

알콕사이드 가수분해법에 의해 제조된 TiO_2 분말을 이용한 Mica의 표면 개질

한상필 · 윤영훈 · 이상훈* · 최성철

한양대학교 무기재료공학과

*대한광업진흥공사 기술연구소

(1999년 2월 12일 접수)

Surface Modification of Mica Using TiO_2 Prepared by Alkoxide Hydrolysis Method

Sang Pil Han, Young Hoon Yun, Sang Hoon Lee* and Sung Churl Choi

Department of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

*Technology & Research Institute of KORES, Seoul 133-791, Korea

(Received February 12, 1999)

초 록

Titanium iso-propoxide를 가수분해시켜 생성된 TiO_2 입자를 수계에서 이종극성응고(heterocoagulation)법을 이용하여 mica표면에 흡착시켰다. 알콕사이드 가수분해를 통한 TiO_2 입자 제조시, 초기 출발물질의 농도가 alkoxide 0.025 mol. 증류수 0.1 mol일 때, 가장 단분산 구형입자에 가까운 TiO_2 입자가 얻어졌다. 제조된 TiO_2 분말은 $500^\circ C$ 에서 2시간 하소하였을 때 anatase 상으로 전이하였으며, $1000^\circ C$ 에서 2시간 하소한 분말은 전체가 rutile 상으로 전이된 것이 관찰되었다. 제조된 TiO_2 분말과 mica의 증류수에서의 표면 제타전위(zeta-potential) 측정 결과, TiO_2 는 pH 3.9에서 등전점(iso electric point)를 나타내었고, mica는 pH 3.25에서 등전점을 나타내었다. 두 물질간의 최대 표면 제타전위차는 pH 3.6~3.7 부근에서 관찰되었으며 이 범위에서 mica 표면에 TiO_2 분말을 이종극성응고(heterocoagulation)법을 이용하여 흡착시켰다. 제조된 TiO_2 분말의 특성을 TG-DTA, XRD, SEM으로 관찰하였고, TiO_2 분말이 흡착된 mica의 형상 및 열적거동을 관찰하였다.

ABSTRACT

TiO_2 powder was adsorbed on the surface of mica using the heterocoagulation method in water. TiO_2 powder was prepared from hydrolysis of titanium-iso propoxide in a mixed solvent of anhydrous ethanol and water. When the molar ratio of water to titanium iso-propoxide was 0.25, monodispersed spherical TiO_2 particles were obtained. The prepared TiO_2 powder showed anatase phase after heat treatment at $500^\circ C$ for 2 h and then transformed to rutile phase after heat treatment at $1000^\circ C$ for 2 h. The iso-electric points of TiO_2 and Mica were pH 3.9 and pH 3.25, respectively, which were measured by the Z-potential analysis in water base. The maximum Z-potential difference between two powders was observed in the range of pH 3.6~3.7. TiO_2 powder was adsorbed on the surface of mica by heterocoagulation method in pH 3.6~3.7. The properties of prepared TiO_2 powder was characterized by TG-DTA, XRD and SEM. The morphology and thermal properties of TiO_2 -adsorbed mica were examined.

Key words: Alkoxide, Heterocoagulation, Hydrolysis, Zeta-potential

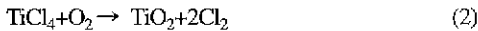
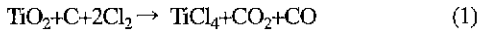
1. 서 론

TiO_2 (rutile)는 산화물계의 중요한 성분으로, 빛을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색안료용 재료 및 자외선차폐제로서의 활용가치가 높은 재료이다.^{1,2)} TiO_2 rutile 상은 다른 재료에 비해 유전상수와 굴절률이 높고 기름의 흡착 및 착색력이 우수할 뿐만 아니라 강산이나 강염기성 분위기에서도 화학적으로 안정하여 광학용 코팅, 빔

스플리터(beam splitter), 비반사 코팅막(anti-reflection coating film)등에 사용되고 있으며^{12,13)} 최근에는 전세계적으로 환경문제 대두와 에너지 자원에 대한 관심의 집중으로 인하여 TiO_2 (anatase) 광촉매의 특성을 이용하여 태양에너지를 광전기화학적으로 변환시켜 물을 전기분해시키는 반도체 전극^{2,11,15,16)} 및 항균성을 이용한 폐수정화 처리시설 등에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

TiO_2 분말의 제조에는 전통적으로 황산법(sulfate process)

과 염소법(chloride process)이 이용되어져 왔으나, 황산법으로 얻은 TiO_2 분말은 가수분해 후 얻어진 수산화물을 최소한 후 분쇄과정에서 불순물의 혼입으로 인한 최종제품의 품질저하 문제를 발생시킬 수 있으며, 염소법은 최종제품의 입도와 순도는 높은 편이지만, 식 (1), (2)의 반응에 의해 생기는 가스(HCl , Cl_2)에 의한 부식 및 취급물질이 위험하다는 단점을 가지고 있다. ((1)식 사열화티탄의 제조공정 (2)식 산화분해공정)



따라서, 언급된 단점을 해결하면서 고순도, 미립자의 TiO_2 분말제조에 대한 연구가 활발히 진행되었는데, 졸-겔(sol-gel)법, 수열합성법 등으로 TiO_2 원료분말 입자의 형상, 크기 및 크기분포등을 조절하는 연구가 발표되었다.^{5,5)} 이중 금속알콕사이드를 이용한 세라믹 분말의 제조는 출발물질이 고가이고 공기중의 수분과 민감하게 반응하여 급격한 가수분해반응을 일으킨다는 실험상의 난점을 가지고 있지만, 기존의 방법에 비해 고순도의 미립자 분말을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 한편 알콕사이드 가수분해법에 의해 제조된 분말은 다시 응집하는 등의 문제점이 발생하지만, 많은 연구자들이 전해질(electrolytes)의 첨가,¹¹⁾ 분산제(dispersant)의 첨가^{4,9)} 및 초음파 조사에 대한 효과^{4,10)} 등에 대한 연구를 통하여 해결방안을 모색하기도 하였다.

본 연구에서는 현재 화장품 및 도료, 안료등의 원료로 많이 사용되고 있는 Mica의 표면을 TiO_2 분말을 이용하여 개질시키는 방법에 대하여 고찰하였다. TiO_2 분말의 제조는 Titanium iso-propoxide를 가수분해시켜 구상입자를 제조하고,^{5,8)} 전해질, 분산제 등의 효과가 아닌 출발물질의 농도, 온도, 교반속도 등이 생성되는 입자에 미치는 영향에 대하여 고찰하였으며, Mica 표면에 TiO_2 분말의 흡착은 수용액 매체중에 분산되어 있는 입자의 표면에서 발생하는 전위차를 이용하여 흡착시키는 이중극성응고(heterocoagulation)법을 사용하였다.^{1,6,7)}

2. 실험방법

2.1. TiO_2 분말의 제조

Fig. 1에는 TiO_2 분말제조 공정을 나타내었다. TiO_2 분말의 제조를 위한 출발물질로는 Titanium iso-propoxide (titanium(IV)iso-propoxide, 98+%, ACROS)를 사용하고, 용매로는 무수에탄올, 그리고 가수분해를 위해 2차 증류수를 사용했다. 균일한 크기의 TiO_2 분말을 제조하기 위한 조건을 규명하기 위하여 증류수를 시간에 따라 첨가시키는 경우와 증류수 혼합용액을 알콕사이드 혼합용액과 동시에 교반하는 경우에 대하여 각각 고찰하였다. 전

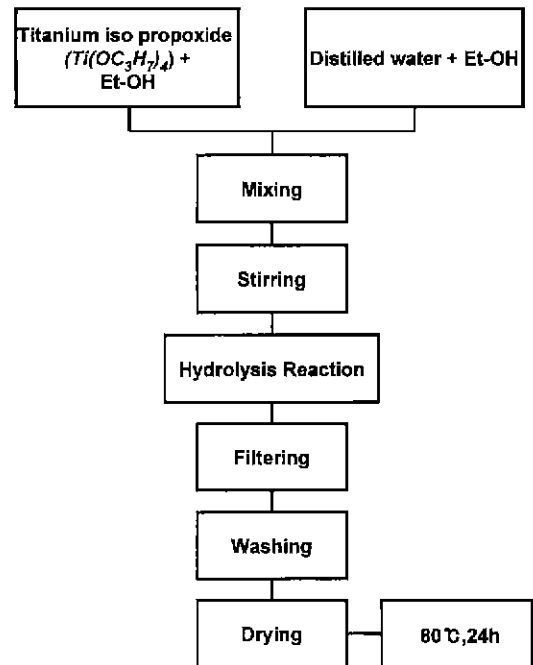


Fig. 1. Fabrication process of TiO_2 powder.

자의 경우는 0.1 mol Titanium iso-propoxide와 에탄올의 혼합용액에 증류수의 초기농도를 0.1~0.2 mol의 범위로 변화시킨 혼합용액을 상온에서 5 cc/min의 속도로 적하시킨 후 입자형태와 크기를 살펴보고, 후자의 경우는 Titanium iso-propoxide의 초기농도를 0.025~0.1 mol로 변화시킨 Titanium iso-propoxide와 에탄올의 혼합용액 250 cc와 0.1 mol 증류수-에탄올 혼합용액 250 cc를 사구 플라스크에 동시에 넣고 혼합하여 교반속도 320 rpm, 교반온도 25°C, 교반시간을 90분으로 설정한 후, 제조된 분말의 크기와 형상을 관찰하였다.

알콕사이드 혼합용액 제조시에는 알콕사이드가 공기중의 수분과도 민감하게 반응하는 것을 방지하기 위하여 상기 두 경우 모두 N_2 gas를 흘려보내면서 공기와의 반응을 차단하기 위하여 glove bag내에서 실시하였다. 가수분해 반응이 종결된 후 가수분해 용액은 0.22 μm glass filter를 사용하여 용매를 제거하였고, 미반응 알콕사이드의 제거를 위하여 여과공정시 무수에탄올로 수세공정을 실시하였다. 이 때 수세공정의 종결은 여과액에 물을 떨어뜨려 침전이 발생하지 않을 때까지 반복해서 실시하였다. 이 후 여과된 분말은 80°C에서 하루정도 건조시킨 후, SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL JXA-840A, Japan), TG-DTA(TG-DTA 2000S, MAC, Japan), XRD(Rigaku, Co., Japan)등으로 미세구조 관찰, 상분석 및 특성을 평가하였다.

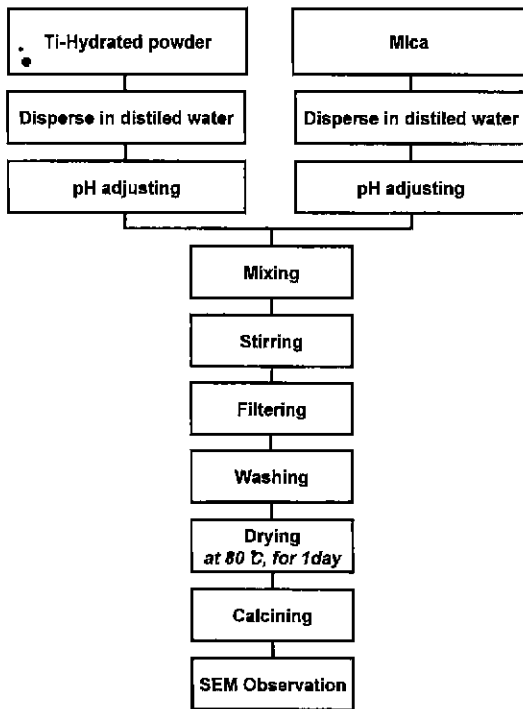


Fig. 2. Fabrication procedure of TiO₂-adsorbed mica.

2.2. Mica 표면에서의 TiO₂ 분말 흡착

Mica 표면에 TiO₂ 분말을 흡착시키기 위한 공정을 Fig. 2에 나타내었다. Mica(생운모, 인도산) 표면에 TiO₂ 분말을 흡착시키기 위하여 제조된 TiO₂ 입자와 mica 입자의 표면제타전위를 Zeta-potential analyzer(Zeta Plus, Brookhaven Instruments, Co., USA)로 측정하였다. 측정된 결과를 이용하여 두 입자가 최대 정전기적 인력을 가지는 pH 범위로 두 슬러리 용액을 적정한 뒤 두 슬러리 용액을 동시에 혼합하여 교반하였다. 이 때, 온도변화에 따른 흡착 조건을 규명하기 위하여 상온과 90°C에서 교반했을 때의 흡착상태 및 흡착된 정도를 관찰하였다. 교반시간은 30분, 교반속도는 150 rpm, 탈수공정 후 분말은 증류수를 이용하여 세척하였고, 반응이 끝난 분말을 80°C에서 하루정도 건조시킨 후, 1000°C에서 2시간 하소 한 후 미세구조 관찰 및 열적거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 TiO₂ 분말의 SEM 관찰

Table 1에는 출발물질의 농도변화와 반응시 설정 조건을 나타내었고, Fig. 3은 각각의 실험조건에서 제조된 분말의 SEM 분석사진을 나타내었다. 0.1 mol Titanium iso-propoxide와 Et-OH의 혼합용액에 0.1 mol 증류수와

Table 1. The Concentrations of Starting Materials and Stirring Conditions

	Titanium alkoxide	H ₂ O	Temperature (°C)	Stirring speed (r.p.m)
S1	0.1 mol	0.1 mol	0	150
S2	0.1 mol	0.1 mol	25	150
S3	0.1 mol	0.2 mol	25	150
S4	0.1 mol	0.2 mol	25	320
S5	0.025 mol	0.1 mol	25	320

Et-OH의 혼합용액을 5 cc/min로 적하시켜 상온(25°C±1, S2)과 0°C(S1)에서 교반했을 때 생성된 분말의 형상은 두 경우 모두 비슷한 크기의 입자크기와 구형의 형상을 나타냈다. 따라서, 제조온도가 최종 분말의 형상에 대해 비교적 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

한편, 0.025 mol Titanium iso-propoxide와 Et-OH의 혼합용액에 0.1 mol 증류수와 Et-OH 혼합용액을 동시에 혼합하여 격렬하게(320 rpm) 교반시켜 생성된 분말의 경우(S5)는 증류수를 시간에 따라 적하시켰을 경우(S1~S3)에 비하여 고른 입자 크기분포를 나타내었다. Fig. 3의 미세구조에서 나타난 것과 같이 증류수를 시간에 따라 적하시킨 경우는 반응 초기에 증류수와 반응하여 가수분해되는 알콕사이드의 양과 시간변화에 따라 반응하는 알콕사이드의 양이 달라져서 불균일한 핵 형성 및 성장이 일어나 입자크기 분포가 불균일한 경향을 나타내는 것으로 추정된다.

또한, 미세구조의 관찰에서 알 수 있듯이 가수분해시 교반속도에 따라 다소 차이를 나타냈으며, 150 rpm으로 교반시킨 경우, 제조된 분말(S1~S3)은 입자간의 응집을 관찰할 수 있었지만, 상대적으로 빠른 속도로 교반시킨 경우(320 rpm)의 생성 분말(S5)은, 전자의 경우에 비하여 응집 상태가 비교적 양호하게 관찰되었다. 따라서, 이후의 실험과정에서는 초기출발물질 농도를 0.025 mol Titanium iso-propoxide와 0.1 mol 증류수 혼합용액을 동시에 혼합하여 빠른 속도로 교반시켜 생성된 분말을 사용하였다.

3.2. 생성된 TiO₂ 분말의 열적 특성 조사

Fig. 4에는 TiO₂ 분말을 5°C/min의 조건으로 1000°C까지 승온시켰을 경우의 시차열분석(TG-DTA) 결과를 나타내었다. TG 곡선의 변화거동은 200°C 부근에서 전체 시료 중 약 20% 정도의 감량을 나타내고 있으며, 이러한 경향은 건조 중에 모두 이탈되지 않은 용매 및 증류수의 이탈에 기인하는 피크로 추정된다. 한편, DTA 곡선에서는 400°C 부근에서 상전이에 따른 것으로 추정되

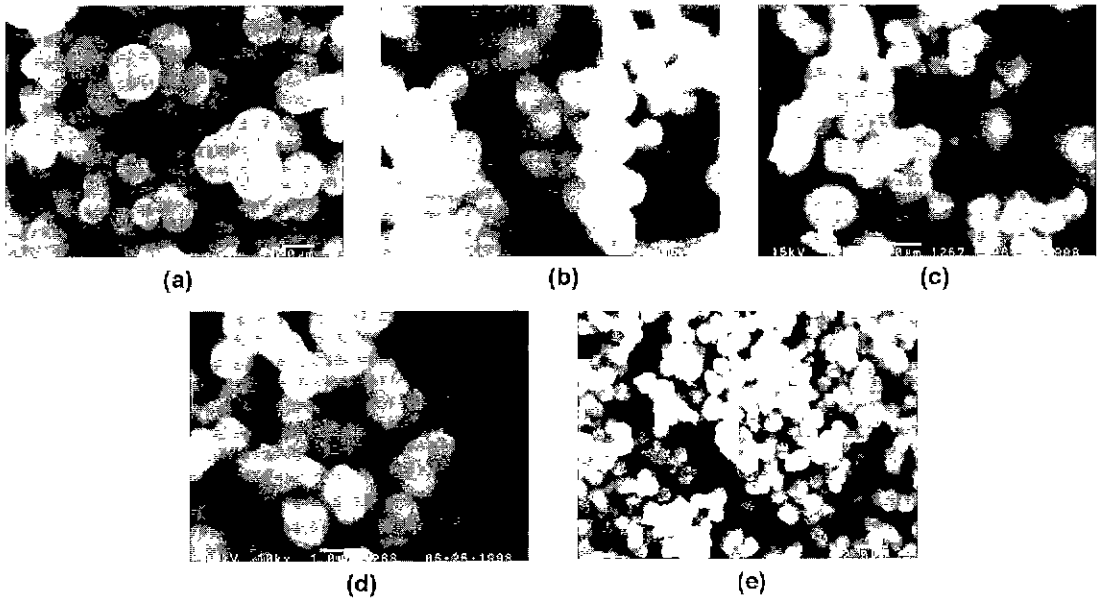


Fig. 3. SEM micrographs of hydrates: (a) S1 (0.1 mol alkoxide /0.1 mol H₂O, 0°C), (b) S2 (0.1 mol alkoxide /0.1 mol H₂O, 25°C), (c) S3 (0.1 mol alkoxide /0.2 mol H₂O, 25°C), (d) S4 (0.1 mol alkoxide /0.2 mol H₂O, 25°C) and (e) S5 (0.025 mol alkoxide /0.1 mol H₂O, 25°C)

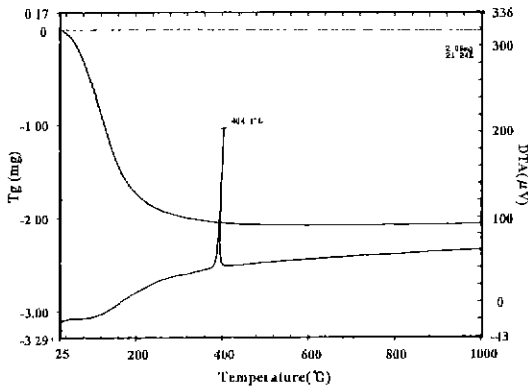


Fig. 4. TG-DTA curves for TiO₂ powders.

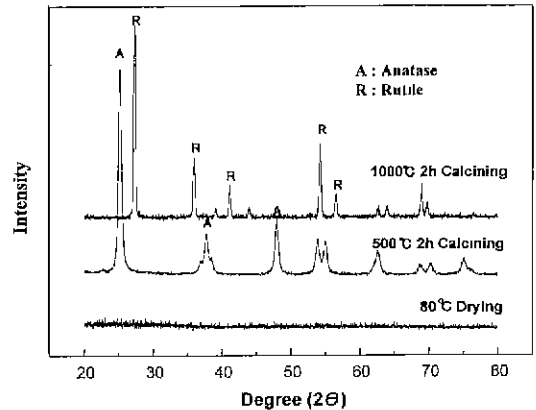


Fig. 5. XRD patterns of TiO₂ powders.

는 발열 피크가 관찰되어졌다.

Fig. 5는 제조된 TiO₂ 분말의 X선 상분석 결과로서, 알콕사이드의 가수분해에 의해 생성된 분말을 80°C에서 건조한 후 500°C, 1000°C에서 2시간 하소한 후의 X선 회절패턴을 [30 kV, 40 mA, Scan speed 3°/min, Cu target]의 조건으로 분석한 결과이다. 생성된 분말을 건조한 후의 X선 회절은 비정질상태를 보여주고 있으며, 500°C에서 2시간 하소한 분말은 모두 anatase상으로 전이되었음을 알 수 있었다. 이것은 DTA 곡선에서 나타난 400°C 부근에서의 발열 피크가 비정질에서 anatase상으로 전이되는 것으로 X선 회절 분석결과와 일치하는 것

으로 여겨지며, 1000°C에서 2시간 하소한 분말의 X선 회절은 rutile상으로 전이되었음을 확인할 수 있었다.

3.3. 제조된 TiO₂ 분말의 Mica 표면에서의 흡착

Fig. 6에 제조된 TiO₂ 입자의 표면제타전위와 Mica의 수용액중에서의 표면제타전위를 Zeta-potential analyzer로 측정된 제타전위 결과를 나타내었다. 제타전위 결과를 분석하면, 알콕사이드로부터 제조된 TiO₂ 입자의 등전점(iso electric point)은 pH 3.9정도에서 나타났고, mica 분말의 등전점은 pH 3.25 정도에서 나타났으며, 두 입자간에 표

면 전하가 최대 표면제타 전위차를 나타낼 수 있을 것이라고 판단되어지는 pH의 범위는 pH 3.6~3.7 정도에서 관찰되었다.

한편, 최대 표면제타 전위차를 나타내는 범위(pH 3.6~3.7)에서 TiO₂ 입자의 제타전위는 약 20 mV로, 입자상호간 응집을 최소화하는데 필요한 약 25 mV의 제

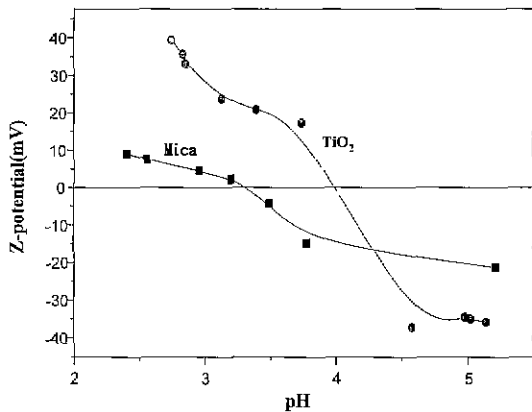


Fig. 6. Zeta-potential of TiO₂ and mica as a function of pH.

타퍼텐셜에 상응하는 반발장벽에 도달하지 못하여 TiO₂ 입자의 mica 표면에의 흡착상태는 완벽한 분산상태를 나타내지는 못할 것으로 예측할 수 있고,¹⁷⁾ 아래의 Fig. 7 SEM 사진으로부터 확인 할 수 있었다.

Fig. 7에 제조된 TiO₂ 분말이 흡착된 Mica의 미세구조를 나타내었다. 제조된 TiO₂ 분말을 제타전위 결과를 기초로 하여 상온과 90°C에서 흡착시킨 결과, 90°C에서 반응시켰을 때는 TiO₂ 입자간의 응집이 많이 관찰되었다. 이것은 90°C에서 교반했을 경우에는 용액내에 존재하는 H⁺ 이온이 온도상승에 의한 증발로 인하여 용액내 존재하는 H⁺ 이온의 수가 상대적으로 감소하여 pH가 초기상태인 3.6~3.7 범위에서 반응후 용액내의 pH가 TiO₂ 입자의 등전점 부근인 pH 3.8~3.9 범위로 이동하여, TiO₂ 입자간의 van der waals 인력에 의한 응집이 심하게 발생한 것으로 추정한다. 한편, Fig. 8과 Fig. 9에는 원료 mica와 TiO₂가 흡착된 mica에 대한 EDS 분석결과를 나타내었다. Fig. 9의 EDS 분석의 결과로부터 mica에 흡착된 물질의 원소는 Ti임을 확인할 수 있었고, Ti의 검출강도가 Fig. 8의 원료 mica의 EDS 분석에서 나타나는 Ti 원소와 mica의 주성분 원소인 Si보다 상대

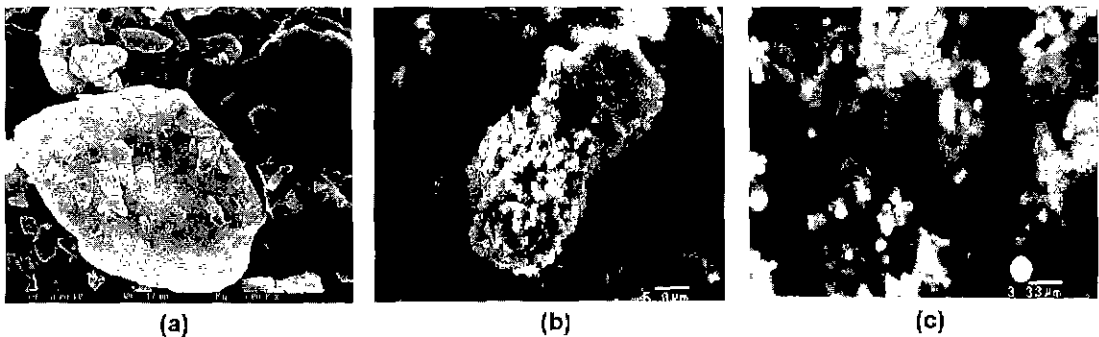


Fig. 7. SEM micrographs of TiO₂-adsorbed mica: (a) before, (b) after string at 90°C and (c) after stirring at 25°C.

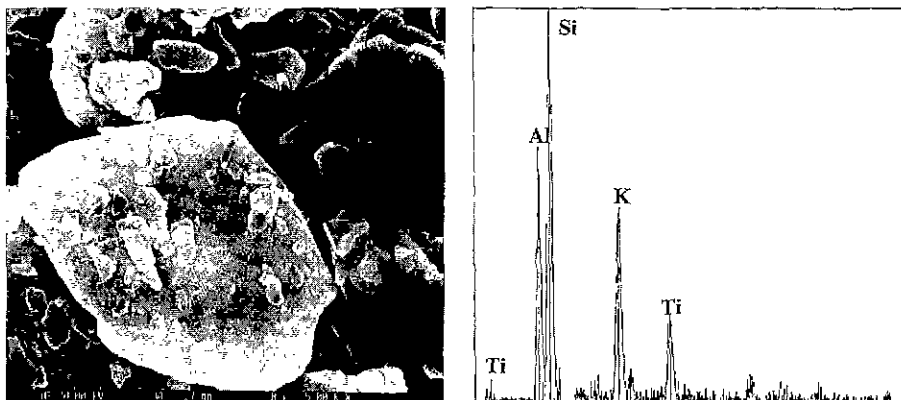
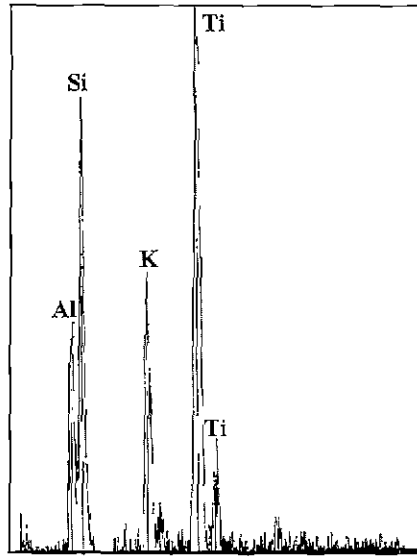


Fig. 8. EDS profile for raw mica.



Fig. 9. EDS profile for TiO₂-adsorbed mica surface.



적으로 큰 검출결과를 나타내었다.

Fig. 10에 원료 mica와 하소(1000°C, 2 h)한 mica, TiO₂ 분말을 mica 표면에 흡착시켜 하소한 분말에 대한 XRD 분석결과를 나타내었다. Fig. 10의 XRD 결과와 알록사이드 가수분해를 통해 제조된 TiO₂ 분말의 XRD 결과 (Fig. 5)를 비교 분석해보면, 알록사이드 가수분해를 통해 제조된 TiO₂ 분말의 경우 500°C에서 하소하였을 경우 anatase상이 관찰되었고, 1000°C에서 하소하였을 경우에는 rutile상만이 존재하였지만, mica에 TiO₂ 분말을 흡착시켜 같은 온도조건(1000°C, 2 h)에서 하소한 경우에는 고온 안정상인 rutile상보다 오히려 anatase상이 1000°C까지의 온도범위에서 상당량 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 8의 mica 원료에 대한 EDS 분석결

과에서도 미량의 Ti 원소가 존재하는 것을 확인하였고, Fig. 10의 XRD 분석결과에서 미량의 Ti 원소는 anatase상과 rutile상이 공존하고 있다는 것을 알 수 있었다. 한편, Fig. 10의 XRD 분석에서 TiO₂ rutile상의 peak변화는, 원료 mica, 하소한 mica 및 TiO₂가 흡착된 이후의 결과에서도 많은 변화를 보이지 않고, TiO₂가 오히려 anatase상으로 많이 존재하고 있음을 확인 할 수 있었다. 결과적으로 Fig. 8~Fig. 10의 결과에서, 알록사이드 가수분해법에 의해 제조된 TiO₂의 XRD 분석결과와는 달리 TiO₂ 분말을 흡착시켜 열처리된 가한 분말에서 anatase 상이 rutile상에 비하여 많이 존재하는 이유는, Ti⁴⁺의 이온반경이 0.61 Å 이고, Si⁴⁺의 이온반경이 0.40 Å

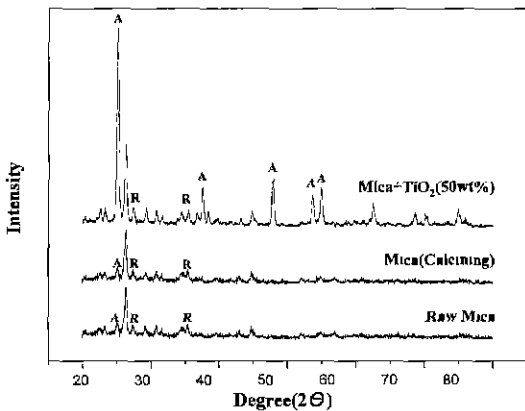


Fig. 10. XRD patterns of powders.

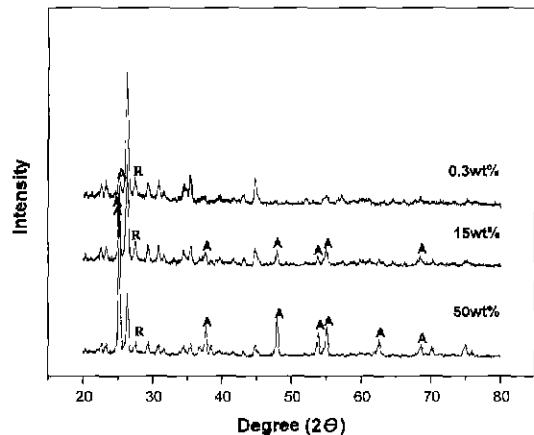


Fig. 11. XRD patterns of TiO₂-adsorbed mica.

으로 TiO₂를 열처리하는 과정에서 Si⁴⁺ 이온이 Ti⁴⁺의 격자내로 침입하여 상전이를 억제하기 때문이라고 설명할 수 있다.¹⁸⁾

한편, Fig. 11에는 흡착되는 TiO₂의 양을 변화시켰을 경우에 나타나는 XRD peak의 변화를 보여주고 있다. 결과를 살펴보면, 흡착되는 TiO₂의 양을 0.3 wt%, 15 wt%, 50 wt%로 변화시켜 1000°C에서 2시간 하소하였을 경우 TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 anatase상의 peak intensity가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이 결과로 미루어 볼 때, TiO₂ 첨가량의 증가에 따라 흡착되는 TiO₂ 양은 균일하게 증가되었고, 하소온도를 1000°C이상으로 하였을 경우에는 mica의 유리상 증가로 인하여 입자간의 응집현상이 심하게 발생함으로써, 회절폭 및 기타원료로서의 응용에 제약을 받을 수 있을 것으로 판단되어졌다.

4. 결 론

본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 구형의 단분산 입자를 얻을 수 있는 최적의 조건은 0.025 mol Titanium iso-propoxide와 0.1 mol 증류수를 동시에 혼합하여 격렬하게 교반했을 때 얻을 수 있었다.
2. 제조된 TiO₂ 분말은 500°C에서 anatase상으로 존재하며, 1000°C에서 2시간 하소하였을 때 rutile상을 얻을 수 있었다.
3. 제조된 TiO₂ 분말과 Mica의 흡착조건은 pH 3.6~3.7 범위에서 관찰되었으며, 90°C에서 교반시켜 흡착했을 경우보다 상온에서 교반시킨 경우에서의 흡착거동이 더욱 더 균질한 분산상태를 가질 수 있었다.
4. 알콕사이드 가수분해법으로 제조된 TiO₂ 분말을 mica 표면에 흡착시킨 후, 1000°C에서 2시간 하소한 후 TiO₂의 결정상은 대부분이 anatase상으로 전이된 것이 관찰되었다.

REFERENCES

1. Y. Takahashi, J. Chisaki., "Titania Coating of Alumina Powders," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(3), 240-246 (1988).
2. A.L. Micheli., "Fabrication and Performance Evaluation of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(5) (1984).
3. T. Ogihara, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida, M. Iguchi, N. Nagata and K. Ogawa., "Preparation of Monodispersed MTiO₃(M=Ba,Sr,Pb) Fine Powders by Hydrolysis of Metal Alkoxide," *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, **31**(11), 21-28 (1994).
4. J.H. Jean, T.A. Ring., "Processing Monosized TiO₂ Powders Generated with HPC Dispersant," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(12) (1986).
5. 현상훈, 정형구, "Al₂O₃로 피복시킨 세라믹 복합분체의 제조 및 특성 : (II) Al₂O₃-TiO₂ 복합분체," *요업학회지*, **28**(4), 338-346 (1991).
6. E. Liden, L. Bergstrom, M. Persson and R. Carlsson., "Surface Modification and Dispersion of Silicon Nitride and Silicon Carbide Powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **7**, 361-368 (1991).
7. E.P. Luther, F.E. Lange and D.S. Pearson., "Alumina Surface Modification of Silicon Nitride for Colloidal Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(8), 2009-2014 (1995).
8. K. KATO, "Photocatalytic Properties of TiO₂ Anchored on Porous Alumina Ceramic Support by the Alkoxide Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(3), 245-249 (1993).
9. T. Ogihara, H. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida., "Preparation of Monodisperse, Spherical Alumina Powders from Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2263-2269 (1991).
10. K. Kato., "Photocatalytic Property of TiO₂ Anchored on Porous Alumina Ceramic Support by the Alkoxide Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(3), 245-249 (1993).
11. J.L. Look and C.F. Zukoski., "Alkoxide-Derived Titania Particles: Use of Electrolytes to Control Size and Agglomeration Levels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(6), 1587-1595 (1992).
12. 김선제, 정충환, 박순동, 권상철 박 성, "TiCl₄ 수용액에서 침전법에 의한 결정상 TiO₂ 초미분체 제조," *요업학회지*, **35**(4), 325-332 (1998).
13. H. Cheung, J. Ma, Z. Zhao and L. Qi., "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles," *Chem. Mater* **7**, 663-671 (1995).
14. T. Fuyuki and H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface between Si and TiO₂ Deposited at Very Low Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(9), 1288-1291 (1986).
15. K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda., "Morphology of Thin Anatase Coatings Prepared from Alkoxide Solutions Containing Organic Polymer, Affecting the Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid," *J. Mater. Sci.*, **30**, 837-841 (1995).
16. A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata and M. Yamane., "Preparation of TiO₂ Fine Particles Supported on Silica Gel as Photocatalyst," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **10**(8), 702-707 (1994).
17. J.S. Reed., Principle of Ceramics Processing, PP. 159-167, JOHN WILEY & SONS, Inc., New York, 1995.
18. S. Vemury and S.E. Pratsinis., "Dopants in Flame Synthesis of Titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 2984-2992 (1995).