

수용성 TiO₂ 졸의 안정성과 박막 특성에 미치는 용매의 영향

조경식[†] · 김성도 · 김성진

금오공과대학교 재료공학과

(2001년 5월 28일 접수; 2001년 6월 14일 승인)

Effect of Solvent on the Stability of Aqueous TiO₂ Sol and Characteristics of Its Thin Film

Kyeong-Sik Cho[†], Sung-Do Kim and Sungjin Kim

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea

(Received May 28, 2001; Accepted June 14, 2001)

초 록

수용계를 이용하여 졸겔법으로 중성 TiO₂ 졸을 제조하였다. 용매로 에탄올을 사용한 경우 메탄올에 비해 졸의 안정성이 우수하였다. 졸 제조 시 에탄올을 사용하면, 메탄올을 용매로 사용할 경우보다 중심 금속에 부착되는 알콕시족의 크기가 작아져서 티타늄알콕사이드의 가수분해 속도가 빨라지기 때문이다. TTIP : AcAc : EtOH : H₂O : PEG : HCl의 몰비가 1 : 1 : 8 : 50 : 0.5 : 0.15의 조성을 갖는 에탄올 용매 졸은 30일까지도 안정한 상태를 유지하였고 코팅성이 양호하였다. 10회 반복 침지, 건조 및 500°C에서 열처리한 두께 약 1.5 μm의 TiO₂ 박막은 표면이 균질하고 치밀한 미세구조를 보였다. 제조한 TiO₂ 박막은 가시광선 영역에서 약 70%의 투과도를 나타내었다.

ABSTRACT

The neutral TiO₂ sol was prepared by a sol-gel method using aqueous system. Ethanol was more stable than methanol used as solvent in the preparation of TiO₂ sol. Using ethanol for the sol preparation, the hydrolysis rate of titanium alkoxide was increased due to decreasing the size of alkoxy group being attached to its central metal than that for the case of using methanol solvent. The ethanol solvent sol with composition of TTIP : AcAc : EtOH : H₂O : PEG : HCl = 1 : 1 : 8 : 50 : 0.5 : 0.15 (molar ratio) was stable for more than 30 days and had no problem for coating. The TiO₂ thin film of about 1.5 μm thickness prepared from 10 times dipping, drying and heat treating at 500°C showed uniform surface and fine microstructure. The transmittance of these TiO₂ thin film was 70% in the visible region.

Key words : TiO₂ thin film, Neutral sol, Aqueous system, Hydrolysis rate, Transmittance

1. 서 론

최근 산업발달로 인하여 대기오염을 비롯하여 수질 및 토양오염 등의 환경오염 문제가 전 세계적으로 대두되고 있으며, 이미 지구상의 많은 하천과 강이 자연정화 능력을 상실하여 오염물질이 그대로 축적되는 등 인간의 삶을 위협하는 단계에까지 이르렀다. 특히 생활용수나 공업용수로 사용하는 물은 포화 및 불포화 지방족 탄화수소, 폐놀을 비롯한 방향족 탄화수소, 염료 등을 처리하여 깨끗하게 정화해야 한다. 그리고 이러한 물질이 포함된 물은 처리에 많은 비용이 필요하며 완전하게 정화하기가 어렵다. 현재까지 많이 활용하는 수처리법으로는 활성탄 흡착법, 기포 제거법과 생물학적 정수법이 있다. 그러나 활성탄을 이용한 흡착법이나 기

포 제거법으로 폐수를 처리하기 위해서는 2차 공정을 필요로 하는 문제점이 있고, 생물학적 정수법은 폐수처리과정 중 유해성분에서 발생한 부산물에 의해 미생물에 치명적 영향을 미치는 문제점을 갖고 있다.

따라서, 이러한 문제점을 해결하고 보다 획기적이고 실용성이 높은 폐수처리법이 요구되며 여러 나라에서 많은 연구가 이루어졌다. 이러한 연구 중의 일환으로, TiO₂ 광촉매 반응을 이용한 폐수처리 연구는 Ollis 등¹⁾에 의해서 처음 시도되었다. 금속 산화물을 이용한 광촉매 반응에 대한 연구는 TiO₂ 전극으로 물을 광전해 한 Fujishima와 Honda의 연구²⁾ 이후 많은 관심을 모으고 있다. 특히 band gap 이상의 광 에너지(300~400 nm)를 흡수하게 되면 TiO₂는 가전자대의 전자가 전도대로 여기 되어 전자와 정공 쌍을 형성하게 되며 형성된 전자와 정공 쌍은 다시 재결합하여 TiO₂ 내부에서 열로써 소모되지 않고 OH 반응기를 생성하여 표

[†]Corresponding author : kscho@kumoh.ac.kr

면으로 확산하게 되어 유기 오염물질을 제거하는 되는 광촉매 활성을 갖게 된다. 이와 같은 TiO₂ 광촉매는 2차 부산물의 발생 없이 상압에서 활용이 가능하다는 장점 외에 상온에서 반응이 일어나므로 소모되는 에너지가 절약된다는 이점도 있기 때문에 다양한 화합물의 오염원을 광촉매 반응으로 분해하려는 연구가 많이 진행되고 있다.³⁻⁵⁾

광촉매용 TiO₂ 제조방법으로는 일반적으로 수열합성법,⁶⁾ 침전법,^{7,8)} 졸겔법,⁹⁻¹¹⁾ CVD법¹²⁾ 등이 있다. 주로 분체 원료를 얻을 수 있는 수열합성법은 장치가 복잡하고 연속적인 작업이 어려우며, 침전법은 제조가 쉽지만 입자간 응집이 발생하고 조성 불균일성 가능성이 내재된 분말 및 소결하여 벌크 소재로 할 때 치밀성과 결정상의 조화를 이루기 어려운 단점을 가지고 있다. 이에 비해 졸겔법은 균일한 조성의 광촉매용 TiO₂ 분체 및 박막을 비교적 간단히 얻을 수 있고, 저온합성이 가능하다는 장점이 있다.

졸겔법을 이용한 TiO₂ 박막의 제조방법 중 dip-coating 방법은 박막 층의 두께가 균일하고, 액체 상태에서 용액을 혼합하여 막을 제조하므로 다양한 조성으로 제조가 가능하며, spinning법과 비교하여 크고 복잡한 형상의 기판에 코팅이 가능한 장점을 가지고 있다. 그리고 막을 입힐 때 기질의 인상속도 및 반복 침지(dipping)에 따라 박막의 두께가 직선적으로 잘 조절될 수 있는 이점을 갖고 있고 무엇보다도 제조 용이성이 있기에 상용화에 가장 적합하다고 할 수 있다.¹³⁾ 졸겔법으로 TiO₂ 박막을 제조할 때 일반적으로 사용되는 전구체(precursor)는 티타늄알콕사이드인데, 졸 제조 시 알콕사이드에 대한 물의 몰비가 증가할수록 겔화 속도가 증가하여 졸의 안정성이 떨어지게 된다. 한편 Al₂O₃ 박막을 졸겔법으로 제조 시 알루미늄 알콕사이드에 대한 물의 몰비가 2보다 훨씬 큰 다량의 물을 사용할 때 겔화 속도가 오히려 감소되어 졸의 안정성이 유지되며 이로부터 박막제조가 가능하다는 연구가 발표된 바 있다.¹⁴⁾

따라서 본 연구에서는 TiO₂ 박막을 만들기 위한 졸의 제조 시 알콕사이드에 대한 물의 비율에 따라 1:2 이하의 좁은 범위 이상에서도 가능하다고 생각되어, 이와 같은 입계치에서 훨씬 벗어나는 다량의 물을 사용하여 졸을 안정화시키고 TiO₂ 박막 제조를 시도하였다.¹⁵⁾ 물을 가수분해제로 사용할 때 가수분해 및 축합 반응을 촉진시켜 clear sol을 얻기 위해 촉매를 첨가하거나 수열 반응시켜 TiO₂ 나노입자의 표면 OH 반응기를 조절함으로써 입자간 뭉침 현상을 억제시키는 것이 발표된 바 있다.^{16,17)} 따라서 박막화 하기 위한 본 연구에서는 촉매 역할을 하는 HCl을 첨가하였고, 이의 첨가량에 따른 졸의 안정성과 제조된 박막의 미세구조와 광학적 특성을 평가하였다. 이때 용매는 각각 메탄올과 에탄올로 분리하여 졸을 제조하였는데, 알코올 계열 주 용매로 사용한 경우 에탄올이 메탄올에 비해 제조된 졸의 안정성이 높다고 보고된 바 있다.^{18,19)} 따라서 수용계에서 알

Table 1. Starting Comparison of Sol Prepared for TiO₂ Thin Film

Function	Starting Material		Molar Ratio
	Material	Formula	
Precursor	Titanium iso-propoxide (TTIP)	Ti(OCH(CH ₃) ₂) ₄	1
Reaction controller	Acetylaceton(AcAc)	CH ₃ COH ₂ COCH ₃	1
Solvent	Methanol(MeOH)	CH ₃ OH	8
	Ethanol(EtOH)	C ₂ H ₅ OH	8
Hydrolysis	3rd distilled water	H ₂ O	50
Adhesion additive	Polyethylene glycol (PEG)	(CH ₂ CH ₂ O) _n OH	0.5
Catalyst	Hydrochloric acid	HCl	0.02 ~0.50

코올 용매가 졸의 안정성에 미치는 영향과 제조된 박막의 물리적·광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. TiO₂ 졸 합성

TiO₂ 졸을 제조하기 위한 출발물질로는 titanium iso-propoxide(TTIP, 98%, Aldrich Chemical Co.), acetylaceton(AcAc, 99%, Aldrich Chemical Co.), methanol(MeOH, 99.5%, Oriental Chemical Co.), ethanol(EtOH, 95.8%, Oriental Chemical Co.), polyethylene glycol(PEG, Wako Chemical Co., molecular weight : 600), HCl(35%, Oriental Chemical Co.), 초순수 장치(Milli-Q3 reagent water system, Millipore Co.)를 이용한 3차 증류수(3rd distilled water)를 사용하였으며, 본 실험을 위한 각 출발물질의 몰분율은 Table 1에 나타내었다.

졸겔법을 사용하여 TiO₂ 졸을 제조하는데 있어서 금속 알콕사이드인 TTIP는 비교적 저온의 가열조건에서 고효율 광촉매 TiO₂를 형성하지만 반응성이 매우 커서 공기나 용재 중의 적은 수분만으로도 급격하게 가수분해되는 단점으로 인해 졸을 제조하는데 어려움이 있다. 그러므로 TTIP의 가수분해 속도를 조절하기 위해 각각의 메탄올, 에탄올 용매에 AcAc를 첨가한 혼합용매를 자력교반기를 이용하여 25°C에서 30 min간 교반·용해시켜 균일한 킬레이트 화합물을 만들었다. 그리고 졸의 안정성을 위해 촉매인 HCl 0.02~0.50 mole과 코팅 접착성을 높이기 위한 PEG 0.5 mole을 50 mole의 증류수에 넣어 용해시킨 수용액을 별도로 제조하여 킬레이트 화합물에 적하 시켰다. 이때 킬레이트 화합물을 격렬히 교반하면서 적하 시킨 후 다시 혼합용액을 상온에서 90 min 동안 교반 하여 균질한 수용계 졸을 제조하였다.

2.2. TiO₂ 박막

30일까지 안정성이 유지된 졸에 소다석회규산염 슬라이드 유리 기판을 침지하여 졸의 성막성을 확인하였다. 성막성 실험은 소다석회규산염 슬라이드 유리를 졸에 침지하고 100 °C, 60 min 동안 건조시킨 후 SEM(S-2400, HITACHI, Japan)으로 표면을 관찰하였다. 막이 상태가 양호한 결과를 나타내는 졸은 dip-coater를 이용하여 소다석회규산염 슬라이드 유리 기판을 졸에 침지 하여 양면에 막을 올렸다. 이때 기판 유리는 졸 용액에 빠르게 담그고 인상속도는 8 cm/min으로 일정하게 유지하였고, 용점이 20°C인 PEG의 고화를 방지하기 위해 25°C에서 침지하였다. 막 두께를 증가시키기 위해서 침지와 공기 중 100°C에서 건조과정을 2회 시행 후 500°C에서 60 min 동안 공기 중에서 열처리하는 공정을 반복하였다. 성막된 박막은 공기 중에서 300~700°C의 범위에서 60 min 동안 열처리하여 TiO₂ 박막을 제조하는 최적 조건을 도출하였다.

코팅한 박막의 열처리 온도에 따른 상의 변화를 관찰하기 위해서 300~700°C에서 60 min 동안 열처리한 후 XRD (D5005/TS, Bruker-AXS, Germany)를 사용하여 CoK α , Ni filter, 30 kV, 20 mA의 조건으로 회절각(2 θ) 20~60° 범위에서 행하였다. 그리고 dip-coating한 후 anatase 단일상을 나타내는 온도에서 열처리한 TiO₂ 박막은 SEM을 사용하여 접착성 및 코팅 회수에 따른 두께 변화를 관찰하였다. 박막의 두께, 즉 코팅 회수에 따라 제조한 TiO₂ 박막의 투과도는 UV-visible spectrometer(UV 20300, Schmidt Unicam, United Kingdom)를 사용하여 300~900 nm의 파장 대에서 각각 흡수율을 측정한 후 투과도로 변환시켜 구하였다. 졸 겔법을 이용하여 TiO₂ 졸 및 박막의 전반적인 제조 공정 및 분석은 Fig. 1에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸의 안정성 및 코팅성

용매의 종류에 따른 TiO₂ 졸의 안정성 및 코팅성을 Table 2와 3에 나타내었다. 졸겔법에 의한 졸의 제조 시 티타늄알콕사이드의 급속한 가수분해 반응과 축합 반응으로 생성되는 석출물과 자연응집(self-condensation)을 억제하여 졸을 안정하게 유지시켜야 하기 때문에 가수분해 반응 동안 분자간의 상호작용을 엄밀하게 조절해야 하는데, 그 방법 중의 하나는 알콕사이드로부터 제조한 킬레이트 화합물에 증류수와 산성촉매를 적당량 엄밀하게 첨가하여 수산화 결합을 증가시키고 alkoxy 결합과 반응하는 분자를 억제시키는 것이다.¹⁶⁾

메탄올을 용매로 사용한 경우, HCl이 0.02 mole 함유된 수용액을 적하 했을 때는 침전이 발생하였지만, 0.05~0.40 mole을 함유한 수용액을 적하 했을 때에는 yellow clear sol 상태이며, pH 6.72~6.46으로 중성을 나타냈다. 제조한 clear sol의 안정성은 졸을 밀폐시켜 10일이 지난 후 관찰한

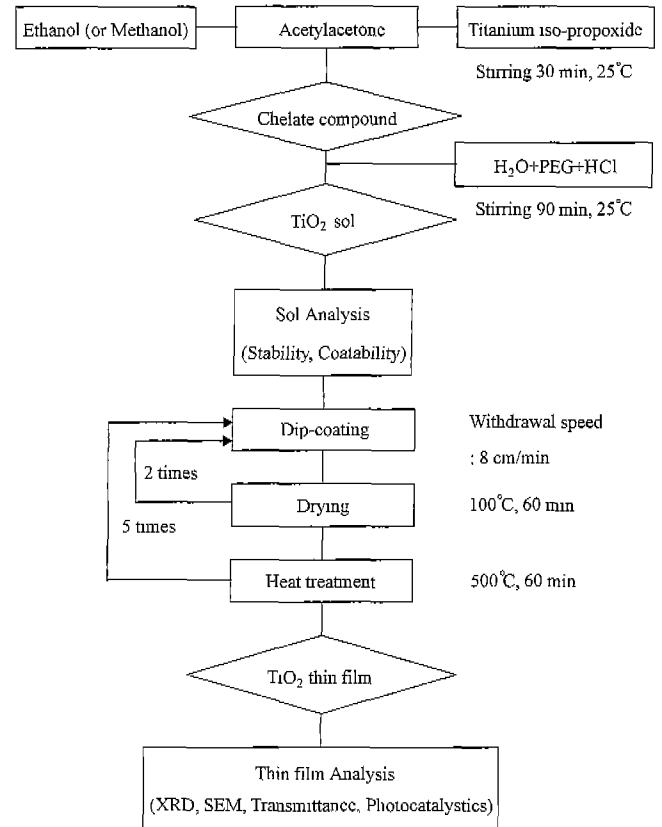


Fig. 1. Schematic diagram for the procedure of sol-gel drive TiO₂ thin film.

Table 2. Stability and Coatability of Sol as a Function of HCl Amount Using Methanol Solvent

HCl (mole)	Affection of sol	pH	Stability of sol		Coatability
			After 10 days	After 30 days	
0.02	precipitate	-	-	-	-
0.05	yellow clear sol	6.72	stable	agglomerate	bad
0.10	yellow clear sol	6.62	stable	agglomerate	bad
0.15	yellow clear sol	6.60	stable	agglomerate	good
0.20	yellow clear sol	6.49	agglomerate	-	-
0.40	yellow clear sol	6.46	agglomerate	-	-
0.50	precipitate	-	-	-	-

※ The coatability of sol was investigated after 10 days.

결과, HCl을 0.05~0.15 mole 첨가한 경우를 제외하고 응집과 겔화가 발생하였다. 하지만, 30일 이후에는 모두 응집 입자가 발견되었다. 에탄올을 용매로 사용한 경우, 킬레이트

Table 3. Stability and Coatability of Sol as a Function of HCl Amount Using Ethanol Solvent

HCl (mole)	Affection of sol	pH	Stability of sol		Coatability
			After 10 days	After 30 days	
0.02	precipitate	—	—	—	—
0.05	yellow clear sol	6.87	stable	stable	bad
0.10	yellow clear sol	6.80	stable	stable	bad
0.15	yellow clear sol	6.74	stable	stable	good
0.20	yellow clear sol	6.63	stable	stable	good
0.40	yellow clear sol	6.52	stable	stable	good
0.50	yellow clear sol	6.40	stable	agglomerate	—

※ The coatability of sol was investigated after 30 days.

화합물에 HCl이 0.02 mole로 미량 함유된 수용액을 적하했을 때는 용액에 침전이 발생하였지만, HCl이 0.05 mole 이상 함유된 수용액을 천천히 적하했을 때에는 yellow clear sol 상태이며 pH 6.87~6.40의 중성 졸로 나타났다. 따라서 침전물이 없는 clear sol을 제조하기 위해서는 HCl이 최소한 0.05 mole 이상 함유된 수용액을 첨가해야 한다. 그리고, 제조한 졸을 30일 후 안정성을 관찰한 결과, HCl이 0.05~0.40 mole 함유된 수용액을 첨가한 졸은 침전물이나 응집이 일어나지 않은 yellow clear sol 상태를 유지하였지만, HCl이 0.50 mole로 다량 함유된 수용액을 첨가한 경우에는 응집체 및 침전물도 발견되었다.

용매로 메탄올을 사용했을 경우, 에탄올을 용매로 사용했을 때보다 HCl 첨가량에 있어서 clear sol의 생성범위가 좁고 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. 그 이유를 Snachez 등²⁰⁾과 Chen 등¹⁸⁾은 리간드 치환에 대한 입체 장애장(steric hindrance)과 alkoxy 그룹의 electron donating power가 약해서 alkoxy 그룹의 크기가 감소하게 되어 일반적으로 금속 알콕사이드의 가수분해 속도를 증가시키기 때문에 tetraethoxysilane (TEOS)-methanol 계는 tetraethoxysilane(TEOS)-ethanol 계에 비해 결과적으로 겔화가 일어나는 시간이 짧아진다고 하였다. 그리고 이러한 현상은 티타늄알콕사이드(TTIP)에서도 동일한 결과를 나타내고 있다고 보고하였다.¹⁹⁾ 따라서 수용계를 이용하는 본 실험에서도 메탄올을 용매로 사용했을 경우 clear sol 생성범위가 좁고 겔화시간이 짧아서 10일 이전에 겔화가 일어나는 것으로 보여진다.

메탄올을 용매로 사용하여 HCl을 0.15 mole을 넣고 10일 동안 안정한 TiO₂ 졸을 코팅한 결과 Fig. 2(a)에 보이는 바

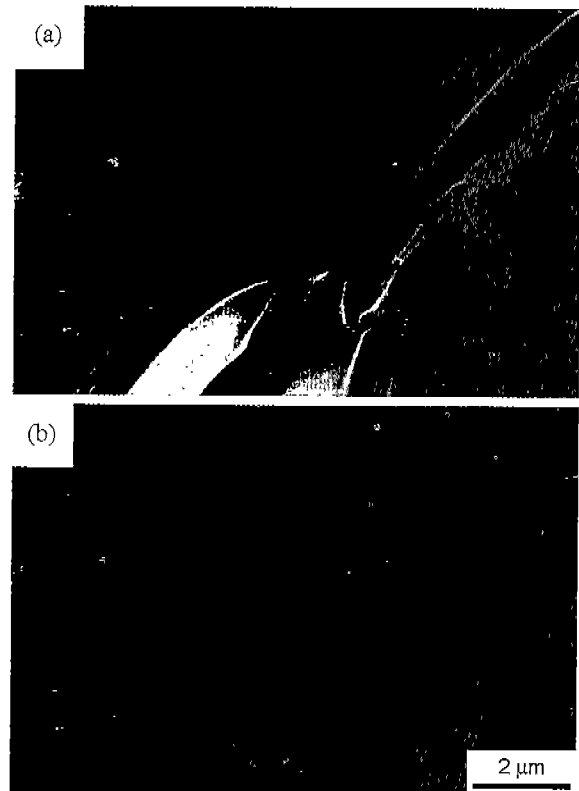


Fig. 2. Surface morphology of TiO₂ film with dipping and drying, 100°C: (a) methanol and (b) ethanol.

와 같이 균열과 편홀이 발생하였는데 그 이유는 전술한 바와 같이 빠른 겔화속도에 의한 영향으로 보여진다. 하지만, 에탄올의 경우 30일 동안 안정한 TiO₂ 졸을 코팅한 결과 HCl 0.05, 0.10 mole 함유된 수용액을 첨가한 졸로부터 행한 경우 건조했을 때 균열과 함께 불투명한 상태가 발생하였으나 HCl이 0.15~0.40 mole 함유된 수용액을 첨가한 졸의 경우에는 슬라이드 유리 기판에 막을 입히고 건조하여도 Fig. 2(b)에서 보이는 바와 같이 균열 없는 균질하고 투명한 박막을 제조할 수 있었다. 이것은 가수분해 속도가 빠른 TTIP에 AcAc을 첨가함으로써 가수분해 속도가 지연된 안정한 킬레이트 화합물을 형성하였고 다량의 물을 적하 시 HCl의 첨가량이 적절하여 졸의 가수분해반응 동안 분자간 상호작용이 억제되었기 때문으로 생각된다.²⁰⁾ 이후 박막을 제조하고 특성을 평가하는 실험에서는 킬레이트 화합물에 0.15 mole의 HCl이 함유된 수용액을 적하 시켜 제조한 졸로부터 행하였다. 그 이유는 HCl을 함유량이 많아지면 졸의 입자 크기가 커지게 되고, 열처리를 거치는 동안 더욱더 성장하게 됨으로서 결과적으로 광촉매 반응에 참여하는 TiO₂의 비표면적이 줄어들 것으로 판단되기 때문이다.^{14,17)}

3.2. 열처리에 따른 상변화

에탄올 용매로 제조한 킬레이트 화합물에 0.15 mole HCl

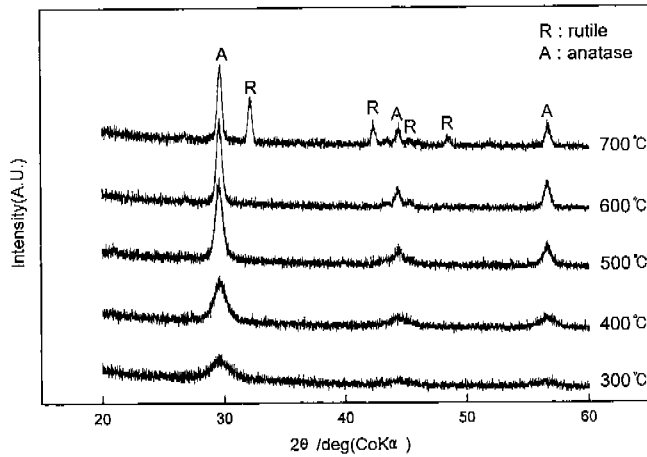


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the thin film heat-treated at each temperature for 60 min.

이 함유된 수용액을 적하시켜 제조한 졸로부터 dip-coating에 의해 만든 박막을 각각의 온도에서 60 min 동안 열처리하고 X선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 300°C에서는 결정화도가 낮으며 TiO₂의 저온상인 anatase(JCPDS No. 21-1272)가 생성됨을 알 수 있고, 400, 500°C에서는 anatase의 회절피크가 더욱 발달하였다. 600°C 열처리에서는 상전이에 기인하여 TiO₂의 저온상 anatase와 고온상인 rutile(JCPDS No. 21-1276)이 혼재하고 있다. 이후 700°C에서는 anatase와 rutile의 혼상 회절피크가 더욱 발달되어 결정화도

가 높음을 확인할 수 있었다.

3.3. TiO₂ 박막의 특성

TTIP : AcAc : EtOH : H₂O : PEG : HCl = 1 : 1 : 8 : 50 : 0.5 : 0.15(몰비)의 조성의 졸일 때 30일까지 안정한 상태를 유지하며 dip-coater에 의해 반복 침지해서 막을 입히고 광촉매 활성이 가장 좋은 것으로 알려진 anatase 단상이 존재하는 500°C에서 60 min 동안 열처리하여 TiO₂ 박막을 제조하였다.

제조한 TiO₂ 박막의 파단면 SEM 사진을 Fig. 4에서 나타내었다. TiO₂ 박막의 파단면은 균열이나 박리 현상이 발견되지 않아 기판과의 접착성이 우수하고 치밀한 조직임을 알 수 있었다. 그리고 코팅 회수에 따라 박막의 두께가 점차적으로 증가하고 있다. 반복 침지하여 열처리한 TiO₂ 박막의 두께변화는 매 2회 침지마다, 500°C에서 60 min 동안 열처리한 후, SEM으로 박막 파단면의 두께를 측정하여 관찰하였다. 침지한 후 온도와 시간을 다르게 해서 열처리하는 경우 잔존하는 용매와 유기물이 경우에 따라 불완전 혹은 완전 연소되어 박막의 상변화에도 영향을 미칠 뿐만 아니라 조직의 치밀도에도 관련되어 두께도 달라지게 된다. 침지 회수가 증가됨에 따라 박막의 두께가 증가하였으며, 10회 코팅 시 약 1.5 μm 이상의 두께를 나타내었다. 하지만 코팅회수가 10회 이상 증가하게 되면 박막의 가장자리 부분에서 박리현상이 발생하고 유효면적이 급격하게 감소하였다.

TiO₂ 박막의 두께에 따른 투과도의 변화를 Fig. 5에 나타

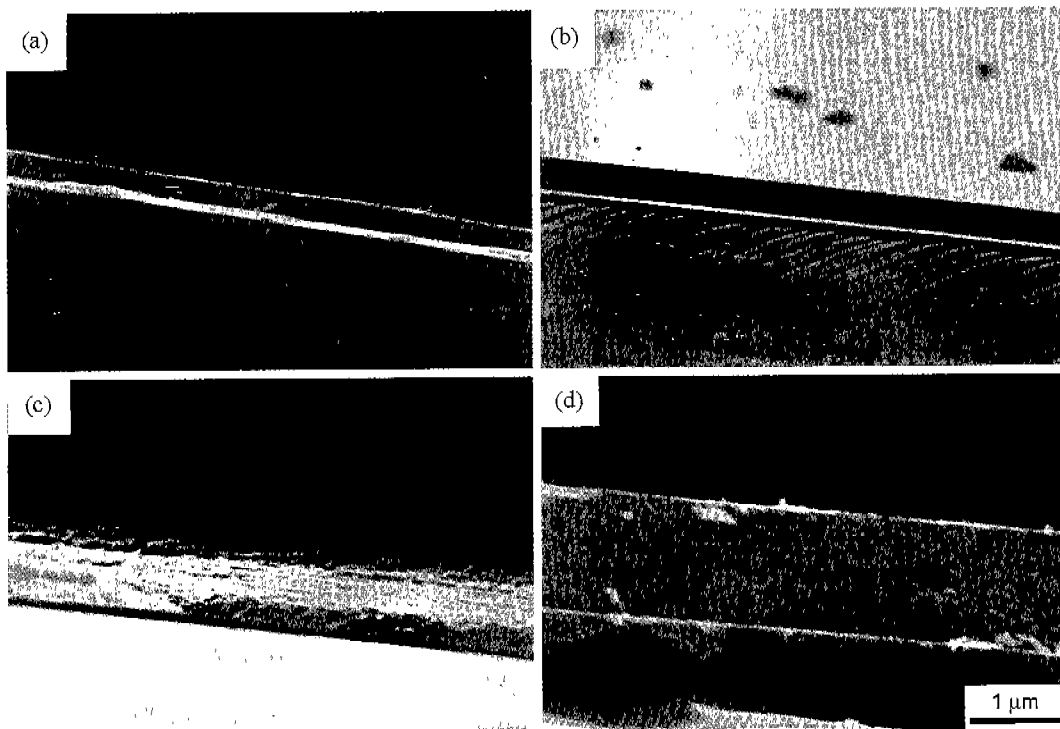


Fig. 4. Cross section of TiO₂ thin film with dipping time: (a) 1, (b) 2, (c) 8 and (d) 10 times.

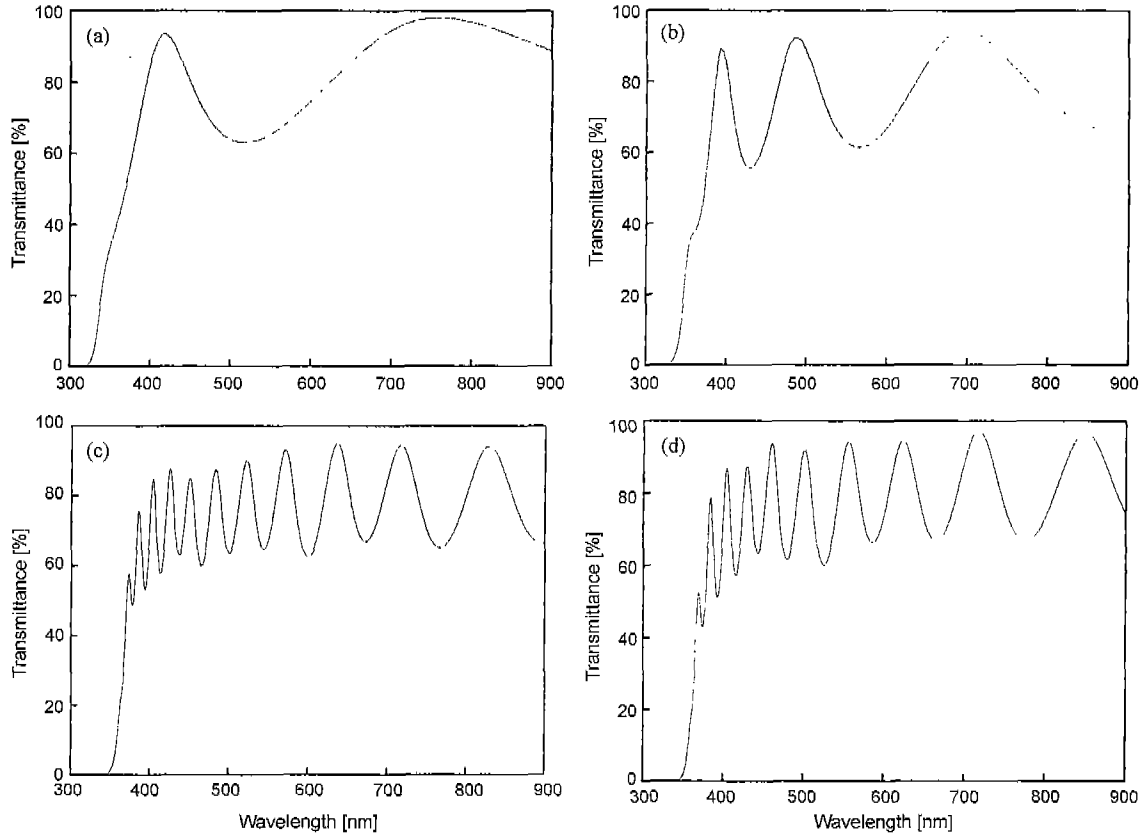


Fig. 5. Transmittance spectra for the TiO₂ thin films with (a) 1, (b) 2, (c) 8 and (d) 10 times coating.

내었다. TiO₂ 박막 두께에 따라 각 파장 대에서 투과도 피크가 다르게 나타났다. (a), (b)의 경우와 같이 두께가 얇은 박막은 피크의 수가 적고 폭이 넓지만 (c), (d)와 같이 두께가 증가함에 따라 피크의 수가 많고 폭이 좁은 형태를 나타내었다. 이처럼 동일한 물질이면서 두께가 증가하지만, 비슷한 투과도를 나타내는 것은 박막의 적층이 균일하고 두께가 증가함에 따라서 박막의 결정성이 증가하기 때문으로 보인다. 그리고 >400 nm 이상의 가시광선 영역(400~800 nm)에서 TiO₂ 박막 투과도는 두께의 증가함에 따라서 투과도가 조금씩 감소하지만 전반적으로 약 70%를 나타내었으며, 이것은 본 연구에서 제조한 TiO₂ 박막이 투명한 상태임을 보여주는 것이라 하겠다.

4. 결 론

다량의 물을 사용한 티타늄알록사이드 수용계로부터 졸겔법을 이용하여 TiO₂ 졸을 제조한 후 알코올의 종류와 촉매의 양에 따른 안정성을 조사하였으며, 박막을 제조하여 물리적 특성과 광촉매 특성에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용매로 에탄올을 사용하여 제조한 중성 졸은 30일까지 안정한 상태를 유지하였고 코팅성이 우수하였지만, 메탄올

을 사용한 졸은 침전이나 응집입자가 발생하는 등의 낮은 안정성을 나타내었다.

2. Dip-coating한 박막은 500°C 열처리에서 anatase TiO₂로 결정화되고 600°C에서 anatase에서 rutile로 상전이가 일어났으며 온도가 상승하면 rutile 전이율이 증가하였다.

3. 500°C에서 열처리한 anatase상 TiO₂ 박막은 기판과의 접착성이 우수하고 10회 코팅하여 1.5 μm 이상의 두께를 얻을 수 있었으며, 가시광선 영역에서 약 70%의 투과도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. D. F. Ollis and A. L. Pruden, "Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspension of Titanium Dioxide," *ES T.*, **17**, 628-631 (1983).
2. A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at A Semiconductor Electrode," *Nature*, **238**, 37-38

- (1972).
3. X. Fu, W. A. Zeltner and M. A. Anderson, "The Gas-phase Photocatalytic Mineralization of Benzene on Porous Titania-Based Catalysis," *Appl. Catal. B*, 209-224 (1995).
 4. R. J. Berry and M. R. Mueller, "Photocatalytic Decomposition of Crude Oil Slicks Using TiO₂ on A Floating Substrate," *Microchem. J.*, **50**, 28-32 (1994).
 5. C. S. Turchi and D. F. Oills, "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack," *J. Catal.*, **82**, 404-417 (1994).
 6. Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou and Y. Zhang, "Preparation of TiO₂ Powder with Different Morphologies by An Oxidation-hydrothermal Combination Method," *Mat. Lett.*, **22**, 77-80 (1995).
 7. S. K. Ellis and E. P. Mc Namara Jr., "Powder Synthesis Research at CAMP," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 988-991 (1989).
 8. B.-M. Lee, D.-Y. Shin and S.-M. Han, "Synthesis of Hydrous TiO₂ Powder by Dropping Precipitant Method and Photocatalytic Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 308-313 (2000).
 9. X. Z. Ding, Z. Z. Qi and Y. Z. He, "Effect of Hydrolysis Water on the Preparation of Nano-crystalline Titania Powder via A Sol-gel Process," *J. Mat. Sci. Lett.*, **14**, 21-22 (1995).
 10. D. W. Johnson Jr., "Sol-gel Processing of Ceramics and Glass," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1597-1602 (1985).
 11. K.-S. Hwang and B.-H. Kim, "A Study on the Characteristics of TiO₂ Thin Films by Sol-gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**, 281-288 (1995).
 12. H. Y. Lee, Y.-H. Park and K.-H. Ko, "Photocatalytic Characteristics of TiO₂ Films by LPMOCVD," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**, 1303-1309 (1999).
 13. S. M. Tracey, S. N. B. Hodgson, A. K. Ray and Z. Ghassemlooy, "The Role and Interaction of Process Parameters on The Nature of Alkoxide Derived Sol-gel Films," *J. Mat. Proc. Tech.*, **77**, 86-94 (1998).
 14. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 289-290 (1975).
 15. S.-D. Kim, K.-S. Cho and S.-J. Kim, "Preparation of TiO₂ Sol Using Aqueous System and Characteristics of Its Thin Film," *J. Kor. Asso. Cryst. Grow.*, **10**, 271-277 (2000).
 16. B. E. Yoldas, "Hydrolysis of Titanium Alkoxide and Effects of Hydrolytic Polycondensation Parameters," *J. Mat. Sci.*, **21**, 1087-1092 (1986).
 17. B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization Process in The Sol-gel Preparation of Porous Anatase(TiO₂)," *Chem. Mat.*, **7**, 1772-1778 (1995).
 18. K. C. Chen, T. Tsuchiya and J. K. Mackenzie, "Sol-gel Processing of Silica," *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 227-237 (1986).
 19. K. Kajihara and T. Yao, "Macroporous Morphology of The Titania Films Prepared by A Sol-gel Dip-coating Method from The System Containing Poly (ethylene glycol), Effect of Chemical Additives," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **16**, 257-266 (1999).
 20. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65-76 (1988).