

티타니아 솔로 코팅된 폴리프로필렌 필터의 특성

나상권 · 나재운[†]

순천대학교 공과대학 고분자공학과
(2006년 4월 4일 접수, 2006년 8월 3일 채택)

Characteristic Polypropylene Filter Coated by Titania Sol

Sang-Kwon Na and Jae-Woon Nah[†]

Department of Polymer Science & Engineering,
Suncheon National University, Jeonnam 540-742, Korea
(Received April 4, 2006; accepted August 3, 2006)

초록 : 본 연구에서는 티타니아 솔로 폴리프로필렌 필터를 코팅하여, 이 필터의 탈취 효율 및 살균특성을 그람 음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)와 그람 양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)를 이용하여 연구하였다. 티타니아 솔로 코팅된 폴리프로필렌 필터의 경우, 실내 공기 오염의 원인이 되는 암모니아, 트리메틸아민 및 아세트산의 탈취율은 각각 66%, 90% 및 16%이었다. 또한 그람 음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)와 그람 양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)에 대한 살균율은 24시간 후 99.9%이었다.

Abstract : In this study, we coated the polypropylene filter with titania sol and investigated various characteristic such as its deodorization efficiency and sterilization effect of gram negative bacillus *Escherichia coli* (ATCC 25922) and gram positive bacillus *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). As the results, in case of titania sol coated polypropylene filter, the deodorization rate of ammonia, trimethylamin and acetic acid which cause indoor air pollution was 66%, 90% and 16% respectively. Also, the sterilization rate of gram negative bacillus *Escherichia coli* (ATCC 25922) and gram positive bacillus *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) was 99.9% after 24 hours.

Keywords : polypropylene filter, titanium dioxide, titania sol.

서 론

실내공기환경(빌딩증후군(SBS : sick building syndrome) 및 새차증후군)은 최근 전 세계적으로 관심이 집중되고 있는 환경문제와 결부되어 매우 중요하게 다루어지고 있다. 실내에서는 재실자의 신진대사나 활동, 각종 기기나 건축자재, 마감재료, 가구 등으로부터 방출되는 열이나 이산화탄소, 먼지, 각종 휘발성 유기화합물(VOCs, volatile organic compound)이 공기를 오염시키고 실내공간이나 건축설비 시스템에서 서식하는 세균, 곰팡이와 같은 미생물들이 실내로 유입될 수 있다. 이러한 물질이 실내공기 중에 정체되거나 재 비산됨에 따라 재실자 중에서 각종 건강 장애와 관련된 증상인 두통, 안질, 후두염, 어지러움 등, 즉 빌딩증후군을 호소하는 경우가 있다.^{1,2}

이러한 각종 오염물질을 분해시키는 분해 처리법의 하나로서 자외선을 이용한 광촉매의 처리법과 은나노 처리법이 각광을 받고 있다. 반도체 재료인 이산화티타늄의 광활성에 관한 연구는 1972년

후지시마 교수에 의하여 발표된 혼다-후지시마 효과에 그 시초를 두고 있다.³

광촉매는 빛 에너지를 받으면 활성이 높은 물질을 생성하여 화학 반응을 촉진시키는 물질로서 이산화티타늄(TiO₂), 산화아연(ZnO), 황화아연(ZnS) 및 황화카드뮴(CdS) 등이 있다. 이 중에서 광촉매로 사용될 수 있는 반도체 물질 중에서 화학안정성, 중독성, 발암성이 없는 생체 적합성에서 이산화티타늄은 가장 효과적인 물질로 알려져 있다.⁴ 이에 비해 산화아연은 에너지 밴드가 이산화티타늄과 유사한 3.2 eV이고, 높은 활성을 가지고 있으나 수용액 상에서 광조사하면 녹아버리며, 염산, 질산 등의 일반 산에도 쉽게 녹는 성질이 있다. 또한 카드뮴(Cd), 셀레늄(Se) 등은 독성을 가지고 있어 적합하지 못하다.

빛과 광촉매를 이용한 광전기화학 반응은 유해유기물질의 분해 제거, 유기합성 등에 이용되고 있을 뿐만 아니라, 물 혹은 알코올 등의 유기화합물로부터 직접 수소를 발생시키는 반응은 태양광에너지의 화학에너지로의 전환이라는 관점에서 많은 연구가 이루어져 있다.⁴⁻⁹

광촉매는 가시광선 또는 자외선에 의해 활성화되어 가전자대에 형성된 정공 또는 정공에 의해서 만들어진 수산화기는 유기화합물

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwnah@suncheon.ac.kr

을 산화시켜 물과 이산화탄소로 분해시키며, 또한 박테리아가 호흡하는데 필수적인 요소인 *coenzyme A*를 산화-파괴시킴으로써 박테리아를 멸균시키게 된다. 광촉매는 일반적인 촉매와는 달리 상온에서도 활성이 있으며, 반응장치가 간단하고 소규모로 사용이 가능한 특징을 갖고 있다. 최근 들어 환경오염 문제가 점차 심각해지면서 실내공기정화, 공장배기가스 중의 유기오염물질 제거, 폐수정화, 음료용수의 정화 등의 분야에 광촉매를 이용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{4,10-12}

본 연구에서는 솔-젤 법으로 제조한 나노결정 구조의 복합 티타니아 입자를 적외선 분광분석과 라만 분광분석 및 X선 회절분석을 통하여 구조적 특성 및 복합 티타니아 나노 구조의 상변화를 확인하고, 제조된 티타니아 솔을 공기정화에 사용되고 있는 폴리프로필렌 필터에 스프레이 코팅하여 필터의 살균 특성을 평가하기 위하여 병원성 균인 그람음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)와 그람양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)에 대하여 shake flask method를^{13,14} 적용하여 실험하였으며, 또한 티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터의 탈취 특성을 알아보기 위하여 빛이 없는 암 조건에서 포름알데히드, 암모니아, 트리메틸아민, 메틸메르캅탄, 아세트산, 벤젠 및 톨루엔 가스의 탈취율을 시험하였다.

실 험

티타니아 솔 및 복합 티타니아 입자 제조 방법. 상온에서 2-propanol($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$), 99%, Aldrich)이 담겨있는 1200 mL 반응기에 titanium(IV) isopropoxide($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$), 97%, Aldrich)를 서서히 첨가하였다. 이때 교반속도는 50 rpm이었고, 30분간 혼합하여 최종 부피가 1000 mL가 되도록 하였으며, 2-propanol과 titanium(IV) isopropoxide의 몰비가 1:10이 되도록 하였다. 이 혼합 용액을 140~150 °C를 유지하면서 6시간 동안 반응을 시킨 후 상온으로 냉각시켜 티타니아 솔을 제조하였다. 이것을 상온에서 보관하여 실험에 사용하였다. 그리고 아세톤에 티타니아 솔을 서서히 첨가하여 침전물을 얻었으며, 침전물을 회수하고 에탄올로 수회 세척한 후 100 °C의 건조기에서 24시간 동안 건조하여 복합 티타니아 입자를 얻었다.

티타니아 솔 및 복합 티타니아 입자의 특성 분석. 제조한 티타니아 솔 입자의 크기를 알아보기 위하여 입도 분석기를 사용하여 입도 크기를 측정하였으며, 미분말의 형상은 주사전자현미경(SEM, Hitachi S570)을 통하여 알아보았다. 또한 회수한 미분말의 정성 분석은 KBr pellet법으로 400~4000 cm^{-1} 의 파수 범위에서 적외선 분광기(FTIR 8700, Shimadzu)로 하였으며, 라만분광기(EQUINOX 55, Bruker)를 사용하여 140 mW laser power의 조건에서 결합상태, 결합특성 및 상변화를 분석하였다. 결정 형태는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Geiger Flex Wide Angle XRD)를 사용하여 30 Kv, 10 mA의 조건에서 니켈필터를 통과한 $\text{CuK}\alpha$ -선을 이용하여 분석하였고, 2θ 범위는 0~80°로 설정하였으며, 주사속도는 2 °/min로 하였다.

티타니아 솔에 의한 폴리프로필렌 필터 고정화 및 탈취 특성. 솔-젤 법에 의하여 제조된 티타니아 솔을 시판되는 공기정화용 폴리프로필렌 필터에 스프레이 코팅하여 상온에서 건조시킨 후 필터의 표

면을 주사전자현미경을 통하여 분석하였으며, 티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터를 이용하여 10×10 cm의 크기로 시편을 제작하여 유기 오염 물질인 포름알데히드, 암모니아, 트리메틸아민, 메틸메르캅탄, 아세트산, 벤젠 및 톨루엔 가스의 제거 실험에 사용하였다. 가스의 탈취율은 가스검지관법에 의거 빛이 없는 암 조건에서 측정하였다. 가스의 양은 포름알데히드 15 ppm, 암모니아 100 ppm, 트리메틸아민 28 ppm, 메틸메르캅탄 8 ppm, 아세트산 50 ppm, 벤젠 20 ppm 및 톨루엔 20 ppm을 사용하였다. 5 L의 시험용기를 사용하였고, 시험용기내의 가스량은 3 L이었으며, 탈취율은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{탈취율}(\%) = [(\text{Cb} - \text{Cs}) / \text{Cb}] \times 100$$

Cb : blank, 각 시간 경과 후 시험 용기 안에 남아 있는 시험 가스의 농도
Cs : 시료, 각 시간 경과 후 시험 용기 안에 남아 있는 시험 가스의 농도

티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터의 살균 실험. 티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터의 살균특성을 조사하기 위하여 shake flask method(KS M 0146-2003)에 의하여 살균력을 측정하였다. 그람음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)의 초기 균수는 1.5×10^5 CFU/mL, 그람양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)의 초기 균수는 1.2×10^5 CFU/mL이고, 37 °C의 진탕 항온 수조에서 120 rpm으로 배양하여 균주를 조 절하였으며, 멸균된 인산완충용액(KH_2PO_4 용액, pH 7.0) 100 mL에 대하여 멸균 처리된 폴리프로필렌 필터 3 cm^2/mL 을 사용하였다. 진탕 전의 플라스크에 균액을 혼합한 후 인산완충용액으로 희석하여 생균수를 측정하여 진탕 후의 생균수와 비교하였다. 또한 폴리프로필렌 필터를 첨가한 플라스크도 동일한 방법으로 진탕한 후 인산완충용액으로 희석한 균액을 RGE 항균 평판에서 생균수를 측정하여 폴리프로필렌 필터가 첨가되지 않은 경우에 대한 균 감소율을 비교하였다. 시험 균의 감소율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{균 감소율}(\%) = [(B - A) / B] \times 100$$

A : 24시간 배양 후 대조시료의 균수(평균치)

B : 24시간 배양 후 시험시료의 균수(평균치)

결과 및 토론

티타니아 솔 및 복합 티타니아 입자의 특성 결과. 제조한 티타니아 솔과 이를 건조한 복합 티타니아 입자크기의 결과는 Figure 1 및

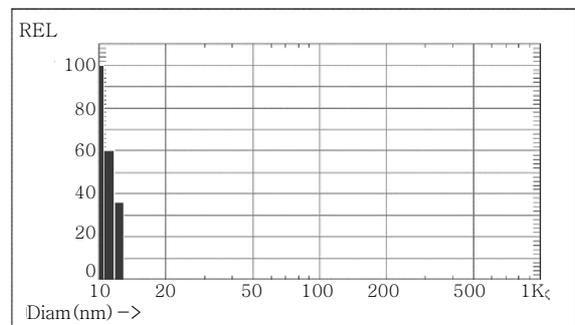


Figure 1. Particle size distribution of titania sol.

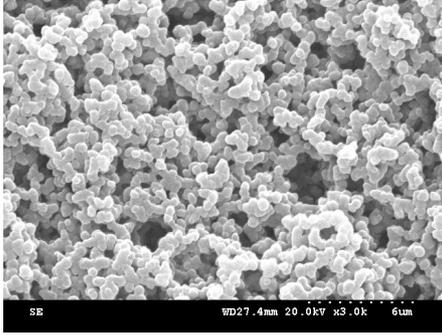


Figure 2. SEM photograph of titania prepared in this study.

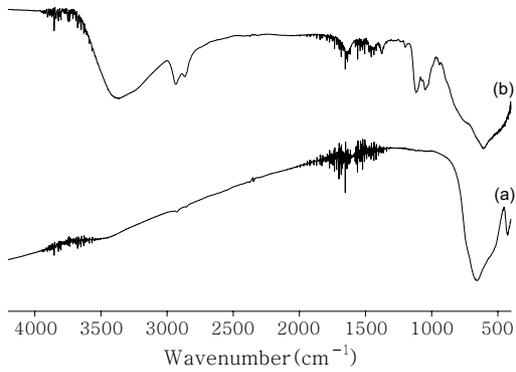


Figure 3. FTIR spectra of TiO₂ (a) and titanium complex (b).

2와 같다. 티타니아 솔의 평균입자 크기는 약 15 nm, 복합 티타니아 입자의 크기는 670 nm이었다. 티타니아 솔과 복합 티타니아 입자의 크기가 다른 것은 티타니아 솔의 건조 과정에서 응집에 의한 결과로 생각된다.

티타니아 솔을 건조하여 회수한 미분말의 적외선 분광분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. 시판되는 Aldrich사의 TiO₂ 제품과 비교한 결과 (a)에서는 TiO 흡수피크인 500~800 cm⁻¹만이 나타났으며, (b)에서는 TiO 흡수피크인 500~800 cm⁻¹, OH 흡수피크는 3600~3100 cm⁻¹, 2-propanol의 CH 흡수피크는 2800~3000 cm⁻¹에서 나타났다. 또한 1200~1800 cm⁻¹에서 네 개의 흡수피크를 확인할 수 있었으며, 이는 Ti-OR의 티타늄-킬레이트 결합으로 생각되며, Kim 등이¹⁵ 보고한 금속-킬레이트 결합과 일치하였다.

Figure 3에서는 적외선 분광분석으로는 이산화티타늄 결정 구조인 아나타제형, 루틸형 및 루타일형 피크에 대하여 확인할 수 없지만 라만 분광분석을 이용하면 이산화티타늄의 결정 구조인 아나타제형, 루틸형, 브루카이트형 및 개질된 TiO₂에 대하여 쉽게 상을 구분하여 명확하게 분석할 수 있으며, 비 파괴적인 분석일 뿐만 아니라 아나타제형과 루타일형 구조에 대하여 피크가 명확하게 분리되기 때문에 시료의 구조적 복잡성을 명확하게 밝힐 수 있다는 장점이 있다. 티타니아에서 진동 광자 모드는 Ti-O 결합을 기준으로 O-O, Ti-Ti 쌍에 의해 다른 상에 대한 라만 피크가 생성된다.¹⁵⁻¹⁸

이를 확인하고자 회수한 미분말을 출력에 따른 라만 분광분석을 수행하여 Figure 4에 나타내었다. 라만 분광분석에서 Sekiya 등은

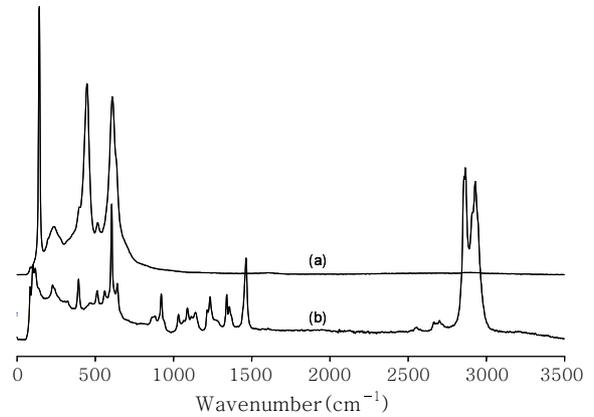


Figure 4. Raman spectra of TiO₂ (a) and titanium complex (b).

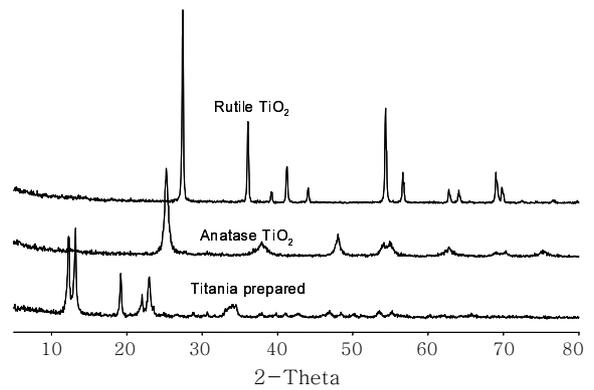
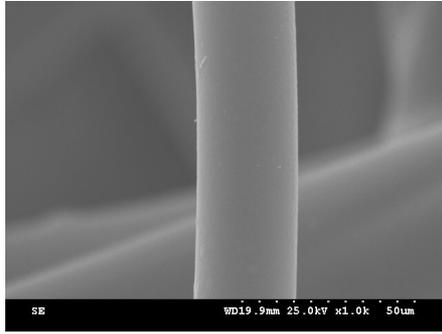


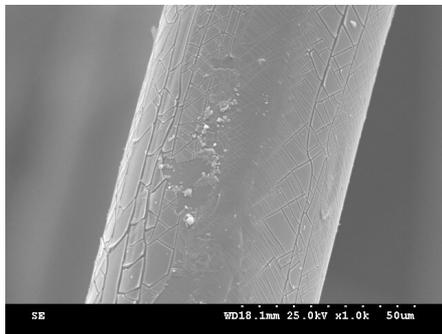
Figure 5. XRD diffraction pattern of titania prepared in this study.

0~700 cm⁻¹ 범위에서 단순 비교할 경우 아나타제형 구조를 갖는 이산화티타늄의 진동 모드는 196, 396, 515, 637 cm⁻¹에서, 루타일형 구조를 갖는 이산화티타늄의 진동모드는 245, 432, 607 cm⁻¹에서 나타난다고 하였다.¹⁷ 현재 시판되고 있는 Aldrich사 제품의 경우 139, 398, 514 cm⁻¹에서 아나타제형이, 233, 446, 610 cm⁻¹에서 루타일형의 진동모드를 확인할 수 있었다. 본 연구에서 제조한 미분말의 경우 모두 220, 420, 613 cm⁻¹에서 진동 모드를 확인할 수 있었으며, 진동모드는 루타일형 구조에 가깝다. 하지만 본 연구에서 제조한 미분말의 경우 이산화티타늄에서는 나타나지 않는 700~1500 cm⁻¹ 및 2700~3000 cm⁻¹에서 진동 모드가 나타난다. 이것은 적외선 분광분석에서도 설명하였듯이 700~1500 cm⁻¹은 Ti-OR의 티타늄-킬레이트 결합에 의해서 나타나며, 2700~3000 cm⁻¹은 titanium(IV) isopropoxide와 반응시킨 2-propanol의 CH 영향 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 미분말의 결정형태를 더 정확히 알아보기 위하여 제조한 복합 티타니아 입자, 아나타제형 및 루타일형 구조 이산화티타늄의 XRD 패턴을 Figure 5에 나타내었다.

아나타제형 이산화티타늄의 특성 피크는 2θ가 약 25°, 루타일형의 특성 피크는 27°에서 나타나는데 복합 티타니아는 12, 12.8, 19, 23°로 아나타제형과 루타일형 구조와 다른 새로운 결정 형태



(a)



(b)

Figure 6. SEM images of uncoated polypropylene filter (a) and coated polypropylene filter by titanium sol (b).

를 갖고 있음을 알 수 있었으며, 이는 적외선 분광분석 및 라만 분광분석 결과에서 알 수 있듯이 제조 과정 중에 생성된 티타늄-킬레이트 결합 및 수산화라티칼(OH)의 영향으로 사료된다.¹⁹

티타니아 솔의 폴리프로필렌 필터 고정화 및 탈취율. Figure 6은 티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터와 비 코팅 폴리프로필렌 필터의 주사전자 현미경 관찰 결과로, 코팅 전 매끄럽던 섬유질에 티타니아 솔에 의하여 막을 형성하면서 코팅되었음을 확인할 수 있었으며, 섬유 위에 복합 티타니아가 갈라지는 현상은 건조 과정에서 수축하면서 나타나는 현상이다. 대부분의 광촉매의 경우 UV를 조사한 상태에서 활성을 보였으나, 본 연구에서는 UV를 조사하지 않고, 빛이 완전히 차단된 암 조건에서 티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터와 비 코팅된 폴리프로필렌 필터의 실내 공기 중 오염 물질인 포름알데히드, 암모니아, 트리메틸아민, 메틸메르캅탄, 아세트산, 벤젠 및 톨루엔 가스의 제거 실험을 수행한 결과 암모니아, 트리메틸아민 및 아세트산 가스의 경우 2시간 경과한 90% 이상의 탈취율을 보였다(Figure 7). 이러한 결과가 나타나는 것은 티타늄 표면에 존재하는 수산기(OH)에 의한 결과이다. 이는 광촉매의 광산화 반응의 활성은 표면 수산기의 양이 밀접한 관련이 있다고 보고한 Kim 등의¹⁵ 내용과 일치한다. 그러나 포름알데히드, 메틸메르캅탄, 벤젠 및 톨루엔은 제거하지 못하였으며, 포름알데히드의 경우 일반 형광등 빛에서의 탈취율이 97% 제거되었던 결과와 다르다.²⁰ 이와 같은 결과는 빛 에너지가 존재할 경우 촉매 활성도가 높아지기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 사용된 폴리프로필렌 필터의 경우 티타니아 솔에 대하여 좋은 매트릭스로 작용하여 티타니아 솔이 잘 코팅되어 교환 없이 실내 환경 정화에 사용

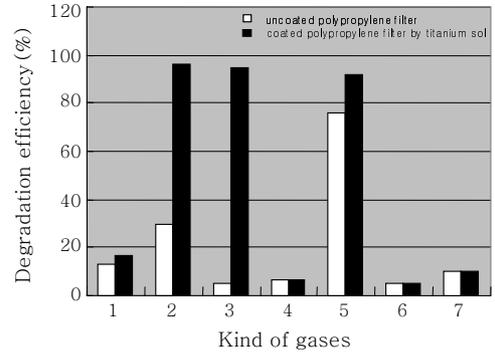
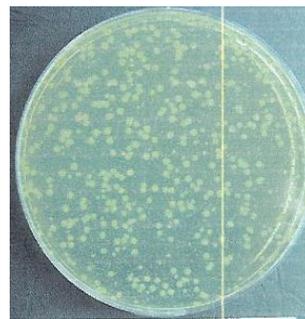


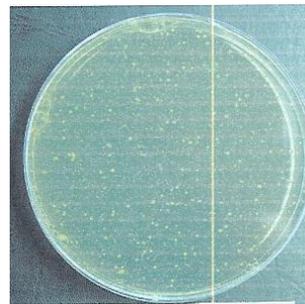
Figure 7. Degradation efficiency of formaldehyde (1), ammonia (2), trimethylamine (3), methylmercaptan (4), acetic acid (5), benzene (6), and toluene (7).



(a) *Escherichia coli*, control



(b) *Escherichia coli*, polypropylene filter



(c) *Staphylococcus aureus*, control



(d) *Staphylococcus aureus*, polypropylene filter

Figure 8. Antimicrobial activities of polypropylene filter with titanium sol against bacteria after 24 hours.

할 수 있지만 특정 휘발성 유기화합물을 분해하기 위해서는 촉매 활성에 필요한 에너지가 있어야 됨을 알 수 있었다.

티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터의 살균 특성. 빛이 없는 암 조건에서 티타니아 솔이 코팅된 폴리프로필렌 필터의 그람음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)과 그람양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)에 대한 살균효율의 결과는 Figure 8과 Table 1에 나타내었다. 복합 티타니아 입자에 의한 그람음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)에 대하여 24시간 이후 99.9% 이상의 살균효과를 얻을 수 있었으며, 그람양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)에 있어서 99.9% 이상의 살균효과를 나타

Table 1. Death Ratio of Bacteria in the Aqueous Solution of Titanium Complex

	Cell conc. (CFU/mL)	after 24 hours		Death ratio (%)
		control	test	
<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922)	$1.5 \pm 0.1 \times 10^5$	$6.2 \pm 0.1 \times 10^6$	<5	99.9
<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	$1.2 \pm 0.1 \times 10^5$	$5.8 \pm 0.1 \times 10^6$	<5	99.9

내었다. 일반적으로 광촉매에 자외선이 조사될 때 광촉매에서 발생하는 전자전이 현상에 의해서 생성된 superoxide radical($O_2^- \cdot$), hydroperoxy radical($HO_2^- \cdot$), hydroxide radical($OH \cdot$)을 생성함으로써 강력한 산화력에 기인하여 나타나지만^{4,5} 본 연구에서는 빛이 없는 암 조건에서도 살균효과를 나타내었다. 이는 UV가 아닌 암 조건에서 살균효과가 나타나는 것은 티타늄 표면에 존재하는 수산화(OH)에 의한 결과이다. 이는 광촉매의 광산화 반응의 활성은 표면 수산화기의 양이 밀접한 관련이 있다고 Uh 등이²¹ 보고한 내용과 일치하였다. 뿐만 아니라 적외선 분광분석과 라만 분광분석 결과에서 볼 수 있듯이 적외선 파장 영역에서 에너지를 흡수할 수 있기 때문에 적외선 에너지에 의한 전자전이 현상에 의하여 생성된 superoxide radical($O_2^- \cdot$), hydroperoxy radical($HO_2^- \cdot$)을 생성하여 강력한 산화력을 갖기 때문인 것으로 사료된다.

결 론

이산화티타늄 단일 성분의 티타니아 솔을 제조하여 폴리프로필렌 필터에 코팅한 후 빛이 없는 암 조건에서 포름알데히드, 암모니아, 트리메틸아민, 메틸메르캅탄, 아세트산, 벤젠 및 톨루엔 가스의 탈취율과 그람음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)과 그람양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)에 대한 살균특성에 관한 결과는 다음과 같다.

합성된 티타니아 솔의 평균 입경은 15 nm이었다. 또한 합성된 티타니아 솔로부터 회수한 미분말의 결합상태, 결합특성, 상변화 및 결정형태를 분석한 결과 결정 구조가 아나타제형 이산화티타늄 및 루타일형 이산화티타늄과 다른 형태임을 알 수 있었고, 폴리프로필렌 필터에 티타니아 솔에 대하여 좋은 매트릭스로 작용하여 티타니아 솔이 잘 코팅되었으며, 코팅된 폴리프로필렌 필터의 경우 빛이 없는 암 조건에서 제거된 암모니아, 트리메틸아민 및 아세트산 가스의 탈취율은 2시간 후 각각 66, 90% 및 16% 이었다. 또한 그람음성균 *Escherichia coli*(ATCC 25922)과 그람양성균 *Staphylococcus aureus*(ATCC 6538)에 대한 살균율은 24시간 후 99.9% 이었다.

참 고 문 헌

1. T. K. Ahn, *J. Kor. Soc. Living. Environ. Sys.*, **10**, 33 (2003).
2. Y. G. Lee and K. W. Han, *J. Archit. Inst. Kor.*, **19**, 153 (2003).
3. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **37**, 238 (1992).
4. W. Y. Choi, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1011 (2003).
5. H. K. Joo, M. S. Jeon, and T. K. Lee, *J. KSSEE*, **21**, 1231 (1999).
6. K. S. Jung and H. I. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **41**, 682 (1997).
7. M. Gotić, M. Ivanda, A. Sekulić, S. Musić, S. Popović, A. Turković, and K. Furić, *Mater. Lett.*, **28**, 225 (1996).
8. I. H. Lee, J. S. Park, S. W. Kim, J. M. Cha, K. J. Choi, and B. G. Lee, *J. KSSEE*, **23**, 473 (2001).
9. C. Wang, Z. X. Deng, G. Zhang, S. Fan, and Y. Li, *Powder Technology*, **125**, 39 (2002).
10. D. H. Kim, *J. KSWQSEP*, **13**, 299 (1997).
11. I. H. Cho, I. Y. Moon, H. K. Lee, and K. D. Zoh, *J. KSSEE*, **23**, 1219 (2001).
12. Y. J. Lee, N. W. Lim, H. J. Lim, J. N. Seon, and T. N. Kim, *J. KSSEE*, **24**, 967 (2002).
13. J. I. Choi and D. W. Jeon, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **5**, 64 (2003).
14. C. H. Shin, J. H. Kim, and S. H. Han, *J. Kor. Environ. Sci. Soc.*, **3**, 157 (1994).
15. K. Kim and I. Jung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1081 (2003).
16. T. Sekiya, S. Ohta, S. Kamei, M. Hanakawa, and S. Kurita, *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 717 (2001).
17. M. P. Moret, R. Zallen, D. P. Vijay, and S. B. Desu, *Thin Solid Films*, **366**, 8 (2000).
18. A. Gajović, M. Stubičar, M. Ivanda, and K. Furić, *J. Mol. Struct.*, **563-564**, 315 (2001).
19. D. H. You, D. H. Kang, N. H. Lee, J. S. Kim, and D. C. Lee, *J. Kor. Inst. Electri. Electro. Mater. Eng.*, **7**, 325 (1994).
20. B. G. Kong, M. K. Jang, C. C. Choi, S. G. Na, and J. W. Nah, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 681 (2004).
21. J. H. Kim and H. I. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 116 (2004).