

Phase stability of TiO₂ synthesized by Sol-gel Method at various pH and calcination temperatures

Jae-Yeon Lee^{*,***}, Yong-Jin Kim^{**,**}, Dae-Sung Kim^{****}, Hyo-Soon Shin^{***}, Sahn Nahm^{*} and Myoung-Pyo Chun^{*****,†}

^{*}Department of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

^{**}Department of Electrical and Electronic Engineering, Korea University, Korea University, Seoul 02841, Korea

^{***}Electronic Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Jinju 52851, Korea

^{****}Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Jinju 52851, Korea

^{*****}Business Support Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology(KICET), Jinju 52851, Korea

(Received July 26, 2021)

(Revised July 28, 2021)

(Accepted August 2, 2021)

Abstract The rutile phase of TiO₂ forms a stable phase at high temperatures compared to anatase phase, but the stable temperature range of anatase changes depending on the synthesis conditions. In this study, nano-sized TiO₂ was synthesized by the Sol-gel method using TiOSO₄ and a mixed solvent of ethanol and distilled water, and the phase change of anatase and rutile according to pH and heat treatment temperature was investigated. Changes in the ratio of anatase and rutile were observed by changing the pH (3, 5, 7, 9) and heat treatment temperature (500, 600, 700, 800, 900°C) conditions of the prepared TiO₂. As a result of observing these changes through XRD and FE-SEM analysis, anatase TiO₂ at 500°C and rutile TiO₂ at 900°C were observed. According to the pH, at these intermediate temperatures of 600, 700 and 800°C, the ratio of anatase and rutile changes. At 700°C, it was concluded that pH=3~5 had a larger ratio of anatase TiO₂, and pH=7~9 had a larger ratio of rutile TiO₂.

Key words TiO₂, Rutile, Anatase, Synthesis, XRD, Crystallite size

졸-겔 방법으로 합성된 TiO₂ 상안정성에 대한 pH 및 열처리 온도의 영향

이재연^{****}, 김용진^{*****}, 김대성^{****}, 신호순^{***}, 남산^{*}, 전명표^{*****,†}

^{*}고려대학교 신소재공학부, 서울, 02841

^{**}고려대학교 전기전자공학부, 서울, 02841

^{***}한국세라믹기술원 전자융합본부, 진주, 52851

^{****}한국세라믹기술원 에너지환경본부, 진주, 52851

^{*****}한국세라믹기술원 기업지원본부, 진주, 52851

(2021년 7월 26일 접수)

(2021년 7월 28일 심사완료)

(2021년 8월 2일 게재확정)

요약 TiO₂의 rutile 상은 anatase 상에 비해서 고온에서 안정한 상을 형성하지만 anatase의 안정한 온도 영역은 합성조건에 따라 변화된다. 본 연구에서는 TiOSO₄와 에탄올과 증류수의 혼합용매를 사용하여 Sol-gel법으로 나노 사이즈의 TiO₂를 합성하여 pH 및 열처리 온도를 따른 anatase와 rutile의 상변화에 대하여 조사하였다. 제조한 TiO₂의 pH(3, 5, 7, 9)와 열처리 온도(500, 600, 700, 800, 900°C) 조건을 변화시켜 anatase와 rutile의 비율 변화를 관찰하였다. XRD, FE-SEM 분석을 통해 이와 같은 변화를 관찰한 결과, 500°C에서는 anatase TiO₂, 900°C에서는 rutile TiO₂가 관찰되었다. 이 중간 온도인 600, 700, 800°C에서는 pH에 따라 anatase와 rutile의 비율이 변화한다. 700°C를 기준으로 pH=3, 5는 anatase TiO₂의 비율이 더 크고, pH=7, 9는 rutile TiO₂의 비율이 더 크다는 결론을 얻었다.

[†]Corresponding author

E-mail: myoungpyo@kicet.re.kr

1. 서 론

TiO₂는 광촉매 특성이 우수하며, 무독성 물질이고, 높은 화학 안정성을 가지며, 또한 비용이 저렴하여 다양한 분야에서 널리 사용되고 있는 물질이다. 대표적인 응용 분야로는 촉매, 가스센서 및 수 처리 물질 등의 다양한 분야에서 사용되고 있다[1-4].

TiO₂는 온도에 따라 anatase, rutile, brookite 3가지의 결정구조를 갖는다. anatase 상은 대체적으로 500°C의 낮은 온도에서 나타나며, 그 이상의 온도에서는 rutile로 상전이가 일어나지만, anatase에서 rutile로의 상전이 온도는 합성조건에서의 용액의 pH, TiO₂의 비표면적, 표면 에너지 등 다양한 인자에 따라 변화하게 된다[6]. 일반적으로 anatase와 brookite는 준 안정상을 보이며, rutile 은 안정상을 유지하는 것으로 알려져 있다[5].

TiO₂ phase는 열처리 온도가 올라가면 anatase 상에서 rutile 상으로의 상전이가 일어나며 이러한 상전이는 결정립 조대화로 인하여 rutile 상이 열역학적으로 안정하기 때문이다. 즉, 열처리 온도가 증가함에 따라 저온상인 anatase 입자들의 크기가 성장하여 anatase 입자들 간의 접촉면이 증가하고, 이들의 접촉 계면들이 rutile 상의 핵생성을 위한 site로 작용하여 상전이 현상이 발생한다고 보고되고 있다[6-8].

TiO₂는 대표적인 광촉매 물질이며, 특히 anatase는 보다 작은 입자크기에서 안정한 상을 유지하므로 높은 광촉매 활성을 보이는 것으로 알려져 있다. 이와 달리, rutile 상은 큰 결정립에서 안정상을 유지하며, 낮은 비표면적을 가지므로 표면 흡착 능력이 떨어져 광촉매 활성

이 낮은 것으로 보고되어 있다[9]. 한편, anatase와 rutile 상이 공존하는 하이브리드 TiO₂가 우수한 광촉매 특성을 보인다는 보고도 있다[10]. 최근 anatase TiO₂는 SCR (Selective Catalyst Reduction)용 담체로도 사용되고 있다[11]. 나노 사이즈의 TiO₂를 제조하는 것과 열처리 온도에 따른 이들 anatase와 rutile 상의 안정성을 연구하는 것은 광촉매 응용성 측면 및 TiO₂의 상전이 메커니즘 연구 측면에서도 중요한 의미를 갖는다고 생각된다.

TiO₂의 제조는 저온 공정이 가능하고, 미세구조 조절 및 환경 친화적인 Sol-gel 법이 많이 사용되며 되고 있다[12]. 본 연구에서는 Sol-gel 법에 의해 TiO₂ 나노입자를 합성하고, 이때 합성조건인 pH와 합성한 이후의 열처리 온도에 따른 anatase와 rutile 상의 상안정성 및 상공존의 비율 변화를 X-ray 회절분석과 FE-SEM 이미지로 관찰하고 분석하였다.

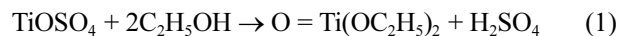
2. 실험 방법

2.1 출발물질

출발 원료인 Titanyl sulfate(TiOSO₄, TAYCA CORPORATION)를 사용하였고 용매는 에탄올(C₂H₅OH, 99.9%)과 증류수(D.I water)를 사용하였다. pH 조절을 위해 암모니아 용액(NH₄OH, SAMCHUN CHEMICALS)을 사용하였다.

2.2. Sol-gel 법으로 이산화 티타늄(TiO₂) 제조

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 제조방법을 통해 Sol-gel 법으로 TiO₂를 합성하였다. 출발원료인 TiOSO₄를 에탄올과 증류수를 3:2의 비율로 혼합하여 250 ml에 Titanyl sulfate를 용해시키고 자석교반기로 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 에탄올과 물을 용매로 사용하여 수화반응과 축합반응을 일으켜 Sol-gel을 형성한다.



pH를 조절을 위해 암모니아 용액을 이용하였다. pH는 3, 5, 7, 그리고 9의 4가지 조건으로 조절하였다. 제조된 용액은 여과기를 이용해 여과시킨 후, 슬러리를 90°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 슬러리는 각각 500, 600, 700, 800, 그리고 900°C에서 2시간 동안 소성하여 pH와 열처리 온도에 따른 TiO₂를 제조하였다.

2.2. 특성 분석

TiO₂ 결정 분석을 위해 X선 회절분석기(X-ray diffrac-

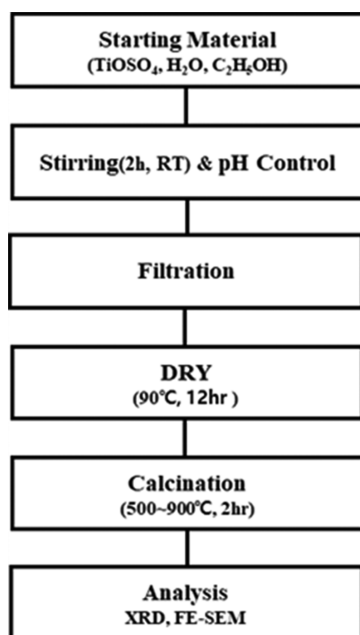


Fig. 1. Preparation procedure of TiO₂ by a sol-gel method.

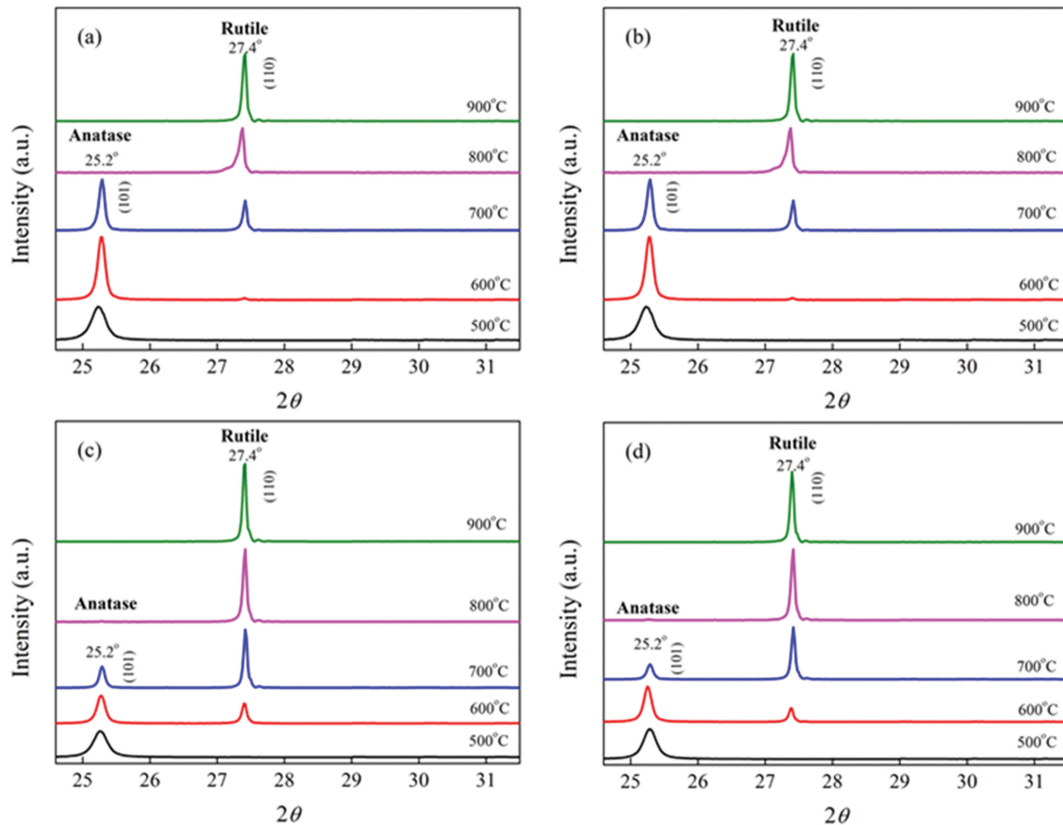


Fig. 2. XRD peak ($25\sim 31^\circ$) according to pH (3~9) and temperature ($500\sim 900^\circ\text{C}$) change. (a) pH 3, (b) pH 5, (c) pH 7, (d) pH 9.

tometer, XRD, Bruker, D8 Advance A25)를 사용하여 $2\theta = 25\sim 31^\circ$ 에서 분석을 진행하였다. 제조된 TiO_2 의 미세구조는 전자주사현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6700F)을 사용해 10 kV에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-ray 회절 분석

Figure 2는 다양한 pH와 열처리 온도에서 제조된 TiO_2 분말의 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다. Anatase TiO_2 의 (101) 회절선은 $2\theta = 25.2^\circ$ 에서 관찰되며 anatase TiO_2 의 JCPDS 카드번호(21-1272)와 일치하였다.

Rutile TiO_2 의 (110) 회절선은 $2\theta = 27.4^\circ$ 에서 나타나며 JCPDS 카드번호(21-1276)와 잘 일치하였다[13].

3.2. Anatase-Rutile 상전이(열처리 온도 및 pH 영향)

Figure 2에서 보듯이 합성 용액의 pH에 관계없이 합성된 TiO_2 분말은 500°C 의 저온에서는 anatase 회절선만 관찰되지만, 열처리온도가 600°C 로 증가되면 rutile 상이 관찰되기 시작하고, 열처리 온도가 더욱더 증가하

게 되면 rutile 회절선의 강도가 더욱더 커짐을 알 수 있다. 합성 용액의 pH가 산성인 pH = 3~5에 비하여 중성 또는 약알칼리인 pH = 7~9에서 합성된 TiO_2 가 600°C 의 열처리 온도에서 보다 강한 rutile 회절 peak을 보이며, 이는 pH = 7~9에서 합성된 TiO_2 의 rutile 상이 pH = 3~5에서 합성된 TiO_2 에 비하여 저온에서 안정됨을 의미한다.

Hu 등[14]에 따르면, TiCl_4 를 전구체로 사용하여 침전 법으로 제조한 TiO_2 는 열처리 온도를 올리면 pH가 높아질수록 anatase의 비율이 rutile의 비율보다 높다는 연구 결과를 보여준다. 이와 반대로 본 연구 결과는 pH가 7과 9로 증가할수록 고온상인 rutile 상이 Fig. 2(c-d)의 600°C 의 XRD Peak에서 알 수 있듯이 저온에서 형성됨을 보여준다. 한편, pH가 3과 5의 경우에는 고온상인 rutile 상이 Fig. 2(a-b)에서 나타나듯이 700°C 이상 되어야 XRD Peak에서 rutile 형성됨을 알 수 있다.

3.3. 결정 크기(Crystallite size) 변화(열처리 온도 및 pH 영향)

결정 크기(Crystallite size)는 Fig. 2의 XRD peak로부터 Eq. (3)의 Scherrer equation[15]을 이용하여 구하였다.

$$D = 0.9 \cdot \lambda / (B \cdot \cos\theta) \quad (3)$$

Table 1
Crystallite size of anatase and rutile according to pH and temperature

	500°C		600°C		700°C		800°C	
	A (101)	A (101)	A (101)	R (110)	A (101)	R (110)	A (101)	R (110)
pH 3	32	61.7	105	82.3	121	-	121	
pH 5	37.6	64	108	84.8	123.3	130	123	
pH 7	32.5	55	95	78	125	-	124	
pH 9	33	59	101	79	121	-	124	

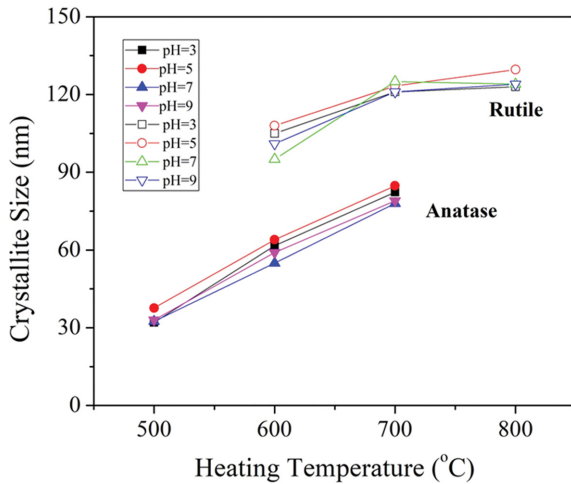


Fig. 3. The variation of crystallite size of TiO₂ powders as a function of heating temperature at various pH values.

여기에서 0.9는 Scherrer 상수이고, $\lambda(0.154 \text{ nm})$ 는 Cu- $\text{K}\alpha$ 의 X-ray 파장이다. B는 FWHM(Full Wave Half-Maximum)이다.

Figure 3은 Table 1에 나타나 있는 다양한 pH 조건에서 합성된 TiO₂ 분말의 열처리 온도에 따른 anatase와 rutile TiO₂의 결정 크기(Crystallite size)를 보여준다. Anatase TiO₂의 결정 크기(Crystallite size)는 (101)면의 25.2° peak에서 구하고, rutile TiO₂는 (110)면의 27.4° peak로부터 구하였다. Anatase TiO₂는 온도가 증가할수록 결정 크기(Crystallite size)는 거의 선형적으로 증가하며, pH에 대한 영향은 비교적 적은 것으로 나타난다. Anatase TiO₂의 입자의 크기는 500°C 일 때 약 30 nm에서 700°C에서 60~80 nm로 점차 증가하는 경향을 보이며, 800°C가 되면 anatase TiO₂는 모두 rutile TiO₂로 상전이가 일어난다. Khan 등[16]의 연구에서도 열처리 온도가 증가하면 pH에 상관없이 Anatase TiO₂의 결정 크기(Crystallite size)는 증가하고 rutile TiO₂의 결정 크기(Crystallite size)는 변화가 없었다. pH에 따른 결정 크기(Crystallite size)는 pH는 5일 때가 가장 크고 7인 경우가 가장 크기가 작게 나타났다.

Figure 3(b)에서 보이듯이 rutile TiO₂는 600°C에서 형성되기 시작하며, 이때 결정 크기(Crystallite size)는 약 100 nm이고, 열처리가 온도가 올라갈수록 결정크기는 증

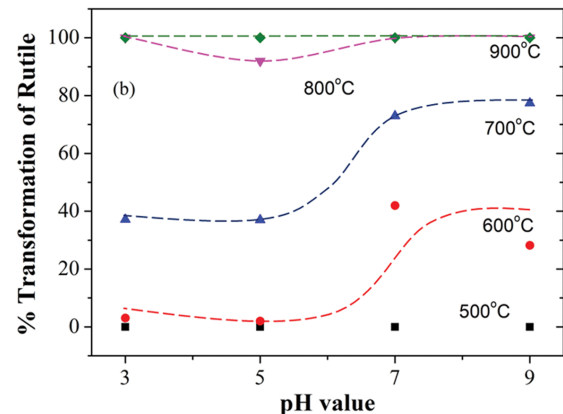
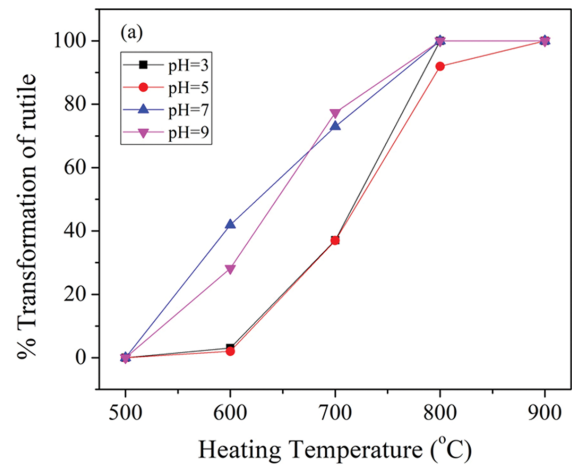


Fig. 4. Anatase to rutile phase transformation fraction as a function of heating temperature (a), and pH value (b).

가하며 800°C에서는 120 nm 정도의 크기를 보여주었다. 한편 pH에 따른 rutile TiO₂의 결정 크기(Crystallite size)의 의존성은 크지 않음을 알 수 있다. 600°C 이상이 되면 60 nm 정도 되는 Anatase TiO₂에서 100 nm 정도 되는 rutile TiO₂가 형성되어 Anatase TiO₂와 공존하며 열처리 온도가 올라감에 따라 Anatase와 rutile TiO₂ 입자들은 각각 성장함을 나타낸다.

3.4. Anatase-Rutile 전환비율 변화(열처리 온도 및 pH 영향)

Figure 4(a-b)는 각각 온도와 pH에 따른 Anatase와

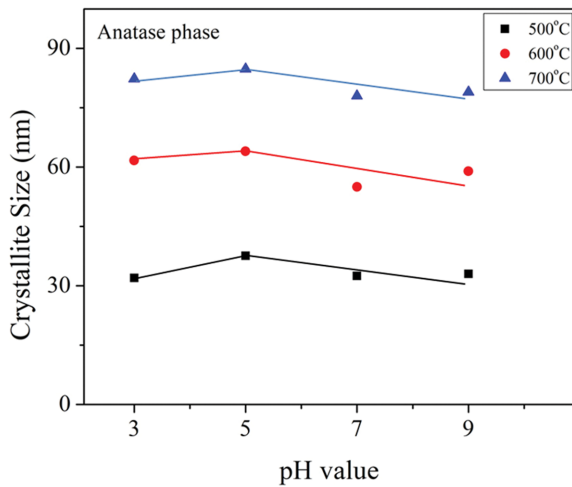


Fig. 5. The variation of crystallite size of TiO_2 powders as a function of pH value at various heating temperatures.

rutile의 비율을 나타낸 그래프이다. Figure 4(a)에서 알 수 있듯이 열처리 온도가 증가함에 따라 Anatase에서 rutile로 변화되는 비율은 증가하며, 800°C 이상에서는 Anatase는 대부분 rutile로 상전이 됨을 보여주며, 이는 열처리 온도 상승에 따른 결정 크기(Crystallite size)의 증가로 인한 rutile 상으로 상전이에 유리한 임계 크기에 도달하였기 때문으로 사료된다[6-8]. Figure 4(b)에서 보여주듯이 동일한 열처리온도에서 pH = 7~9에서 합성된

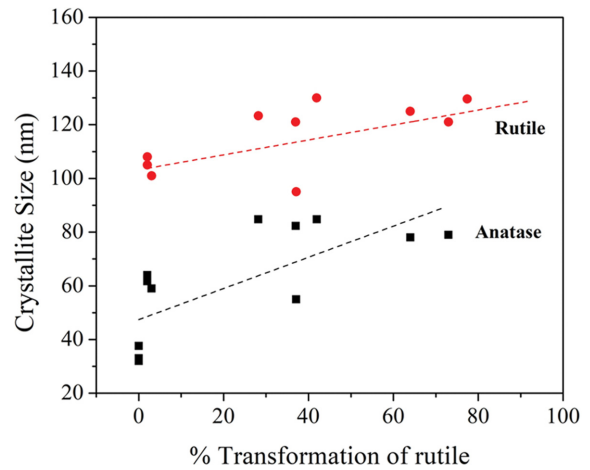


Fig. 6. The variation of crystallite size of TiO_2 powders as a function of a percentage of transformation from anatase to rutile.

TiO_2 의 rutile 상전이 된 비율이 pH = 3~5에 비하여 높게 나타난다. 한편, Sun 등[17]에 따르면, 강산성인 pH = 1에서 rutile 상의 비율이 많아지고, pH = 5 쪽으로 pH가 증가할수록 rutile의 비율은 적어지는 결과를 보여주었다. 이는 pH = 3 이하의 강산에서는 anatase 상을 형성하기 위한 다리 역할을 하는 OH기의 수가 적어지기 때문에 rutile 상의 비율이 높아지는 경향을 보인다고 설명하였다.

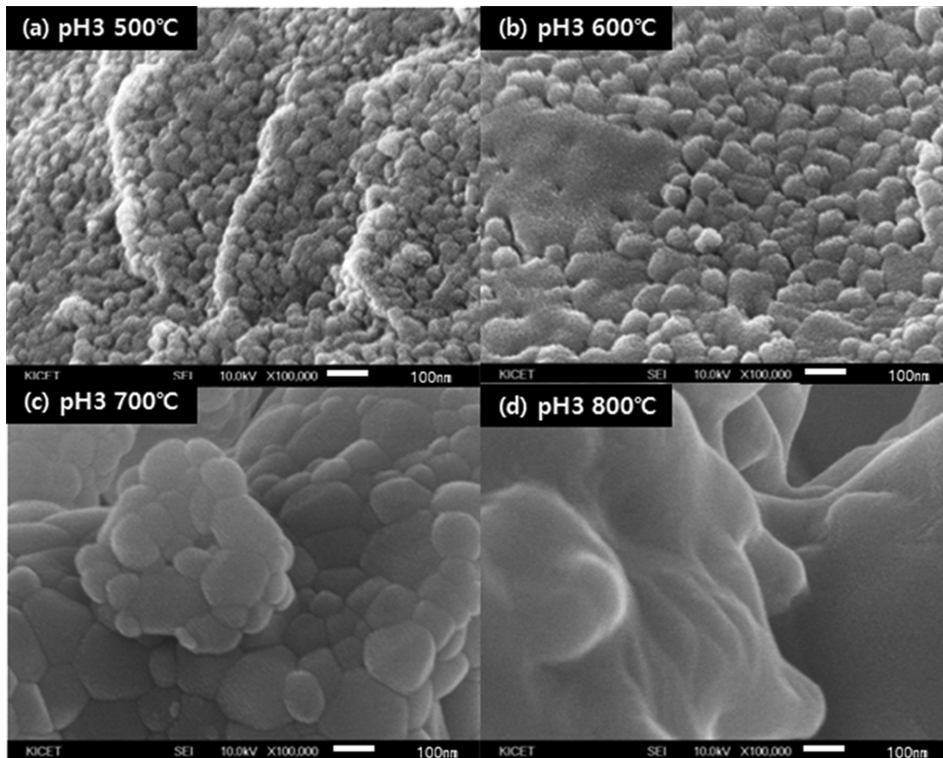


Fig. 7. (a-d). SEM images of TiO_2 powder synthesized at pH = 3 and calcined at 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) and 800°C (d).

Figure 4(b)의 pH에 따른 anatase에서 rutile로의 전환 비율은 pH = 3에서 pH = 7~9로 증가함에 따라 rutile 상으로 전환 비율이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 즉, 산성에서 중성 또는 알칼리 영역으로 pH가 증가함에 따라 rutile 상이 증가 하였다. Kazumichi 등[18]에 따르면 고온, 강염기에서는 TiO₂ 표면에서의 용해 석출 메커니즘이 활성화 되어 rutile 상의 합성이 촉진되는 것으로 보고되었다. 위의 연구결과를 바탕으로 본 연구 결과를 해석해 보면 OH가 소량 존재하는 산성영역에서는 TiO₂ 표면에서의 OH 농도가 증가하여 잠재적인 anatase 형성

을 위한 결합지점(Bridge site)들을 증가시켜 rutile 상의 전환비율이 감소하지만, OH의 농도가 pH = 7~9로 더욱 더 증가하면 TiO₂ 표면의 anatase 핵생성 사이트들이 용액으로 용출되고, 석출되어 anatase 형성이 방해되고, 다시 rutile 상의 형성이 촉진되는 것 같다. 다른 한편으로, Fig. 7의 FE-SEM 이미지로부터 알 수 있듯이 pH가 산성일 때보다 염기 영역에서 입자의 모양이 구형보다 좀 더 각형(Facet)을 보임을 확인할 수 있다. 각형의 입자 형상은 입자들 간의 접촉면을 증가시켜, 고온 열처리 과정에서 입자들의 응집 및 확산을 증가시켜 rutile 상의

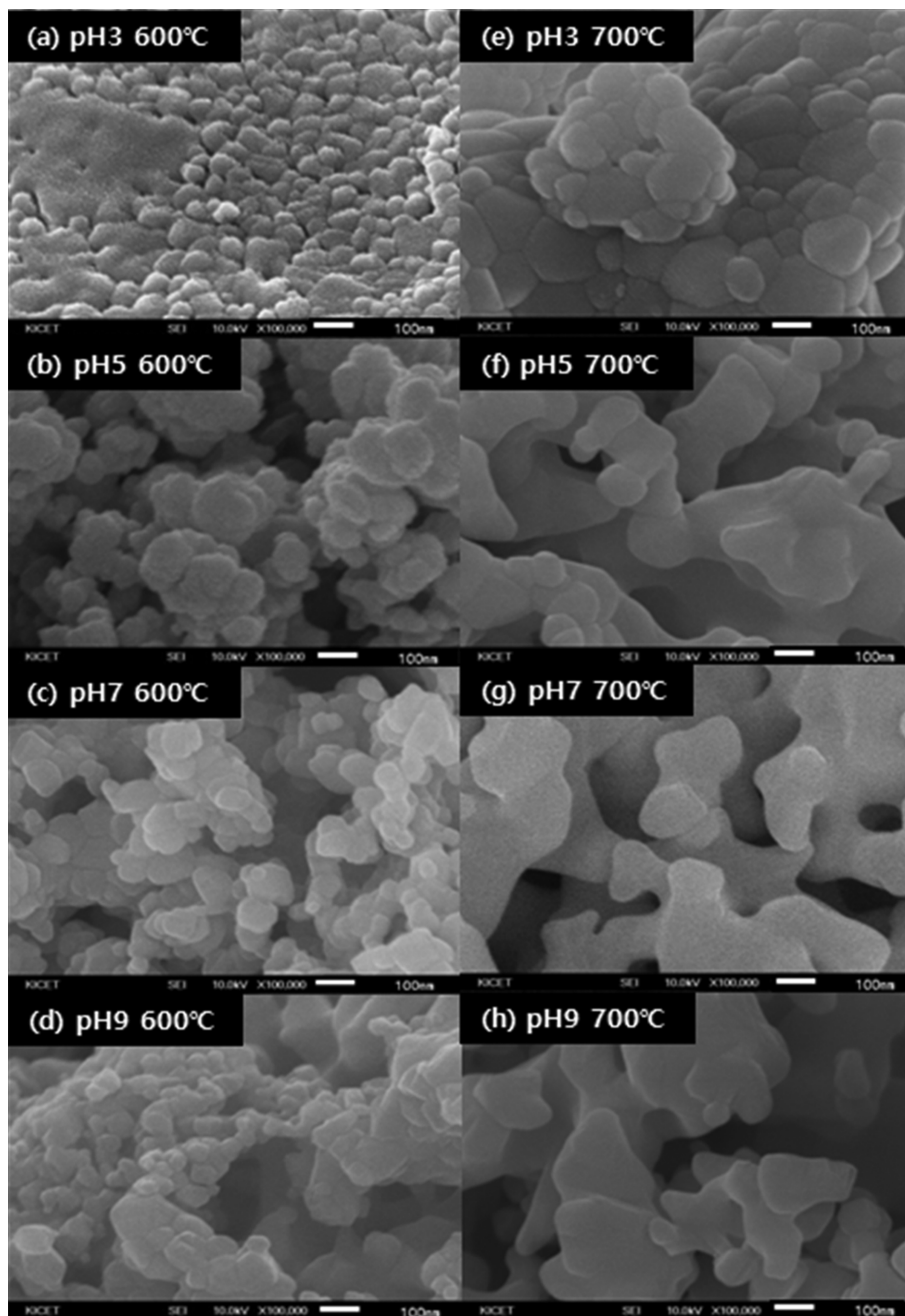


Fig. 8. (a-h). SEM images of TiO₂ powders synthesized at various pH values and then calcined at 600°C and 700°C, respectively.

형성을 위한 활성화 에너지를 낮추어 rutile 상의 전환비율을 증가시키는 것으로 사료된다.

3.5. Anatase-Rutile의 결정 크기(Crystallite size) 변화 (pH 및 전환비율 영향)

Figure 5는 용액의 pH에 따른 합성된 TiO₂ 분말의 결정 크기(Crystallite size)의 변화를 보여준다. pH가 증가할수록 처음에는 결정입자 크기가 증가하다가 pH = 5에서부터 다시 결정입자의 크기가 약간 감소함을 보여준다. 이러한 pH 증가에 따른 결정크기의 감소 경향은 Fig. 5에서 보이듯이 모든 열처리온도에서 나타나고 있다.

Figure 6는 TiO₂ anatase 합성 분말의 여러 열처리 온도에서 rutile 상으로 전환된 rutile 전환비율에 따른 TiO₂ 분말의 결정 크기(Crystallite size)의 변화를 보여준다. rutile로의 전환비율이 증가할수록 anatase와 rutile의 결정 크기(Crystallite size)는 증가하는 경향을 보여준다.

3.6. Anatase-Rutile의 SEM 미세구조 변화(pH 및 열처리온도 영향)

Figure 7(a-d)은 pH = 3에서 합성되고, 여러 온도에서 열처리된 TiO₂ 분말의 SEM 사진들이다. 500°C에서 열처리된 TiO₂ 분말은 구형이며, 입자의 크기는 약 30~60 nm 정도의 크기를 보이며, 열처리온도가 증가할수록 입자들의 크기가 증가됨을 알 수 있다. 700°C에서 열처리된 분말은 작은 입자와 큰 입자들이 공존하고 있으며, 여기서 작은 입자들은 anatase로 생각되며, 큰 입자들은 anatase 상에서 rutile 상이 형성되는 것으로 보여준다. 800°C에서는 뭉쳐진 입자들이 소결되어 큰 입자를 형성하고 있음을 보여준다.

Figure 8(a-h)는 다양한 pH 값에서 합성된 후 각각 600°C와 700°C에서 열처리된 TiO₂ 분말의 SEM 사진을 보여준다. 600°C에서 열처리된 TiO₂ 분말은 pH = 3에서 pH = 5에 증가함에 따라 입자크기는 증가함을 보여준다. pH = 7과 9로 더욱 증가하면 TiO₂ 입자의 크기는 다시 감소함을 보여주며, Fig. 5의 XRD 회절 peak으로부터 Scherrer 식으로 계산된 결과와 잘 일치하고 있다. 열처리온도가 700°C로 증가하면 입자들은 서로 소결되어 입자들이 성장하였음을 잘 보여준다. 한편, 큰 입자와 작은 입자들의 분포는 pH = 3일 때 가장 크고, pH가 증가할수록 판상의 큰 입자들의 비율이 구형의 작은 입자들의 비율에 비하여 증가하는 것으로 보이며, 이것이 Fig. 4의 pH가 증가할수록 anatase로부터 rutile 상으로의 전환 비율이 증가하는 원인으로 사료된다.

일반적으로 anatase TiO₂는 구형이고, rutile TiO₂는 판상으로 알려져 있다. 600°C의 경우 Fig. 8(a-d)에서

anatase TiO₂의 비율이 rutile의 비율보다 높아 구형의 미세구조를 확인할 수 있다. 700°C부터는 Fig. 8(e-h)에서 보이듯이 rutile의 비율이 증가하여 구형보다는 판상에 가까운 형태의 미세구조로 변함을 관찰할 수 있다. 800°C 이상부터는 높은 온도로 인해 입자 사이가 붙어 조대화 현상으로 큰 입자를 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

Ti의 출발원료 TiOSO₄와 에탄올과 증류수(D.I Water)의 두 종류의 혼합용매를 사용하여 Sol-gel 법으로 TiO₂ 나노입자를 성공적으로 제조하였다. 특히, 용매의 pH 및 열처리 온도에 따른 아나타제(anatase phase)와 루틸(rutile phase) 상의 TiO₂의 상전이 비율 변화를 관찰하였다.

용매의 pH의 영향에 따른 Anatase-Rutile의 상전이 비율 변화는 다음과 같다. pH = 3 이하의 강산 영역에서는 rutile 상의 비율이 높으며, 한편, pH = 5로 증가하면 rutile 상의 비율이 낮아지며, pH = 7~9로 더욱 증가하게 되면 rutile 상의 비율이 다시 증가하게 된다.

따라서, pH = 5에서 rutile 상의 비율이 가장 낮은 비율을 보이며 즉, 약 pH = 5인 지점에서 anatase 상이 가장 안정한 것으로 사료된다.

Anatase TiO₂의 결정 크기(Crystallite size)는 pH에 상관없이 온도가 증가하면 결정립 조대화로 인해 그 크기가 증가하는 경향을 보였다. 한편, rutile TiO₂는 온도가 증가하더라도 size의 변화가 거의 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술 평가원(과제번호: 20181110200170)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] S. Pavasupree, J. Jitputti, S. Ngamsinlapasathian and S. Yoshikawa, "Hydrothermal synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of mesoporous anatase TiO₂ nanopowders", Mater. Res. Bull. 43 (2008) 149.
- [2] M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak and J. Nowotny, "Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts", J. Phys. Chem. C 112 (2008) 5275.
- [3] B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S.J. Chung, S. Velumani and E.-K. Suh, "TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia", Mater. Charact. 58 (2007) 680.

- [4] S.Y. Lee and S.J. Park, "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications", *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1761.
- [5] N. Satoh, T. Nakashima and K. Yamamoto, "Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania", *Sci. Rep.* 3 (2013) 1959.
- [6] T.A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim and D. Bahnemann, "Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities", *Photochem. Photobiol. Sci.* 12 (2013) 602.
- [7] D. Hanaor and C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation", *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 855.
- [8] P. Galizia, G. Maizza and C. Galassi, "Heating rate dependence of anatase to rutile transformation", *Process. Appl. Ceram.* 10 (2016) 235.
- [9] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382.
- [10] Y. Wei, M.V. Tokina, A.V. Benderskii, Z. Zhou, R. Long and O.V. Prezhdo, "Quantum dynamics origin of high photocatalytic activity of mixed-phase anatase/rutile TiO₂", *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 044706.
- [11] I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi and P. Forzatti, "Dynamics of SCR reaction over a TiO₂-supported vanadia-tungsta commercial catalyst", *Catal.* 60 (2000) 73.
- [12] A. Sharma, R.K. Karn and S.K. Pandiyan, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by Sol-gel method and their characterization", *Int. J. Appl. Eng. Res.* 1 (2014) 1.
- [13] P. Makal and D. Das, "Self-doped TiO₂ nanowires in TiO₂-B single phase, TiO₂-B/anatase and TiO₂-anatase/rutile heterojunctions demonstrating individual superiority in photocatalytic activity under visible and UV light", *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 1106.
- [14] Y. Hu, H.L. Tsai and C.L. Huang, "Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles", *Mater. Sci. Eng. A* 344 (2003) 209.
- [15] A. Monshi, M.R. Foroughi and M.R. Monshi, "Modified scherrer equation to estimate more accurately nanocrystallite size using XRD", *World J. Eng.* 2 (2012) 154.
- [16] H. Khan, "Sol-gel synthesis of TiO₂ from TiOSO₄: characterization and UV photocatalytic activity for the degradation of 4-chlorophenol", *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 121 (2017) 811.
- [17] J. Sun and L. Gao, "pH effect on titania-phase transformation of precipitates from titanium tetrachloride solutions", *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 2382.
- [18] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, "Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature", *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7781.