

## 졸-겔법으로 제작된 저온 TiO<sub>2</sub> 박막의 촉매농도에 따른 광분해 특성 분석

홍현주 · 허민찬 · 한성홍<sup>†</sup>

울산대학교 물리학과  
Ⓣ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산29번지

김의정

울산대학교 생명화학공학과  
Ⓣ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산29번지

이충우 · 주종현

(주) IHL  
Ⓣ 780-820 경북 경주시 외동읍 문산리 742-28번지

(2006년 4월 6일 받음, 2006년 6월 14일 수정본 받음)

졸-겔법으로 촉매농도에 따라 저온 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조한 후, 침지코팅법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하였다. 제작된 저온 TiO<sub>2</sub> 박막의 광학적, 구조적, 광활성 특성을 조사하였다. 0.10 mol, 0.25 mol, 0.50 mol과 0.75 mol의 촉매농도로 제작된 저온 TiO<sub>2</sub> 박막은 가시광 영역에서 높은 투과율 특성을 나타내었다. XRD 스펙트럼 결과에 의하면 촉매농도가 증가함에 따라 아나타제 결정구조에서 루타일 결정구조로의 상전이가 촉진되고 결정크기는 촉매농도가 증가함에 따라 아나타제 결정크기가 감소하였다. SEM 결과로부터 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면입자크기가 0.25 mol의 촉매농도에서 가장 작았다. 아나타제 결정구조를 가지는 0.10 mol, 0.25 mol과 0.50 mol의 TiO<sub>2</sub> 박막 존재 하에서 메틸렌블루가 완전히 광분해 되는 것을 확인하였다.

주제어 : TiO<sub>2</sub> thin film, Sol-gel method, Optical property, Structural property, Low-temperature calcination, Photoactivity.

### I 서 론

TiO<sub>2</sub>는 독성이 없고 광활성이 우수하며 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 가시광선 영역에서 우수한 투과성이 있어,<sup>[1]</sup> 가스센서,<sup>[2]</sup> 태양전지,<sup>[3]</sup> 항균 타일<sup>[4]</sup> 등에 널리 응용되고 있다. 현재 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 이용한 대기 및 수질 등의 환경오염 문제를 해결하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>[5,6]</sup> TiO<sub>2</sub>는 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 브루카이트(brookite)의 세 가지 결정상을 가지며, 이러한 결정상의 형성은 출발물질과 용매, 촉매, 코팅방법, 소성온도 등에 의해 결정된다<sup>[7]</sup>. TiO<sub>2</sub> 박막의 밴드갭 에너지가 아나타제 결정구조에서 3.2 eV로 비교적 높기 때문에 TiO<sub>2</sub>가 광활성을 나타내기 위해서는 에너지가 큰 자외선 부근의 빛( $\lambda \leq 388$  nm)이 요구된다. TiO<sub>2</sub> 광촉매는 자외선을 받으면 반도체의 특성상 가전대의 전자가 전도대로 여기되어 양전하를 띠는 정공과 음전하를 띠는 전자가 생성된다.<sup>[8]</sup> 이 전자-정공 쌍은 기판에 흡착된 물이나 산소와 결합하여 OH 라디칼과 superoxides(O<sub>2</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub>)를 생성하여 유해한 유기물질을 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>로 분해시키는 것으로 알려져 있다.<sup>[9]</sup>

TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하는 방법으로는 물리적인 방법인 스퍼터링법(sputtering),<sup>[10]</sup> 전자총 증발법(electron-gun evaporation)<sup>[11]</sup> 등이 있고, 화학적인 방법으로는 졸-겔법(sol-gel method),<sup>[12]</sup> 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition)<sup>[13]</sup> 등이 있다. 여러 방법 중에서 졸-겔법은 얇고 투명한 박막을 제작하는데 유리하고, 낮은 온도에서 대면적 코팅이 가능하고, 균질하고 높은 순도의 박막을 얻을 수 있으며, 복잡한 장치가 필요하지 않다. 또한 증착 물질의 조성 및 혼합비의 조절이 용이하고, 재현성이 우수하며, 촉매나 첨가제 등을 사용하여 박막의 광학적, 구조적 특성 등을 자유롭게 조절할 수 있는 장점이 있다. Robert 등<sup>[14]</sup>은 알칼리 금속을 도핑한 TiO<sub>2</sub> 박막들과 순수 TiO<sub>2</sub>로 제작한 박막의 crystallite size와 광촉매 효율을 조사하였다. 그리고 Langlet 등<sup>[15]</sup>은 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하고, 고분자 기판에 코팅하여 결정화도에 따른 광촉매 특성을 조사하였다. 본 연구에서는 촉매농도를 변화시켜 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조한 후, 저온에서 열처리한 TiO<sub>2</sub> powder의 결정구조의 전이를 조사하고 침지코팅법을 이용하여 제작한 TiO<sub>2</sub> 박막의 광학적 투과율과 흡수단에서의 밴드갭 에너지 변화를 조사하였으며, 표면에 분포하는 응집입자의 크기에 따른 광활성 특성을 조사하였다.

<sup>†</sup> E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr

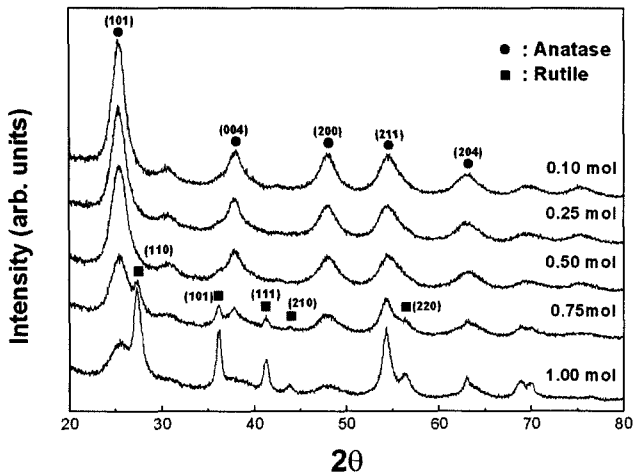


그림 1. 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> powder의 XRD pattern 변화.

## II. 실험방법

본 연구에서는 졸 제조를 위해서 출발물질로는 titanium tetra-isopropoxide (TTIP; Junsei Chemical Industries)를, 용매로는 초 순수(DI water)를, 촉매로는 nitric acid(HNO<sub>3</sub>)를 사용하였다. 초 순수 180 ml에 무수 에탄올(99.9 %) 5 ml와 TTIP 30 ml(0.12 mol)을 첨가하고 충분히 교반시킨 다음 질산  $x$  mol( $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ )를 첨가하여 졸을 합성하였다. 질산은 촉매 역할 이외에 침전생성 및 액상분리를 방지하여 균질용액을 만드는 작용도 한다.<sup>[16]</sup> 제조한 졸의 혼합 물 비는 TTIP : 에탄올 : 초 순수 = 1 : 0.75 : 83 이고, 졸 합성 반응기로는 자켓 형의 삼구 플라스크를 사용하였으며, 순환냉각기를 사용하여 졸 합성 시 용액의 온도를 20°C로 유지하였다. 합성 졸을 격렬히 교반시킨 후 80°C에서 8 시간 동안 환류시켜 유유 빛의 불투명한 코팅 졸을 제조하였다. 코팅 졸은 수개월 동안 겔이 형성되지 않고 안정적이었다. 그러나 촉매를 첨가하지 않은 경우에는 졸이 형성되지 않았으며, 0.01 mol과 0.05 mol로 제조한 경우에도 졸 형성이 어렵고 불안정하였으며, 코팅시에 박막의 표면이 균일하게 코팅되지 않았다.

저온 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하기 위해서 졸-겔 침지코팅법을 이용하였으며, 기판으로는 slide-glass를 사용하였다. 기판과 박막 사이의 부착력 저하를 방지하기 위해서 기판을 코팅전에 중성 세제와 크롬산 세척용액을 사용하여 유기물 등의 오염 물질을 세척하고 아세톤과 알코올을 사용하여 초음파 세척을 한 후, 세척된 기판을 저온 TiO<sub>2</sub> 졸에 침지시켰다. 본 연구에서는 균질한 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하기 위해 시편의 인상속도를 20 mm/min으로 일정하게 유지시켰다. 다층 코팅시에 계면생성 방지를 위해 furnace를 사용하여 115°C에서 15 분간 건조시킨 후 130°C에서 30 분간 열처리하여 박막을 제작하였다.

제작된 TiO<sub>2</sub> 박막을 재질이 석영인 40 ml의 cylinder 형태

Table 1. 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> powder의 1차 입자의 결정크기 변화.

Catalyst content (mol)	Crystallite size (nm)	
	Anatase (101)	Rutile (110)
0.10	5.07	-
0.25	4.89	-
0.50	4.34	-
0.75	3.89	8.12
1.00	3.18	8.49

의 회 분식(batch type) 반응기에 장착하여 광활성 실험을 실시하였다. 반응 중에는 fan을 사용하여 반응온도(25°C ~ 28°C)를 일정하게 유지하였다. TiO<sub>2</sub>의 밴드갭 에너지보다 큰 에너지를 가지는 자외선 영역인 352 nm에서 출력피크를 가지는 black light blue(BLB) lamp를 사용하였으며, 광원과 광반응기의 거리는 2 cm로 고정시켰다. 그리고 박막의 광활성을 측정하기 위해서  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 농도의 메틸렌블루 용액을 사용하였으며, 30 분 간격으로 분광광도계를 사용하여 용액의 흡수율을 측정하였다.

## III. 결과 및 분석

그림 1은 촉매농도를 변화시켜 130°C에서 열처리하여 제조된 저온 TiO<sub>2</sub> 졸 powder의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 촉매농도가 0.10 mol, 0.25 mol과 0.50 mol로 제조된 저온 TiO<sub>2</sub> powder에서 아나타제 peak(25.4°(101), 38.0°(004), 48.0°(200), 54.7°(211)와 63.1°(204))가 나타났으며, 0.75 mol과 1.00 mol의 촉매농도에서는 아나타제 peak와 루타일 peak(27.4°(110), 36.1°(101), 41.2°(111))가 혼합되어 나타났다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 박막은 300°C의 고온에서 열처리한 경우에 아나타제 결정구조를 보이며, 800°C 이상의 온도로 열처리 한 경우 루타일 결정구조로 상전이가 나타나는 것으로 보고되고 있다.<sup>[17]</sup> 그림 1의 결과에서 보이듯이 130°C의 저온에서 촉매로 사용된 질산의 농도가 증가함에 따라 상전이가 일어났으며, 이는 높은 촉매농도에서 결정구조의 전이가 촉진됨을 나타낸다.

Table 1은 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> powder의 XRD pattern 결과로부터 Scherrer 식을 이용하여 1차 입자의 결정크기를 계산한 결과이다.<sup>[18]</sup>

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

여기서  $L$ 은 TiO<sub>2</sub> powder의 1차 입자의 결정크기이고,  $k$ 는 상수( $=0.94$ ),  $\lambda$ 는 X-선의 파장( $\text{CuK}\alpha = 1.406 \text{ \AA}$ ),  $\beta$ 는 실제 반치폭,  $\theta$ 는 peak 중심의 회절 각도이다. (101)면의 아나타제 결정구조에서 0.10 mol, 0.25 mol, 0.50 mol, 0.75 mol과

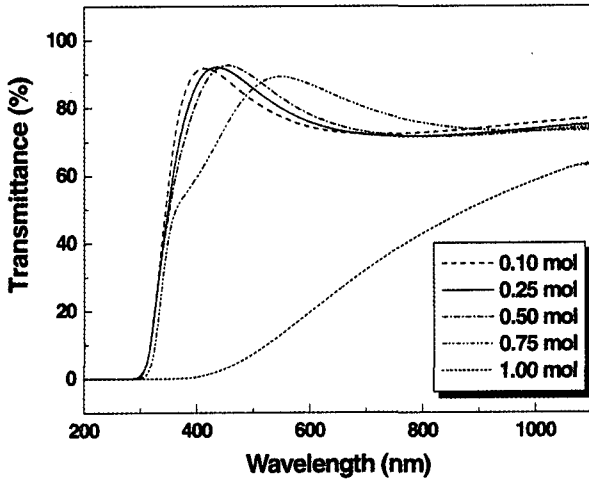


그림 2. 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과율 특성 변화.

1.00 mol에서의 입자크기는 각각 5.07 nm, 4.89 nm, 4.34 nm, 3.89 nm와 3.18 nm로 산출되었다. 한편 (110)면의 루타일 결정구조를 가지는 0.75 mol과 1.00 mol에서의 입자크기는 각각 8.12 nm와 8.49 nm로 산출되었다. 이와 같이 촉매인 질산의 농도가 증가함에 따라, (101)면의 아나타제 peak 세기가 감소하면서 (그림 1) 1차 입자의 결정크기가 감소하는 반면, (110)의 루타일 peak 세기가 증가하면서 (그림 1) 1차 입자의 결정크기가 증가하는 것을 나타낸다. 즉, 촉매의 농도가 증가할수록 상변화를 촉진시켜, 아나타제상에서 상대적으로 안정한 루타일상으로 결정구조가 전이되면서 1차 입자의 크기에 영향을 주는 것을 보여준다.

그림 2는 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과율을 보여준다. 코팅한 박막을 분광광도계를 사용하여 200~1100 nm 영역에서 투과율을 측정하였다. 0.10 mol, 0.25 mol, 0.50 mol과 0.75 mol의 촉매농도에서 스펙트럼이 파동형태로 나타난 것은 증착조건에 따라 박막의 미세구조가 변화하며, 미세 구조에 의해 결정되는 광학상수(굴절률  $n$ , 흡수계수  $\alpha$ )와 두께가 변함에 따라 나타나는 TiO<sub>2</sub> 막의 광학적 간섭에 의한 것으로 판단된다. 또한, 촉매농도에 따라 제작된 박막들이 가시광 영역에서 높은 투과율을 보이는 것으로 나타났다. 그러나 1.00 mol에서는 다른 박막의 투과율보다 낮게 관찰되었으며, 이는 박막의 표면에서 scattering이 일어나면서 투과율이 감소하는 것으로 판단된다. 육안으로도 박막이 뿌옇게 변화한 것이 확인되었다. 이러한 결과는 고온에서 열처리한 TiO<sub>2</sub> 박막에서도 나타났다.<sup>[19]</sup> 또한 그림 2에서 촉매농도가 증가할수록 흡수단이 장파장으로 이동하는 것은 TiO<sub>2</sub> 입자의 크기가 분자단위까지 작아짐에 따라 밴드갭 에너지가 변하는 size quantization effect를 볼 수 있다.<sup>[20]</sup> 이는 촉매농도가 증가하면 아나타제 결정구조에서 루타일 결정구조로의 상전이에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 광학 흡수 밴드갭 에너지가 변하기 때문이다.

일반적으로 가시광선 영역에서의 흡수계수  $\alpha$ 는 거친 표면

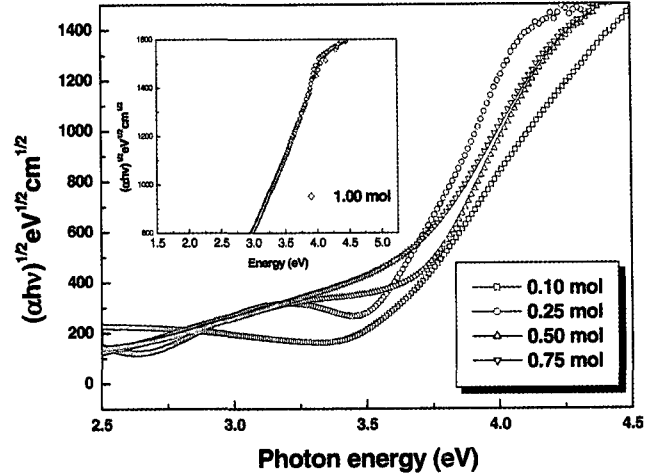
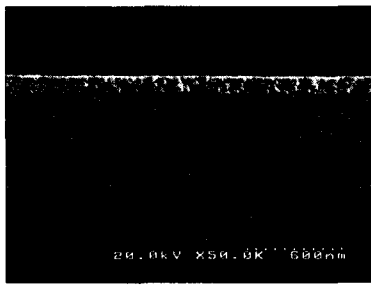
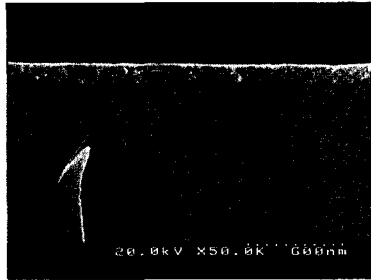


그림 3. 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 광자에너지의 흡수계수 변화.

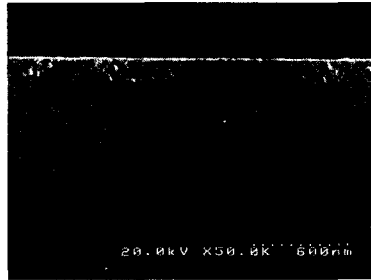
의 광산란에 의해 영향을 받는다. 투과율  $T$ 는 근사적으로  $T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha(\lambda)d) / [1 - R^2 \exp(-2\alpha(\lambda)d)]$ 로 주어진다.<sup>[21]</sup> 여기서  $R$ 은 반사율,  $d$ 는 막의 두께,  $\lambda$ 는 파장이다. 광학 에너지띠 간격 근처의 짧은 파장영역에서 광산란 손실은 기본흡수에 의해 지배되므로 흡수계수는  $\alpha = d^{-1} \ln(1/T)$ 로 주어진다. 기본흡수의 문지방에너지 이상에서 입사광 에너지에 대한  $\alpha$ 의존성은  $\alpha = \alpha_0 (E - E_g)^2$ 로 주어진다. 여기서  $E = h\nu$ 는 광자 에너지,  $E_g$ 는 밴드갭 에너지,  $\alpha_0$ 는  $E$ 에 무관한 상수다. 그림 3은 촉매농도를 변화시켜 제조된 저온 TiO<sub>2</sub> 박막의  $\alpha^{1/2} = f(E)$  의존성을 나타낸 것이다. 촉매농도가 0.10 mol, 0.25 mol, 0.50 mol, 0.75 mol과 1.00 mol일 때 제작된 박막의 밴드갭 에너지는 그림 2의 투과곡선의 흡수계수로부터 각각 3.31 eV, 3.31 eV, 3.32 eV, 3.25 eV, 3.10 eV로 산출되었다.<sup>[21]</sup> 이 결과는 촉매농도가 증가하면 밴드갭 에너지의 변화에 따라 박막의 결정구조가 변화하는 것으로 판단된다. 아나타제와 루타일 결정의 밴드갭 에너지가 각각 3.2 eV와 3.0 eV인 것을 고려할 때 아나타제 결정구조를 가지는 0.10 mol, 0.25 mol과 0.50 mol의 경우에는 밴드갭 에너지가 아나타제 밴드갭 에너지보다 높게 나타났다. 이것은 XRD 측정에서 얻어진 입자크기가 문헌에서 보고되고 있는 입자크기보다 작기 때문에 밴드갭 에너지가 증가한 것으로 판단된다. 그리고 아나타제와 루타일 혼합결정구조를 가지는 0.75 mol의 촉매농도에서는 밴드갭 에너지가 아나타제 밴드갭 에너지보다 크게 나타났다. 1.00 mol의 촉매농도에서는 박막의 밴드갭 에너지가 3.1 eV로 아나타제와 루타일 사이의 밴드갭 에너지 사이 값을 가졌다. 이것은 XRD 측정결과에서의 결정구조가 아나타제와 루타일 혼합결정구조로 나타나는 것과 부합된다. 또한 밴드갭 에너지의 변화는 박막제작과정에서 촉매농도에 따라 제작된 박막의 미세구조의 상변화에 기인한 것으로 판단된다.



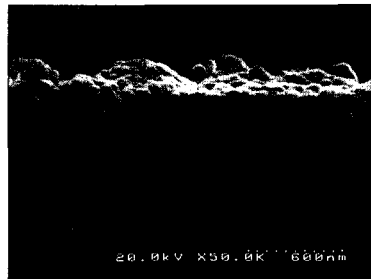
(a) 0.10 mol



(b) 0.25 mol



(c) 0.50 mol

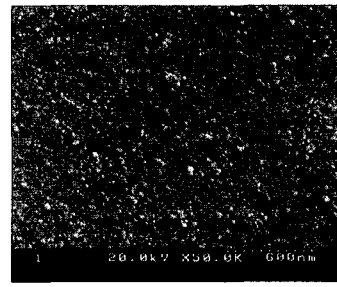


(d) 0.75 mol

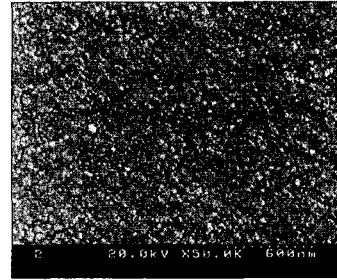


(e) 1.00 mol

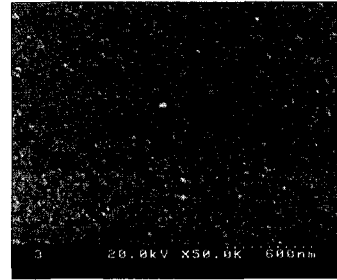
그림 4. 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 측면 SEM 사진.



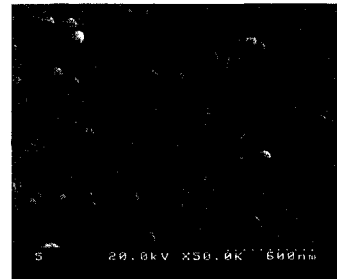
(a) 0.10 mol



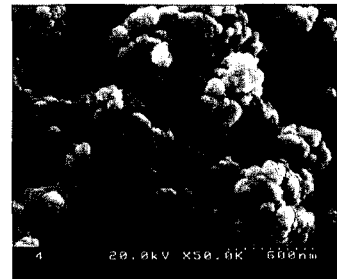
(b) 0.25 mol



(c) 0.50 mol



(d) 0.75 mol



(e) 1.00 mol

그림 5. 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면 SEM 사진.

그림 4와 그림 5는 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 측면 SEM 사진이다. 그림 4는 촉매농도가 증가함에 따라 박막의

두께가 증가하는 것을 보여준다. 박막의 두께는 0.10 mol, 0.25 mol, 0.50 mol의 촉매농도에서는 각각 130 nm, 140 nm,

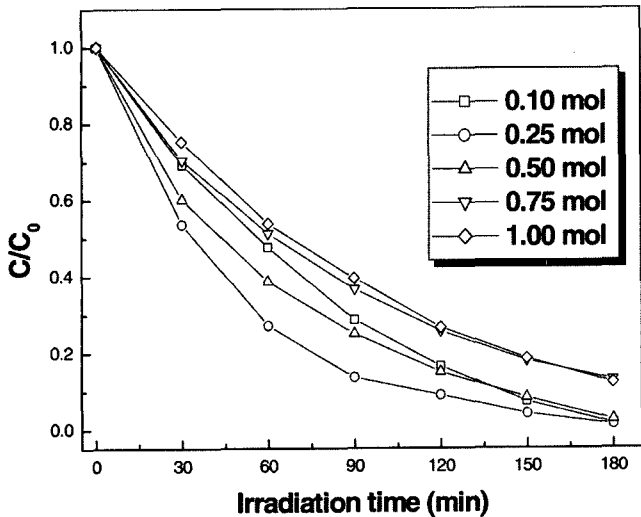


그림 6. 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 광분해 특성 변화.

150 nm로 관찰되었다. 0.75 mol과 1.00 mol의 촉매농도에서는 박막이 균일하지 않음을 볼 수 있다. 그리고 1.00 mol에서는 박막 표면이 뿌옇고 불투명한 것이 육안으로 뚜렷이 확인되었다. 이러한 결과는 촉매로 사용된 질산의 농도가 상대적으로 큰 0.75 mol 이상에서는 입자 성장이 활발하여 입자들의 응집으로 인해 불균일한 박막이 형성되는 것으로 판단된다. 그림 5는 박막의 표면에 분포하는 2차 입자 크기를 보여준다. 그림 5에서 보이듯이 0.10 mol 박막, 0.25 mol 박막, 0.50 mol 박막에 분포되어 있는 2차 입자는 균일하였다. 2차 입자의 크기는 0.10 mol 박막은 10~15 nm, 0.25 mol 박막은 8~12 nm, 0.50 mol 박막은 8~15 nm로 나타났다. 촉매농도가 0.75 mol 이상인 경우에는 2차 입자들의 응집이 활발해지면서 2차 입자의 크기가 0.75 mol 박막은 15~40 nm, 1.00 mol의 박막은 40~100 nm로 증가하였으며, 입자들도 표면에 불균일하게 분포하였다. 따라서 저온에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 촉매로 사용한 질산농도가 박막두께와 입자 성장에 상당한 영향을 미침을 알 수 있다.

그림 6은 촉매농도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 광분해 특성 변화를 나타낸다. TiO<sub>2</sub> 박막이 코팅된 slide-glass를 메틸렌블루 용액에 넣고 BLB lamp(20 W)를 조사하여 30 분 간격으로 3 시간 동안 UV-VIS 분광광도계를 사용하여 용액의 흡수스펙트럼을 측정하였다. 0.25 mol과 0.50 mol 박막의 경우에는 처음 60 분 동안 메틸렌블루의 광분해가 급격하게 일어났으며, 0.25 mol 박막의 메틸렌블루 광분해능이 가장 우수하였다. 그림 5의 SEM 결과에서 0.10 mol, 0.25 mol과 0.50 mol 박막은 광분해가 우수한 아나타제 결정구조의 균일한 입자들로 구성되어 있으며, 0.75 mol과 1.00 mol 박막은 상대적으로 큰 2차 입자들이 불균일하게 분포되어 있음을 확인하였다. 따라서 광분해 측정 결과는 SEM 측정결과와 정성적으로 부합됨을 알 수 있다. 일반적으로 표면에서의 2차 입자의 크기가 작고 아나타제 결정구조를 가지는 박막의 광분해 활

성이 우수한 것으로 보고되고 있으며,<sup>[22,23]</sup> 본 광분해 실험에서도 BLB lamp의 빛을 조사한 경우에 아나타제 결정구조를 가지는 박막의 광분해 활성이 우수하였다. 0.25 mol 박막의 광분해가 가장 우수한 이유는 0.25 mol 박막이 0.10 mol과 0.50 mol 박막보다 메틸렌블루를 분해하는 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면에 2차 입자들의 크기가 상대적으로 작기 때문에 반응에 참여하는 물이나 산소의 흡착이 용이하므로, OH 라디칼이 많이 생성되어 더욱 효율적으로 메틸렌블루 용액을 분해하기 때문인 것으로 간주된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 졸-겔법으로 저온 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하고, 졸 제조시 촉매농도에 변화시켜 제작된 박막의 광학적, 구조적 및 광분해 특성을 조사하였다.

XRD 측정에서는 촉매농도가 0.10 mol, 0.25 mol과 0.50 mol인 경우에는 순수한 아나타제 peak가 나타났으며, 0.75 mol과 1.00 mol인 경우에는 아나타제와 루타일 혼합 peak가 나타났다. 촉매농도가 증가함에 따라 아나타제 결정 peak의 세기가 감소하면서 1차 입자의 결정크기는 감소하였으며, 루타일 결정 peak의 세기는 증가하면서 1차 입자의 결정크기도 증가하였다. 제작된 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과율 측정에서는, 촉매농도가 증가하면 1차 입자의 결정크기가 분자크기로 접근함에 따라 밴드갭 에너지가 변하는 size quantization effect를 보여주며, 1.00 mol 박막을 제외한 모든 TiO<sub>2</sub> 박막에서 광학적 간섭에 의한 파동형태가 나타났다. 0.10 mol, 0.25 mol과 0.50 mol 박막은 가시광 영역에서 광학적 투과율이 우수한 것으로 나타났다. SEM 사진의 결과에서는 촉매농도가 0.10 mol, 0.25 mol, 0.5 mol 박막에서는 2차 입자들의 크기가 각각 10~15 nm, 8~12 nm, 8~15 nm로 표면에 균일하게 분포하였다. 0.75 mol과 1.00 mol 박막에서는 2차 입자의 크기와 박막 두께가 균일하지 않은 것으로 나타났다. 이는 촉매인 질산의 농도가 증가하면 가수분해 및 축합반응이 촉진되어 입자 성장 및 응집이 활발해지기 때문인 것으로 간주된다. 0.10~0.50 mol 광학 박막의 경우에 메틸렌블루는 3시간 후 완전히 광분해 되었으며, 0.25 mol 광학 박막의 광분해가 가장 우수하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

#### 참고문헌

- [1] A. Verma, D. P. Singh, A. K. Bakhshi, S. A. Agnihotry, "Influence of aging and composition of the precursor sol on the properties of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films for electrochromic

- applications,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, pp. 2501-2512, 2005.
- [2] S. W. Lee, D. H. Yang, T. Kunitake, “Regioselective imprinting of anthracenecarboxylic acids onto TiO<sub>2</sub> gel ultra thin films: an approach to thin film sensor,” *Sens. Actuators*, vol. 104, pp. 35-42, 2005.
- [3] J. N. Harta, R. Cervinia, Y. B. Chenga, G. P. Simona, L. Spicciab, “Formation of anatase TiO<sub>2</sub> by microwave processing,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 84, pp. 135-143, 2004.
- [4] C. C. Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner, “TiO<sub>2</sub> (Fe<sup>3+</sup>) nanostructured thin films with antibacterial properties,” *Thin Solid Films*, vol. 433, pp. 186-190, 2003.
- [5] S. Senthilkumaar, K. Porkodi, “Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> suspensions,” *J. Colloid Interface Sci*, vol. 288, pp. 184-189, 2005.
- [6] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, “Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 235, pp. 194-199, 2005.
- [7] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka, “Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> coating films,” *Thin Solid Films*, vol. 219, pp. 18-23, 1992.
- [8] Y. V. Kolen’ko, B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin, “Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method,” *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 54, pp. 51-58, 2004.
- [9] W. Choi, “Studies on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Reactions,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, vol. 14, pp. 1011-1022, 2003.
- [10] S. K. Zheng, G. Xiang, T. M. Wang, F. Pan, C. Wang, W. C. Hao, “Photocatalytic activity studies of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by r.f. magnetron reactive sputtering,” *Vacuum*, vol. 72, pp. 79-84, 2004.
- [11] A. R. Bally, E. N. Korbeinikova, P. E. Schmid, F. Levy, F. Bussy, “Structural and electrical properties of Fe-doped TiO<sub>2</sub> thin films,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 1149-1154, 1998.
- [12] Z. Wang, U. Helmersson, P. O. Käll, “Optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature,” *Thin Solid Films*, vol. 405, pp. 50-54, 2002.
- [13] A. Aidla, T. Uustare, A. A. Kiisler, J. Aarik, V. Sammelseg, “Effect of crystal structure on optical properties of TiO<sub>2</sub> films grown by atomic layer deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 305, pp. 270-273, 1997.
- [14] Y. Bessekhoad, D. Robert, J-V Weber, N. Chaoui, “Effect of alkaline-doped TiO<sub>2</sub> on photocatalytic efficiency,” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 167, pp. 49-57, 2004.
- [15] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, J. M. Herrmann, “Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols,” *Thin Solid Films*, vol. 429, pp. 13-21, 2003.
- [16] M. E. Manriquez, T. Lopez, R. Gomeza, J. Navarrete, “Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid-basic properties,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 220, pp. 229-237, 2004.
- [17] M. Keshmiri, M. Mohseni, T. Troczynski, “Development of novel TiO<sub>2</sub> sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation,” *Appl. Catal. B: Environ.*, vol. 53, pp. 209-219, 2004.
- [18] J. W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki, E. Traversa, “Preparation and characterization of M/TiO<sub>2</sub> (M=Ag, Au, Pt) nanocomposite thin films,” *Scripta Mater.*, vol. 44, pp. 1865-1868, 2001.
- [19] Y. U. Ahn, E. J. Kim, S. H. Hahn, “Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with catalyst concentration and calcination temperature,” *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 4660-4666, 2003.
- [20] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, “Photocatalytic hydrogenation of CH<sub>3</sub>CCH with H<sub>2</sub>O on small-particle TiO<sub>2</sub>: size quantization effects and reaction intermediates,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 4305-4310, 1987.
- [21] D. Mardare, M. Tascu, M. Delibas, G. I. Rusu, “On the structural properties and optical transmittance of TiO<sub>2</sub> r.f. sputtered thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 156, pp. 200-206, 2000.
- [22] T. M. Wang, S. K. Zheng, W. C. Hao, C. Wang, “Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method,” *Surf. Coat. Tech.*, vol. 155, pp. 141-145, 2002.
- [23] W. Zhang, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, “Influence of argon flow rate on TiO<sub>2</sub> photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering,” *Surf. Coat. Tech.*, vol. 182, pp. 192-198, 2004.

## Properties of Low-Temperature Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Thin Films with Catalyst Content

Hyun Joo Hong, Min Chan Heo, and Sung Hong Hahn<sup>†</sup>

*Department of physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, KOREA*

<sup>†</sup>*E-mail: shhahn@ulsan.ac.kr*

Eui Jung Kim

*Department of Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, KOREA*

Chung Woo Lee, and Jong Hyun Joo

*IHL, 742-28, Munsanri, Woidong-eup, Kyeongbuk 780-820, KOREA*

(Received April 6, 2006, Revised manuscript June 14, 2006)

Low-temperature TiO<sub>2</sub> sol was synthesized with various catalyst contents by using a sol-gel method. TiO<sub>2</sub> thin films were produced by a dip-coating method and their optical, structural and photocatalytic properties were examined. Transmittance of TiO<sub>2</sub> thin films with 0.10 mol, 0.25 mol, 0.50 mol and 0.75 mol catalyst content showed high transmittance in the visible range. XRD results showed the anatase-to-rutile phase transition was accelerated with increasing catalyst content and the crystallinity size of the TiO<sub>2</sub> thin films increased with increasing catalyst content. SEM results indicated that the particle size of the TiO<sub>2</sub> thin films was the smallest with catalyst content of 0.25 mol. Photocatalytic results showed that methylene blue was completely decomposed in the presence of anatase film prepared with 0.10 mol, 0.25 mol and 0.50 mol catalyst content.

OCIS code : 310.6870.