

란탄족 이온이 도핑된 Ti-SBA-15의 합성 및 그들의 광촉매 활성

홍성수*

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45

(2019년 11월 25일 접수; 2019년 12월 16일 수정본 접수; 2019년 12월 16일 채택)

Synthesis of Ti-SBA-15 Doped with Lanthanide Ions and Their Photocatalytic Activity

Seong-Soo Hong*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
45 Yongsoro, Nam-ku, Busan, 48513, Korea

(Received for review November 25, 2019; Revision received December 16, 2019; Accepted December 16, 2019)

요 약

란탄족 이온이 도핑된 Ti-SBA-15 촉매를 수열합성법으로 제조하였다. 또한 이들의 특성을 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), Diffuse reflectance spectroscopy (DRS), 가스흡착법(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 및 Photoluminescence spectrometer (PL) 등을 이용하여 조사하였고, 이 촉매를 사용하여 자외선 조사하에서 메틸렌블루에 대한 광분해 반응성을 조사하였다. 란탄족 이온이 도핑과 무관하게 Ti-SBA-15 촉매는 메조동공체 구조를 유지하고 있으며, 란탄족 이온이 치환됨에 따라 기공의 크기와 기공의 부피가 줄어들었으며 표면적은 오히려 증가하였다. 란탄족 이온의 도핑과 무관하게 전체적으로 IV형의 흡착등온선과 H2형 히스테리시스를 보여주고 있으나, 란탄족 이온이 도핑되면 히스테리시스의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 란탄족 이온의 도핑과 무관하게 가시광 영역에서의 흡수밴드는 나타나지 않으며 220 nm에서 다소 폭이 넓은 흡수피크가 나타나고 있다. 이것은 SBA-15 골격 내에 Ti가 존재한다는 것을 의미하고 있다. 메틸렌블루의 광분해 반응에서 Pr 이온을 첨가 시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었으며, Er, Eu 및 Nd 등의 란탄족 이온이 치환되면 순수한 Ti-SBA-15 촉매보다 오히려 활성이 떨어진 것을 볼 수 있다. 모든 촉매들은 410 nm 부근에서 강하고 넓은 PL 흡수밴드가 나타났으며, 이 피크의 세기가 커질수록 광분해 활성이 증가하는 것으로 나타났다.

주제어 : 란탄족 이온이 도핑된 Ti-SBA-15, 메틸렌 블루의 광촉매 분해

Abstract : Ti-SBA-15 catalysts doped with lanthanide ions (Ln/Ti-SBA-15) were successfully synthesized using conventional hydrothermal method. In addition, they were characterized by XRD, FT-IR, DRS, BET, and PL. The activity of these materials on the photocatalytic decomposition of methylene blue under ultraviolet light irradiation was also examined. Ti-SBA-15 catalysts doped with various lanthanide ions maintained their mesoporous structure. The pore size and pore volume of Ln/Ti-SBA-15 materials decreased but their surface area increased upon the doping of lanthanide ion. Ln/Ti-SBA-15 materials exhibited the type IV nitrogen isotherm with desorption hysteresis loop type H2, which was characteristic of mesoporous materials. The size of hysteresis increased in the doping of lanthanide ions on Ti-SBA-15 material. There was no absorption in the visible region (> 400 nm) regardless of the doping of lanthanide ions to TiO₂ particles, while the broad bands at 220 nm appeared at the Ln/Ti-SBA-15 samples, indicating the framework incorporation of titanium into SBA-15. 1 mol% Pr/ Ti-SBA-15 catalysts showed the highest photocatalytic activity on the decomposition of methylene blue but the Ti-SBA-15 catalysts doped with Eu, Er, and Nd ions showed lower activity compared to pure Ti-SBA-15 catalyst. The PL peaks appeared at about 410 nm at all catalysts while the excitonic PL signal was proportional to the photocatalytic activity for the decomposition of methylene blue.

Keywords : Ti-SBA-15 doped with lanthanide ions, Photocatalytic decomposition of methylene blue

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sshong@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6433; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2020.26.1.7 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

1. 서론

반도체를 이용한 불균일 광촉매반응은 유기화합물의 분해할 수 있는 새로운 기술로 알려져 있다[1]. 여러 가지의 금속 산화물 반도체 중에서 아나타제형 이산화티탄은 화학적 안정성, 비교적 낮은 가격, 무독성이며 광학적 전자적 특성 때문에 가장 효과적인 광촉매로 알려져 있다. 광촉매의 활성을 증가시키기 위해서 큰 표면적을 가지도록 충분히 작은 크기가어야 한다. 그러나 불행히도 수용액 상태에서 사용하기 위해서 작은 입자들은 반응의 마지막 단계에서 제거하기 위한 여과공정으로 인한 비용 상승을 일으키는 문제가 있다. 이와 같은 문제점은 이산화티탄을 여러 가지 물질에 고정시켜 담지된 광촉매를 개발하는 동기를 주었다[2].

분자체 골격 내에 전이금속을 삽입하는 것은 메조동공체 속으로 활성점을 도입하는 일반적인 기술로 알려져 있다. 특히, Ti를 함유한 메조동공체 물질은 산화반응에 대한 응용성을 증가시키고 있다[3]. 열적 안정성이 우수한 SBA-15의 합성 및 골격 내에 전이금속의 삽입에 대한 연구가 진행되어왔다[4]. 특히 Ti이 치환된 SBA-15 촉매는 그들의 구조적인 특성으로 인해서 다양한 선택적 산화반응에 사용되고 있다[5]. 또한, 본 연구실에서는 열적 안정성이 뛰어난 SBA-15를 성공적으로 합성하였고, 이 골격 내에 Ti를 삽입하여 광촉매 활성을 증가시킨 연구결과를 보고한바 있다[6].

이산화티탄의 표면에서 일어나는 광촉매 분해반응은 여전히 효율이 낮는데, 빛에 의한 정공과 전자의 재결합 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 정공과 전자의 재결합 속도를 낮추고, 상호 간의 전하전달 효율을 높이기 위한 노력이 행해져왔다. 즉 전이금속의 도핑이나[7], 귀금속의 침전[8] 혹은 희토류 금속이온의 도핑[9] 등이 알려져 있다. 특히 4f 궤도의 전자를 가지고 있는 란타늄 금속 이온을 첨가시킴으로서 란타늄 이온들이 유기산, 아민, 알데히드 및 알코올을 포함하는 루이스산과 결합함으로써 광촉매 활성을 증가시킬 수 있다는 연구가 많이 보고되고 있다[10]. 이들 란타늄 금속 이온들은 독특한 4f 전자구조를 가지고 있으며, 벌크(bulk) 상태의 산소 원자에 비해 높은 움직임을 가진 산소공백을 가짐으로서 산화반응에서 촉매활성이 증가하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 여러 가지 란타늄 이온이 도핑된 Ti-SBA-15를 수열합성법으로 제조하였고, 그들의 특성을 조사하였다. 또한, 메틸렌 블루의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다.

2. 실험

반응에 사용된 Ln/Ti-SBA-15 촉매는 수열 합성법을 통해 제조하였다. 먼저 증류수 160 mL에 2 M의 염산(HCl) 10 mL를 넣어 산성분위기로 만들어준 다음, 기본골격을 만드는 전구체인 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich 98%) 0.1 M (22.78 mL)를 넣고, 주형으로 이용되는 비이온성 계면활성제인 Pluronic P123 (BASF, Mw = 5750)을 4.06 g을 넣어 용해시킨다. 여기에 구조 보강제인 polyethyleneglycol (PEG, Aldrich, Mw

= 3400) 0.68 g을 주입하여 혼합해준다. 이때 구조보강제인 polyethyleneoxide (PEO)가 사용되는 것은 Ti와 란타늄 이온의 치환으로 인한 구조적 붕괴를 줄이기 위해 사용한다. 그리고 Ti의 첨가를 위해 titanium isopropoxide (TTIP, Aldrich, 97%)를 넣어주는데, 이때 가수분해 속도를 조절하기 위해 TTIP를 에탄올에 녹인 뒤 합성에 사용하였다. 이 경우 넣어주는 TTIP의 양은 tetraethylorthosilicate (TEOS)와 TTIP의 Si/Ti 비가 30 : 1이 되도록 하기 위해 TTIP 0.826 mL를 사용하였다. 또한 란타늄 이온을 첨가하기 위해 0.0001 M Ln(NO₃)₃(Ln = Pr, Cs, Nd, Yb, Er 및 Eu) 수용액을 만들어 사용하였다. 이 때 넣어준 란타늄 이온의 양은 Ti와의 비가 1 mol%가 되도록 하여 37 °C에서 24 h 혼합하여 혼합용액을 만들었다.

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

제조된 촉매들의 결정 구조를 확인하기 위해서 X선 회절기(X-ray diffraction, XRD, Philips X'pert diffractometer/Cu K α radiation)를 사용하여 결정각을 확인하였으며, 합성된 물질의 화학적 결합 상태 및 구조를 알아보기 위해서 FT-IR spectrophotometer (Jasco FT/IR-5300)를 이용하여 400~4,000 cm⁻¹의 진동수 범위의 IR spectra를 분석하였다. 또한, 제조된 촉매들의 흡광도 및 띠편차를 알아보기 위해 UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS, Varian Cary 100)를 이용하여 측정하였고, 촉매의 분광학적 특징을 살펴보기 위해 Photoluminescence spectrometer (PL, Hitachi F-4500, Fluorescence spectrophotometer)를 사용하였다. 촉매의 표면적, 기공 부피 및 기공의 분포 등을 측정하기 위해 표면 측정 장치(Quntachrome, Autosorb-1 Surface Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

고압 수은램프(500 W, Kumkang Co.)를 이용하여 촉매의 메틸렌블루의 광분해 특성을 비교 해보았다. 반응물의 초기 농도는 20 ppm, 촉매의 첨가량은 1 g L⁻¹으로 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(Spectrophotometer, Shimadzu, UV-240)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

여러 가지 란타늄 이온이 치환된 Ln/Ti-SBA-15 촉매에 대한 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로 메조 동공체의 경우 1° 부근의 저각에서 특성 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다[11]. 본

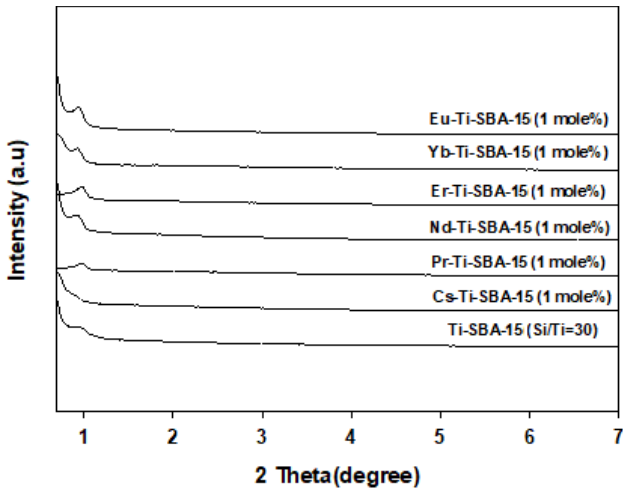


Figure 1. X-ray diffraction patterns of pure Ti-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts with doped various lanthanide ions.

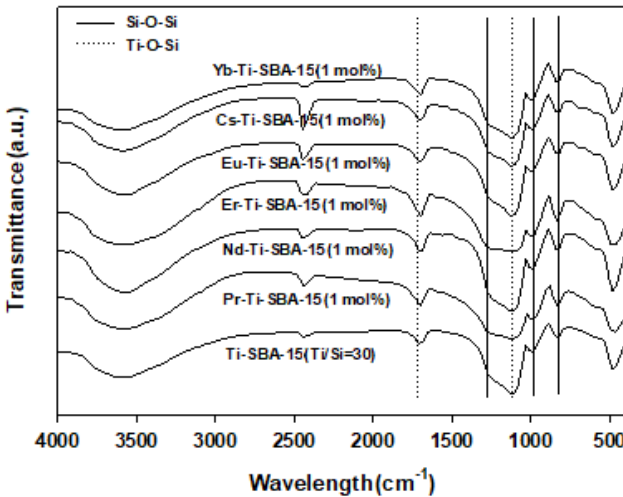


Figure 2. FT-IR spectra of pure Ti-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts with doped various lanthanide ions.

실험에서 합성된 란탄족 이온이 치환된 촉매들에서 대부분 1° 부근의 저각에서 특성피크가 나타났다. 이것은 란탄족 이온이 치환되더라도 메조동공 구조를 잘 유지하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 도핑된 란탄족 이온의 양이 그다지 많지 않기 때문으로 생각된다.

제조된 Ln/Ti-SBA-15 입자의 구조적 특성을 알아보기 위해 FT-IR 분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 나타나듯이 순수한 Ti-SBA-15와 여러 가지의 란탄족 이온이 치환된 촉매에서 거의 같은 구조를 보여주고 있다. 이것은 XRD 분석 결과에서도 나타나듯이 치환된 란탄족 이온의 양이 적어서 Ti-SBA-15 입자의 구조에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

일반적으로 Si 구조체의 경우 Si-O-Si 진동 흡수 피크의 경우 약 460 cm⁻¹, 800 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다. 그리고 구조 내에 Ti가 치환되거나 담지된 TiO₂가 있는 경우 Si-O-Ti 진동 흡수 피크가 960 cm⁻¹ 부근에서 나타나는

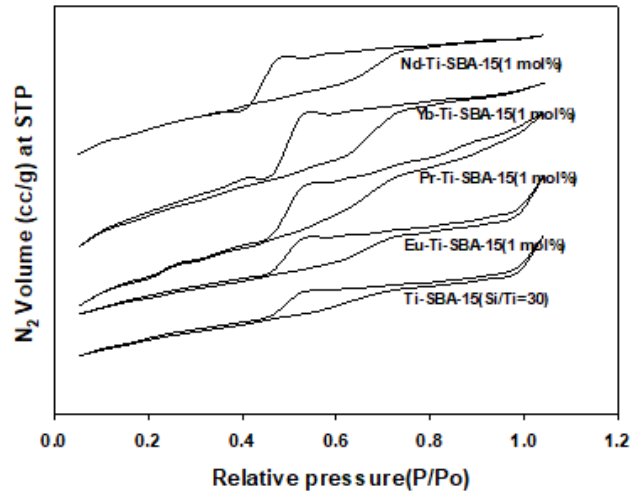


Figure 3. N₂ adsorption/desorption isotherm of pure Ti-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts with doped various lanthanide ions.

것으로 알려져 있다[12]. 그리고 Si-O-Ti 진동 흡수 피크의 경우 친수성인 Ti-기나 TiO₂ 작용기에 의해 1,620 cm⁻¹ 부근에서 물 피크가 나타나는데 이를 통해 들어간 Ti-기나 TiO₂의 양의 변화를 확인할 수 있다. Figure 2에서 나타나듯이 Ti가 치환됨에 따라 960 cm⁻¹ 부근에서 Ti-O-Si 피크의 진동이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Ti가 SBA-15의 골격에 잘 삽입되었음을 의미한다. 3,400 cm⁻¹ 부근의 넓은 밴드와 1,620 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 수소결합을 갖고 있는 물분자와 결합한 Ti-OH 결합의 O-H 신축진동에 연관된다. 실제로 소성온도가 높아지더라도 1,620 cm⁻¹ 부근의 흡수 피크들은 강한 강도로 나타내는데, 표면 수산기는 원자가피의 정공을 포획하여, 생성된 전자와 정공의 생존기간을 증가시키고 전도띠에서 산소분자의 화학흡착을 증가시키는 것으로 알려져 있다[13].

Figure 3에 여러 가지 란탄족 이온이 치환된 Ti-SBA-15의 N₂ 흡탈착 곡선을 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 란탄족 이온의 도핑과 무관하게 전체적으로 IV형의 흡착등온선과 H2형 히스테리시스를 보여주고 있다. 그러나 란탄족 이온이 도핑되면 히스테리시스의 크기가 커지는 것을 볼 수 있다. 이것은 기공의 입구보다 내부의 동공이 더 큰 ink-bottle형 기공의 양이 많아지기 때문이다[14].

Figure 4에 Ti-SBA-15 및 란탄족 이온이 치환된 Ti-SBA-15의 기공크기의 분포곡선을 나타내었다. Ti-SBA-15에 비해 란탄족 이온이 치환된 경우 분포곡선이 좁아지는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Table 1의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 란탄족 이온이 치환됨에 따라 기공을 막아 버림으로서 기공의 크기가 작아지면서 분포곡선이 좁아지면서 뾰족해지는 것을 볼 수 있다.

Figure 5에 Ti-SBA-15 및 Ln/Ti-SBA-15 촉매들의 UV-DRS 흡광도를 나타내었다. UV-vis spectroscopy는 Ti이 치환된 분자체에서 Ti⁴⁺ 이온의 성질이나 배위상태를 알아보는데 널리 사용되고 있다[15]. 분자체 골격 내에 고립된 Ti⁴⁺ 이온이 사면체 배위를 가질 때는 210 ~ 230 nm에서 팔면체 배위를 가

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

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cc g ⁻¹)	Pore size (nm)	Catalytic activity ^a k' [×10 ⁻² min ⁻¹]
Ti-SBA-15 (Si/Ti = 30)	874	9.5	4.4	1.5
Pr-Ti-SBA-15 (1 mol%)	1,329	6.8	3.0	2.1
Cs-Ti-SBA-15 (1 mol%)	1,256	7.8	3.4	1.6
Nd-Ti-SBA-15 (1 mol%)	1,012	8.5	3.5	1.3
Yb-Ti-SBA-15 (1 mol%)	1,360	7.2	3.2	1.4
Er-Ti-SBA-15 (1 mol%)	885	9.1	4.2	1.0
Eu-Ti-SBA-15 (1 mol%)	832	9.6	4.6	0.9

^aApparent first-order constant (k_{app}) of photocatalytic degradation of methylene blue

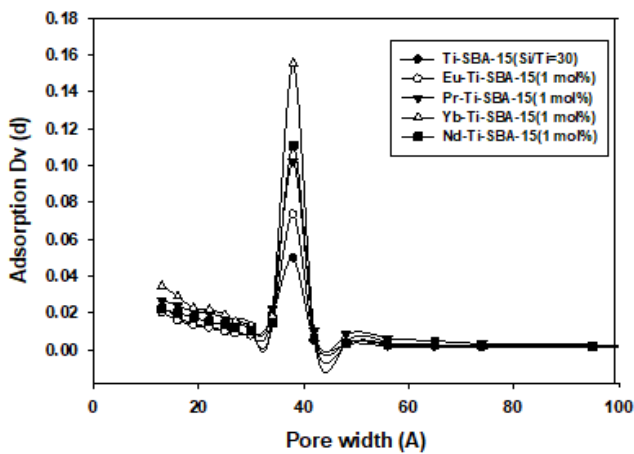


Figure 4. Pore size distribution of pure Ti-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts with doped various lanthanide ions.

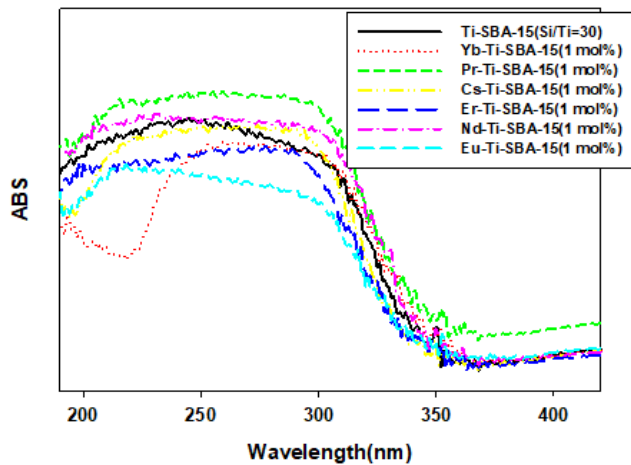


Figure 5. Diffuse reflectance spectroscopy patterns of pure Ti-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts with doped various lanthanide ions.

질 때는 240 ~ 250 nm에서 피크가 나타나는 것으로 보고되고 있다[16]. 또한 이산화티탄을 형성하면 330 nm 부근에서 threshold 흡수피크를 보여주고 있다. Ti-SBA-15와 란탄족 이온이 치환된 Ti-SBA-15 촉매에서 220 nm에서 다소 폭이 넓

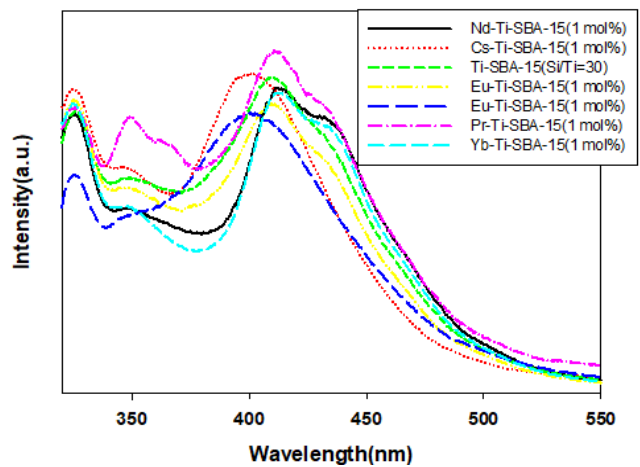


Figure 6. Photoluminescence spectra of pure Ti-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts with doped various lanthanide ions.

은 흡수피크가 나타나고 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. Figure 6에 Ti-SBA-15 및 Ln/Ti-SBA-15 촉매들의 PL 분석 결과를 나타내었다. 이때 최대발광피크는 400 ~ 450 nm이고, 최대 발광피크의 파장은 Pr 이온이 도핑된 촉매에서 나타났다.

란탄족 이온이 치환된 경우와 순수한 Ti-SBA-15가 모두 같은 모양의 PL 피크를 나타내고 있는데, 이것은 란탄족 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[17]. Ln/Ti-SBA-15 촉매의 경우 두 개의 뚜렷한 PL 피크가 410 및 450 nm에서 나타났다. 또한 엑시톤 PL 피크의 강도가 커질수록 산소 결함이나 공백의 정도가 커진다. 또한 광촉매반응이 진행되는 동안 산소 결함이나 공백은 전자와 정공이 재

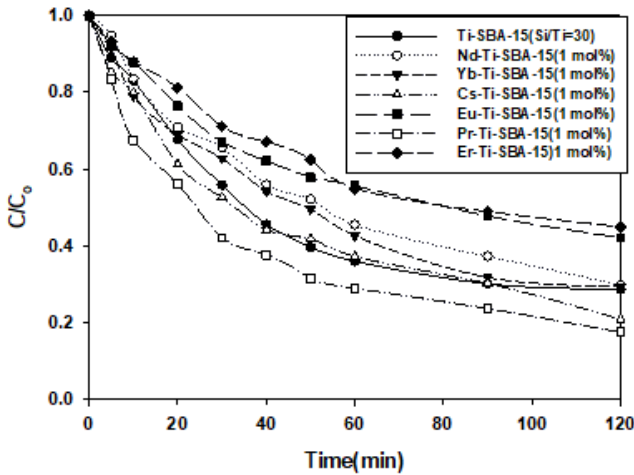


Figure 7. Photocatalytic activity of pure Ti-SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts with doped various lanthanide ions.

결합하는 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, 란탄족 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[18].

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

그리고 이것을 적분해서 정리하면 최종적으로 다음과 같은 유사 1차 속도식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t \quad (2)$$

여기서 C_0 와 C 는 반응물의 초기농도 및 일정 반응시간(t) 후의 반응물 농도이며, k_{app} 는 유사 1차 속도상수이다. 이 속도상수는 반응온도나 반응물의 pH 등의 반응 조건에 영향을 받으며, 이 값이 커질수록 그 촉매의 반응성이 커진다는 것을 나타낸다.

란탄족 이온이 치환된 경우와 순수한 Ti-SBA-15 촉매에 대

한 메틸렌블루의 광분해 반응성을 Figure 7과 Table 1에 나타내었다.

여기서 1 mol% Pr 이온을 첨가 시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었으며, Er, Eu 및 Nd 이온이 치환된 촉매에서는 순수한 Ti-SBA-15 촉매보다 오히려 활성이 떨어진 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Figure 6에 나타난 것처럼 PL 분석 결과와도 잘 일치하고 있는데, PL 피크의 강도의 순서와 광촉매 활성의 순서가 일치하는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 란탄족 이온이 도핑된 Ti-SBA-15를 수열합성법으로 제조하였고, 그들의 특성분석을 XRD, FT-IR, DRS, BET 및 PL 등을 사용하여 행하였다. 또한, 메틸렌블루의 분해반응에서 광촉매로서의 활성을 조사하였다. 그 결과로 란탄족 이온이 도핑된 Ti-SBA-15 촉매에서도 메조동공체 구조를 가지고 있으며, 란탄족 이온이 치환됨에 따라 기공의 크기와 기공의 부피가 줄어들었으며 표면적은 오히려 증가하였다. 메틸렌블루의 광분해 반응에서 1 mol%의 Pr 이온을 첨가 시킨 것이 가장 높은 광촉매 활성을 보여주었으며, Er, Eu 및 Nd 이온이 치환된 촉매에서는 순수한 Ti-SBA-15 촉매보다 오히려 활성이 떨어진 것을 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년도)로 수행된 연구결과입니다.

References

1. Matsuda, S., and Kato, A., "Titanium Oxide Based Catalysts-a Review," *Appl. Catal.* **8**, 149-165 (1983).
2. Kamat, P. V., and Dimitrijevic, N. M., "Colloidal Semiconductors as Photocatalysts for Solar Energy Conversion," *Sol. Energy*, **44**, 83-98 (1990).
3. Notari, B., "Microporous Crystalline Titanium Silicates," *Adv. Catal.*, **41**, 253-334 (1996).
4. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., and Stucky, G.D., "Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024-6036 (1998).
5. Newalkar, B. L., Olanrewaju, J., and Komarneni, S., "Direct Synthesis of Titanium-Substituted Mesoporous SBA-15 Molecular Sieve under Microwave-Hydrothermal Conditions," *Chem. Mater.*, **13**, 552-557 (2001).
6. Jung, Y. S., Baek, S. H., Lim, K. T., Park, S. S., Lee, G. D., and Hong, S. S., "Synthesis of Ti-containing SBA-15 Materials and Studies on Their Photocatalytic Decomposition

- of Orange II,” *Catal. Today*, **131**, 437-443 (2008).
7. Anderson, C., and Bard, A. J., “Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Materials,” *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 2611-2616 (1997).
 8. Ogawa, S., Hu, K., and Band, A. J., “Photoelectrochemistry of Films of Quantum Size Lead Sulfide Particles Incorporated in Self-Assembled Monolayers on Gold,” *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 5707-5711 (1997).
 9. Kim, D. H., Woo, S. I., Moon, S. H., Kim, H. D., Kim, B. Y., Cho, H. J., Joh, Y. G., and Kim, E. C., “Effect of Co/Fe Co-doping in TiO_2 Rutile Prepared by Solid State Reaction,” *Solid State Commun.*, **136**, 554-558 (2005).
 10. Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Eliyas, A., and Petrov, L., “Photocatalytic properties of TiO_2 modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution,” *Appl. Catal. B.*, **63**, 266-271 (2006).
 11. Li, G., and Zhao, X. S., “Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium-Containing Mesoporous SBA-15,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3569-3573 (2006).
 12. Alba, M. D., Luan, Z., and Klinowski, J., “Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and Characterization,” *J. Phys. Chem.*, **100**, 2178-2182 (1996).
 13. Saif, M., and Abdel-Mottaleb, M. S. A., “Titanium Dioxide Nanomaterial Doped with Trivalent Lanthanide Ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, Characterization and Potential Applications,” *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 2863-2874 (2007).
 14. Lopez, T., Rojas, F., Alexander-Katz, R., Galindo, F., Balankin, A., and Buljan, A., “Porosity, Structural and Fractal Study of Sol-gel $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ Mixed Oxides,” *J. Solid State Chem.*, **177**, 1873-1885 (2004).
 15. Tuel, A., “Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Titanium Silicoaluminophosphate TAPSO-5,” *Zeolites*, **15**, 228-235 (1995).
 16. Boccuti, M., Rao, K. M., Zecchina, A., Leofanti, G., Petrini, A., Morterra, C., Zecchina, A., and Costa, G., “Structure and Reactivity of Surfaces”, Elsevier, Amsterdam (1989).
 17. Uno, M., Kosuga, A., Okui, M., Horisaka, K., and Yamanaka, S., “Photoelectrochemical Study of Lanthanide Titanium Oxides, $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Sm, and Gd),” *J. Alloys Compd.*, **400**, 270-275 (2005).
 18. Turchi, C. S., and Ollis, D. F., “Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack,” *J. Catal.*, **122**, 178-192 (1990).