

LPMOCVD로 제조된 TiO₂ 박막의 광촉매 특성

이하용 · 박용환 · 고경현

아주대학교 재료공학과, 경기도 수원시 442-749
(1999년 6월 30일 접수)

Photocatalytic Characteristics of TiO₂ Films by LPMOCVD

Ha Yong Lee, Yong Hwan Park and Kyung Hyun Ko

Department of Material Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea
(Received June 30, 1999)

초 록

LPMOCVD법으로 Si(100), glass 기판 위에 TiO₂ 박막을 제조할 때 증착 온도에 따른 박막 특성에 대한 광촉매 특성변화를 고찰하였다. TiO₂의 전구체로는 TTIP (Titanium tetraisopropoxide)를 사용하여 400~600°C의 온도 범위에서 증착하였고 TiO₂ 박막의 결정상은 모든 증착 온도에서 anatase상이었으나 공기 중 800°C에서 열처리를 행한 후에는 rutile 상으로 전이되었다. TiO₂ 박막의 표면은 400°C에서 증착한 경우에 가장 smooth하였고 500, 600°C에서 증착한 경우에는 상대적인 표면 조도가 증가하였다. 초기 유기물의 농도와 결정상의 종류, 촉매의 절대 표면적의 크기 등에 의한 결과를 분석하면 박막형 광촉매에서는 이러한 비표면적의 변화가 광촉매 효과에 가장 큰 영향을 주며 이것은 박막형 TiO₂에서는 반응물의 표면흡착이 전체 반응속도에 가장 큰 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다. 또한 분말형과 동일하게 용액의 pH가 증가할수록 광촉매 효과는 현저하게 낮아지는 것을 볼 수 있었다.

ABSTRACT

Relationships between LPMOCVD deposition parameters and the photocatalytic characteristics of TiO₂ films was investigated. Metal organic precursor used for preparing TiO₂ films was TTIP(Titanium tetraisopropoxide). Depositions were carried out at 400~600°C and crystalline phase was anatase. As-deposited anatase phase was converted into rutile after annealing at 800°C for 24 hrs in the air. Films deposited at 400°C had smooth surface and smaller photocatalytic efficiency than those of films deposited at 500°C and 600°C which had rougher surface. Because the adsorption of phenol on the TiO₂ film surfaces could be the bottleneck process in case of film type photocatalyst. It was concluded that the initial concentration of phenol, roughness of films and crystalline phase could have effects on the photocatalytic efficiency via alternating specific area of films. It was observed that photocatalytic efficiency of TiO₂ films, similar to that of powder forms, apparently decreased when pH of solution increased

Key Words : TiO₂, LPMOCVD, Surface morphology, Photocatalytic efficiency

1. 서 론

TiO₂는 다른 산화물 반도체에 비교해서 화학적인 안정성과 반응성이 뛰어난 장점을 지니고 있으며 최근에 자외선 흡수에 의한 물의 분해나 페놀 등과 같은 환경학적 난분해성 유기물을 분해하는 성질 때문에 새로운 환경정화 기술로서의 응용이 기대되는 재료이다.^{1,2)} TiO₂에 의한 광촉매 작용은 자외선으로 생성된 홀과 OH 이온이 반응하여 강한 산화력을 가진 OH 라디칼이 형성됨으로써, 페놀과 같은 난분해성 유기물의 분해가 일어나게 되며 살균 또한 가능한 것으로 보고되고 있다.^{3~6)}

TiO₂ 광촉매의 개발 초기에는 세라믹스 재료의 전형적

인 제조법에 의한 분말형 광촉매에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔지만,^{7~9)} 분말형 TiO₂ 광촉매는 반응 후 분말의 재회수에 문제가 있으며, 연속적으로 물이 유동하는 정수 시스템에는 적합하지 않는 단점을 가지고 있다. 이런 점을 보완하여 환경 정화 기술로의 응용을 용이하게 하기 위해서는 분말을 담체에 고정하거나 임의의 기판에 박막 또는 후막의 형태로 제조함으로써 TiO₂ 분말의 회수나 2차 오염을 방지하고, 다양한 형태의 정화 장치에 응용을 가능하게 할 수 있다. 따라서, 현재의 TiO₂ 광촉매에 대한 연구는 분말형뿐만 아니라 박막형태에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{10~11)} 박막형태의 TiO₂ 광촉매를 제조하는 방법에는 Sol-Gel,¹²⁾ sputtering,¹³⁾ eva-

poration.¹³⁾ MOCVD¹⁴⁾ 등 여러 가지 제조 방법이 보고되어 있는데, 이 중에서 MOCVD 법은 비교적 기판과의 부착력이 우수하고 대면적화가 우수한 장점을 지니고 있다. 이런 장점을 지닌 MOCVD법으로 제조된 TiO₂ 광촉매를 실제 응용에 적용하기 위해서는 박막의 제조 과정 및 후처리 과정 등 공정 변수에 따른 TiO₂의 미세조직, 상의 종류 등이 광촉매 효과에 어떠한 영향을 주는가를 규명함으로써 광촉매 효과를 최적화하는 것이 매우 중요하다. 그러나, 이러한 필요성에도 불구하고 현재까지는 막형 TiO₂의 광촉매 반응 기구뿐만 아니라, MOCVD법으로 제조된 TiO₂ film의 광촉매 특성에 대한 연구 보고가 거의 없는 실정이다

따라서, 본 연구는 LPMOCVD의 많은 변수 중에서 증착 온도에 따른 TiO₂ film의 특성, 후열처리를 통한 상의 변화에 따른 광촉매 특성을 연관·고찰하고자 하였으며, 또한 광촉매 반응 시 분해 대상 유기물의 초기 농도, 광촉매에 사용된 film의 면적, 광촉매 반응 용액의 pH의 변화에 따른 광촉매 효과의 차이로부터 막형 TiO₂ 광촉매 특성에 영향을 미치는 인자를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. TiO₂ film 제조

LPMOCVD법으로 TiO₂ film을 제조하였으며, 주요 공정 변수는 다음과 같다. 원료 물질로는 TTIP[Tetra-Titanium isopropoxide, Ti(OC₃H₇)₄]와, carrier gas로는 N₂를 사용하였으며, 기판은 Si(100) wafer와 glass를 사용하였다. Bubbler 온도와 유량은 각각 60°C와 50 sccm으로 고정시켰고, 증착 온도는 각각 400°C, 500°C, 600°C에서 두께가 1 μm가 되도록 증착하였다. 각각의 증착 온도에서 증착된 film을 800°C 공기 중에서 열처리하였다. 이렇게 제조한 film 분석은 X-Ray 분말 회절(Mc-Science M18XHP-SRA), SEM(Hitachi)을 이용하여 분석하였다.

2.2. 광촉매 분해 실험

Fig. 1은 TiO₂ film형 광촉매 분해 실험에 사용된 반응기 모식도이다. 광원은 1kW 고압수은램프였고, 300 nm이하의 자외선을 차단하기 위해서 Pyrex glass로 제작한 batch type으로 제작하였다. 반응 시에는 산소(100 sccm)를 흘려주었으며, 반응 용액의 온도를 상온으로 유지시키기 위하여 냉각수를 흘려주었고, 물의 순환이 활발히 진행되도록 하기 위해 자기 교반기를 이용하였다. 반응 용액의 용량은 300 ml, 분해 대상 유기물은 페놀, 반응 초기 농도는 50 ppm, 100 ppm으로 변화시켰으며, 반응에 사용되는 TiO₂ 표면적 변화를 위하여 25×75

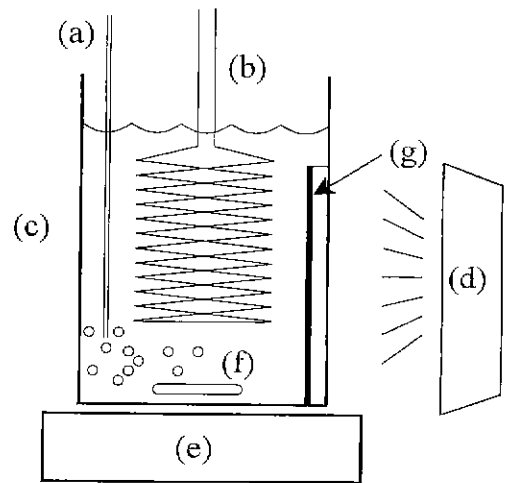


Fig. 1. Schematic diagram of reactor for photocatalysis. (a) O₂, (b) water cooling system, (c) glass reactor, (d) UV lamp, (e) stirrer, (f) magnetic bar, (g) TiO₂ film.

mm 크기의 기판에 제조된 film 개수를 2장, 4장으로 변화시켰다. 광촉매 분해 반응 시 용액의 pH는 HCl과 NaOH를 이용하여 조절하였고 페놀 분해량 측정은 페놀 50 ppm와 100 ppm을 Gas-Chromatography로 측정한다. 2시간 동안 광촉매 반응 후의 용액을 G.C로 분석을 하여, 반응하지 않은 페놀 용액과의 %로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착 온도에 따른 TiO₂ 박막의 표면변화

Fig. 2는 각각의 증착 온도에서 glass 위에 증착한 박

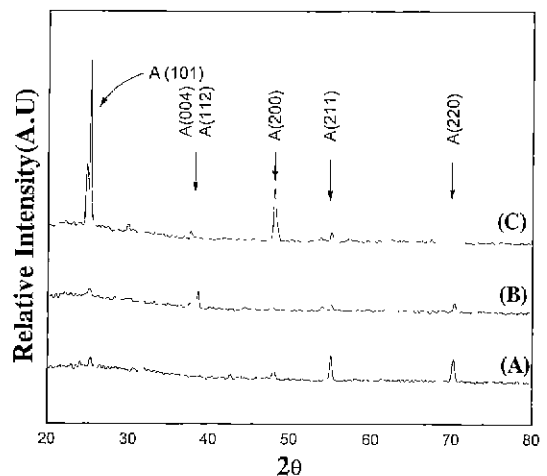


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ films deposited at (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 600°C, respectively (glass substrate, bubbler temperature ; 60°C, flow rate ; 50 sccm ; thickness ; 1 μm).

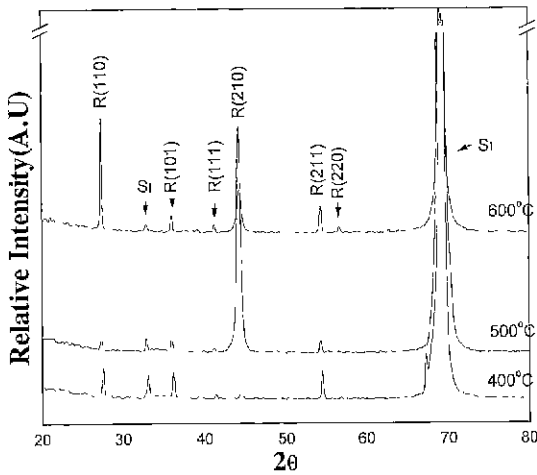


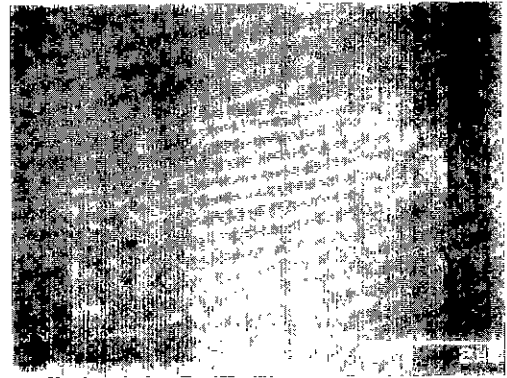
Fig. 3. XRD patterns of post-annealed TiO₂ films deposited at (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 600°C, respectively (Si(100) substrate, bubbler temperature ; 60°C, flow rate , 50 sccm. thickness : 1 μm. at 800 °C for 24 hrs annealing).

막의 XRD pattern이다. 증착 온도가 다름에도 불구하고 as-dep 상태에서는 모든 경우에 anatase 상의 생성을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 Si 위에 증착된 anatase 박막을 공기 중에서 800°C, 24시간 동안 후 열처리한 XRD pattern인데, 모든 증착 온도에서 증착한 박막의 결정상은 rutile로 상전이함을 볼 수 있었다.

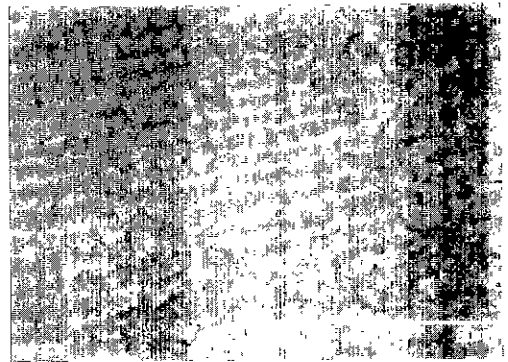
glass위에 증착된 박막의 표면 미세 구조를 살펴보면 (Fig. 4), 증착 온도 400°C 박막과 증착 온도 500°C, 600°C 박막이 큰 차이를 보임을 볼 수 있다. 400°C의 증착 온도에서 증착된 박막의 표면은 비교적 smooth한 반면에 500°C, 600°C의 증착 온도에서 증착된 박막의 조도가 커짐을 알 수 있었다. 이러한 표면 조도의 차이는 800°C에서 열처리를 한 후의 박막에서도 유사한 표면 미세 구조의 차이가 유지됨을 볼 수 있다.(Fig. 5) 이와 같은 표면 조도의 변화는 이전의 연구에서 언급한 바와 같이 LPMOCVD 시의 증착 속도의 변화에 기인하는 것으로 생각된다. 반도체 광촉매를 포함한 모든 촉매의 반응은 촉매의 표면에서 활성화되므로 film형 광촉매에서의 표면 조도의 변화는 촉매의 quantum yield에 직접적인 영향을 주게 될 것이며 결국 제조 공정 조건은 광촉매의 효율을 결정하는 가장 큰 요인이 될 것으로 생각된다.

3.2 TiO₂ 박막의 광촉매 효과

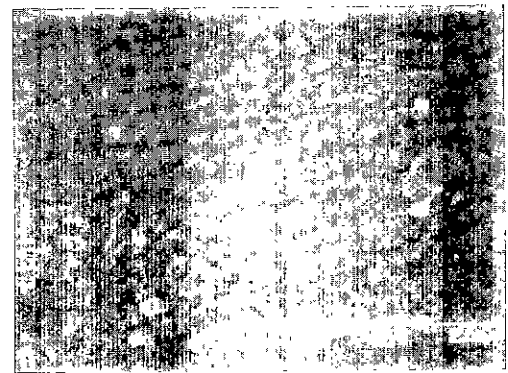
Fig. 6은 glass위에 증착된 anatase 박막의 증착 온도, 페놀의 초기 농도, 광촉매 반응에 사용된 박막의 개수에 따른 광촉매 효과를 나타낸 그래프이다. 상이 anatase로 동일하더라도 400°C에서 증착한 박막과 500°C, 600°C에



(a)



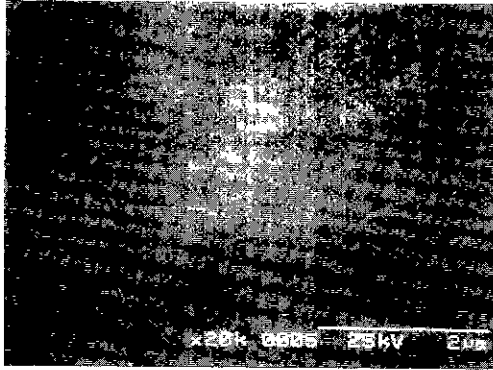
(b)



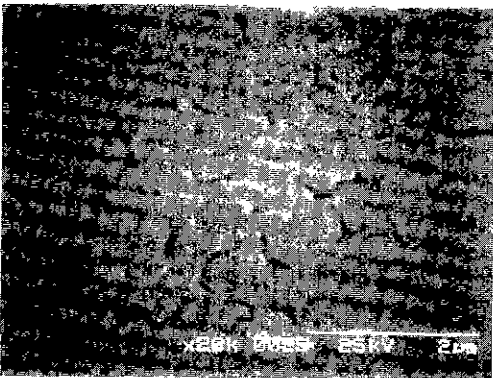
(c)

Fig. 4. Surface morphology of anatase TiO₂ films deposited on the glass substrate at (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 600°C, respectively.

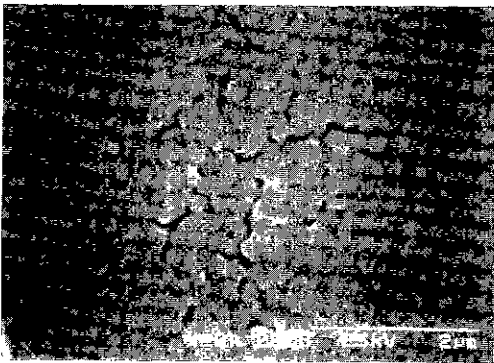
서 증착된 박막을 비교해 볼 때, 증착 온도 400°C의 박막이 광촉매 효과가 현저하게 떨어지며, 500°C와 600°C에서 증착된 박막의 광촉매 효과가 비슷함을 볼 수 있다. 이것은 위에서 언급한 바와 같이 증착 속도가 낮은 400°C에서 증착된 박막의 표면 미세 구조가 상대적으로 500



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Surface morphology of rutile TiO₂ films deposited on the Si(100) substrate at (a) 400°C, (b) 500°C, and (c) 600°C, respectively.

°C. 600°C에서 증착된 박막보다 smooth하기 때문에 광촉매 효과가 낮은 것으로 생각된다. 또, 증착 온도 500°C와 600°C에서 증착된 박막은 서로 비슷한 표면 미세구조를 가지고 있기 때문에(Fig. 4b, c) 광촉매 효과가 비슷한 것으로 보여진다.

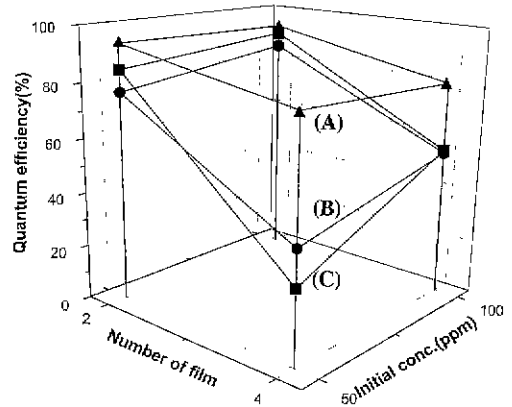


Fig. 6. Photocatalytic degradation of as-deposited anatase TiO₂ films deposited on the glass substrate at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively, as a function of total surface area (number of film deposited substrates) and initial concentration.

동일한 증착 조건에서 제조된 박막의 경우에는 페놀의 초기 농도 50 ppm과 TiO₂ 박막이 증착된 기판의 수량이 4장 일 때 광촉매 효과가 높은 것을 볼 수 있다. L. Rich. 등의 보고에 의하면¹⁷⁾ powder의 경우에도 일반적으로 반응 유기 용매의 초기 농도가 증가할수록 광촉매 효과가 감소하는 것으로 보고하고 있다. 이것은 동일한 광촉매 반응 시간 동안에, 반응 유기 용매의 초기 농도가 증가할수록 더 많은 유기물이 TiO₂ 표면 위에 흡착되지만 상대적으로 이를 분해할 TiO₂ 표면 위에 생성되는 OH 라디칼의 양을 제한시키기 때문으로 설명하고 있다 따라서 본 연구에서처럼 박막의 경우에서도 박막 단위 면적 당 페놀을 산화시켜 분해 할 수 있는 OH 라디칼의 생성이 일정하기 때문에 페놀의 초기 농도가 증가할수록 상대적으로 OH 라디칼이 생성될 수 있는 면적이 감소하여서 일정한 광촉매 반응 시간 동안을 기준으로 하면 광촉매 효과가 감소하는 것으로 생각된다. 예를 들어서, TiO₂ 박막 1장이 2시간 동안 반응 후 10 ppm을 분해할 수 있다고 가정하면, 페놀의 초기 농도 50 ppm 일 때, TiO₂ 박막 4장이 40 ppm을 분해할 수 있기 때문에 70~80%의 분해 효과를 나타내지만, 페놀의 초기 농도 100 ppm인 경우는 45~50%의 효과를 나타낸다. 따라서 반응물의 초기 농도가 증가할 때 동일한 효율을 가지려면 광촉매의 절대 면적을 증가시켜서 그에 해당하는 OH 라디칼이 형성될 수 있도록 해야할 것이다. 이와 같은 이유로 페놀의 초기 농도와 TiO₂ 박막이 증착된 기판의 수가 각각 100 ppm, 2장 일 때와 50 ppm, 4장 일 경우에는 광촉매 효과가 가장 차이가 나는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 Si위에 증착된 anatase박막을 열처리하여 얻

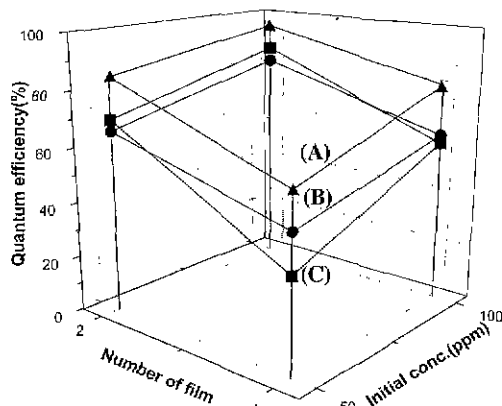


Fig. 7. Photocatalytic degradation of rutile TiO₂ films deposited on the Si(100) substrate at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively, as a function of total surface area (number of film deposited substrates) and initial concentration.

은 rutile 박막에 대한 광촉매 효과를 나타내었으며 열처리 이전의 anatase 박막의 광촉매 효과와 비교해 볼 때 분해효율이 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 원인은 각각의 증착 온도에서 얻어진 anatase 박막이 열처리를 한 후에는 rutile로의 상전기도 일어날 뿐만 아니라 표면 조도도 줄어들기 때문일 것으로 생각된다. 열처리를 거친 후의 rutile 박막에서도 열처리전의 경우와 동일하게 400°C에서 증착되었던 박막이 500, 600°C에서 증착된 박막보다 광촉매 효과가 낮았는데 위에서 언급한 바와 같이 as-dep 상태에서의 표면 조도의 차이는 열처리 후에 상전이 일어나도 변화하지 않는다는 것을 고려하면 TiO₂의 상의 종류보다는 표면 조도의 차이가 궁극적인 광촉매의 분해 효율에 더 큰 영향을 줄 수 있다고 생각된다. 특히 증착 온도 500, 600°C에서 증착된 후 공기 중에서 열처리한 박막의 광촉매 효과는 rutile 상인데도 불구하고 열처리를 거치지 않은 400°C에서 증착된 anatase 박막의 광촉매 효과보다 높음을 알 수 있다 이는 anatase 상이 rutile 상보다는 광촉매 활성이 좋다는 많은 연구자들의 보고¹⁸⁾와는 상반되는 결과이다. 이는, 광분해에 기여하는 TiO₂ 박막의 표면 조도가 광촉매 효과에 영향을 미치는 주요 인자인 것으로 판단한다. 광촉매의 반응기구를 고려할 때 유기물과 OH⁻이온의 표면흡착, 자외선에 의한 전자와 정공의 생성과 재결합, 반응기의 용액 내에서의 반응물질과 생성물의 이동 등이 광분해 속도를 결정하는 과정일 것이다. 박막형 광촉매와 비교할 때 분말형의 경우에는 비표면적이 매우 크므로 반응물의 표면 흡착은 상대적으로 전체적인 반응속도에 대한 영향이 작을 것이며 따라서 TiO₂상의 종류에 따른 광분해 효율의 차이가 확실히 나타날 수 있었을 것이다. 따라서, 비표면적이 상

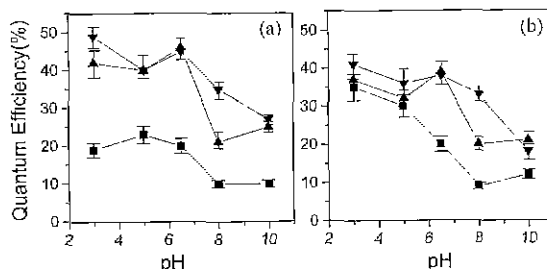


Fig. 8. The effects of pH on the photocatalytic degradation of phenol as ■ 400°C, ▲ 500, ▼ 600°C, (a) anatase film, (b) rutile film.

대적으로 작은 박막의 경우에는 표면흡착이 전체 광분해 반응의 bottleneck 과정으로 작용할 가능성이 높다고 추정되며 그 결과 rutile 박막도 상대적으로 작은 비표면적을 가지도록 증착된 anatase 박막에 비하여 큰 광촉매 효과를 가질 수 있다고 생각된다.

3.1. pH 효과

Fig. 8.는 pH에 따라 변화하는 광촉매 효과를 나타낸 그래프이다. pH가 높은 영역 즉, 염기성 영역에서는 광촉매 효과가 현저하게 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 현상은 아직까지 명확하게 규명되지는 않았지만, D. W. Bahnemann¹⁹⁾ 등은 분말의 경우에는 pH가 높은 영역 즉, OH⁻이온이 많은 염기성 영역에서는 TiO₂ 표면이 음전하를 띠게 되어 용액 속에 있는 OH⁻이온이 TiO₂ 표면에 흡착되기 어려워지고 이로 인해서 OH 라디칼의 형성이 방해되기 때문이며, 반대로 산성 영역에서는 TiO₂ 표면이 양전하를 띠게 되어 OH 라디칼의 생성이 용이함으로써 광촉매 효과가 증가한다고 설명하고 있다.

동일한 원리에 의하여 박막의 경우에도, 염기성 영역에서는 OH 라디칼의 생성이 억제되어 광촉매 효과가 낮아진 것으로 추측되어진다. 그러나 분말형과는 달리, pH가 낮은 영역에서는 광촉매 효과가 뚜렷하게 변화하지 않는 것을 볼 수 있다 이러한 결과는 두 가지의 원인에 의한 것으로 추정해 볼 수 있다. 첫째, 분말형과 비교해 볼 때, 비표면적이 매우 큰 분말의 표면은 양전하를 띠게 될 때 OH⁻이온을 흡착량이 급속히 증가하여 많은 OH 라디칼을 생성시킬 수 있지만, 박막의 경우에는 비표면적이 분말보다는 작기 때문에 박막의 표면이 양전하를 띠어도 OH⁻이온의 흡착량의 증가가 상대적으로 뚜렷하지 않으므로 OH 라디칼의 생성이 현저해 지지 않기 때문일 수 있다 둘째, OH⁻이온이 많은 염기성인 영역에서는 표면에 흡착되는 OH⁻이온의 양도 많아져서 TiO₂ 표면 위에서 OH 라디칼과 페놀의 heterogeneous reaction 자리의 감소에 의하여 분해 반응 자체가 일어나기 힘들기 때문에 효과가 낮아진다고 추측할 수 있다

그러나 이에 관하여는 더 깊은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

증착 온도를 변화하여 표면의 미세구조를 변화시키면 TiO₂ 박막의 광촉매 특성에 가장 크고 직접적인 영향을 주게된다. 높은 증착 온도에서 증착되어 표면 조도가 커진 박막이 형성될 수록 광촉매 효과가 증가되는 것을 확인하였다.

분해 대상 유기물의 초기 농도와 박막의 절대 면적에 따라 광촉매 효과가 변화하였는데 이것은 박막의 단위 면적 당 흡착되는 유기물과 OH 이온의 상대적 흡착량에 의하여 분해할 수 있는 속도가 결정되기 때문이다. 따라서 박막형의 광촉매에서는 분말의 경우와는 달리 반응물의 표면흡착이 전체 반응에서 가장 중요한 과정이 되며 분말형에서 효율이 떨어지는 것으로 알려진 rutile상의 경우에서도 비표면적을 증가시키면 박막형 광촉매의 효율을 개선할 수 있다.

반응 유기물 용액의 pH가 증가할수록 광촉매 효과는 감소하였지만, 산성 영역에서는 광촉매 효과의 변화가 관찰되지 않았다. 이는 분말형 광촉매와는 다른 결과인데, 박막의 경우에는 분말형에 비하여 상대적으로 제한된 비표면적에 의하여 OH 이온의 흡착량의 변화가 작으므로 낮은 pH 영역에서도 중성일 때와 마찬가지로 OH 라디칼의 생성이 일정한 것으로 추정되었다.

REFERENCES

1. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnment, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, 95, 69-96 (1995)
2. K. Kato, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butusugon and K. Nuhar, "TiO₂ Coating Photocatalysts with Nanostructure and Prepared Orientation Showing Excellent Activity for Decomposition of Aqueous Acid." *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 913-915 (1996).
3. C. O. Minero, E. Pelizzetti, P. Pichat, M. Sega and M. Vincenti, "Formation of Condensation Products in Advanced Oxidation Technologies: The Photocatalytic of Dichlorophenol on TiO₂," *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2226-2234 (1995).
4. C. Wei, W. Y. Lin, Z. Zainai, N. E. Williams, K. Zhu, A. P. Kruzic, R. L. Smith and K. Rajeshwar, "Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar-Assisted Water Disinfection System," *Environ. Sci. Technol.*, 28, 934-938 (1994).
5. F. Sudana and A. Heller, "Effect of Water, Salt Water, and Silicone Overcoating of the TiO₂ Photocatalyst on the Rates and Products of Photocatalytic Oxidation of Liquid 3-Octanol and 3-Octanone," *Environ. Sci. Technol.* 32, 282-286 (1998).
6. K. Sudan, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Photocatalysts," *Environ. Sci. Technol.*, 32, 726-728, (1998).
7. V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano and M. Schiavello, "Performance of Heterogeneous Photocatalytic Systems: Influence of Operational Variables on Photoactivity of Aqueous Suspension of TiO₂," *J. Catalysis*, 153, 32-40 (1995).
8. P. Boarimi, V. Corassiti, A. Maldotti and R. Amadelli, "Photocatalytic Oxygenation on Titanium Dioxide Suspensions. Effect of the Solvent and of Oxygen," *Langmuir*, 14, 2080-2085 (1998).
9. H. Y. Yoon, P. S. Ha, H. S. Jung, K. S. Hong, Y. H. Park and K. H. Ko, "Alcohol Rinsing and Crystallization Behavior of Precipitated Titanium Oxide," *J. Colloid & Inter. Sci.*, 211, 321-325 (1999).
10. N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Preparation of Transparent TiO₂ Thin Film Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity," *Chem. Lett.*, 841-842 (1995).
11. V. Sukhorev, A. Wold, Y. Gao and K. Dwight, "Photoassisted Decomposition of Salicylic Acid on TiO₂ and Pd/TiO₂ Films," *J. Solid State Chem.*, 119, 339-343 (1995).
12. K. Kajihara, K. Nakanishi, K. Tanaka, K. Hiuao and N. Soga, "Preparation of Macroporous Titania Films by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly(ethylene glycol)," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2670-2676 (1998).
13. D. Lobl, M. Huppertz and D. Mergel, "Nucleation and Growth in TiO₂ Films Prepared by Sputtering and Evaporation," *Thin Solid Film*, 251, 72(1994).
14. N. Tanaka, S. Ohshio and H. Saitoh, "Preferential Orientation of Titanium Dioxide Polycrystalline Films Using Atmosphere CVD Technique," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 105, 551-554 (1997).
15. D. Kim, and M. Anderson, "Solution Factors Affecting the Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using Supported TiO₂ Thin Films," *J. Photochem. Photobio.*, 94, 221-229 (1996)
16. Y. Ma and J. Yao, "Photodegradation of Rhodamine B Catalyzed by TiO₂ Thin Films," *J. Photochem. Photobio.*, 116, 167-170 (1998).
17. L. Rideh, A. Weher, D. Ronze and A. Zoulaion, "Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate," *Ind. Chem. Res.*, 36 4712-4718 (1997)
18. K. Tanaka, T. Hisanaga and A. P. Rivera, "Effect of Crystal Form of TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Pollutants"; pp 169-178 in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Edited by D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, Elsevier Science Publishers B. V., 1993.

- 19 D. W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Golish, M. Hagedorff and D. Weichgrebe, "Photocatalytic Detoxification: Novel Catalysts, Mechanisms and Solar Applications"; pp 301-319 in Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Edited by D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, Elsevier Science Publishers B. V., 1993.