

금속 및 유리 기판 위에 알루미나 졸을 바인더로 한 TiO₂ 광 촉매의 코팅

석상일[†] · 안복엽 · 최경훈 · 서태수 · 유영문
한국화학연구원 화학소재연구부
(2001년 3월 9일 접수; 2001년 6월 7일 승인)

The Coating of Photocatalytic TiO₂ on Metal and Glass using Alumina Sols as a Binder

Sang Il Seok[†], Bok Yeop Ahn, Kyung Hun Choi, Tae Soo Suh and Young Moon Yu
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea
(Received March 9, 2001; Accepted June 7, 2001)

초 록

알루미나 졸에 평균 25 nm의 TiO₂(Degussa P25) 광 촉매 분말을 분산하여 광촉매 코팅제를 제조하였다. 점도 약 24 cps를 가진 4.4 wt%의 알루미나 졸로부터 약 300 nm 두께의 코팅막이 제조되었으며, 졸 점도의 증가에 비례하여 코팅막의 두께도 증가하였다. TiO₂ 광 촉매의 코팅용 바인더로 이용한 알루미나 졸의 결정형은 25~300°C에서 pseudo boehmite(AIOOH)이었으며, 500°C 이상에서는 γ -Al₂O₃으로 전환되었다. AIOOH/TiO₂ 코팅막은 oleic acid와 humic acid에 대한 기상 및 수상 조건에서의 광 촉매 실험에서 우수한 유기물의 광분해 효능을 나타내었다. 아울러 EGI(Electro-Galvanized Iron)에 코팅된 AIOOH/TiO₂ 코팅막은 내식성 및 내지문성의 효과도 부수적으로 나타내었다.

ABSTRACT

Photocatalytic TiO₂ powders (Degussa P25) have been coated using the alumina sols as a binder. Film thickness of 300 nm was obtained from alumina sol of 4.4 wt% having the viscosity of 24 cps. Thickness of the films coated could be adjusted by controlling the viscosity of the sol. The alumina sols used as a binder of TiO₂ powders had pseudo boehmite (AIOOH) structure below 300°C, and their crystal forms were changed to γ -Al₂O₃ above 500°C. The AIOOH/TiO₂ films functioned as photocatalyst for decomposition of organics such as oleic acid and humic acid at aqueous and ambient conditions. In addition, coatings on EGI (Electro Galvanized Iron) showed the anti-corrosion and the anti-fingerprint effects.

Key words : TiO₂, Alumina sol, Coating, Photocatalytic efficiency

1. 서 론

최근 들어 청정에너지를 이용한 유기 오염물의 제거에 대한 기술로서 TiO₂, SiO₂, ZnO 등과 같은 광 촉매 분말을 이용한 광분해처리 연구가 주목을 받고 있다. 일반적으로 사용하는 광분해 방법은 현탁 용액이나 졸 상에서 반응시키거나,^{1,2)} 코팅매체에 고정화하여 적용하는 방식을 사용하고 있다.³⁾ 현탁 처리 방식은 효율이 비교적 높으나 처리수로부터 광 촉매를 회수해야하는 번거로움이 있으므로⁴⁾ 코팅 매체에 광 촉매를 고정화하여 처리하는 방식에 대한 연구가 주목을 이루고 있다. 현재 광 촉매의 고정화를 위한 방법으로서 CVD, 증발법 및 졸-겔법을 이용한 딥 코팅, 스핀닝 혹은 분사 코팅 등이 알려져 있다.⁵⁾ 이 중 졸-겔법을 이용한 코

팅은 CVD와 증발법 등과 같은 고가의 장비를 이용하는 방법과 비교하여 장치가 비교적 간단하며, 비용 면에서도 저렴한 방법이다. 특히 졸-겔 법을 이용한 코팅막은 입자크기, 비 표면적, 공극 용량 및 공극 크기 등의 미세구조를 제어할 수 있다는 장점이 있어 최근 들어 활발한 연구가 진행되고 있다.^{6,7)} 코팅막의 구조적 및 기능적 특성에 선행하여 갖추어야할 기본 조건은 코팅매체에 대한 부착특성이 좋아야 한다는 것이다. 코팅막의 적용조건이나 적용방법에 따라 다양한 부착강도가 요구되지만, 일반적으로 실내 환경에서 안정적 적용을 위해서는 손으로 문지르거나 테이프 정도의 접촉강도에서 벗겨지지 않을 정도의 강도를 가지고 있어야 하며, 수중에서의 적용을 위해서는 보다 강한 부착강도가 요구된다. 광 촉매 분말을 이용한 코팅이나 졸-겔 법에 의한 코팅에 있어서, 저온에서 안정한 부착강도를 얻기 위해서는 적절한 바인더의 사용이 요구되고 있다.^{8,9)} 바인더의 종류는

[†]Corresponding author : seoksi@pado.kRICT.re.kr

유기 바인더와 무기 바인더로 구분할 수 있으며, 특히 광 촉매 반응에 의한 유기물 제거를 위한 바인더는 광 반응에 안정한 무기 바인더의 사용이 요구되지만 아직까지 이에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 광 촉매 코팅을 위한 무기 바인더로서 알루미늄나 졸을 이용하여 유리, 금속 등의 코팅 매체에 대한 코팅을 시도하였으며, 이에 따른 코팅막의 특성 및 기상 혹은 수상 조건에서 AlOOH/TiO_2 코팅막의 광 촉매 효율에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2.1. 코팅 졸의 제조

본 연구에서 사용한 졸 제조 과정 및 실험 방법을 Fig. 1에 나타내었다. 광 촉매 코팅을 위한 바인더로서의 알루미늄나 졸은 먼저 1.7 M의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Junsei제 EP급 시약) 수용액을 10% 암모니아수로 pH 8로 조정하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 침전물을 제조한 후 세척 및 여과하여 불순물로 포함된 NH_4^+ 및 NO_3^- 를 제거하였다. 세척된 겔형 침전물에 고체 함량이 1~4.4 wt%가 되도록 적당량의 물과 0.01몰/ Al 의 아세트산(acetic acid, 99%)을 첨가 후 95°C에서 10시간 동안 열처리하여 수용액상에서 안정한 알루미늄나 졸을 제조하였다. 코팅 매체로 사용한 EGI(Electro-Galvanized Iron) 금속은 산분위기의 알루미늄나 졸에 부식 될 수 있으므로 SiO_2 졸을 1차 코팅하였으며, 유리 기판은 1차 코팅 없이

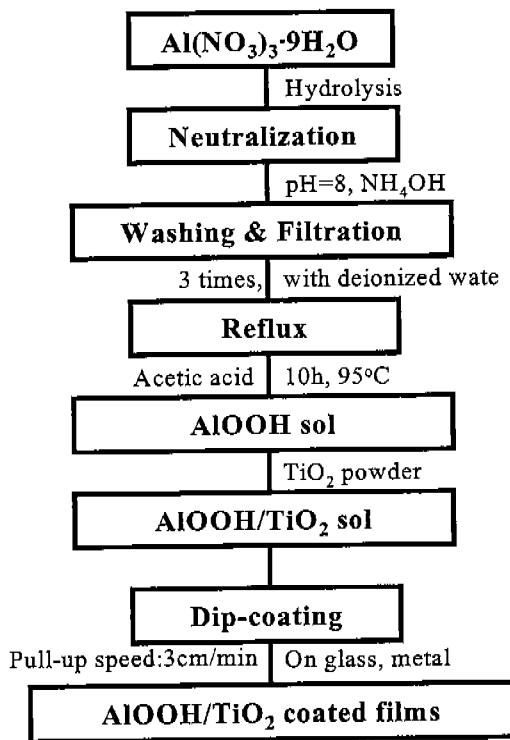


Fig. 1. A flow diagram for the experimental procedure.

사용하였다. 여기서 SiO_2 졸은 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 를 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 용매에서 소량의 물과 염산을 이용하여 가수분해하여 제조하였다. 광 촉매는 상용의 TiO_2 분말(Degussa P25)을 알루미늄나 졸에 5 wt%로 혼합한 후 24시간 교반하여 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

AlOOH/TiO_2 졸의 코팅은 딥 코팅법을 사용하였으며, 직선 모터를 장착하여 2.5~20 cm/min로 인출속도 조절이 가능하도록 실험실에서 자체 제작한 장치를 이용하였다. 코팅 매체는 유리, EGI 등을 3×7 cm의 크기로 절단하여 사용하였으며, 코팅에 앞서 코팅매체는 재질에 따라 유기 용제 및 크롬산 용액에서 초음파 세척하여 코팅매체에 부착된 미량의 유기물을 제거한 후 사용하였다. 코팅은 3 cm/min의 인출속도로 1회 코팅하였으며, 코팅 막은 상온에서 5시간 동안 건조한 후 100°C에서 2시간 동안 다시 건조하였다.

광반응 장치는 기상 처리장치와 수상 처리장치로 제작하였다. 기상 처리장치는 하향으로 광조사 가능한 자외선 램프(UVP사 model UVL-21, black-ray, 366 nm)를 Fig. 2와 같이 설치하여 코팅 막에 자외선을 조사할 수 있도록 설치하였다. 수상 처리장치는 Fig. 3에 보인 바와 같이 직경 5

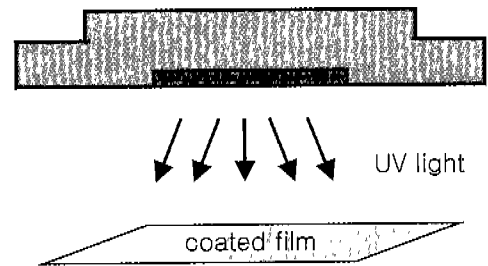


Fig. 2. The photocatalytic decomposition of organics on the TiO_2 coated glass at an ambient condition.

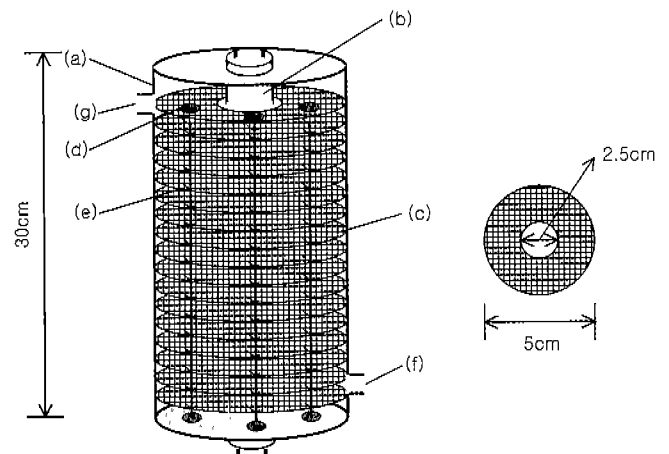


Fig. 3. The photoreactor with mesh coated with TiO_2 . a) main body, (b) UV lamp, (c) TiO_2 coated mesh, (d) supporter, (e) nut, (f) inlet and (g) outlet.

cm, 높이 30 cm의 pyrex 유리관을 이용하여 관 중심부로 파장 254 nm를 주파장으로 방출하는 저압수은램프를 장착하고, 램프와 반응조 벽면 사이에 TiO₂ 코팅된 격자코팅망을 삽입하여 제작하였다. 접촉 효율을 향상시키기 위하여 미량펌프를 이용하여 500 cm³/min으로 시료를 순환하였다.

2.3. 분석방법

졸의 점도분석은 25°C에서 점도계(Brookfield, model DV-II)를 이용하여 측정하였다. 코팅막의 두께, 입자크기 및 입자형상은 SEM(Philips XL30S SEM/Phoenix EDS)을 이용하여 분석하였다. 코팅막의 결정상은 졸을 상온에서 건조한 후 공기 분위기에서 100~900°C까지의 설정온도에서 2시간 동안 열처리한 후 X선 회절 분석기(Rigaku제 D/Max-IIIb, CuK_{α1})를 이용하여 분석하였다. 코팅막의 열처리에 따른 열중량 감소는 TG/DTA(Setaram, TG92-12)를 사용하였으며, 극부적인 화학적 결합 환경은 FT-IR(JAS. FT/IR-610)을 이용하여 분석하였다.

EGI에 코팅된 코팅막의 내지분성 효과는 먼저 SiO₂ 졸을 1차 코팅하고 AlOOH/TiO₂ 졸을 2차 코팅한 후, 코팅된 부분과 코팅되지 않은 부분의 경계면을 손가락으로 눌러 지문의 형성 유·무를 관찰하였으며, 내 부식성은 코팅막을 5% NaCl 용액에 침적 및 건조를 10회 반복 후 부식정도를 관찰하였다.

코팅 막의 광 촉매 효능의 검증은 기상 조건에서는 TiO₂ 광촉매가 코팅된 코팅막에 올레인산(1%) 용액을 3 cm/min으로 덤 코팅하고, Fig. 2의 장치를 이용하여 상온에서 10 시간 자외선을 조사한 후, 자외선 조사 전과 후에 코팅 막의 물에 대한 접촉각 변화를 goniometer(Ramehart, 100-00-115)를 이용하여 분석하였다. 수상 조건에서의 광촉매 효능의 검증은 Fig. 3의 장치를 이용하여 상온에서 2~6시간 광조사 시킨 후 시간에 따른 humic acid의 TOC(Total Organic Carbon) 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알루미나 졸의 점도 변화

알루미나 졸의 점도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 졸의 점도는 제조 직후 졸의 농도 1.1, 2.2, 4.4 wt%에서 각각 약 2 cps, 4 cps 및 24 cps의 점도를 나타내었으며, 1.1 wt%와 2.2 wt%의 졸은 시간의 경과에도 변화가 없이 초기 점도를 유지하는 반면 4.4 wt%는 시간의 경과에 따라 점차 점도가 증가하여 약 2주 후에는 400 cps의 점도를 나타내었다. 덤 코팅에 의한 코팅막의 두께는 사용한 졸 점도의 2/3승에 비례하는 것으로 보고되어 있으므로¹⁰⁾ 재현성 있는 코팅막을 제조하기 위해서는 시간에 따른 점도 변화가 매우 적은 2.2 wt% 이하의 농도를 가진 알루미나 졸을 이용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

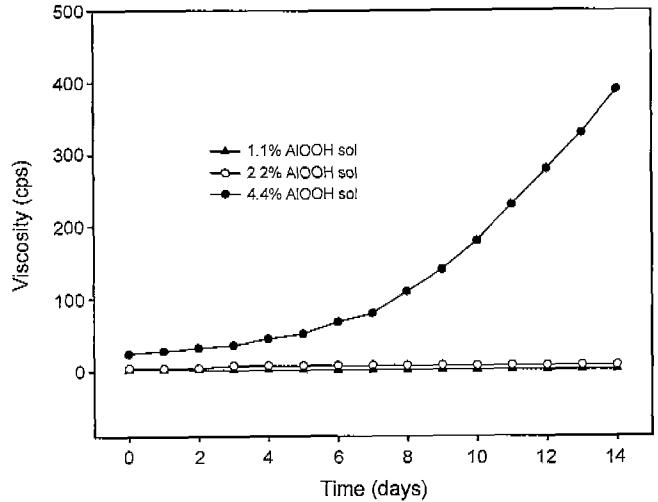


Fig. 4. The variation of viscosity of the alumina sols measured as a function of time.

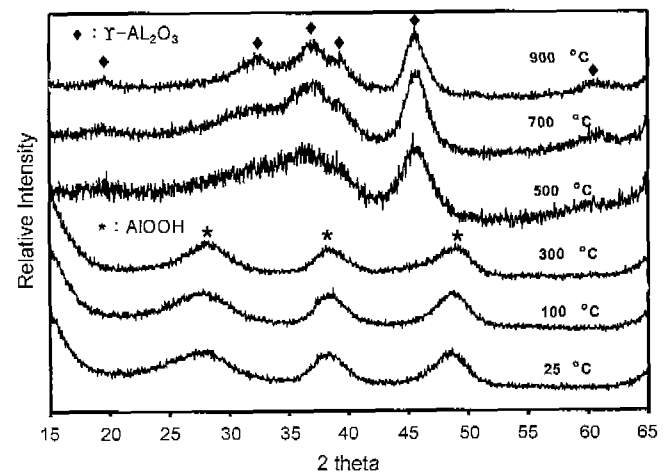
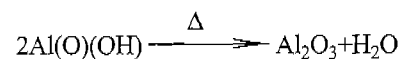


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the alumina sols heat-treated as a function of temperature.

3.2. 알루미나 졸의 열처리 온도에 따른 특성 변화

알루미나 졸 코팅 막의 열처리 온도에 따른 특성 변화를 예측하기 위하여 먼저 졸을 상온에서 건조 공기를 불어넣으면서 건조한 후 100~900°C의 온도 범위에서 공기 분위기로 2시간 열처리하였다. 열처리 온도에 따른 알루미나 졸의 결정상 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 R.T~300°C의 온도 범위에서는 pseudo boehmite(AlOOH)의 결정형을 가지고 있으며, 500~900°C 범위에서는 γ -Al₂O₃상으로 전이하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 AlOOH가 약 300~500°C 이상에서는 졸로 존재하는 boehmite형의 AlOOH에서 탈수반응으로 H₂O가 떨어져나감으로써 γ -Al₂O₃으로 전환되는 것으로 판단된다.¹¹⁾



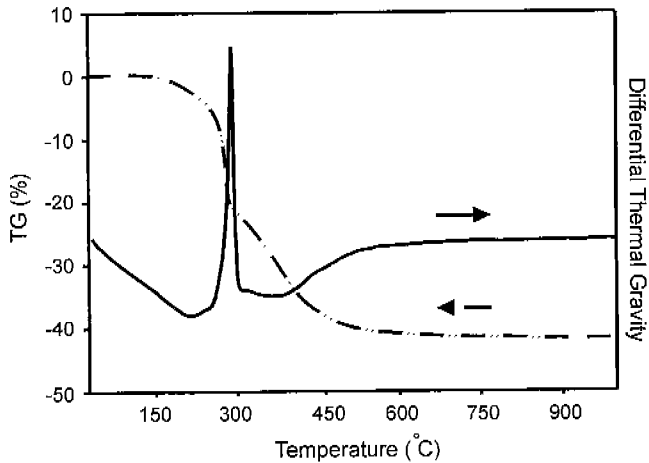


Fig. 6. TG-DTG analysis for powder obtained by drying alumina sol at R.T.

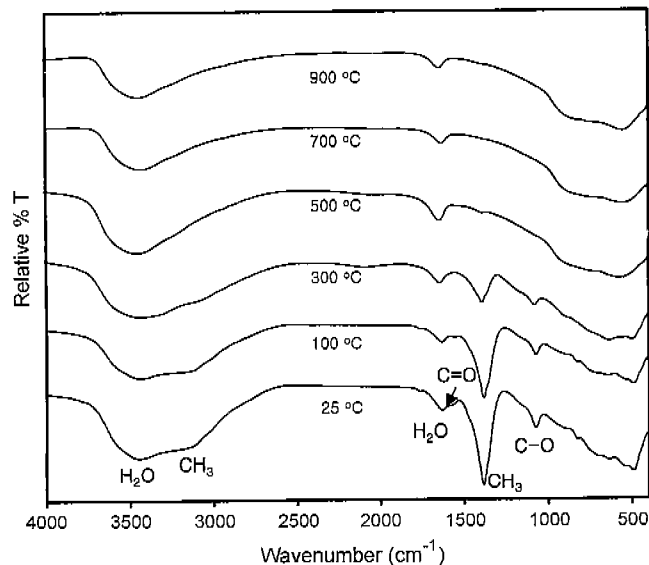


Fig. 7. IR spectra of AlOOH films heat-treated as a function of temperature.

열처리 온도에 따른 열 중량분석(TG) 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 200°C 이하에서 일어나는 무게 감소는 흡착수 제거에 의한 것으로 판단되며, 약 300°C 부근에서의 급격한 무게감소는 AlOOH의 분해에 결합수의 제거 및 졸의 안정화에 사용한 카르복실기의 분해에 의한 것으로 생각된다. 500°C 이상에서는 무게 감소의 변화가 거의 없으며, 약 40%에서 안정화되었다. 이러한 열분해 거동은 열처리 온도에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화에서도 확인되며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 공기 중에서 알루미늄 졸을 건조 시킨 분말의 FT-IR 스펙트럼을 보면 400~900 cm⁻¹에서 나타나는 AlOOH 흡수 피이크와 함께 졸의 안정화를 위하여 첨가한 아세트산에 의한 CH₃, C-O 및 C=O에 의한 피이크가 관찰되고 있다.¹¹⁾ 이 피이크는 졸 분말의 열처리 온도를 300°C

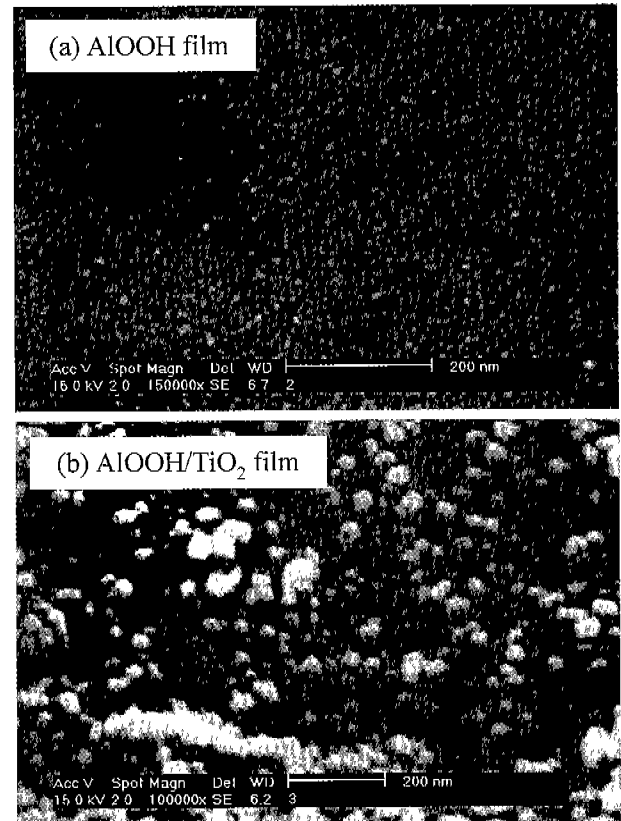


Fig. 8. Surface morphology of the (a) AlOOH and the (b) AlOOH/TiO₂ films.

이상으로 증가시킨 경우에는 완전히 사라지고 있음을 볼 수 있고, 앞의 열 중량 분석 결과와 일치하고 있다. 500°C 이상의 온도에서는 앞의 X-선 회절 분석에서 본바와 같이 γ -Al₂O₃에 의한 특징적인 피이크가 400~900 cm⁻¹에서 넓은 피이크로 나타나고 있다.

3.3. AlOOH 및 AlOOH/TiO₂ 코팅막의 특성

AlOOH 및 AlOOH/TiO₂ 코팅막의 표면사진을 Fig. 8에 나타내었다. AlOOH 코팅막은 약 5~10 nm 크기의 구형 입자로 구성되어 있었으며, 투명한 코팅막을 얻을 수 있었다. AlOOH/TiO₂ 코팅막은 나노 크기의 AlOOH 입자를 바인더로 하여 약 20 nm의 TiO₂ 입자로 구성되어 있었으며, 높은 굴절률을 가진 TiO₂ 입자로 인하여 백색을 나타내었다. 코팅막은 상온에서 건조한 경우에도 테이프 테스트에 안정한 부착강도를 가지고 있었으며, 300°C 이상의 온도에서 1시간 열처리한 후에는 수중에서도 안정한 부착강도를 가지고 있었다. 코팅 졸의 점도에 따른 코팅 막의 두께 변화를 Fig. 9에 나타내었으며, 서로 다른 코팅 매체에 따라 코팅되는 코팅막의 두께도 달라질 수 있음을 Fig. 10에서 확인할 수 있다. 유리 기판의 경우 코팅막의 두께는 점도 90 cps, 인출속도 3 cm/min 일 때 약 900 nm의 두께를 보였으며, 점도의 증가에 비례하여 두께가 증가하였다. 일반적으로 딥 코팅에

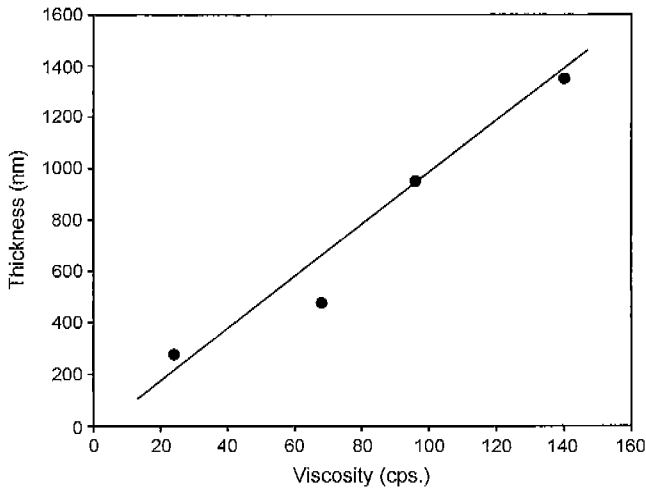


Fig. 9. The variation of thickness of the AIOOH sol films coated as a function of viscosity.

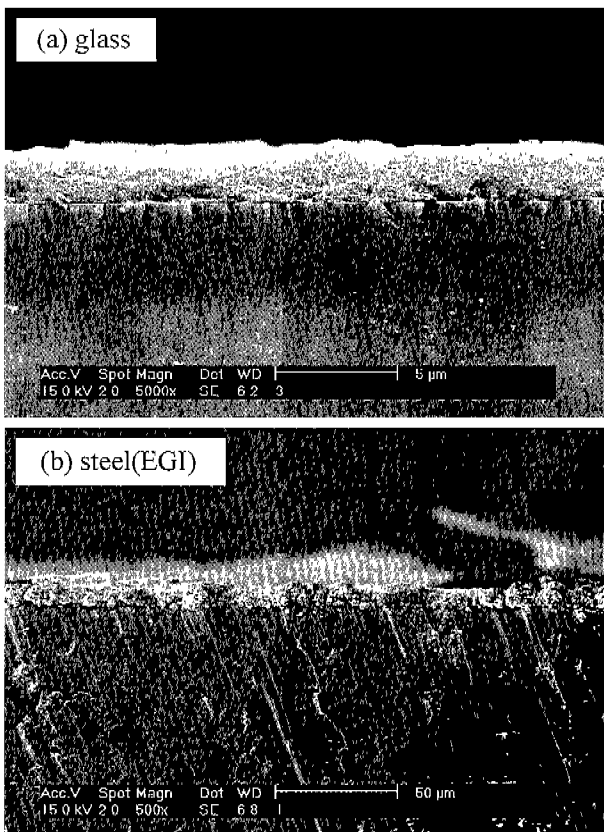


Fig. 10. Cross-section of the AIOOH/TiO₂ films coated on (a) glass and (b) metal (EGI) substrates.

의한 코팅막의 두께는 인출속도 및 졸의 점도에 비례하는데,¹⁰⁾ 고정된 이들 두 변수에서 코팅 매체의 종류에 따라 관찰되는 두께의 다양성은 코팅매체 표면의 화학적 특성 및 비 표면적, 공극 용량, 공극 크기 등의 미세 구조적 특성에서 비롯되는 영향인 것으로 판단된다.

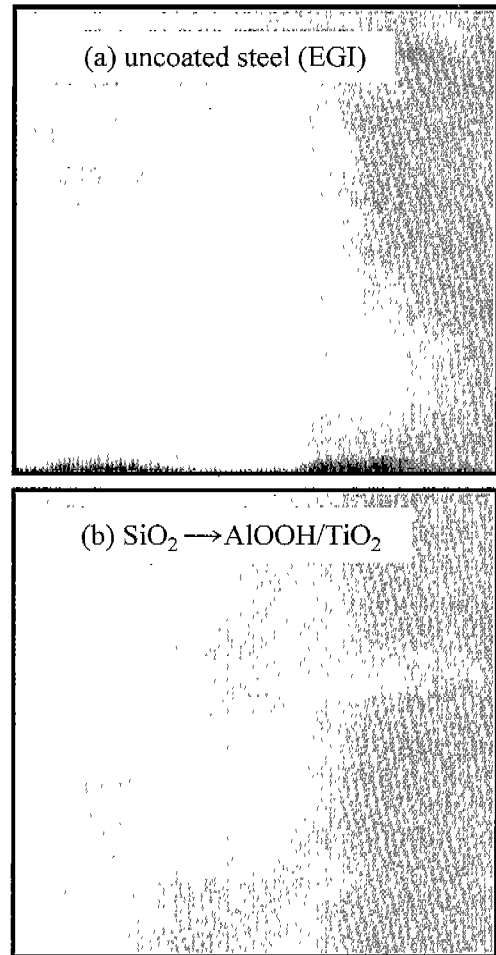


Fig. 11. Anti-corrosion effect of metal (EGI) by the AIOOH/TiO₂ coating.



Fig. 12. Anti-fingerprint effect of metal (EGI) by the AIOOH/TiO₂ coating.

3.4. AIOOH/TiO₂ 코팅막의 내식성 및 내지문성 효과

EGI 금속에 대한 직접적인 AIOOH/TiO₂ 졸 코팅은 코팅막의 특성이 그다지 좋지 않았으며, SiO₂ 졸로 1차 코팅한 후 AIOOH/TiO₂ 졸을 2차 코팅하였다. 코팅하지 않은 EGI

와 코팅한 EGI의 염수 침적 실험결과를 Fig. 11에 나타내었다. 코팅하지 않은 EGI 표면은 심하게 부식이 진행된 반면, 코팅한 EGI 표면은 부식에 대한 내성이 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 12는 AlOOH/TiO₂ 졸 코팅막 위에 손가락 지문이 묻은 부분을 관찰한 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 코팅하지 않은 부분은 지문이 선명하게 나타나는 반면, 코팅된 부분은 지문이 나타나지 않는 내 지문 효과도 부수적으로 있음을 알 수 있다. 이것은 코팅막에 의한 표면 산탄강도의 감소에 의한 결과로 예측된다. EGI는 부식을 방지하기 위하여 아연으로 도금 된 철판이다. 하지만 EGI의 내식성은 수출 시 배에 선적하여 장시간 수송되는 과정에서 미세 NaCl 액적에 의해 부식이 진행될 뿐만 아니라, 매우 약한 표면경도로 인하여 취급 시 지문 등이 남게 되어 상품가치가 저하되는 단점이 있는 것으로 보고되어 있다.¹²⁾ AlOOH/TiO₂ 졸 코팅은 이러한 단점을 보완하기 수단으로 이용될 수 있으며, EGI에 TiO₂ 광 촉매에 의한 자기 세정과 같은 기능을 부여할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 안정적인 EGI 코팅을 위해서는 내식성, 내 지문성 등의 특성에 부가하여 전도성, 내후성, 내약품성, 내열성, 부착성 등의 요구사항들이 있는데, AlOOH/TiO₂ 졸 코팅막은 코팅 후 다소 흑변성을 나타내는데 알루미늄 졸의 안정화를 위하여 첨가한 산에 의한 영향으로 판단된다.

3.5. AlOOH/TiO₂ 코팅막의 광촉매 효능

격자 코팅망에 졸을 코팅한 후 500°C에서 2시간 열처리한 AlOOH/TiO₂ 코팅막이 삽입된 광반응 장치(Fig. 3 참조)를 이용한 수상 조건에서의 humic acid에 대한 광촉매 효능을 Fig. 13에 나타내었다. 전반적으로 UV 조사시간이 증가함에 따라 TOC가 감소하였다. 코팅막을 사용하지 않고 UV 단독으로 처리한 실험에서는 6시간 처리 후 TOC가 8

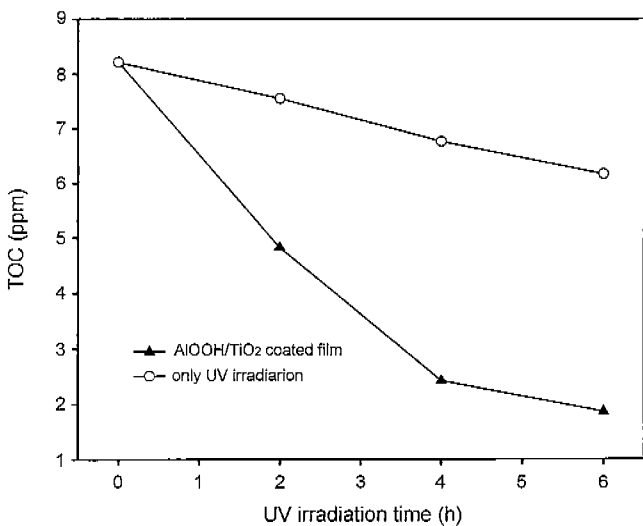


Fig. 13. TOC profiles of humic acid after UV irradiation using the AlOOH/TiO₂ coated mesh reactor.

ppm에서 6 ppm으로 약 25% 감소하는 반면, AlOOH/TiO₂ 코팅막을 이용한 실험에서는 6시간 처리 후 약 75%가 감소하는 것으로 나타났다. 기상 조건에서의 코팅 막의 광 촉매 반응은 일반적으로 휘발성 유기물에 대한 광 촉매 효능을 기체크로마토그래피를 이용하여 검증하는 방식이었다.¹³⁾ 본 실험에서는 보다 간편하게 기상 조건에서의 정성적인 광 촉매 효능을 검증할 수 있는 방법으로써, 우선 AlOOH/TiO₂ 졸을 유리기판에 코팅한 후 500°C에서 2시간 열처리하여 코팅막에 포함된 소량의 유기물을 제거한 후 오염 물질로서 oleic acid를 도포·건조한 다음 광 반응 장치(Fig. 2)를 이용하여 10시간 광조사 시킨 후 광조사 전·후 코팅막의 물에 대한 접촉각의 변화를 측정하였다. 이것은 유기물을 코팅한 후의 광 분해 반응의 진행을 FT-IR 등의 기기적 조사 방법¹⁴⁾보다 빠른 정성적인 하나의 방법이 될 수 있다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 UV를 조사하지 않은 코팅막의 물에 대한 접촉각은 95°인 반면 10시간 UV 조사 후에는 1.33°로 감소하였다. 이상의 결과는 올레인산이 광 촉매 반응에 의해 분해 제거되었기 때문인 것으로 판단되며

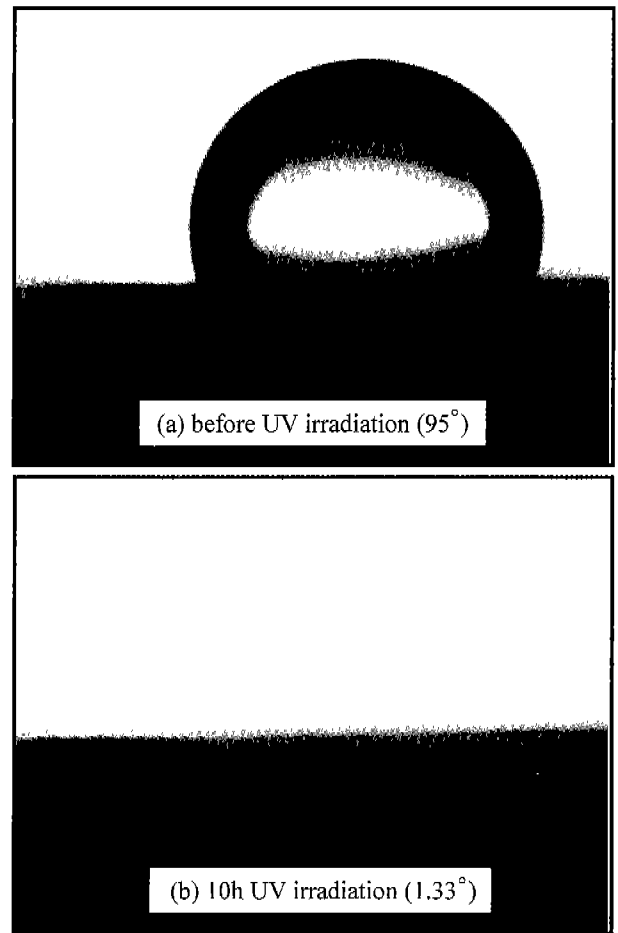


Fig. 14. Contact angle against H₂O (a) before and (b) after 10 h UV irradiation for oleic acid using the AlOOH/TiO₂ films coated on glass substrates.

AlOOH/TiO₂ 코팅 막의 광 촉매 효능을 정성적으로 검증할 수 있었다.

4. 결 론

Al(NO₃)₃·9H₂O로부터 pseudo boehmite(AlOOH)형의 5~10 nm 크기로 구성된 알루미늄나 졸을 제조하였다. 알루미늄나 졸을 바인더로 사용하여 TiO₂ 광촉매를 유리, 금속 등의 코팅 매체에 안정적으로 코팅할 수 있었다. 또한 AlOOH/TiO₂ 코팅막은 humic acid 및 올레인산에 대한 수상 및 기상조건에서 광 촉매 효능을 나타냈으며, AlOOH 졸은 광 촉매 코팅을 위한 무기바인더로써 그 활용가치가 많을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 생산기술연구원 국가청정생산기술지원센터 연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. I. Seok, M. S. Kim, T. S. Suh, C. H. Kwak and H. J. Kim, "The Formation of Titania Sol in a Neutral Aquatic Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(11), 1178-1182 (1999).
2. S. I. Seok, B. Y. Ahn, M. S. Kim, T. S. Suh and D. S. Rhee, "Photo-oxidation of Aqueous Humic Acid using TiO₂ Sols," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **22**(6), 1073-1081 (2000).
3. D. H. Kim and M. A. Anderson, "Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-film Electrode," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(3), 479-483 (1994).
4. Y. H. Shen, "Colloidal Titanium Dioxide Separation from Water by Foam Flotation," *Separation Sci. and Tech.*, **33**(16), 2623-2635 (1998).
5. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel Science," **1**, 787-788 Academic Press, New-York (1990).
6. D. S. Bae, D. S. Cheong, K. S. Han and S. H. Choi, "Fabrication and Microstructure of Al₂O₃-TiO₂ Composite Membranes with Ultrafine Pores," *Ceramics International*, **24**, 25-30 (1998).
7. K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii and H. Taoda, "Mophology 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).
8. Y. Chen, L. Jin and Y. Xie, "Sol-gel Processing of Organic-inorganic Nanocomposite Protective Coatings," *J. Sol-gel Sci. and Tech.*, **13**, 735-738 (1998).
9. S. Sepeur, N. Kunze, B. Werner and H. Schmidt, "UV Curable Hard Coatings on Plastics," *Thin Solid Films*, **351**, 216-219 (1999).
10. M. Guglielmi, P. Colombo and F. Peron, "Dependence of Thickness on the Withdrawal Speed for SiO₂ and TiO₂ Coatings Obtained by the Dipping Method," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5052-5056 (1992).
11. C. C. Landry, N. Pappé, M. R. Mason, A. W. Apblett, A. N. Tyler, A. N. MacInnes and A. R. Barron, "From Minerals to Materials: Synthesis of Alumoxanes from the Reaction of Boehmite with Carboxylic Acids," *J. Mater. Chem.*, **5**(2), 331-341 (1995).
12. 노상걸, 조수현, 진영술, 조병천, "작업성 및 품질특성이 우수한 신 내지분용액 개발," POSCO 연구논문, **2**(2), 101-106 (1997).
13. H. Kishimoto, K. Takahama, N. Hashimoto, Y. Aoi and S. Deki, "Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Prepared by Liquid Phase Deposition (LPD)," *J. Mater. Chem.*, **8**(9), 2019-2024 (1998).
14. Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg and A. Heller, "Photooxidative Self-cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Glass," *J. Mater. Res.*, **10**(11), 2842-2848 (1995).