

RF Sputtering법으로 제조된 TiO₂ 박막의 광촉매 특성

정민호 · 진덕용 · Y. Hayashi · 최대규[†]

전북대학교 공과대학 신소재공학부

*구주대학 공학부 재료공학과

Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by RF Sputtering

Minho Jeong, Dukyong Jin, Y. Hayashi and Daekue Choi[†]

Div. of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University

*Dep. of Material Science and Engineering Kyushu University

(2003년 2월 17일 받음, 2003년 3월 17일 최종수정본 받음)

Abstract Titanium dioxide films were prepared by RF sputtering method on glass for various oxygen partial pressures at power 270 W. The crystal structure, photocatalytic property and the hydrophilicity of TiO₂ thin film on the deposition conditions were investigated. Crystallized anatase phase was observed in TiO₂ film deposited at the ratio of oxygen partial pressure 10% and 20% for 2 hrs. As the increase of deposition time, the grain size and void size of TiO₂ film have increased and also TiO₂ films have been good crystallinity. The ultraviolet-visible light absorption of TiO₂ films was increased with increasing of deposition time and occurred chiefly at the wavelength between 280 and 340 nm. The absorption band was shifted to a longer wave length as deposition time increased. Water contact angle on the TiO₂ film of anatase structure was decreased with increasing ultraviolet illumination time and became lower than 11° from 83°. When hydrophilic TiO₂ film changed by enough ultraviolet illumination was stored in the dark, the film surface gradually turned to hydrophobic state.

Key words photocatalyst, TiO₂, RF sputtering, anatase phase, hydrophilicity, hydrophobic

1. 서 론

최근 심각한 환경문제와 관련하여 광촉매(photocatalyst) 반응에 의한 항균, 탈취, 방운(anti-fogging), 방늪(anti-dust)¹⁻⁴⁾작용이 주목되고 있으며 광촉매제를 환경소재, 자동차부품과 건축재료등에 실용화하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

광촉매반응이란 반도체에 밴드갭 이상의 에너지를 가지는 빛을 조사하면 여기하여 전도대에 전자가, 가전자대에 정공이 발생하고, 이들 전자와 정공이 반도체 표면에 확산하여 흡착분자와 반응하는 현상이다. 이러한 광여기에 의하여 반응성 전자-정공쌍을 발생시키는 화합물 반도체의 연구가 활발히 진행되고 있으나, 이산화티타늄(TiO₂)이 가장 안정하고 실용적인 광촉매재료로 알려져 있다. 이산화티타늄의 광촉매반응은 1960년대부터 연구되어 왔으며 Honda-Huzishima효과로 유명한 이산화티타늄 전극에 의한 물분해와 수중 유해물질의 산화분해 등이 알려져 있다.⁵⁾

반도체의 전도대가 0 eV보다 높은 쪽에 있으면 수소

를 발생시키기 위한 조건이 되고, 물을 산화시키는 전위는 1.23 eV로서 가전자대의 위치가 이것보다도 아래 있으면 물을 산화시킬 수 있는 조건이 된다.⁶⁾

이산화티타늄의 밴드갭은 3 eV이고, CdSe의 밴드갭은 1.7 eV로서 밴드구조만의 측면에서 보면 CdSe가 이산화티타늄보다 양호한 구조를 가지고 있다. 그러나 현재까지 이산화티타늄이 가장 우수한 광촉매용 반도체로 알려져 있는 것은, 이산화티타늄보다 밴드갭이 작은 반도체는 수중에서 빛을 조사하면 자기용출현상을 일으키나 이산화티타늄은 자기용출이 일어나지 않기 때문이다.⁶⁾

높은 활성을 가지는 이산화티타늄 광촉매체에 저조도의 자외선을 조사하여 산화반응을 이용하는 시스템은 항균타일, 자정터널 및 조명카바 등에 이용되고 있다. 건축재료나 유리등에 응용을 고려하여 치밀한 이산화티타늄 박막의 연구를 수행하는 과정에서 종래 알려지지 않았던 새로운 광촉매의 기능으로 광여기 친수화가 발견되었다.⁷⁾ 광여기 친수화란 광조사에 의하여 이산화티타늄 표면이 초친수성(super-hydrophilicity)으로 변하여 큰 젖음성을 나타내며 액적이 생성되지 않는 상태를 말한다.⁸⁾

그러나 지표면에서 태양광중의 자외선량이 매우 적어 자외선만에 의한 이산화티타늄의 광여기는 공업적으로 제

[†]E-Mail : dkchoi@mail.chonbuk.ac.kr

한적일 수 밖에 없기 때문에 가시광 영역에서도 광촉매 특성을 나타낼 수 있는 물질의 개발은 매우 중요한 과제 중의 하나이다. Borgarelle 등⁹⁾에 의하면 이산화티타늄의 분말에 Cr을 도핑하여 가시광 영역에서도 광촉매 특성을 나타낸다고 보고하였으며, Anpo 등¹⁰⁾에 의하면 이산화티타늄에 Cr을 이온주입하면 밴드갭이 변화하여 가시광 영역에서도 광촉매 특성을 나타낸다고 보고하고 있다. 그러나 이들 결과는 재현성과 공정의 관점에서 안정된 방법이라고 말하기는 어려워 앞으로는 많은 검토가 필요하다.

Sputtering법으로 Ti 산화물을 증착할 경우, 증착조건에 따라 산소 결핍성의 비정량도를 가지는 비정질 또는 결정질 상이 형성되거나 두상이 공존 할 수 있다. 결정질 상으로는 rutile상과 anatase상이 함께 형성되는 것이 일반적이다. TiO₂의 두 결정상은 anatase상에서 rutile상으로의 상전이가 일어나며, 미세조직과 화학적, 전기적, 광학적 특성이 크게 변화된다. anatase상이 rutile상보다 산화력과 환원력이 더 강하고 일반적으로 입경이 작기 때문에 광촉매 활성이 좋다고 알려져 있다. 반응물질이 광촉매제의 확산에 의해 운반되는 반응계에서는 표면적의 효과도 광촉매활성에 중요한 인자가 될 것이다. 제작방법이나 조건에 따라 광촉매활성이 크게 다르고, 밴드구조나 표면적 이외에도 결정성과 표면부근의 결정결함의 존재등이 전하분리(charge separation)효율에 크게 영향을 준다고 알려져 있다.¹¹⁾

본 연구에서는 RF magnetron sputtering법을 이용하여 RF출력을 고정하고 산소분압비를 달리하여 유리기판에 anatase상의 TiO₂박막을 증착시켰다. 제조된 TiO₂박막의 성장속도, 산소분압비와 증착시간에 따른 결정구조, 표면조직, UV(Ultraviolet light) 흡수광, 젖음성을 분석하여, TiO₂박막의 광촉매 재료의 활용을 위한 성장조건과 광 특성변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

TiO₂ 증착을 위하여 유리기판을 25×25 mm크기로 절단하여 사용하였다. 기판표면에 존재하는 유기 및 무기 물질을 제거하기 위하여, 아세톤과 메칠 알코올을 사용하여 초음파 세척기에서 각각 10분간 초음파 세척하고, 탈이온수로 씻어내어 N₂가스로 blowing하였다.

TiO₂ 박막 제조를 위하여 상향 증착식 RF magnetron sputter를 사용하였다. 기판가열기와 shutter를 장착하고 기판과 타겟과의 거리는 5 cm로 고정하였으며 Ar과 O₂가스량은 MFC로 조절하였다.

순도 99.9%인 Ti 판재를 지름 50 mm, 두께 5.5 mm를 갖는 원반형으로 가공하여 Ti 타겟으로 사용하였다. Ar가스와 O₂가스를 chamber내로 주입하여 압력이 10mTorr가 되면 플라즈마를 형성시키고, 타겟표면의 불순물을 제거하기 위하여 10분간 presputtering을 행하였다. 기판온도를 400°C로 고정하고 반응가스인 산소분압을 달리하여

TiO₂ 박막을 증착하였다.

SEM으로 증착된 TiO₂ 박막의 표면 미세구조를 관찰하였으며, 이때 가속전압은 20 kV였다. 박막의 상구조와 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절기(Rigaku Rotarflex사)를 이용하였다. 회절분석은 CuKα(λ = 1.542 Å) 타겟을 사용하였으며 40 kV와 30 mA에서 실시하였다.

광촉매 특성을 분석하기 위하여 UV-vis spectro-photometer(HP-8453)를 사용하여 파장 영역 250~500 nm에서 흡수량을 조사하였다.

자외선(UV) 광조사는 315 nm~400 nm사이의 파장역을 방사하고 ultraviolet output가 0.5 W인 blacklight blue lamp 2대를 사용하여 실시하였다.

젖음성조사는 TiO₂ 박막 위에 주사기로 물방울을 낙하시킨 후, 자외선을 조사하면서 접촉각 측정기를 이용하여 박막과 액적의 접촉각을 측정하였다. 중력의 영향을 최소화할 수 있도록 물의 액적은 직경이 1 mm가 되도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도

일반적으로 반응성 sputtering법으로 Ti 타겟과 Ar 및 O₂ 혼합가스를 이용하여 TiO₂ 박막을 제조할 경우 Ti 타겟으로부터 sputtering되는 Ti 원자의 방출속도(α)는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\alpha = S(V) \frac{I}{e}$$

여기서, I: 플라즈마 또는 Sputtering전류

e: 단일 하전이온

S(V): Sputtering yield

Sputtering yield는 하나의 이온입자가 타겟에 가속 충돌될 때 타겟으로부터 sputter된 입자수로 정의하며, 유입가스의 종류와 양, 타겟의 종류, 표면상태 및 입자가 갖는 운동에너지 등에 의해 결정된다. 반응성 sputtering법에서의 증착속도는 I와 S(V)에 의해 크게 영향을 받으며, 증착조건에 따라 타겟표면에 산화가 발생할 수 있다. Ti 타겟 sputtering률을 R_s, Ti 타겟의 표면산화율을 R_o라 할 때, R_s > R_o이면 타겟표면의 산화가 점점 감소되어 표면에 존재하던 산화물이 제거되나, R_s < R_o이면 타겟의 산화가 일어나 sputtering률이 급격히 감소하는 경향을 가진다.

Table 1. Thickness of TiO₂ thin films with deposition time at the ratio of oxygen partial pressure 20%.

	Deposition Time (hour)			
	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
film thickness (Å)	1300 Å	2500 Å	3300 Å	5900 Å

Table 1은 RF power 270 W, 산소분압비 20%, 기판온도 400°C에서 증착시간 변화에 따른 TiO₂ 박막의 두께 변화를 나타내고있다. 증착시간이 증가함에 따라 TiO₂ 박막의 두께가 거의 직선으로 증가하고 있으며 비교적 낮은 증착속도를 보여주고 있다. 본 실험에서 얻어진 낮은 증착속도로 볼 때 증착중에 타겟 표면에 약간의 산화가 발생되는 것으로 생각된다.

3.2. 박막의 결정상과 미세조직

Fig. 1과 Fig. 2는 RF power 270 W와 증착압력 10mTorr에서 산소분압비를 각각 10%와 20%로 고정한 후 증착시간을 달리하여 증착한 TiO₂ 박막의 XRD 분석결과이다. Fig. 1은 산소분압비가 10%의 경우로서 TiO₂ 박막은 모두 anatase상을 나타내고 있다. 증착시간이 2시간과 3시간인 경우 anatase (101) 및 (004)면이 성장하였으며, 4시간에서는 이외에 (200)면도 함께 성장하였다. 증착시간이 증가함에 따라 회절 peak의 강도가 증가하는 것으로 보아 anatase상의 결정성이 양호해지는 것으로 판단된다. 그러나 예비실험을 통하여 동일한 증착 조건에서 RF power가 150 W와 200 W에서는 모두 비정질상을 나타냈는데, 이것은 RF power가 감소함에 따라 타겟

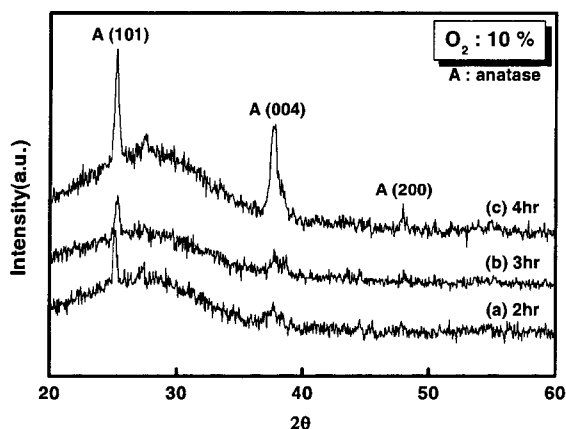


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for various deposition time at the ratio of oxygen partial pressure 10%.

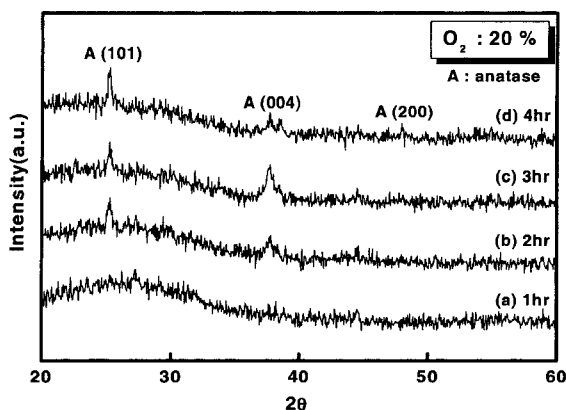


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for various deposition time at the ratio of oxygen partial pressure 20%.

로부터 Ti 원자의 방출이 적어지고 티타늄산화물의 증착속도가 감소하여 2시간까지 증착하여도 TiO₂ 결정성장에 기여하지 못한것으로 생각된다.

Fig. 2는 산소분압비가 20%인 경우로서 10%인 경우에 비하여 전체적으로 anatase상의 결정성은 감소하였다. 1시간 증착시 TiO₂ 박막은 비정질상을 나타냈으나 시간이 증가할 수록 anatase상을 나타내고있고 결정성이 양호해졌다.

Fig. 3은 산소분압비 20%의 조건에서 증착시간을 달리하여 증착한 TiO₂ 박막의 표면 SEM 사진이다. TiO₂ 박막 표면은 전반적으로 수십 나노미터 크기의 균일한 입자 분포를 보이고 있으며, 표면에 미세한 void가 관찰되고 증착시간이 증가함에 따라 표면입자와 void의 크기가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 1시간 증착시에는 입계의 형성을 찾아보기 힘든 비정질상을 나타내고, 2시간 이상 증착시에는 모두 다결정으로 증착시간이 증가함에 따라 결정입자들이 크게 성장하였다. 이것은 기판온도가 비교적 높은 400°C에서 증착함으로써 시간이 증가함에 따라 핵성장과 입자성장이 동시에 TiO₂ 결정성장에 영향을 미친 것으로 사료된다.

3.3. 박막의 UV 흡수량

Fig. 4와 Fig. 5는 power 270 W에서 산소분압비를 각각 10%와 20%로 하여 증착시킨 TiO₂ 박막의 UV 흡수

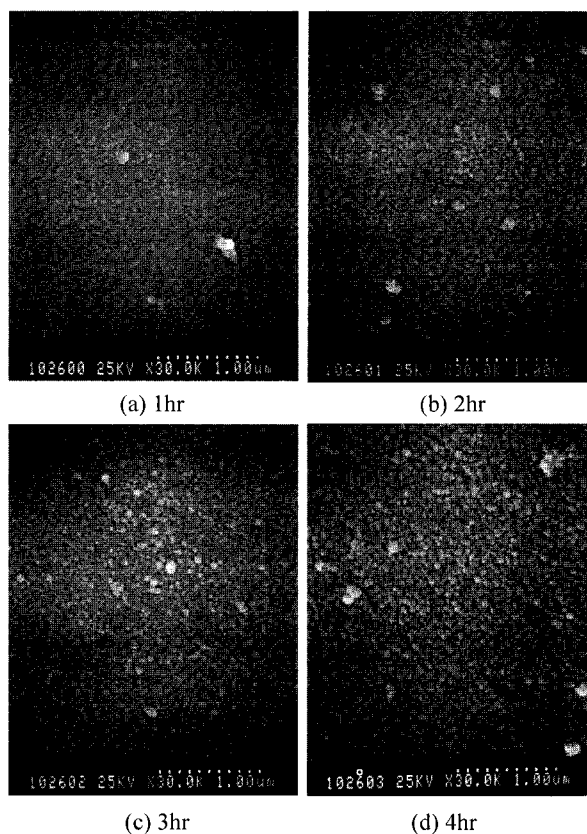


Fig. 3. Surface morphology of TiO₂ films for various deposition time at the ratio of oxygen partial pressure 20%.

량 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 4는 산소분압비가 10%인 경우로서 증착시간이 증가함에 따라서 TiO₂ 박막의 UV 흡수량은 증가하며, 특히 4시간 증착한 박막은 UV 흡수량이 크게 증가하는데 이것은 이 박막의 두께증가와 양호한 anatase상 결정성의 결과로 생각된다. TiO₂ 박막의 UV 흡수파장은 대부분 280~340 nm(3.65~4.43 eV)부근에서 나타나고 있으며 증착시간이 증가함에 따라 UV 흡수량이 증가하고 있다.

Fig. 5는 산소분압비가 20%인 경우로서 1시간 증착한 박막에서는 매우 적은 UV흡수량을 나타내고 있는데, 이것은 Fig. 2에서 설명한 비정질상에 기인되는 것으로 생각된다. anatase상을 나타낸 2시간~4시간 증착한 박막에서 UV 흡수량이 많았고, anatase상의 결정성이 양호하고 두께가 가장 큰 4시간 증착한 박막에서 최대 흡수량을 나타냈다. 산소분압비가 증가함에 따라서 UV 흡수량의 차이는 별로 나타나지 않고있으며 증착시간이 증가함에 따라 흡수 band가 보다 장파장쪽으로 이동하였다.

산소분압비가 증가하면 UV흡수량이 증가한다고 알려

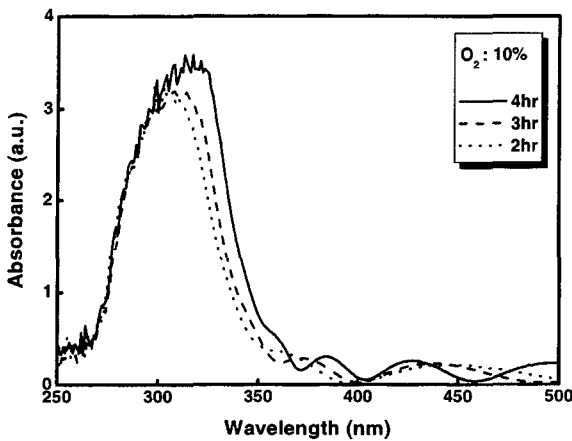


Fig. 4. Optical absorption spectra of TiO₂ thin films for various deposition time at the ratio of oxygen partial pressure 10%.

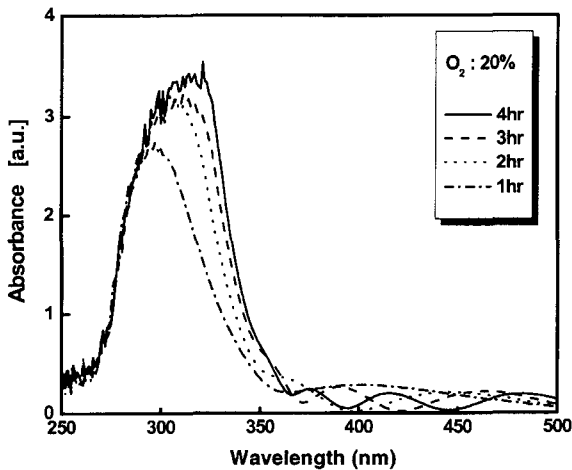


Fig. 5. Optical absorption spectra of TiO₂ thin films for various deposition time at the ratio of oxygen partial pressure 20%.

졌으나,¹²⁾ 본 연구에서는 산소분압비의 변화가 UV 흡수량에는 큰 영향을 미치지 못하고있으며 anatase상의 결정성과 박막의 두께가 UV 흡수량에 기여하는 것으로 생각된다.

3.4. 박막의 젖음성

Fig. 6은 power 270 W와 산소분압비가 10%인 조건에서 증착시킨 TiO₂ 박막에 자외선을 조사했을때, 자외선 조사시간에 따른 물의 접촉각 변화를 나타내고 있다. 자외선 조사시간이 증가함에 따라 전반적으로 물의 접촉각이 크게 감소하고 있음을 나타내고 있다.

자외선 조사전에는 증착시간이 2시간, 3시간, 4시간일 때, 접촉각이 각각 85°, 81°, 83°로 소수성 표면이었으나, 120분 조사 후 순수의 접촉각이 각각 20°, 13°, 11°로 감소하여 TiO₂ 박막이 친수성표면으로 변화하였다.

4시간 증착된 TiO₂ 박막의 친수화 속도가 가장 양호한데, 이는 anatase상의 결정성이 양호하면 UV 흡수량이 많아져 생성된 carrier수가 증가되고 carrier lifetime이 길어지기 때문인 것으로 사료된다.

이와 같이 자외선 조사시 표면 젖음성이 개선되는 것은 광유기에 의하여 표면수산기가 탈착되는 현상으로 보고되고 있다.¹³⁾ 즉, 광여기된 정공이 흡착물질과 반응하지 않고 티타늄산화물 자신의 결정격자와 반응하여 여기된 전자가 Ti⁴⁺를 Ti³⁺로 환원시킨다. 정공은 격자산소를 산화시켜 표면에 산소결합을 발생시키고, 이 결합이 발생된 곳에서 공기중의 물이 해리되어 화학흡착하게 됨으로써 친수성 표면을 만들게된다. Ti⁴⁺에서 Ti³⁺로의 표면 환원은 Ar ion sputtering, electron beam exposure, 고에너지 UV light에 의한 표면 환원 과정과 본질적으로 같은 것으로 고려되고 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾

Fig. 7은 산소분압비가 20%인 조건에서 증착시킨 TiO₂ 박막의 접촉각 변화를 나타내고 있다. 2~4시간 증착한 TiO₂ 박막에서는 자외선 조사시간이 증가함에 따라 접

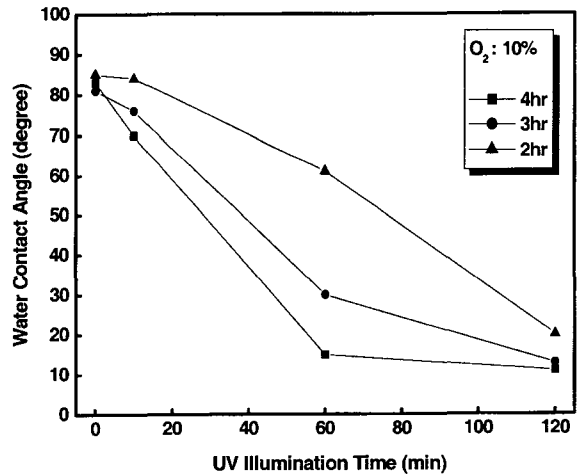


Fig. 6. Variation of water contact angle in TiO₂ films deposited for various time and under UV illumination.(the ratio of oxygen partial pressure 10%)

촉각은 크게 감소했으나, 1시간 증착한 비정질 TiO₂ 박막에서는 120분간 자외선을 조사하여도 접촉각이 전혀 감소하지 않았다. 친수성 표면을 얻기 위해서는 정공이 표면에 이동하여 격자산소를 산화시켜야 하나, 비정질의 티타늄산화물 박막은 결정격자의 왜곡이 심하여 광여기에 의해 발생한 전자와 정공의 재결합이 일어나기 쉽고, 저항이 높아 정공이 표면에 존재하는 격자산소를 산화시키기 어렵기 때문에 물의 접촉각이 감소되지 않은 것으로 사료된다. 따라서, 결정성장이 가장 우수한 4시간 증착한 TiO₂ 박막의 젖음성이 가장 우수하다고 생각된다. 한편 산소분압비가 10%에서 20%로 증가하면 자외선 조사에 따른 물의 접촉각 감소율이 둔화되었으며, 이러한 이유는 Fig. 2에서 설명한 바와 같이 산소분압비가 20%인 경우 결정성이 감소한 원인으로 생각된다.

Fig. 8은 산소분압비 10%인 조건에서 증착시간을 달리하여 증착시킨 TiO₂ 박막을 120분간 자외선 조사한

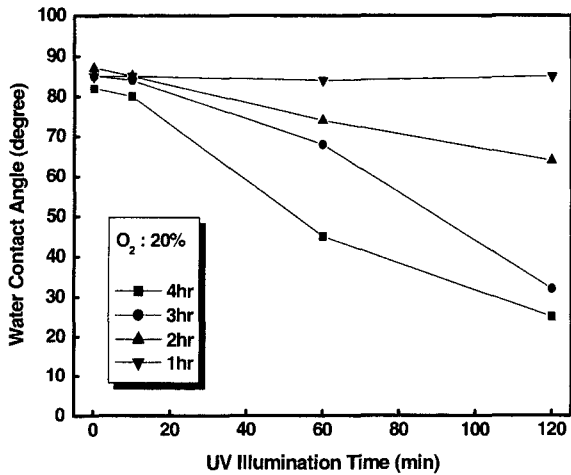


Fig. 7. Variation of water contact angle in TiO₂ films deposited for various time and under UV illumination (at the ratio of oxygen partial pressure 20%)

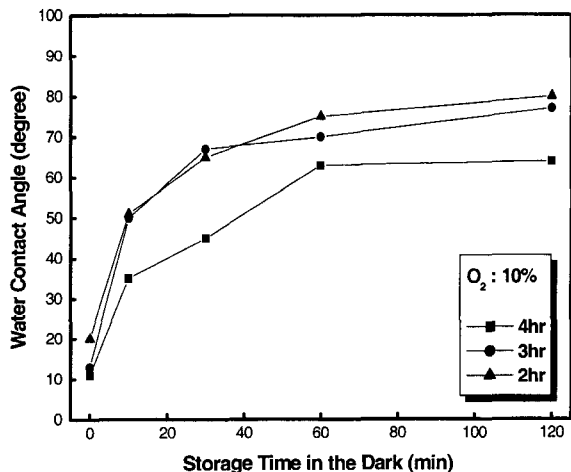


Fig. 8. Variations of water contact angle in TiO₂ films deposited for various time and with storage time in the dark area (at the ratio of oxygen partial pressure 10%)

후, 암소에서 유지시간에 따른 수액적의 접촉각변화를 나타내고 있다. 2시간, 3시간 및 4시간 증착한 TiO₂ 박막의 접촉각은 암소에서 120분간 유지 후 접촉각이 각각 80°, 77°, 64°로 되어 소수성이 되었다. 여기서 4시간 증착한 TiO₂ 박막의 소수화 속도가 가장 느렸다. 친수성을 갖는 박막이 암실에서 120분간 유지되었을 때 증착 시간에 관계없이 공히 as-deposited 상태의 접촉각에 접근하여 초기의 소수성의 표면으로 복원되었다.

이는 자외선을 조사하여 표면을 친수화시킨 후 자외선을 차단하면, 표면 산소격자결합에 화학흡착한 준안정상태의 수산기가 공기중의 산소에 의해 다시 산화되어 소수성이 복원되는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁾

4. 결 론

RF Sputtering법으로 power 270 W, 기판온도 400°C, 산소분압비 10%와 20%의 증착조건에서 증착한 TiO₂ 박막의 결정성과 미세조직, UV 흡수량 및 UV 조사후에 물의 젖음성등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증착시간 1시간동안 증착시킨 박막은 비정질상을 나타내었으며, 2시간 이상 증착한 박막은 anatase상으로 결정성이 증가하였고, 산소 분압비가 10%에서 20%로 증가하면 anatase상의 결정성이 감소하였다.
2. TiO₂ 박막은 결정립크기가 수십 나노미터 정도로 매우 미세하고 균일한 입자 분포를 보이며 증착시간이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하였다.
3. TiO₂ 박막의 자외선 흡수는 주로 280~340 nm 파장영역에서 발생되며, anatase상의 결정성과 증착두께가 증가하면 자외선 흡수율이 증가하나 산소분압비에 따른 영향은 거의 없었다.
4. TiO₂ 박막은 자외선 조사에 의하여 물의 젖음성이 개선되었으며, 산소분압비 10%에서 4시간 증착한 TiO₂ 박막에 2시간 동안 자외선을 조사하여 접촉각이 83°에서 11°로 크게 감소하였다.
5. TiO₂ 박막은 자외선 조사 후 암소에서 유지한 시간이 증가함에 따라 접촉각이 증가하며, 암소에서 2시간 유지하면 자외선 조사전의 소수성으로 복원되었다.

감사의 글

본 연구는 전북대학교 2000년도 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. M. A. Fox and M. T. Dulay, Chem. Rev., **93**, 341 (1993).
2. A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, J. Chem. Rev., **95**, 735 (1995).
3. Y. Ohko, K. Hashimoto and A. Fujishima, J. Phys. Chem. A, **101**, 8057 (1997).
4. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto and A. Fujishima,

- Environ. Sci. Technol., **32**, 726 (1998).
5. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
 6. K. Hashimoto and A. Fujishima, Eds., "TiO₂ Photocatalysis; Its Application to Self-cleaning, Anti-bacterial and Air Purifying Materials", CMC, (1998)
 7. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, C. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced Amphiphilic Surfaces", *Nature*, **388**(6641), 431 (1997).
 8. T. Watanabe, *Ceram. Jpn.*, **31**, 837 (1996).
 9. E. Borgarello, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2996 (1982).
 10. M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi and H. Yamashita, *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 151 (1998).
 11. Lian Gao and Qiuhong Zhang, *Scripta Mater.*, **44**, 1195 (2001).
 12. J. H. Choi, D. H. Shin, K. P. Jang, K. C. Namgung, J. K. Kim and W. J. Lee, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, **36**(9), 1477 (1998).
 13. N. Sakai, R. Wang, A. Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, *Langmuir*, **14**, 5918 (1998).
 14. M. B. Huggenschmidt, L. Gamble and C. Campbell, *Surf. Sci.*, **302**, 329 (1994).
 15. L. Q. Wang, D. R. Baer and M. H. Engerhard, *Surf. Sci.*, **320**, 295 (1994).
 16. L. Q. Wang, D. R. Baer, M. H. Engerhard and A. N. Shultz, *Surf. Sci.*, **344**, 237 (1995).
 17. A. N. Schultz, W. Jang, W. H. Hetharington, D. R. Baer, L. Q. Wang and M. H. Engerhard, *Surf. Sci.*, **339**, 114 (1995).
 18. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, *Advanced Materials*, **10**, 135 (1998).