

저온 경화형 초친수성 티타니아 하이브리드 졸의 제조와 친수성 특성 평가에 관한 연구

김 원 수 · 박 원 규*

(대전보건대학 치기공과, 배재대학교 재료공학과*)

Abstract

Superhydrophilicity of Titania Hybrid Coating Film Imposed by UV Irradiation without Heat-treatment

Won-Soo Kim, Won-Kyu Park*

*Dept. of dental laboratory Technology, Daejeon Health Sciences College
Dept. of Material Engineering, Graduate School of Paichai University Daejeon**

A preparation process's conditions of aqueous sol which contains anatase-type nano titania particles with photocatalytic properties was established by using Yoldas process, so called, DCS(Destabilization of Colloidal Solution) process in this study. And crystal size change and phase transformation of titania particles in aqueous titania sol depending on reaction conditions was investigated by a light scattering method and XRD analysis of frozen dried powders, respectively. This sol with photo catalytic nano titania particles was used to the following hydrophilic hybrid coating film's fabrication and its properties was evaluated.

Subsequently, for coating film using the above mentioned aqueous titania sol, non-aqueous titania sol was prepared without any chemical additives and its time stability according to aging time was investigate.

By using the above mentioned aqueous titania sol and non-aqueous sol, a complex oxide coating sol for metal and ceramic substrate and a organic-inorganic hybrid coating sol for polymer substrate was prepared and it's hydrophilicity depending on UV irradiation conditions was evaluated.

As a conclusions, the following results were obtained.

(1) Aqueous titania sol

The average particle size of titania in formed aqueous titania sol was distributed between 20~90nm range depending on reaction conditions. And the crystal phase of titania powders obtained by frozen drying method was changed from amorphous state to anatase and subsequently transformed to rutile crystal phase and it is attributed to concentration gradient in aqueous sol.

(2) Non-aqueous titania sol

Non-aqueous titania sol was prepared using methanol as a solvent and a little distilled water for hydrolysis and nitric acid as a catalyst were used. The obtained non-aqueous titania sol was stable at room temperature for 20 days. Additionally, non-aqueous titania sol with addition of chelating reagent such as acetylacetone and ethylene glycol prolonged the stability of sol by six months.

(3) Complex sol and hybrid sol with super hydrophilicity

The above mentioned aqueous titania sol as a main photocatalytic component and non-aqueous titania sol as a binder for coating process was used to prepare a complex sol used for metal, ceramic and wood material substrate and also to prepare the organic-inorganic hybrid sol for polymer substrate such as polycarbonate and polyethylene, in which process APMS(3-Aminopropyltrimethoxysilane), GPTS(3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane) as a hydrophilic silane compound and HEMA(2-Hydroxyethyl methacrylate) as a forming network in hybrid coating film were used. The hybrid coating film such as prepared through this process showed a superhydrophilicity below 10° depending on processing conditions and a pencil's hardness over 6 H.

• Key word : DCS, APMS, GPTS, HEMA, superhydrophilicity, hydrophilicity.

I. 서 론

1. 연구의 필요성 및 목적

티타니아 광촉매는 지구환경악화와 함께 환경친화형재료로서 자연에너지를 이용할 수 있는 촉매반응과 촉매기능이 각광받기 시작하였으며, 이와 관련하여 TiO_2 나노미립자가 태양광에 함유된 미약한 자외선(태양광의 3~4%)만을 쬐어도 광촉매로서 기능할 수 있고, 무독성의 안정함과 저렴한 제조비용이 드는 재료라는 점에서 환

경친화형 광촉매로서 주목받게 되어 실용화를 위한 응용연구가 시작되었으며, 이러한 티타니아 광촉매 재료는 유기물 분해 등의 환경뿐만 아니라 최근에는 치과용 미백제로서 응용되고 있다. 1997년 TiO_2 박막표면에서 물방울의 접촉각이 통상 50~60도에서 자외선조사로 0도까지 작아지는 광유기초친수성현상이 Watanabe등에 의해 발견되어 주목을 받게 되었다.

이와 같이 광촉매 Titania 초미립자 다양한 제조방법에 의해 제조되고 있는데, 그것을 분말 자체로 혼합하여 사용하는 경우도 있으나, 주로 현

탁된 투명 또는 반투명 sol로서 섬유 등을 포함한 금속, 세라믹, 폴리머, 목재 등의 코팅용으로 코팅의 대면적화 및 하이브리드화에 이용되어지고 있다.

본 연구에서는 먼저 DCS(Destabilization of Colloidal Solution) process라 불리는 Yoldas's process를 이용하여 광촉매 특성을 나타내는 나노 티타니아 입자가 현탁된 투명한 수용성 티타니아 졸의 제조조건을 확립하기 위해, 사용출발원료인 Titanium alkoxide의 가수 분해, 축합 반응 및 산적정 조건에 따른 졸의 변화와 숙성시간에 따른 입자 성장과 결정상의 변화를 관찰하고, 이를 동결 건조하여 초미립 티타니아 분말을 제조 평가하였다. 한편, 이 수용성 티타니아 졸을 이용하여 후술할 친수성 코팅 필름 제조에 이용하여 그 특성을 평가하였다.

이어서 제조한 수용성 티타니아 졸을 코팅 필름화 하기 위하여 화학첨가제 없이 산촉매만을 이용하여 티타늄 알콕사이드로부터 비수용성 티타니아 졸을 제조 하였으며, 숙성 시간에 따른 졸의 안정성을 조사하였다.

마지막으로 상기와 같이 제조된 수용성 티타니아와 비수용성 졸을 이용하여 금속· 무기재료(세라믹)기재용 코팅 필름과 폴리카보네이트, 아크릴 등과 같은 폴리머 기재용 코팅필름을 제조 하였으며, 이들의 자외선 조사 조건에 따른 친수성 특성을 평가하였다.

측정으로는 수용성 티타니아 졸 특성 분석의 경우, 광 산란법(Light Scattering Analysis)에 의해 졸에 현탁된 티타니아 입자 크기를 측정하였고, pH(pH meter, Hanna HI9318)에 따른 침전 경향을 조사하였으며, 동결 건조법(Freeze

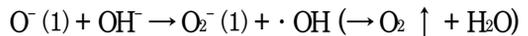
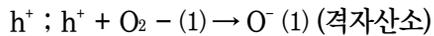
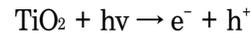
Drying Method)을 통하여 얻어진 Titania powder의 결정상을 XRD(X-ray Diffraction, XD-DLW Shimadzu, Japan), 투과전자현미경등을 통하여 관찰하였다.

2. 이론적 배경

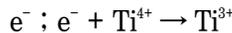
1) 광촉매 이론 및 초 친수성 기구

(1) 광촉매기구

① 물만이 존재하는 계에서의 광촉매 반응



[Pt전극상]



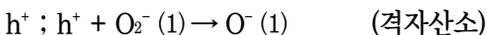
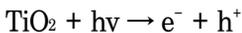
일반적으로 TiO_2 광촉매 입자에 valence band와 conduction band 사이의 energy gap ≈ 3.2 eV보다 에너지가 높은 자외선을 쬐이면 전자(e^-)와 정공(h^+)가 생성되는데, 이때 TiO_2 입자위에 생성되어진 정공은 TiO_2 내의 격자산소와 반응하여, O_2^- 이온을 O^- 이온으로 만들고 이렇게 생성된 TiO_2 격자내의 O^- 이온은 물(H_2O)의 OH^- 이온을 산화시켜 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성한다. 결과적으로 정공이 H_2O 분자와 반응하여 $\cdot\text{OH}$ 라디칼이 생성되고, 이것이 다시 H_2O_2 생성 과정을 거쳐서 산소(O_2)가 발생하게 된다.

한편, TiO_2 입자위에 생성되어진 Pt전극입자

에서는 자외선 조사에 의해 생성되어진 전자(e⁻)가 TiO₂ 입자내의 Ti³⁺이온으로 Ti⁴⁺이온에 의해 포획되고, 이것이 Pt전극으로 이동하여, 물(H₂O)내의 H⁺와 반응하여 환원되면서, ·H가 생성되고 이것이 또 다시 Ti⁴⁺의 전자 e⁻에 의해 1/2 H₂의 수소가 발생하게 된다. 다시 말하면, Pt 전극 상에서는 전자에 의해 H⁺ + e⁻ → 1/2 H₂의 반응에 의해 수소 H₂가 발생하게 된다.

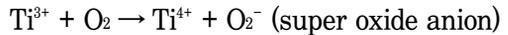
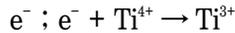
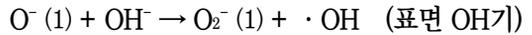
② 물과 산소가 존재하는 계

한편, 물과 산소가 동시에 존재하는 계, 즉 Pt 전극입자가 광촉매 티타니아 입자표면에 없는 상태로 공기 중에서 사용될 때의 일반계에서는 다음과 같이 광촉매 반응이 진행된다. 앞서와 마찬가지로 TiO₂입자에 자외선을 쬐이면, 전자(e⁻)와 정공(h⁺)이 생성되면, 이것에 의해 ·OH라디칼과 O₂⁻이온이 각각 형성된다. 이렇게 생성된 ·OH라디칼과 O₂⁻(super oxide anion)은 후술한 초 친수성기구 및 광촉매 티타니아의 VOC(volatile organic compound)의 분해 기구를 설명해준다.



〈표 1〉 수용성 티타니아전구체졸(P-sol), 비수용성 티타니아 전구체졸(Ti-10 sol), 티타니아 하이브리드전구체(Ti-AGSH sol)의 조성비

	Titanium isopropoxide	HNO ₃	H ₂ O	Alcohol	3-Aminopropyltrimethoxysilane	3-Glycidoxypolytrimethoxysilane	2-Hydroxyethylmethacrylate
P-sol	0.045mol	0.02mol	5.56mol				
Ti-10	0.033mol	0.013mol	0.056mol	1.11mol			
Ti-AGSH					0.0056mol	0.016mol	0.016mol



II. 연구 · 실험 대상 및 방법

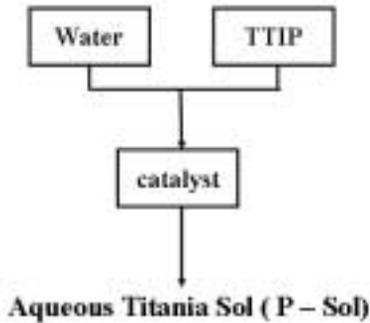
1. 티타니아 하이브리드 졸의 제조와 친수성

수용성 티타니아졸과 비수용성 티타니아졸을 이용하여 금속·무기재료(세라믹)기재용 코팅 필름과 폴리카보네이트, 아크릴 등과 같은 폴리머 기재용 코팅필름을 제조하기 위한 실험을 행하였으며, 이들의 자외선 조사 조건에 따른 친수성 특성을 평가하였다.

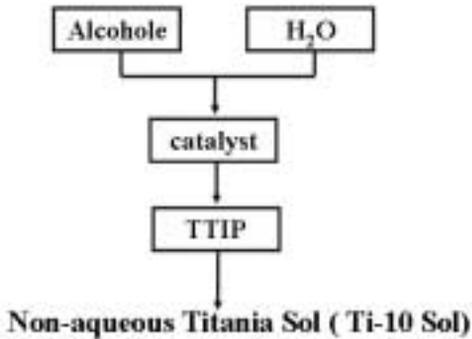
1) 제조공정

〈표 1〉은 수용성 티타니아 전구체졸(이하 P-sol), 비수용성 티타니아 전구체졸(이하 Ti-10 sol)의 티타니아 하이브리드 전구체졸(이하 Ti-AGSH sol)의 조성비를 나타내고 있으며, 이들 전구체졸의 제조공정도를 〈그림 1〉, 〈그림 2〉,

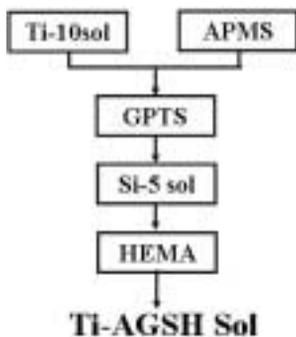
〈그림 3〉에 각각 나타낸다.



〈그림 1〉 수용성 티타니아 전구체졸 (P-sol)의 제조공정도



〈그림 2〉 비수용성 티타니아 전구체졸 (Ti-10 sol)의 제조 공정도



〈그림 3〉 티타니아 하이브리드 전구체졸(Ti-AGSH sol) 제조 공정도

수용성 티타니아 졸 P-sol의 경우는, 산촉매로서는 HNO₃를 사용하였으며, 출발원료로서는 Titanium(IV)-isopropoxide를 사용하였다. 반

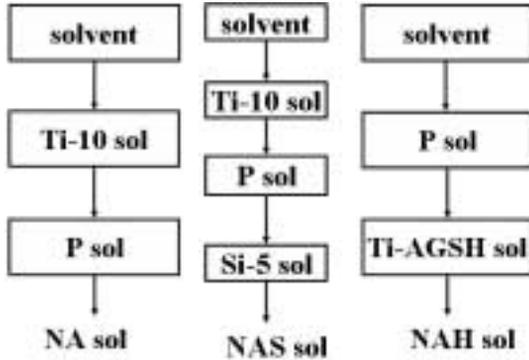
응온도는 50℃로 고정하여 24시간 환류반응시켜 전구체졸을 얻었으며, 이 P-sol은 주로 친수성 특성을 나타내는 목적으로 사용되었다.

한편, 비수용성 티타니아 전구체졸 Ti-10 sol은 친수성 및 P-sol의 코팅 결합제로서 사용할 목적으로 제조하였다.

끝으로 티타니아 하이브리드 전구체졸 Ti-AGSH sol은 폴리머용으로서 기판위에 P-sol을 코팅시키기 위한 결합제로서 사용되는 하이브리드 전구체졸로서, 친수성을 부여하기 위해 비수용성 티타니아 졸인 Ti-10 sol에 친수성 실란 3-Aminopropyltrimethoxysilane와 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane과 친수성 고분자이면서 망목결합을 시킬 수 있는 2-Hydroxyethyl methacrylatestabilized을 넣어 50℃에서 반응시켜 얻어진 전구체 졸을 말한다.

〈그림 4〉는 상기처럼 제조된 각각의 전구체 졸을 이용하여, 코팅 졸을 제조한 공정도를 나타낸 것이다. 여기서 NA는 수용성 티타니아 전구체 졸 P-sol과 비수용성 전구체 졸 Ti-10 sol만을 혼합한 코팅 액을 말하며, NAS는 이것에 친수성을 향상시키기 위하여 실리카 졸(이하 Si-5)을 첨가한 코팅 액을 말한다. 전술한 NA, NAS 코팅 액은 금속·세라믹·목재 등의 무기 금속 기재용으로서 제조한 것이며, 끝으로 NAH 코팅 졸은 폴리카보네이트 등의 유기고분 자기재용으로 제조한 것이다. 이처럼 제조된 각각의 코팅 졸을 alcohol로 희석하여 dipping방법에 의해 coating한 후 100℃의 건조기에서 24hr동안 건조하여 광 조사 세기에 따른 접촉각의 변화와(8mW/cm², 12mW/cm², 14mW/cm², 19mW/cm²), 광 조사 시간에 따른 접촉각의 변화에 대하여 측

정하였으며, Pencil hardness를 측정하였다.



〈그림 4〉 코팅용 무기산화물 복합졸(NA, NAS)와 유무기 하이브리드 졸(NAH)의 제조 공정도

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 광 조사 시간에 따른 접착각의 변화

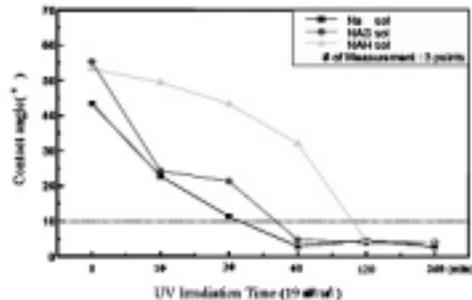
〈그림 3〉, 〈그림 4〉는 각 코팅졸의 광조사 시간에 따른 접착각데이터와 그를 도식화 한 것 그리고 접착각 사진의 예를 나타낸 것이다. 조사 광의 세기는 $19\text{mW}/\text{cm}^2$ 이었으며, 이 조건 하에서 광 조사 시간이 길어질수록 접착각이 낮아짐을 알 수 있었다. 그러나 폴리머기재용 유무기 하이브리드 코팅졸의 경우는, 120분경과 후에야 10° 미만의 초 친수성을 나타내고 있으며, 친유성 관능기가 붙어있는 유기실란에 의해, 친수성이 방해받고 있음을 알 수 있다. NA, NAS 코팅졸의 경우에는 60분 조사시간으로 10° 미만의 초 친수성을 나타내고 있으며, 이는 실용화하기에 충분한 조건을 나타내고 있다. 이러한 초 친수성은 자외선 조사에 의해 코팅 표면 티타니아 입자 및 겔막에 산소결합이 생성되고 이렇게 생성된 산

소결합에 의해 표면이 친수화 함으로서 얻어지는 것으로 알려져 있다. 다음절에서는 같은 광 조사시간에 광세기 변화에 대한 접착각 변화를 조사하였다.

2. 조사 광세기에 따른 접착각의 변화

이 절에서는 같은 광 조사시간에 광세기 변화에 대한 접착각 변화를 조사한 결과에 대해 서술하기로 한다.

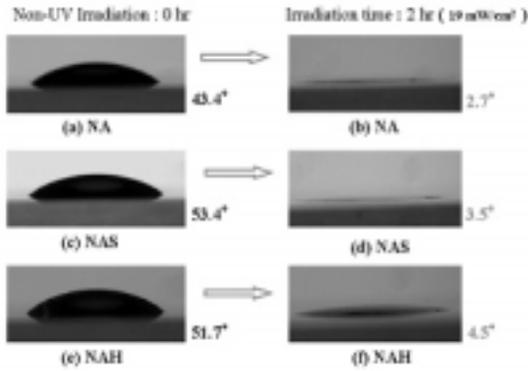
〈그림 5〉는 NA sol에 대하여 조사 광세기에 따른 접착각 변화 결과를 사진으로 나타낸 것으로 조사 광세기를 $19\text{mW}/\text{cm}^2$ 에서 $8\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 광세기를 낮추었을 때 접착각이 4.5° 에서 41.2° 로 높아지고 있음을 알 수 있다. 이 때 광조사시간은 24시간이었다.



〈그림 5〉 각 코팅졸의 광 조사 시간에 따른 접착각 변화

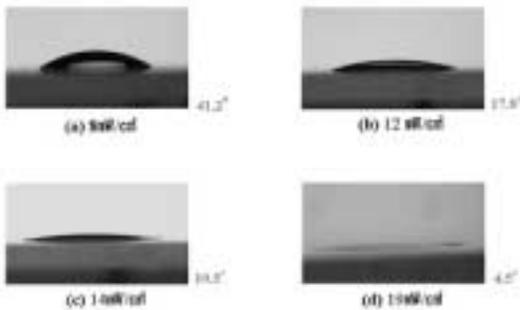
〈그림 6〉은 NA sol, NAS sol, NAH sol 각각에 대한 광세기에 따른 접착각 변화를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이, 모든 코팅 졸에서 광 세기가 $19\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 높을 때에는 조성에 관계없이 10° 미만의 초 친수성을 나타내고 있으나, 광 세기가 $12\text{mW}/\text{cm}^2$ 로 낮아지면서, 유무기 하이브리드 티타니아 코팅졸인 NAH는 접착각 10° 이상을 나

타내고 있으며, 이는 전절에서 설명하였듯이 친유성 고분자기에 의한 것으로 생각된다.



〈그림 6〉 각 코팅졸의 19mW/cm², 120분 광조사시 접촉각 사진

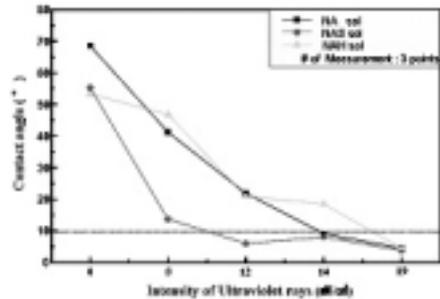
한편, 〈그림 6〉에서 알 수 있듯이 자외선 강도가 약해진 12mW/cm² 이하에서는 NA, NAH졸 모두 10° 이상의 접촉각을 나타내는 반면, Si-5 실리카졸이 첨가된 NAS졸은 8mW/cm²까지 접촉각 10°에 가까운 초 친수성을 나타내고 있다. 이는 〈그림 7〉에 나타낸 것처럼, 실리카(SiO₂)가 첨가됨으로서, 고립화된 티타니아 입자의 나노 사이즈 효과가 나타나며, 또한 실리카 자체가 친수성이기 때문으로 알려져 있다.



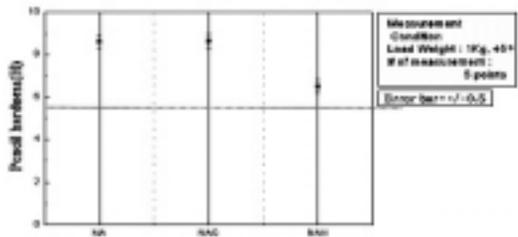
〈그림 7〉 NA 코팅 졸의 자외 광세기에 따른 접촉각 변화 사진

3. 코팅막의 경도

〈그림 8〉은 1.0 kg의 하중으로 각 유리 시편위에 코팅한 코팅막의 연필경도를 측정된 결과로 5회씩 측정된 평균값을 나타내고 있다. NA 코팅졸과 NAS 코팅졸은 8.6H와 8.63H로 높은 막의 경도를 나타내고 있으며, NAH 코팅졸의 경우에는 평균 연필경도가 NA 코팅졸과 NAS 코팅졸보다 낮은 약 6.6 H를 나타내고 있다. 이는 코팅막내의 유기성분이 증가함과 더불어 경도가 낮아지는 것을 알 수 있었다.〈그림 9〉



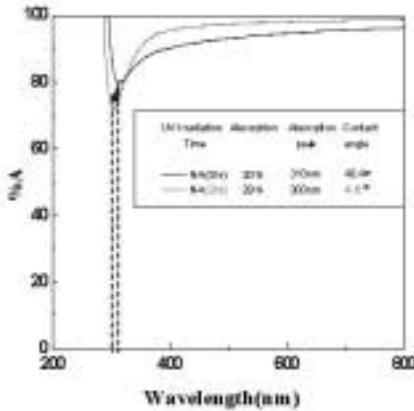
〈그림 8〉 각 코팅졸의 자외광세기에 따른 접촉각 변화



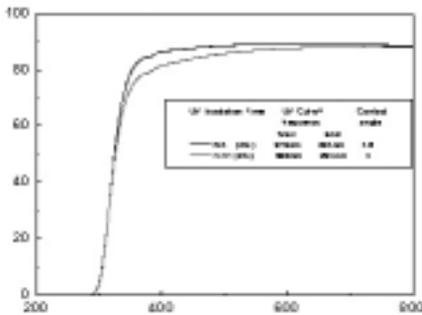
〈그림 9〉 각 코팅졸 막의 연필경도

4. 코팅막의 자외선 스펙트럼

〈그림 10〉는 NA 코팅졸을 기관위세 코팅한 후, 측정된 UV-visible spectrum 결과를 나타낸



〈그림 10〉 NA 코팅막의 UV-visible 흡수특성



〈그림 11〉 NA, NAH 코팅막의 UV-visible 투과 특성

것으로, 파장에 따른 흡수 %를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 자외선(19mW/cm², 2시간)을 조사 후 접촉각이 4.6°로 초 친수성을 나타내는 코팅막의 흡수율은 파장 303nm에서 29%인 반면, 자외선을 조사하지 않은 코팅막(접촉각 43.4°)의 코팅막은 파장 313nm에서 20%의 낮은 흡수율을 나타내고 있다. 이는 자외선 조사에 의해 TiO₂ 코팅막에서 산소결합의 생성 이루어짐을 나타내고 있으며, 이에 의해 접촉각이 낮아지면서 초 친수성을 나타내고 있음을 확인 할 수 있었다. 〈그림 11〉은 친수성 측정결과 접촉각이 10° 미만의 초 친수성을 나타낸 NA, NAH 코팅

막의 자외선 투과율을 측정된 결과로 유기기 하이브리드화한 NAH 코팅막의 경우, 자외선 차단 파장(cut-off frequency)은 390nm, 유기실란이 첨가 되지 않고, 무기질 산화물로만 이루어진 NA 코팅막의 경우는 379nm로서, 유기실란이 첨가되지 않은 NA 코팅막의 경우가 자외선 차단 파장(cut-off frequency)이 낮게 나타났으며, 이는 자외선 조사에 의해 생성된 산소결합에 의한 흡수단의 피크가 저파장 쪽으로 이동한 그림 10의 결과와도 일치하고 있다.

한편, 가시광내 투과율은 NA, NAH 코팅막 모두 약 90 %를 나타내고 있어, 실용화막으로 사용하는 데 전혀 지장이 없는 우수한 투과특성을 나타내고 있다.

IV. 결 론

1. 수용성 티타니아졸

제조되어진 수용성 티타니아 졸의 입자크기는 제조 조건에 따라, 10~90nm이었다. 또한 동결 건조법(Freeze drying method)으로 얻어진 티타니아 분말의 결정상은 사용되어진 산 촉매의 조건에 따라 비정질에서 Anatase로, 다시 Rutile로 변화하는 상전이 현상이 관찰 되었으며, 이러한 상전이 구동력은 농도차에 의한 것으로 생각된다.

2. 비수용성 티타니아 졸

메탄올을 용매로 하고 소량의 물로 가수분해시킨 비수용성 티타니아졸을 제조하였으며, 이렇게 제조된 티타니아졸은 상온상태에서 20일간의 안정성을 나타내었다. 또한 소량의 킬레이팅 첨가제인 AcAc 및 EG를 첨가한 안정한 비수용성 티타니아 졸을 얻을 수 있었다.

3. 초친수성 복합졸과 유기 하이브리드화

상기 언급한 초친수성을 나타내는 수용성 티타니아 졸을 기본으로 이것에 결합제로서 비수용성 티타니아 졸과 실리카졸을 이용하여, 금속·세라믹·목재용 산화물 무기복합졸을 제조하였으며, 또한 상기 비수용성 티타니아 졸에 친수성 실란인 APMS(3-Aminopropyltrimethoxysilane)와 GPTS(3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane) 그리고 친수성이며 유기망구조를 형성할 수 있는 HEMA(2-Hydroxyethyl methacrylate)를 반응시켜, 폴리머용 유기하이브리드졸을 제조하고, 이들 막의 특성을 조사한 결과 막경도는 무기산화물복합졸의 경우, 9H이상을 유기하이브리드졸의 경우는 6H이상의 막경도를 나타내었으며, 친수성 접촉각은 모두 10°이하를 나타내었다.

참고 문헌

- A. Kaiser, H. Schmidt and H. Biittner: J. Membrane Sci., 22 (1985) 257-268
- B. E. Yoldas., "Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters." J. Mater. Sci. 21 1087-1092 (1986)
- B. E. Yoldas., "Formation of Titania-Silica glasses by low temperature chemical polymerization." J. Non-crystalline Solids. 38& 39 81-86 (1980)
- B. L. Bischoff, M. A. Anderson., "Peptization process in the Sol-Gel preparation of porous Anatase(TiO₂)." Chem. Mater. 7 1772-1778 (1995)
- D. C. Hague, M. J. Mayo., "Controlling crystallinity during processing of nanocrystalline titania." J. Am. Ceram. Soc 77 7 1957-1960 (1994)
- D. Ganguli, D. Kundu., "Preparation of amorphous ZrO₂ coating from metal-organic solution." J. Mater. Sci. Letters 3 503-504 (1984)
- D. Kundu, D. Ganguli., "Monolithic zirconia gels from metal-organic solutions." J. Mater. Sci. Letters 5 293-295 (1986)
- D. Vorkapic, T. Matsoukas., "Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticle

- from alkoxide.” J. Am. Ceram. Soc. 81 11 2815–2820 (1998)
- F. Cot, A. Larvot, G. Nabias, L. Cot., “Preparation and characterization of colloidal solution derived crystallized titania powder.” J. Euro. Ceram. Soc 18 2175–2181 (1998)
- G. L. Wilkes, B. Orlor and H.-H. Huang– Polym. Prep, 26 (1985) 300–302
- G. Philipp and H. Schmidt, J. Non-Crystal. Solids, 63 (1984) 283–293
- H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi., “Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particle.” Chem. Mater. 7 663–671 (1995)
- H.-H. Huang, B. Orlor and G. L. Wilkes: Polymer. Bull., 14 (1985) 557–564
- H. Schmidt: J. Non-Crystal. Solids, 73 (1985) 681–691
- H. Shiomi, C Kakimoto, A. Nakahira., “Preparation of SnO₂ monolithic gel by sol-gel method.” J. Sol-Gel Sci. Tech. 19 759–763 (2000)
- H. T. Jun, Y. K. Choi, B. H. Kim., “Synthesis of TiO₂ powder by emulsion method and photo absorption properties.” J. Kor. Ceram. Soc. 36 11 1163–1168 (1999)
- J. Yang, S. Mei, J. M. F. Ferreira., “ Hydrothermal synthesis of nanosized titania powders: Influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phase and phase transitions.” J Am. Ceram. Soc. 83 6 1361–1368 (2000)
- K. Kamiya, K. Tanimoto, T. Yoko., “Preparation of TiO₂ fibers by hydrolysis and poly condensation of Ti(O-*i*-C₃H₇)₄.” J. Mater. Sci. Letters 5 402–404 (1986)
- K. N. P. Kumar, J. Kumar, K. Keizer., “Effect of peptization on densification and phase-transformation behavior of sol-gel derived nanostructured titania.” J. Am. Ceram. Soc. 77 5 1396–1400 (1994)
- K. Terabe, K. Kato, H. Mitazaki, S. Yamaguchi, A. Imai, Y. Iguchi., “Microstructure and crystallization behaviour of TiO₂ precursor prepared by the sol-gel method using metal alkoxide.” J. Mater. Sci. 29 1617–1622 (1994)
- M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto and T. Watanabe; Adv. Mater., 12, 1923 (2000)
- M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe and K. Hashimoto; Chem. Master., 14, 4714 (2002)
- R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga ; Science 293, 269(2001)
- R. R. Bacsa, M. Gratzel., “Rutile formation in hydrothermally crystallized nanosized titania.” J. Am. Ceram. Sci. 79 8 2183–2188 (1996)
- Sang-Hoon Lee, Won-kyu Park., “Synthesis of Hybrid Sol Based on

- ZrO₂-SiO₂ System and their Coating Properties” J. Korean Ceramic Society, Vol.41, No.5 349 (2004)
- S. M. Wolfrum., “Drying and sintering of Al₂O₃ compacts made by sol-gel processing.” J. Mater. Sci. Letters 6 706-708 (1987)
- T.Lopez, I.Garcia-cruz, R.Gomez. “Synthesis of magnesium oxide by sol-gel method : Effect of the pH on the surface hydroxylation.” J. Catalysis 127 75-85 (1991)
- T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga ; Jpn. J. Appl. Phys., 40, 1561 (2001)
- W. W. So, S. B. Park, K. J. Kim, S. J. Moon., “Phase transformation behavior at low temperature in hydrothermal treatment of stable and unstable titania sol.” J. Colloid & Interface Sci. 191 398-406 (1997)
- X. Z. Ding, X. H. Liu., “Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders.” J. Mater. Res. 9 2556 (1998)
- Y. Oguri, R.E. Riman, H. K. Bowen., “Processing of anatase prepared from hydrothermally treated alkoxy-derived hydrous titania.” J. Mater. Sci. 23 2897-2904 (1988)