% B-TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용한 경우 10시간 반응 시 0.42 mL의 수소가 발생되었다.

주제어 : 용매열법, P-TiO<sub>2</sub>, B-TiO<sub>2</sub>, 수소제조

**Abstract** : For effectively photochemical hydrogen production, P (negative semiconductor) and B (positive semiconductor) ions (0.1, 0.2, 0.5, and 1.0 mol%) incorporated TiO<sub>2</sub> (P- and B-TiO<sub>2</sub>) nanometer sized particles were prepared using a solvothermal method as a photocatalyst. The characteristics of the synthesized P- and B-TiO<sub>2</sub> photocatalysts were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), Transmission electron microscopy (TEM), UV-visible spectroscopy (UV-Vis), and Photoluminescence spectra (PL). The evolution of H<sub>2</sub> from methanol/water (1:1) photo-splitting over B-TiO<sub>2</sub> photocatalysts was enhanced compared to those over pure TiO<sub>2</sub> and P-TiO<sub>2</sub> photocatalysts; 0.42 mL of H<sub>2</sub> gas was evolved after 10 h when 0.5 g of a 1.0 mol% B-TiO<sub>2</sub> catalyst was used.

**Keywords** : Solvothermal method, P-TiO<sub>2</sub>, B-TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> production

### 1. 서 론

현재 세계 여러 나라에서는 한정된 화석 연료량에 비해 소비량이 급증하고 있다. 이로 인해 화석연료는 점점 고갈되어 가고 있으며, 이산화탄소량의 증가로 인한 지구온난화는 지구의 환경을 파괴하는 주요인으로 자리 잡고 있다. 따라서 화석연료를 대체할 청정에너지의 개발이 시급한 실정이다.

화석연료의 대체 에너지로는 태양열, 지열, 풍력, 조력 등

자연 에너지와 물을 원료로 하는 수소 에너지 등이 연구 개발되고 있다[1]. 그 가운데, 수소 에너지는 청정에너지로서의 역할 뿐만 아니라 에너지 저장 매체로서의 기능 또한 담당할 수 있어 주목 받고 있다[2].

수소는 물 또는 유기물질로부터 제조가 가능하므로, 그 양이 거의 무한정에 가까운 연료이다. 또 수소를 연료로 사용할 경우에 연소 시 극소량의 NO<sub>x</sub>를 제외하고는 공해물질이 생성되지 않는다. 수소를 생산하기 위한 원료 중 메탄올은 높은 에너지 밀도 액체 연료로 가장 선호되는 원료 중 하나이다[3].

수소 제조방법은 물을 전기분해하는 방법이 효율적이거나 대

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: mskang@ynu.ac.kr

부분의 수소는 현재 가장 경제적인 화석자원의 개질[4]에 의해 생산되고 있다. 이는 화석자원의 고갈, 이산화탄소의 배출 등의 문제를 피할 수 없다. 따라서 물로부터 수소를 대규모로 제조할 수 있다면 진정한 청정에너지로 재상 가능한 에너지원이 될 수 있다.

물을 수소와 산소로 분해하는 것은 에너지를 증가하는 반응으로 광촉매에 흡수된 에너지는 가전자(Valence band)에서 정공(Hole)을, 전도대(Conduction band)에서 광전자(Photoelectron)를 생성한다. 생성된 광전자와 정공은 광촉매 표면으로 이동하여 물을 환원과 산화하여 수소와 산소를 2:1로 발생시킨다. 이 반응은 높은 자유에너지를 수반하므로 태양광에너지를 효율적으로 물의 분해에 사용할 수 있는 광촉매가 필요하다. 광촉매로는 ZnO, CdS, ZnS, TiO<sub>2</sub> 등의 반도체들이 이용되고 있는데 TiO<sub>2</sub>가 대표적이다[5-8].

티타니아(TiO<sub>2</sub>)는 수용액에서 화학 및 광화학적 부식에 뛰어난 강도를 가지고 물, 메탄올과 같은 수용액과 빛에서 높은 활성을 가지기 때문에 수소생산에 매우 좋은 광촉매로 간주되고 있다.

그러나 순수한 티타니아는 광 에너지에 의해 생성된 전자-정공 쌍이 빠르게 재결합되고, 역반응이 쉽게 일어나며 가시광선에 의한 활성도가 낮다. 따라서 전자-정공 쌍의 재결합과 역반응의 방지를 위해 금속담지, 금속이온의 도핑[9,10], 복합 반도체[11] 등이 이용되고 있다.

본 연구에서는 물 분해용 광촉매 수소제조 시스템을 이용하여 수소를 제조함에 있어 가장 중점적으로 연구되어야 할 광촉매소재로서 지금까지와는 다른 새로운 형태의 positive-type 반도체로서 B 이온이, negative-type 반도체로서 P 이온이 함유된 P(인)- 그리고 B(붕소)-TiO<sub>2</sub> 나노 광촉매를 합성하여 최외각 밴드에서 전도대로 여기된 전자와 정공사이의 재결합을 억제함으로써 최외각 밴드에서 발생하는 OH 라디칼을 증가시켜 광촉매 성능을 장시간 유지시키고자 하였다.

촉매합성은 고온고압기를 사용하여 solvothermal 법으로 P, B 원소를 티타니아 골격에 삽입하여 P-, B-TiO<sub>2</sub> 나노 광촉매를 제조하였고 물 및 저급 알코올을 광분해에 대한 수소제조 성능을 평가하였다.

제조한 P- 및 B-TiO<sub>2</sub>의 물리적 특성은 X-ray 회절분석법, 투과전자현미경, 자외선-가시선 분광광도계, 형광분석법을 통하여 분석하였고, P- 및 B-TiO<sub>2</sub>의 광촉매 활성은 물 및 저급 알코올의 분해를 통해 얻어진 기체를 기체크로마토그래피를 이용하여 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. Solvothermal 법에 의한 P-, B-TiO<sub>2</sub> 광촉매 합성

본 연구에서는 Solvothermal 법[12]에 의해 P-, B-TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. Figure 1과 같이 에탄올 150 mL와 증류수 0.8 mol의 혼합용액에 0.2 mol의 TTIP (titanium tetra iso-propoxide)를 첨가한 후 1시간가량 교반 후에 각각 0.1, 0.2, 0.5,

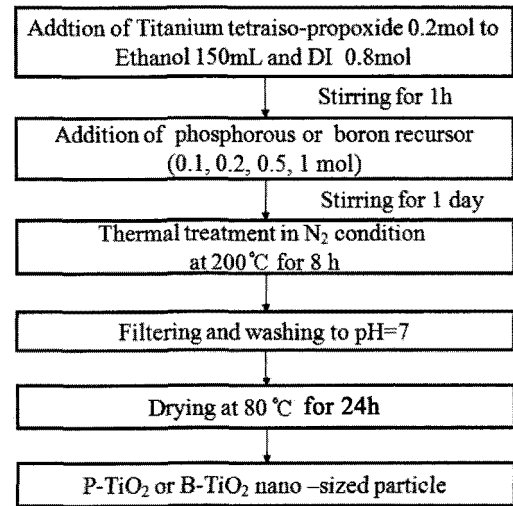


Figure 1. Preparation of P- and B-TiO<sub>2</sub> using a solvothermal method.

1.0 mol의 P or B precursor (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)를 첨가한다. 혼합용액에 균일하게 섞이도록 하루 동안 더 교반하였다.

최종 균일 콜로이드 혼합물은 고온고압반응기에서 질소 분위기로 200 °C까지 3 °C/min으로 승온시킨 후 약 8시간 동안 유지한다. 최종 콜로이드 혼합물은 hydrolysis에 의해 Ti(OH)<sub>4</sub>·P(OH)<sub>3</sub> 또는 Ti(OH)<sub>4</sub>·B(OH)<sub>3</sub> 형태를 걸쳐 탈수 축합 반응이 진행되어 P 또는 B가 티타니아 골격에 삽입된다.

반응 후 형성된 백색의 P-, B-TiO<sub>2</sub> 침전물들은 pH 7.0이 될 때까지 세척하고 원심분리기를 이용하여 침전시킨다. 이렇게 얻어진 침전물들은 80 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 P-, B-TiO<sub>2</sub> 나노 입자를 만들었다.

### 2.2. 분석 장치

제조된 P- 및 B-TiO<sub>2</sub> 나노입자의 결정구조 분석을 위해 X-ray 회절분석기(X-ray diffraction, XRD, 일본 RIGAKU D/MAX-2500)를 이용하였다. 입자의 크기와 형상은 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM, 일본 HITACHI 사, S-4100)으로 관찰하였고, 자외선-가시선분광광도계(UV-vis spectroscopy, Varian Cary 500)와 발광 분광계(Photoluminescence, PL)를 이용하여 광화학적 특성을 측정하였다.

### 2.3. 광전기화학적 수소제조

Figure 2와 같이 연구실에서 직접 제작한 액상 광 반응기를 이용하여 증류수, 메탄올 혼합 용액을 분해·수소 제조 성능평가를 하였다. 메탄올 500 mL, 증류수 500 mL의 혼합용액 1 L를 Pyrex 반응기에 넣고 합성된 광촉매 0.5 g을 첨가하였다. 365 nm 파장의 UV-lamps (6 × 3 W/cm<sup>2</sup> = 18 W/cm<sup>2</sup>, 30 cm length 2.0 diameter; Shinan, Sunchun, Korea) 광을 조사하였고, 1시간 단위로 발생하는 기체를 250 μL 실린지를 이용하여 200 μL를 분취해 열 전도도 검출기(TCD)기체크로마토그래피(GC, model DS 6200; Donam Instruments Inc., Korea)에 주입하여 측정하였다.

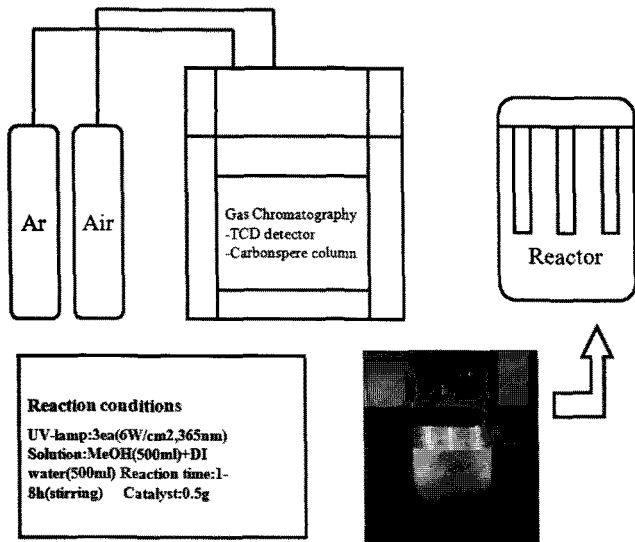


Figure 2. Batch-type liquid photoreaction system.

### 3. 결과 및 토론

Figure 3은 순수한 TiO<sub>2</sub>와 P-TiO<sub>2</sub>, B-TiO<sub>2</sub> 나노입자의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. TiO<sub>2</sub>와 B-TiO<sub>2</sub>는 모두 티타니아 anatase 골격 구조를 보이고 있으며, 특성 피크는 25.3°, 37.93°, 48.1°, 55.12°, 62.52°, 69°, 75.28° 2θ에서 (d<sub>101</sub>), (d<sub>004</sub>), (d<sub>200</sub>), (d<sub>105</sub>), (d<sub>211</sub>), (d<sub>204</sub>), (d<sub>116</sub>)의 결정면을 확인하였다[13]. P-TiO<sub>2</sub>의 경우 P가 0.1 mol이 첨가되었을 때는 티타니아 anatase 골격 구조를 나타내며 이것은 티타니아 골격구조 안에 P이온이 잘 치환된 것으로 생각되어진다. 하지만 P 0.2 mol, 0.5 mol, 1.0 mol-TiO<sub>2</sub> XRD에서 나타나는 피크들은 Titanium phosphate로 귀속됨을 확인하였고, 결국 P의 함량이 증가하면서 TiO<sub>2</sub>

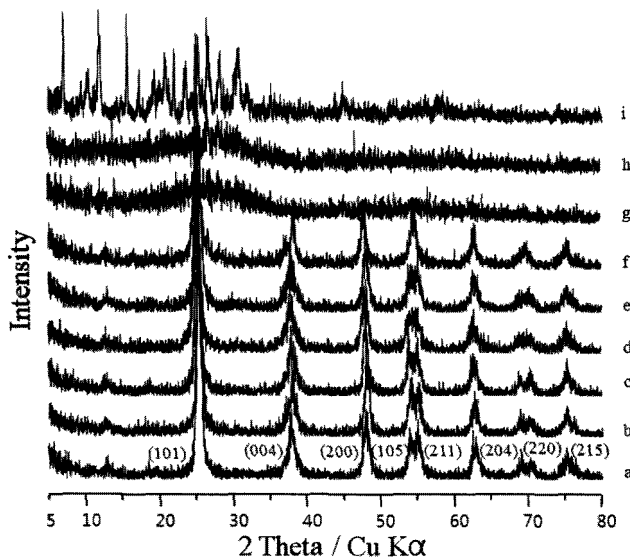


Figure 3. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> and P-, B-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. a: TiO<sub>2</sub>, b~e: B-TiO<sub>2</sub> (b: 0.1 mol, c: 0.2 mol, d: 0.5 mol, e: 1 mol), f~i: P-TiO<sub>2</sub> (f: 0.1 mol, g: 0.2 mol, h: 0.5 mol, i: 1 mol).

아나타제 피크는 사라지고 Titanium phosphate 착물이 형성되는 것을 예상하였다.

일반적으로 피크의 선폭증대가 커질수록 결정체 크기는 작아진다. (101)면 피크의 선폭증대는 hexagonal 결정상의 크기와 관련이 있다. 결정체 크기를 구하기 위해서 Scherrer's equation  $t = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ 을 사용하였다[14]. t는 특이 면에 대한 결정면 사이즈, λ는 입사되는 X-ray의 파장을 나타내며, β는 최대피크 반치 폭, 그리고 θ는 회절 각을 나타낸다. 특이면을 (101)면에 대해서 그 값을 계산한 결과, TiO<sub>2</sub>, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mol B-TiO<sub>2</sub>에서 각각 20.43, 23.44, 26.67, 17.68, 18.50 nm의 결정면 크기를 나타내는 것을 확인하였다. 또한 P-TiO<sub>2</sub> (0.1 mol)는 24.86 nm이었다.

Figure 4는 P- 및 B-TiO<sub>2</sub>의 TEM 이미지를 나타낸 것이다. B-TiO<sub>2</sub>는 대체적으로 10~20 nm 사이의 rhombic, cubic한 입자를 가지고 있는 것을 알 수 있으며, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 mol B-TiO<sub>2</sub>에서 관찰되는 입자크기는 21.6, 24.2, 27.8, 16.5, 17.8 nm로 XRD 주 피크 (101)면 값을 Scherrer's equation에 적용해서 입자의 크기를 계산한 결과와 유사한 것을 알 수 있다.

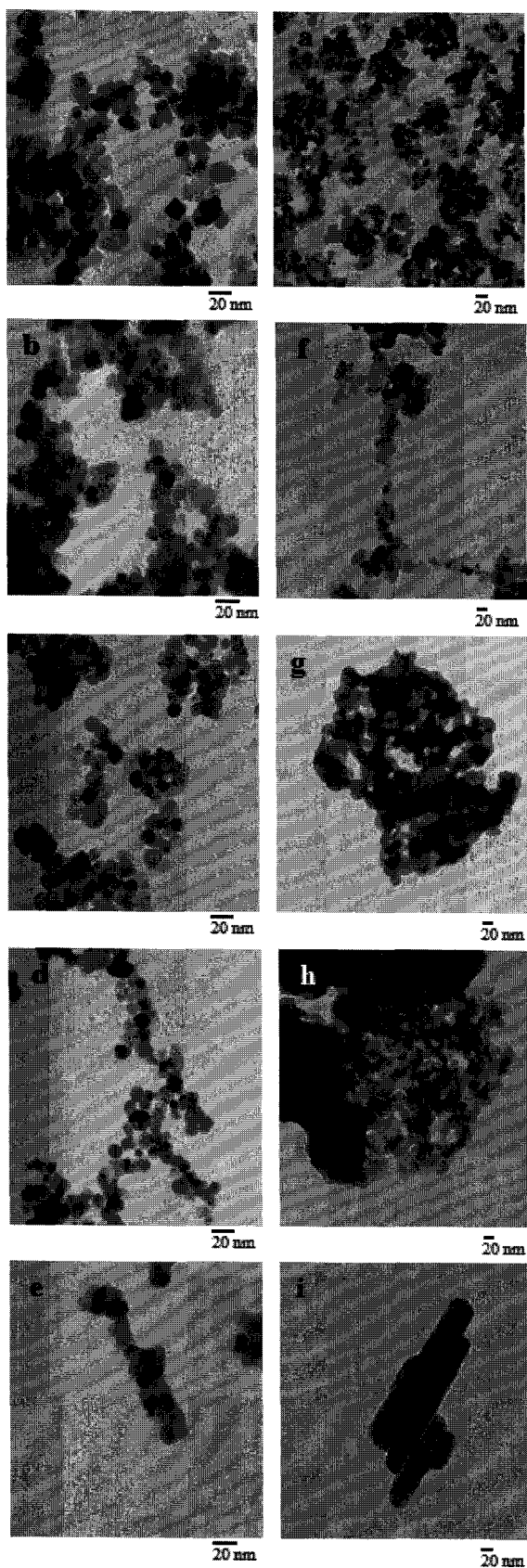
P-TiO<sub>2</sub>의 경우, XRD 피크에서 확인한 것과 같이 P이온이 0.1 mol 첨가되었을 경우를 제외한 0.2, 0.5 mol P-TiO<sub>2</sub>는 특정 결정형태를 보이지 않으며, P-이온이 대량으로 함유된 1.0 mol P-TiO<sub>2</sub>는 티타니아 anatase 구조와 다른 rod 형태의 입자가 관찰되어 지고 있다.

Figure 5는 합성된 나노입자들의 흡수분광 스펙트럼인 UV-Vis 곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로, 반도체 물질에서 밴드갭은 물질이 흡수하는 파장의 범위와 밀접한 관련이 있다 [15].

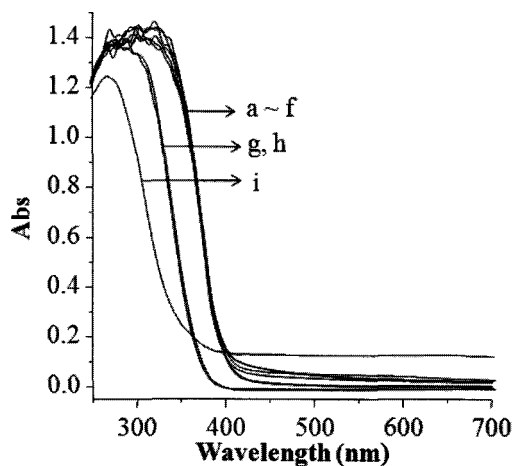
B-TiO<sub>2</sub>와 0.1 mol P-TiO<sub>2</sub>는 순수한 TiO<sub>2</sub>와 거의 유사한 파장 범위와 흡광도를 가지고 있어 순수한 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭인 3.12 eV를 가지는 것으로 확인되어 진다. 그러나 P가 0.2 mol 이상 첨가되었을 경우 흡수 파장이 단파장으로 이동하는 것을 확인하였고, 이는 TiO<sub>2</sub>보다 큰 에너지의 밴드갭을 가지고 있다고 할 수 있다.

Figure 6은 합성 나노 촉매의 형광 스펙트럼, PL을 보여주고 있다. 반도체 물질이 빛을 이용하여 들뜬 후, 이 들뜬 전자가 바닥상태로 떨어지면서 방출하는 에너지의 정도를 나타낸다. 들뜬 전자가 많을수록 바닥상태로 떨어지면서 방출하는 에너지가 커지고 그래프 커브의 강도가 증가한다. 들뜬 전자의 증가는 바닥상태에 홀을 증가시키고 이렇게 생성된 들뜬 전자와 홀에서 발생하는 OH라디칼이 증가하여 결국 촉매의 광활성을 증가시키게 된다.

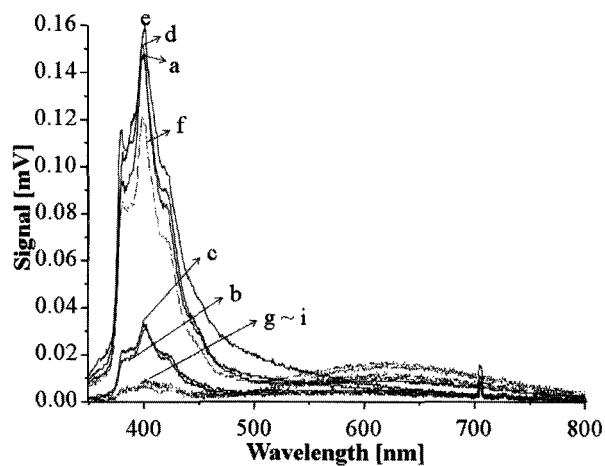
Figure 6에서 모든 나노 입자들의 최대 형광 피크가 400 nm에서 나타나고 있다. A)에서 B-TiO<sub>2</sub>는 Boron의 첨가량이 많아질수록 PL 강도가 높아지며, 0.5 또는 1.0 mol을 첨가하였을 때는 순수한 TiO<sub>2</sub>보다 높게 나왔다. B)에서는 TiO<sub>2</sub>보다 P-TiO<sub>2</sub>가 낮은 강도를 보이며 P의 첨가량이 증가할수록 강도가 점점 낮아지고 있다. 이 결과로 B-TiO<sub>2</sub>가 P-TiO<sub>2</sub>보다 높은 광활성을 보일 것으로 생각되어진다.



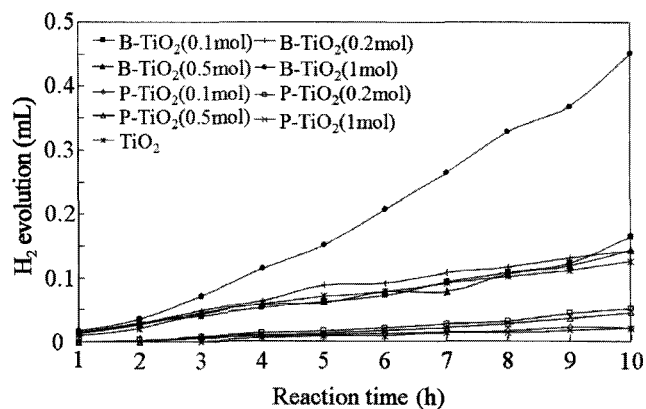
**Figure 4.** TEM images of  $\text{TiO}_2$ , B- $\text{TiO}_2$  and P- $\text{TiO}_2$  as-synthesized: a:  $\text{TiO}_2$ , b~e: B- $\text{TiO}_2$  (b:0.1 mol, c: 0.2 mol, d: 0.5 mol, e: 1 mol), f~i: P- $\text{TiO}_2$  (f: 0.1 mol, g: 0.2 mol, h: 0.5 mol, i: 1 mol).



**Figure 5.** UV-visible spectroscopy of  $\text{TiO}_2$ , B- $\text{TiO}_2$  and P- $\text{TiO}_2$  as-synthesized: a:  $\text{TiO}_2$ , b~e: B- $\text{TiO}_2$  (b:0.1 mol, c: 0.2 mol, d: 0.5 mol, e: 1 mol), f~i: P- $\text{TiO}_2$  (f: 0.1 mol, g: 0.2 mol, h: 0.5 mol, i: 1 mol).



**Figure 6.** Photoluminescence (PL) spectra of as-synthesized nanoparticles: a:  $\text{TiO}_2$ , b~e: B- $\text{TiO}_2$  (b:0.1 mol, c: 0.2 mol, d: 0.5 mol, e: 1 mol), f~i: P- $\text{TiO}_2$  (f: 0.1 mol, g: 0.2 mol, h: 0.5 mol, i: 1 mol).



**Figure 7.** Hydrogen production from methanol/water photo splitting as a function of the reaction time over the  $\text{TiO}_2$ , B- $\text{TiO}_2$  and P-  $\text{TiO}_2$ .

본 실험에서 합성한 B-TiO<sub>2</sub>, P-TiO<sub>2</sub> 나노 입자들을 이용하여 물 광분해를 통해 제조한 수소발생 누적량을 Figure 7에 제시하였다. 대체적으로 P-TiO<sub>2</sub>는 순수한 TiO<sub>2</sub>와 B-TiO<sub>2</sub>보다 낮은 수소발생 누적량을 나타내고 있으며, 첨가된 P의 양이 증가 시 오히려 수소 발생량이 감소하는 경향을 보이고 있다. B-TiO<sub>2</sub>의 경우, TiO<sub>2</sub>와 거의 비슷하거나 보다 많은 수소발생 누적량을 보이고 있고, 특히 1.0 mol의 B가 첨가되었을 때는 3시간부터 다른 광촉매보다 많은 수소발생 누적량을 나타내며, 10 시간 반응 시 0.42 mL의 수소가 누적된 것을 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결론

Solvothermal 법을 이용하여 합성한 P-TiO<sub>2</sub>, B-TiO<sub>2</sub> 나노입자들의 XRD 패턴과 TEM 이미지 분석 결과, B-TiO<sub>2</sub>의 경우 B의 첨가량에 상관없이 TiO<sub>2</sub> anatase 골격에 구조적인 결합 없이 안정적으로 삽입됨을 확인할 수 있었다. 그러나 P가 첨가될 경우 첨가량이 증가할수록 골격 구조가 무너지는 것을 확인하였다. UV-Vis, PL 분석결과로 P-TiO<sub>2</sub> 보다 B-TiO<sub>2</sub>가 더 작은 밴드갭을 가지고, 들뜬 전자의 수가 보다 많다는 것을 알 수 있었다. 이것은 보다 약한 광원으로도 광촉매 표면이 쉽게 활성화됨을 예상 할 수 있으며 홀에 보다 많은 OH 라디칼을 생성되는 것을 의미한다. 이 결과는 촉매의 광 활성화에 영향을 미쳐 광 전기화학적 수소제조 실험을 실시한 결과, B-TiO<sub>2</sub>가 보다 많은 양의 수소를 생산하였다. 특히 1.0 mol B-TiO<sub>2</sub>는 10시간 반응 후에는 0.42 mL의 수소 누적량을 보여, 순수한 TiO<sub>2</sub>보다 개선된 성능을 보여주고 있다.

#### 참고문헌

- Winter, C.-J., "Hydrogen energy- Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change," *Int J Hydrogen Energy*, **34**, S1-S52 (2009).
- Conte, M., Prosimi, P. P., and Passerini, S., "Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials," *Mater Sci Eng B*, **108**, 2-8 (2004).
- Cui, W., Feng, L., Xu, C., Lu, S., and Qiu F., "Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO<sub>2</sub> nano-film," *Catal Commun.*, **5**, 533-536 (2004).
- Miwa, T., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K., Verma, S. C., and Sugihara K., "Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> nanocomposite," *Int J Hydrogen Energy*, **35**, 6554-6560 (2010).
- Xu, Y., Xu, H., Li, H., Xia, J., Liu, C., and Liu, L., "Enhanced photocatalytic activity of new photocatalyst Ag/AgCl/ZnO," *J. Alloys. Compd.*, **509**, 3286-3292 (2011).
- Kanade, K. G., Baeg, J.-O., Mulik, U. P., Amalnerkar, D. P., and Kale, B. B., "Nano-CdS by polymer- inorganic solid-state reaction: Visible light pristine photocatalyst for hydrogen generation," *Mater. Res. Bull.*, **41**, 2219-2225 (2006).
- Kozak, O., Praus, P., Koči, K., and Klementova, M., "Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite," *J. Colloid. Interface. Sci.*, **352**, 244-251 (2010).
- Yamashita, H., Nose, H., Kuwahara, Y., Nishida, Y., Yuan, S., and Mori, K., "TiO<sub>2</sub> photocatalyst loaded on hydrophobic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> support for efficient degradation of organics diluted in water," *Appl. Catal. A Gen.*, **350**, 164-168 (2008).
- Ohno, T., Miyamoto, Z., Nishijima, K., Kanemitsu, H., and Xueyuan, F., "Sensitization of photocatalytic activity of S- or N-doped TiO<sub>2</sub> particles by adsorbing Fe<sup>3+</sup> cations," *Appl. Catal. A Gen.*, **302**, 62-68 (2006).
- Yin, S., Ihara, K., Aita, Y., Komatsu, M., and Sato, T., "Visible-light induced photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>A<sub>y</sub> (A=N, S) prepared by precipitation route," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **179**, 105-114 (2006).
- Jang, J. S., Kim, H. G., Borse, P. H., and Lee, J. S., "Simultaneous hydrogen production and decomposition of H<sub>2</sub>S dissolved in alkaline water over CdS-TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts under visible light irradiation," *Int. J. Hydrogen. Energy*, **32**, 4786-4791 (2007).
- Lee, Y., Chae, J., and Kang, M., "Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nanometer sized TiO<sub>2</sub> using a conventional sol-gel and solvothermal methods," *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 609-614 (2010).
- Baia, L., Peter, A., Cosoveanu, V., Indrea, E., Baia, M., Popp, J., and Danciu, V., "Synthesis and nanostructural characterization of TiO<sub>2</sub> aerogels for photovoltaic devices," *Thin Solid Films*, 511-512, 512-516 (2006).
- Burton, A. W., Ong K., Rea, T., and Chan, I. Y., "On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems," *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 75-90 (2009).
- Kumar, R., Ali, S. A., Mahur, A. K., Virk, H. S., Singh, F., Khan, S. A., Avasthi, D. K., and Prasad, R., "Study of optical band gap and carbonaceous clusters in swift heavy ion irradiated polymers with UV-Vis spectroscopy," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **266**, 1788-1792 (2008).