

Preparation of nanocrystalline TiO₂ photocatalyst films by using a titanium naphthenate

Sun-Ok Lee, Sang-Bok Kim, Yeon-Hum Yun, Bo-An Kang, Kyu-Seog Hwang[†], Jeong-Sun Oh*, Soon-Ho Yang** and Byung-Hoon Kim***

School of Automotive and Mechanical Eng. and Institute of Manufacturing and Automation System, Nambu University, Gwangju 506-824, Korea

*Department of Chemistry, College of Natural Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

**Primepotek Co. Ltd., Gwangju 500-460, Korea

***Department of Ceramic Eng., Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 2, 2002)

(Accepted September 17, 2002)

Abstract TiO₂ films on soda-lime-silica glasses were prepared by spin coating-pyrolysis process using titanium naphthenate as a starting material. As-deposited films were pyrolyzed at 500°C for 10 min in air and annealed at 500, 550 and 600°C for 30 min in air. Crystallinity of the film was investigated by X-ray diffraction analysis. A field emission-scanning electron microscope and an atomic force microscope were used for characterizing the surface morphology and the surface roughness of the film. After annealing at 550 and 600°C, the X-ray diffraction patterns consist of only anatase peak. Films annealed at 500 and 550°C exhibited flat surfaces. While with the increase in annealing temperature to 600°C, the TiO₂ film showed abnormal growth of three-dimensional needle-shaped grains. For all samples, high transmittance, above 90 % at 500 nm, was obtained at visible range. To investigate photocatalytic properties, IR absorbance associated with the C-H stretching vibrations of a thin solution-cast film of stearic acid under 365 nm (2.4 mW/cm²) UV irradiation was estimated.

Key words TiO₂ film, Spin coating-pyrolysis, Anatase, Photocatalytic properties

티타늄 나프테네이트를 이용한 나노결정질 TiO₂ 광촉매 박막의 제조

이선옥, 김상복, 윤연흠, 강보안, 황규석[†], 오정선*, 양순호**, 김병훈***

남부대학교 자동차기계공학부 생산 자동화 연구소, 광주, 506-824

*조선대학교 화학과, 광주, 501-759

**프라임 포텍(주), 광주, 500-460

***전남대학교 세라믹공학과, 광주, 500-757

(2002년 8월 2일 접수)

(2002년 9월 17일 심사완료)

요 약 티타늄 나프테네이트를 출발 원료로 사용하고 스펀코팅-열분해법을 이용하여 소다-라임-실리카 슬라이드 유리 기판 위에 TiO₂ 박막을 제조하였다. 도포된 박막은 500°C로 10분간 공기분위기에서 전열처리를 행하였고, 최종 열처리는 500, 550과 600°C로 30분간 공기분위기에서 각각 행하였다. X-선 회절분석법을 이용하여 박막의 결정화도를 조사하였고, 전계 방출 주사형 전자 현미경과 원자간력 현미경을 이용하여 TiO₂ 박막의 표면미세구조와 표면 거칠기를 조사하였다. 550과 600°C로 최종 열처리한 박막의 X-선 회절분석 결과, 아나타제 상만이 존재하였다. 500과 550°C로 열처리한 박막의 표면은 균질하였으나, 열처리온도가 600°C로 증가함에 따라서, 박막의 표면에는 바늘모양의 상이 3차원적으로 성장하였다. 모든 박막에 있어서 가시영역에서의 투과율은 500 nm에서 90 % 이상의 높은 값을 나타냈다. 박막의 광촉매특성을 조사하기 위하여 stearic acid가 코팅된 박막에 365 nm 파장의 UV를 2.4 mW/cm²의 강도로 조사하여 C-H모드에 대한 IR 흡수단의 변화를 관찰하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-62-970-0110

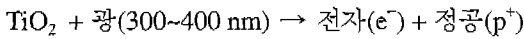
Fax: +82-62-972-6200

E-mail: khwang@mail.nambu.ac.kr

1. 서 론

이산화티타늄(TiO₂)은 좋은 물리적 및 화학적 특성을 지니고 있는 매우 중요한 무기물 중의 하나이며, 이를 박막의 형태로 만들어 이용할 경우에는 더욱 다양한 분야에 응용이 가능한 물질이다. 특히 TiO₂는 유리나 타일 등에 코팅하여 자외선을 조사하면 자기정화, 항균, 탈취 등의 기능을 얻는데 사용할 수 있다[1-2]. 또한 태양광의 자외선이 대략 1 mW/cm² 정도인 것을 감안하면, 특별한 UV 장치 없이도 쉽게 광촉매 특성을 적용할 수 있는 이점이 있다.

TiO₂는 밴드 갭 이상(약 3.2 eV)의 에너지를 갖는 광이 조사되면 가전자대에 있던 전자는 전도대로 이동하면서 다음과 같은 전자(electron)와 정공(hole)이 생긴다.



이때 생긴 전자와 정공이 TiO₂ 표면으로 이동하여 재결합하거나 또는 전자는 H⁺와 결합하여 H를 생성하며 이 H가 다른것과 결합함으로써 환원생성물이 얻어지고, 정공은 O⁻, O₂⁻, O₃⁻, O, OH 등을 개입시켜 표면에 흡착된 물질과 산화반응을 일으키게 된다.

또한 TiO₂는 산소분압에 따라 전기저항이 변하는 반도체적 성질을 이용하여, 산소, 수소, 일산화탄소 및 수증기 등의 가스검출기로도 응용이 가능하다[3-5]. 이들 소자로서의 응용에 있어서, 나노 결정을 박막의 표면에 분포시킨다면, 표면적의 증가에 따른 효율성의 향상을 기대할 수 있을 것이다. 따라서, 유리기판에 투과율이 높고 나노 결정이 분포하는 TiO₂ 박막을 제조하게 되면, 다양한 광촉매 분야에 응용이 가능할 것이다.

TiO₂ 박막의 제조법으로는 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition)[6], pulsed laser deposition[7], 이온 스퍼터링(Ion sputtering)[8], 열산화법(Thermal oxidation)[9]과 졸-겔법(Sol-gel method)[10-12] 등이 널리 연구되어져 왔다. 이들 여러 가지 방법들 중에서, 졸-겔법은 대부분 출발원료로 금속 알콕사이드(Metal alkoxide)용액을 이용하여 TiO₂ 박막을 제조하는 방법으로서 많은 연구가 수행되었지만, 알콕사이드가 공기 중에서 불안정하여 취급이 어렵고, 코팅용액의 제조 시에 가수분해(Hydrolysis), 중합반응(Polymerization) 및 축합반응(Condensation) 등의 복잡한 화학적 반응을 일으키므로 졸에 첨가하는 용매나 촉매 등의 선택에 신중을 기해야만 한다. 이에 반하여, 금속 나프테네이트(Metal naphthenate)는 톨루엔과의 단순한 혼합만으로 코팅용액을 얻을 수 있고, 공기 중에서 매우 안정하여 취급이 용이한 장점을 가지고 있어서, 이들을 출발물질로 사용하여 고품질 산화물박막을 제조하는 연구를 본 연구자 등은 수행하여 왔다[13-15].

한편, 아직까지 나노 결정이 표면에 분포하는 투명한 TiO₂ 박막을 티타늄 나프테네이트를 출발물질로 사용하여 유리기판 위에 제조하여 보고한 연구는 없다. 따라서 본 연구에서는 소다-라임-실리카 유리(soda-lime-silica glass, SG) 기판 위에 티타늄 나프테네이트를 출발원료로 사용하고 스핀 코팅(Spin coating)법을 이용하여 나노 결정질 TiO₂ 광촉매 박막을 제조하여 그 표면 특성과 투과율 및 광촉매특성을 조사하여 보았다.

2. 실험 방법

코팅용액은 티타늄 나프테네이트(Soekawa Rika Co., Ltd., Japan)와 톨루엔(Wako Co., Japan)을 혼합하여 사용하였다. 표면이 균질한 박막을 제조하기 위하여 티타늄 나프테네이트를 톨루엔으로 희석하여 코팅용액의 농도와 점도를 조절하였다(농도 : 0.03 g Ti/1 ml 코팅용액).

코팅에 앞서서 SG 기판을 중성용액(Merck)으로 세척한 후, H₂O₂ 용액에 침적하였고, 최종적으로 아세톤을 이용하여 세척을 행하였다. 세척된 기판 위에 소량의 코팅용액을 떨어뜨린 후 기판을 공기분위기 중에서 1500 rpm으로 10초간 회전하여 박막을 도포하였다. 도포된 박막을 500°C에서 10분간 공기분위기로 전열처리하여 박막에 잔존하는 유기물을 휘발하였다. 이와 같은 코팅과 전열처리과정을 3번 반복하여 원하는 두께의 전구박막을 제조하였다. 최종열처리는 500, 550과 600°C에서 30분간 공기분위기로 행하였으며, 관상전기로 미리 원하는 온도로 가열하여 샘플을 집어넣는 급속열처리를 행하였다.

티타늄 나프테네이트용액의 유기물 휘발온도를 조사하여, 박막의 전열처리 온도를 결정하기 위하여 열중량 분석(Thermo Gravimetric Analysis, TGA, SSC-5000, SEIKO, Japan)을 행하였다. 최종 열처리된 박막의 결정화도는 X-선 회절 분석법(XRD, X-ray diffraction analysis, Rigaku Co., D-Max-1200, Japan)으로 분석하였다. CuK α 선($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)을 이용하여 각각 인가전압 40 kV와 인가전류 30 mA로 20° < 2 θ < 60°의 범위에서 분석하였다. 박막의 가시영역에서의 투과율은 UV-visible-NIR 분광분석기(UV-Visible-NIR Spectrophotometer, CARY 500 Scan, VARIAN Co., Australia)를 사용하여 분석하였다. 박막의 표면 미세구조와 파단면을 전계 방출 주사형 전자 현미경(FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscope, S-4700, Hitachi, Japan)으로 관찰하였으며, 원자간력 현미경(AFM, Atomic Force Microscope, Nanoscope Multimodel SPM, SPM-Digital Instruments, U.S.A.)을 이용하여, 박막중의 결정의 성장기구와 표면 거칠기를 조사하였다. AFM 분석은 공기 중에서 탭핑

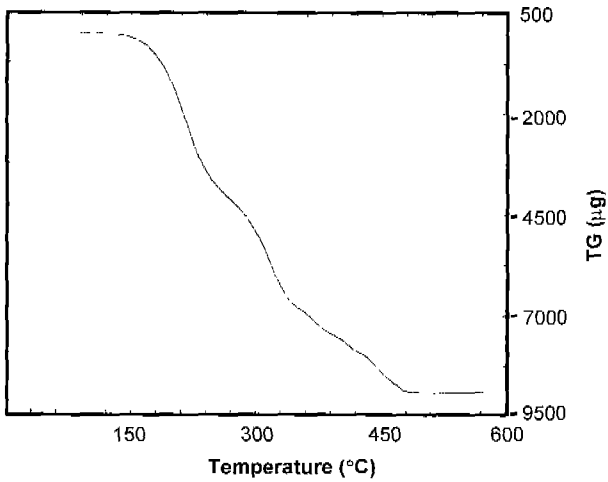


Fig. 1. TGA curve of coating solution.

모드로 분석을 행하였다.

박막의 광촉매 특성을 조사하기 위하여 stearic acid (8.8×10^{-3} M)를 메탄올에 녹여서 TiO₂ 박막 위에 스핀 코팅(회전속도 : 1500 rpm, 회전시간 : 10 sec) 하였다. 비교를 위하여 TiO₂를 도포하지 않은 SG 기판 위에도 같은 방법으로 stearic acid를 코팅하였다. UV 광원으로 는 파장 365 nm의 수은등(UVP사, UVGL-58, U.S.A.)을 사용하여 2.4 mW/cm²의 강도로 10시간 동안 조사하

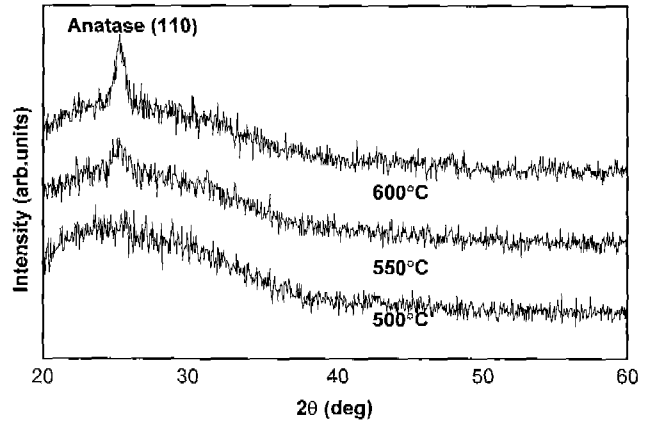


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ thin films on SG substrates annealed at various temperatures.

였고, 적외선 분광광도계(Fourier transform infrared reflection spectroscopy, FTIR, FTS-60, BIO-RAD Digilab Co., CA, USA)를 이용하여 C-H 진동모드의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 코팅에 사용한 용액의 열 중량분석을 나타냈

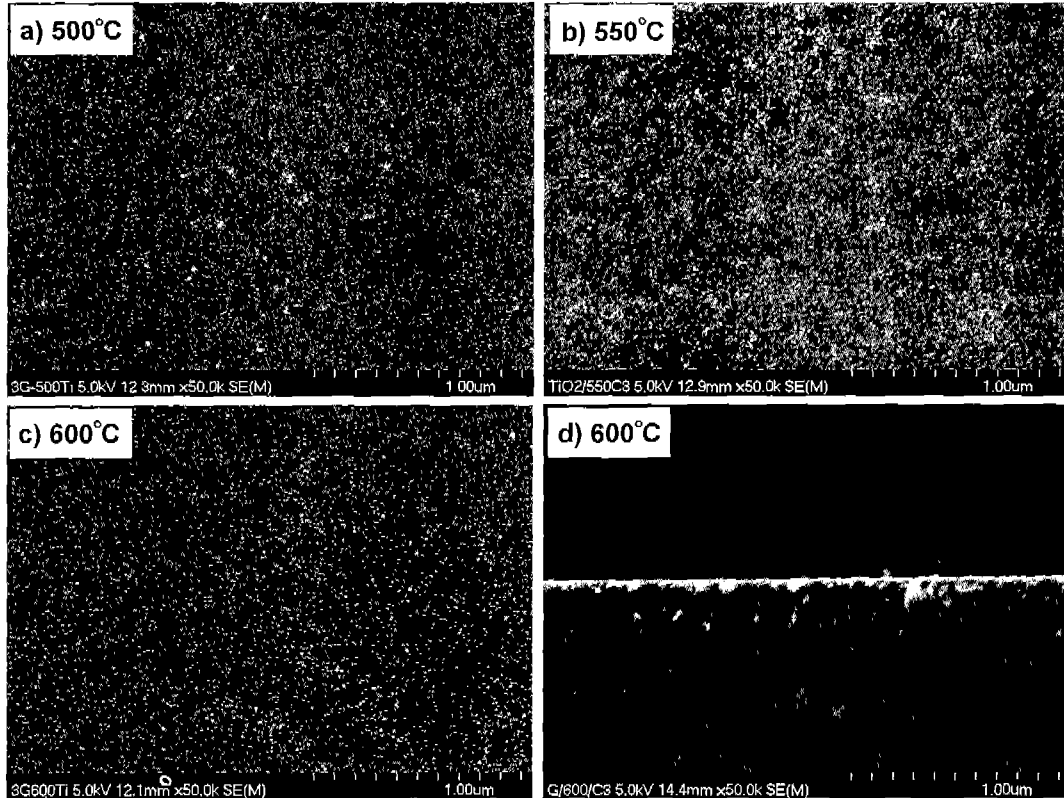


Fig. 3. FE-SEM photographs of the free surfaces a), b) and c), and fractured cross-section d) for the TiO₂ thin films annealed at various temperatures.

다. 약 0.2 m²의 코팅용액을 24시간 동안 80°C에서 건조한 후 열 중량분석에 이용하였다. 유기물의 휘발은 150°C 부근에서 시작되고 있으며, 약 480°C 부근에서 반응이 종료되고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 전구막 내부에 함유된 유기물의 완전한 분해를 위하여 500°C로 전열처리를 행하였다.

Fig. 2에 SG 기관 위에 코팅한 TiO₂ 박막의 최종 열처리 온도변화에 따른 X선 회절 피크 변화를 나타냈으며, 각각의 박막은 유사한 회절피크 패턴을 보였다. 본 그림에 나타내지는 않았지만, 500°C로 10분간 전열처리한 박막은 비정질적인 특성을 나타냈다. 또한 TiO₂ 박막은 500°C로 30분간 최종열처리를 행한 후에도 비정질박막의 특성을 보이고 있으며, 이는 열처리를 500°C까지 행할 동안 박막 내부에서 일어나는 반응은 내부에 존재하는 유기물의 휘발이 주된 반응임을 의미하며, 이 결과는 앞의 열 중량분석 결과와도 잘 일치하고 있다. 550과 600°C로 열처리한 박막은 (110) 아나타제 피크만이 존재하고 있었다.

Fig. 3에 열처리온도에 따른 TiO₂ 박막의 표면 구조 [(a), (b)와 (c)]와 600°C로 열처리한 박막의 파단면 (d)을 FE-SEM으로 분석한 결과를 나타냈으며, 550°C 이상의 열처리 온도에서부터 미세 입자 구조가 나타나기 시작했다. 일반적으로, 박막의 제조 시 화학 용액을 사용하게 되면, 최종 생성물에 유기물의 휘발에 의한 기공이나 결함이 많이 존재하게 된다. 그러나, 본 연구에서 제조한 박막의 표면에서는 기공과 결함을 발견할 수 없었고, 파단면은 균질한 특성을 나타냈으며, 기관과 박막과의 계면도 매우 치밀하였다(두께 : 약 0.4~0.5 μm).

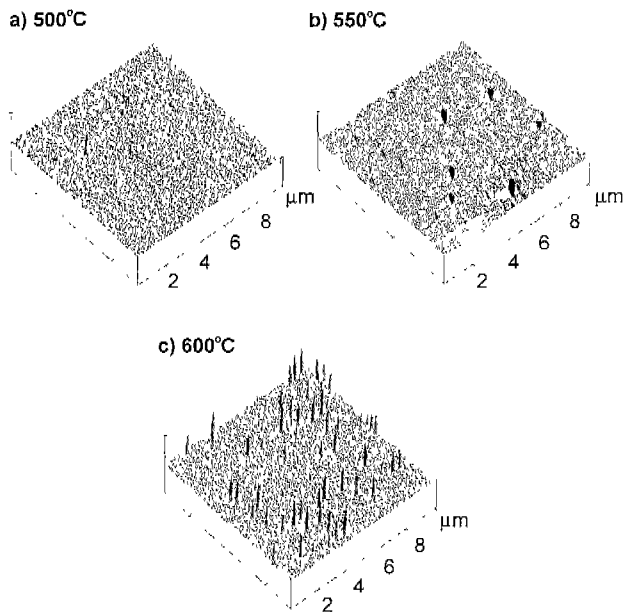


Fig. 4. AFM images of the TiO₂ thin films annealed at various temperatures.

열처리 온도에 따른 박막의 표면 미세구조와 표면 거칠기를 조사하기 위하여 AFM 분석을 행하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 500과 550°C로 열처리한 박막의 표면 균질도는 매우 높았으나, 열처리 온도가 550°C로 증가함에 따라 균질한 박막의 표면 위에 약간의 비정상적인 결정성장이 일어났으며, 600°C에서는 박막의 표면에 바늘모양의 상이 3차원적으로 크게 성장하고 있었다. 이는 SG 기관에서 박막으로의 나트륨 성분의 확산에 따른 것으로 생각되며, Watanabe[10] 등에 따르면 SG 기관에서 나트륨 성분이 TiO₂ 박막으로 확산하여 Na_xTiO₂ 상이 생성되는 것을 보고한 바 있다.

Fig. 5에 열처리 온도에 따른 TiO₂ 박막의 표면 거칠기[RMS(root mean square) roughness]를 나타냈다. 일반적으로 AFM을 이용한 박막의 거칠기에 관한 실험은 대부분 line profile을 이용하여 분석해 왔다. 하지만 본 연구에서는 보다 더 정확한 거칠기 데이터를 얻기 위하여 TiO₂ 박막의 표면에 대하여 면적 스캔(2.5×2.5 μm)을 행하였다. 거칠기 값의 정확한 평균값을 얻기 위하여 각각 다른 면을 선택하여 한 시편 당 5번의 분석을 행하였다. 500과 550°C로 열처리한 TiO₂ 박막의 RMS 거칠기 값은 낮은 값을 나타냈으며, 열처리 온도가 600°C로 증가함에 따라, RMS 거칠기 값이 40.605 nm로 급속히 증가하였다. 이는 앞선 AFM 결과에 잘 나타난 바와 같이, 600°C의 열처리 온도에서는 박막의 표면에 성장한

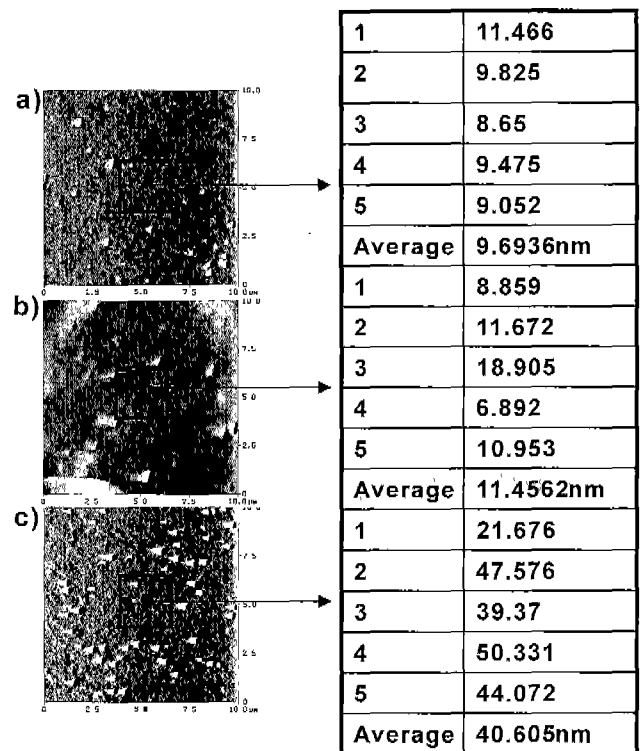


Fig. 5. AFM top-view images and area roughness of TiO₂ thin films annealed at 500°C a), 550°C b) and 600°C c).

바늘모양의 상이 TiO₂ 박막의 RMS 거칠기를 증가시킨 것으로 생각된다. 따라서 600°C로 열처리한 TiO₂ 박막의 RMS 거칠기를 감소시키기 위해서는 SG 기판에서 TiO₂ 박막으로의 나트륨 확산을 방지하는 방법으로 SiO₂ 등의 확산 방지막을 도포하여 TiO₂/SiO₂/SG 구조를 만드는 방법 등이 연구되어야 할 것으로 생각된다. 한편 Watanabe[8] 등에 따르면, 졸-겔법으로 SG 기판 위에 제조한 투명한 TiO₂ 박막에 있어서, TiO₂ 박막에 확산된 나트륨은 Na₂TiO₅ 상을 형성하여 박막의 광촉매 효과를 떨어뜨리는 것을 보고하였으며, 하부에 확산 방지막(SiO₂)을 사용한 경우 박막의 광촉매 효과가 감소하지 않았고, 또한 확산 방지막을 도포하지 않은 경우라도 나트륨의 확산이 표면까지 미치지 못할 정도로 박막의 두께가 충분히 두꺼우면 광촉매 효과가 떨어지지 않음을 보고한 바 있다. 본 연구에서 제조한 박막의 경우, 550°C로 열처리한 경우에는 박막의 표면 균질도도 좋고 또한 나트륨 확산도 눈에 띄게 발견되지 않지만, 박막의 결정화도가 낮은 결점이 있고, 600°C로 열처리한 박막은 결정화도가 높은 반면에 나트륨의 확산에 따른 낮은 표면 균질도가 문제점으로 생각된다. 따라서 박막의 두께를 증가시키면서, 열처리 시간을 더욱 짧게 하여 나트륨의 확산을 방지하는 방법이 추후에 연구될 예정이다.

Fig. 6에 TiO₂ 박막의 가시영역에서의 투과율을 200~800 nm 범위로 나타냈다. 반복 코팅에 따른 간섭 피크가 존재하고 있지만 열처리 온도 증가에 따른 투과율의 감소는 보이지 않고 있으며, 전체적으로 투과율이 70~90% 정도로 매우 높은 값을 나타내고 있다. Syarif[7] 등의 보고에 따르면 박막의 투과율은 박막의 다공질 구조에 의해 제어가 가능하다고 하였다. 그러나 본 연구에서 제조한 박막은 기공이 없는 매우 치밀한 구조를 가지고 있으므로, 표면이 균질한 TiO₂ 박막에 존재하는 미세한 입자에 따른 빛의 산란의 감소에 따라 박막의 투과율이 높

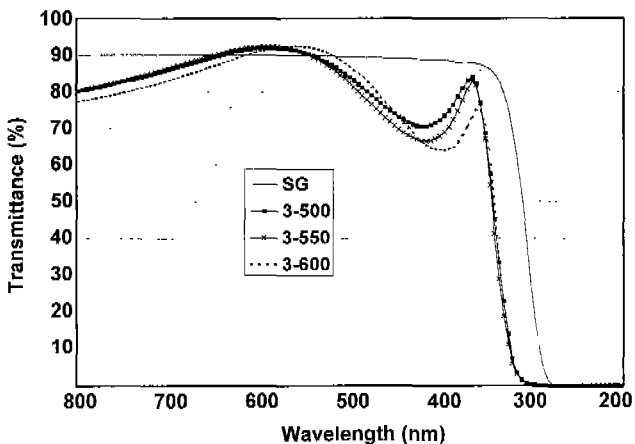


Fig. 6. Visible spectra of SG substrate and TiO₂ thin films annealed at various temperatures.

아진 것으로 생각되며, 이는 FE-SEM(Fig. 3)과 AFM(Fig. 4) 분석 결과에서도 잘 나타나 있다. TiO₂ 박막의 흡수대는 500°C의 경우는 365 nm, 550°C의 경우는 360 nm 그리고 600°C의 경우는 355 nm에서부터 시작되고 있다. Yu[16] 등에 따르면 졸-겔법으로 제조하여 520°C로 열처리한 TiO₂ 박막에 있어서 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라서 박막의 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하는 것(red shift)을 보고하였고, 이는 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라서 박막의 열처리 횟수도 동시에 증가하게 되며, 이에 따라 박막에 생성된 결정의 크기가 증가한 결과라고 보고한 바 있다. 그러나 본 연구에서는 그러한 결정크기의 증가에 따른 장파장 쪽으로의 흡수단의 이동은 관찰할 수 없었으며, 오히려 약간 단파장 쪽으로 이동하는 경향을 보였다. 이는 최종 열처리 온도에서의 유지 시간과 두께를 조절하여 나트륨의 확산을 제어한다면, 본 연구에서 제조하려는 나노 결정질 박막의 제조가 커다란 결정의 성장이 없이 600°C의 온도에서도 가능함을 잘 나타내주는 결과이다.

AFM 스캔(1×1 μm)을 이용하여, 컴퓨터로 박막의 평균 입자 크기를 계산하여 보았다. 500과 550°C로 열처리한 박막의 경우에는 박막의 표면이 너무 균질하여 컴퓨터 소프트웨어를 이용하여 박막의 평균입자 크기를 계산할 수 없었으며, 600°C로 열처리한 박막의 평균 입자 크기는 10 nm 이하의 값을 나타냈다.

본 연구에서는 600°C로 열처리한 박막 보다는 550°C로 열처리한 박막의 경우에 나트륨의 확산에 따른 제 2 상의 성장을 막을 수 있었으며, 또한 이에 따른 박막의 표면 거칠기의 증가도 방지할 수 있었다.

Fig. 7에 550°C로 열처리한 TiO₂ 박막의 표면에 stearic acid를 도포한 후, 365 nm 파장의 UV로 10시간 동안 조사한 후의 표면을 AFM으로 관찰한 사진이다. Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 UV가 조사된 후 표면의 대부분은 균질한 특성을 보였으며, 이는 광촉매 반응에 의해 stearic acid가 분해 되었기 때문으로 생각된다. 그러나, 국부적으로 3차원적으로 성장되어있는 입자가 관찰되었으며, 이는 아직 표면에 분해되지 않고 남아있는 stearic acid 때문인 것으로 생각된다. Fig. 7(b)에 나타낸 것처럼, 표면의 거칠기를 면적 단위(2.5×2.5 μm)로 분석한 결과 유기물이 분해되어 균질한 표면은 550°C로 열처리한 TiO₂ 박막의 표면 거칠기와 매우 근사한 값을 보였으나, 유기물이 잔존해 있는 것으로 보이는 면의 거칠기는 RMS = 46.504 nm로서 매우 높은 값을 보였다. 본 연구에서 유기물이 전부 분해되지 않고 국부적으로 남아 있는 원인은 박막으로 용출된 나트륨 성분이 550°C의 열처리 온도에서도 약간 존재하여 광촉매 특성 저하를 가져온 것으로 사료되며, 앞 절의 AFM 사진에서도 잘 나타난 바와 같이[Fig. 4(b)] 약간의 나트륨 확산으로 인

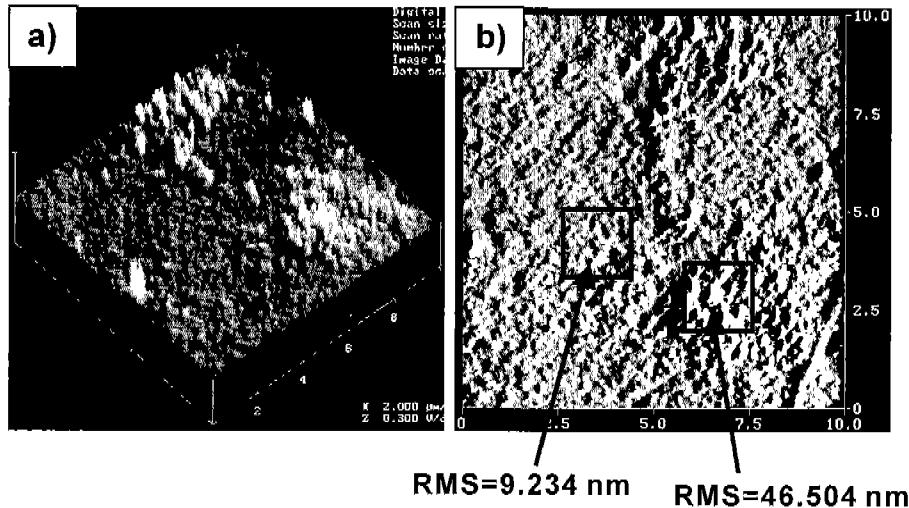


Fig. 7. AFM image (a) and AFM top-view image and RMS roughness (b) of stearic acid/TiO₂/SG structure annealed at 550°C after UV irradiation.

한 것으로 생각되는 3차원적인 2상의 성장이 550°C에서도 관찰되었다.

박막의 광촉매특성에 따른 유기물의 분해를 관찰하기 위하여, TiO₂를 코팅하여 550°C로 열처리한 시편 (a)과 TiO₂를 코팅하지 않은 SG 기판 (b)에 stearic acid를 도포한 후, 365 nm 파장의 UV로 10시간 조사한 후, FTIR 분석을 행하여 Fig. 8에 나타냈다. TiO₂가 도포된 박막에 UV를 조사한 경우에는, 2800~2900 cm⁻¹ 부근의 C-H 밴드의 진동에 의한 흡수 피크가 사라졌으나, SG 기판의 경우에는 뚜렷한 C-H기 흡수피크를 관찰할 수 있었다.

본 연구에서 제조한 나노 결정질 TiO₂ 박막의 광촉매 특성을 보다 향상시키기 위해서는 박막의 결정성을 높이

면서, SG에서의 확산을 방지하는 방법에 대한 연구가 필요할 것으로 생각되며, 이를 위해 박막 제조온도에서의 유지시간을 조절하기 위한 연구가 진행 중이다.

4. 결 론

티타늄 나프테네이트를 출발물질로 사용하고 스펀코팅-열분해법을 이용하여 SG 기판 위에 나노 결정질 TiO₂ 광촉매 박막을 제조하였다. 두께가 약 0.4~0.5 μm이고 가시영역에서 매우 투명한 박막을 500, 550 및 600°C의 열처리온도에서 얻을 수 있었다. X선 회절분석에 의하면 500°C의 열처리온도에서의 TiO₂ 박막은 비정질상태였으나, 열처리온도가 550과 600°C로 증가함에 따라 아나타제상의 생성이 확인되었다. AFM 분석 결과, 500과 550°C로 열처리한 박막은 표면이 매우 균질하고 또한 표면의 RMS 거칠기가 매우 낮은 값을 보였으나, 600°C로 열처리온도가 증가함에 따라 기판에서 박막으로의 알칼리성분의 확산에 따른 계 2상의 생성으로 박막의 거칠기가 증가하는 경향을 보였다. FTIR 분석 결과 550°C로 열처리한 나노결정질 TiO₂ 박막은 365 nm 파장의 UV 조사에 의해 광촉매 특성을 갖는 것이 확인되었으나, 나트륨의 표면 확산으로 인한 광촉매 효율의 저하도 관찰할 수 있었다.

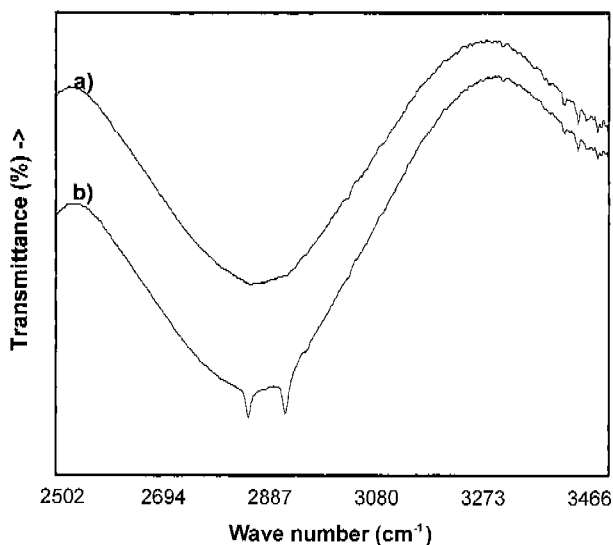


Fig. 8. FTIR spectra of stearic acid/TiO₂/SG structure annealed at 550°C (a) and stearic acid/SG structure after UV irradiation.

참 고 문 헌

- [1] Alex H.C. Chan, J.F. Porter, J.P. Barford and C.K. Chan, "Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic

- Activity of TiO₂ Coatings for Photocatalytic Oxidation of Benzoic Acid”, *J. Mater. Res.* 17(7) (2002) 1758.
- [2] M. Sugiyama, H. Okazaki and S. Koda, “Size and Shape Transformation of TiO₂ Nanoparticles by Irradiation of 308-nm Laser Beam”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 4666.
- [3] R. Wang, K. Hashimoto and A. Fujishima, “Light-Induced Amphiphilic Surfaces”, *Nature* 388 (1997) 431.
- [4] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato and F.J. de las Nieves, “Relationship Between TiO₂ Particle Size and Reactor Diameter in Solar Photoreactors Efficiency”, *Catalysis Today* 54 (1999) 195.
- [5] Y. Tanaka and M. Saganuma, “Effects of Heat Treatment Photocatalytic Property of Sol-Gel Derived Polycrystalline TiO₂”, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 22 (2001) 83.
- [6] M.K. Lee, Y.M. Hung and J.J. Huang, “Properties of TiO₂ Thin Films on InP Substrate Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 6543.
- [7] D.G. Syarif, A. Miyashita, T. Yamaki, T. Sumita, Y. Choi and H. Itoh, “Preparation of Anatase and Rutile Thin Films by Controlling Oxygen Particle Pressure”, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 287.
- [8] V. Vancoppenolle, P.Y. Jouan, M. Wautelet, J.P. Dautot and M. Hecq, “Glow Discharge Mass Spectrometry Study of the Deposition of TiO₂ Thin Films by Direct Current Reactive Magnetron Sputtering of a Ti Target”, *J. Vac. Sci. Tech. A* 17(6) (1999) 3317.
- [9] K.S. Hwang, Y.H. Yun, S.S. Min and Y.J. Park, “Calcium Phosphate Forming Ability of Thermally Oxidized Titanium Implant”, *Metals & Mater. Int.* in press (2002).
- [10] T. Watanabe, S. Fukayama, M. Miyauchi, A. Fujishima and K. Hashimoto, “Photocatalytic Activity and Photo-Induced Wettability Conversion of TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Process on a Soda-Lime-Glass”, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 19 (2000) 71.
- [11] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki and A.K. Datye, “The Microstructure of TiO₂ Photocatalyst Thin Films”, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 515.
- [12] G. Zhao, S. Utsumi, H. Kozuka and T. Yoko, “Photoelectrochemical Properties of Sol-Gel Derived Anatase and Rutile TiO₂ Films”, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3655.
- [13] K.S. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, T. Kumagai and S. Mizuta, “Preparation of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on Nb-doped SrTiO₃(100) Substrates by Dipping-Pyrolysis Process”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5221.
- [14] K.S. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, S. Mizuta and T. Kumagai, “Preparation of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on MgO(100) Substrates by Dipping-Pyrolysis Process”, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 105 (1997) 952.
- [15] K.S. Hwang and Y.J. Park, “Annealing Effect on In-plane Alignment and Surface Morphology of Epitaxial Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films”, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 2519.
- [16] J. Yu, X. Zhao, J. Du and W. Chen, “Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO₂ Anatase Coating by Sol-Gel Processing”, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 17 (2000) 163.