A Morphological Study on the Titanium-Oxide Foams Processed Using Freeze-Casting

Hyunjung Yoon, Heeman Choe, and Hyelim Choi[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received July 31, 2012; Revised August 29, 2012; Accepted August 31, 2012)

동결 주조법으로 제조된 티타늄 옥사이드 폼의 구조 연구

윤현정 · 최희만 · 최혜림[†]

국민대학교 신소재공학부

(2012년 7월 31일 접수 ; 2012년 8월 29일 수정 ; 2012년 8월 31일 채택)

ABSTRACT

The TiO₂ foam synthesized using freeze-casting is a promising photocatalyst and photovoltaic electrode for a variety of energy applications, because the freeze-casting technique is easy to use, cheap, and suitable for mass-production. Despite its several advantages, little scientific information is available on the processing and morphology of the TiO₂ foams processed by freeze-casting. In particular, no systematic study has been performed on the microstructural evolution and morphological change of the rutile-phase TiO₂ foams during sintering. Therefore, in the present study, several TiO₂ foam samples were produced using the freeze-casting technique, which were then sintered at a relatively high temperature of 1200°C for 1, 2, and 4 h to compare the morphological changes in the microstructure and to understand the effects of processing parameters of the rutile-phase TiO₂ foams. The foam ligament size increased near linearly with increasing sintering time whereas the average pore size decreased only slightly with increasing sintering time, with changes in particle morphology from sphere to rod and complete phase transformation from anatase to rutile.

Key words : Porous ceramic, Freeze-casting, Ceramic foams, Titanium dioxide

1. 서 론

다공성 구조체는 높은 기공률과 큰 표면적을 갖는 특징으로 분리막, 촉매 지지대, 흡수재, 생체-보철 임플란트 및 경량 구조 재료로 널리 이용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 특히 적절한 기공 크기와 기공률을 갖는 다공성 세라믹은 낮은 밀도와 열전도도, 고온에서의 안정성, 화학적 부식 저항성, 낮은 유전상수 등 각각의 고유한 성질 때문에 기능성 소재 분야에서 많은 관심을 끌고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이때 다공성 세라믹의 내부 기공 크기, 기공 형태의 분포가 잘 통제되는 것이 중요한데, 이는 특별한 적용 분야에 맞게 설계된 기능을 적절히 수행 하는데 직접적인 관련이 있기 때문이다.⁵⁾

여러 세라믹 소재 중에서 TiO₂는 그 다양한 성질로 인해 여러 기능성 분야에 적용될 수 있다. 광촉매 (photocatalyst)로서 오염물질을 분해하여 환경오염을 해결할 수 있으며 박테리아를 죽이거나 소독, 심지어 암 세포

를 죽이는 데에도 사용될 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 뿐만 아니라, 광전지 (photovoltaic)의 한 예로서 염료감응태양전지 DSSCs (Dye-Sensitized Solar Cells)의 전극부분에 적용되어 전기의 생산을 돕는 역할을 한다. 이 밖에도 광분해촉매, 감전발색소자, 수소 저장, 기체 감지 센서 등에 사용된다.¹⁰⁾ 이러한 TiO₂의 여러 분야에서의 적용 가능성 때문에, 기존의 분말 슬러리 형태로 사용되던 것에서 벗어나 좀 더 다양한 구조체로 제작하여 그 효율성을 높이는 연구가 진행되어 왔으며 nanotube, nanowire, foam등의 형태로 제작되어 적용되고 있다.¹¹⁻¹³⁾

특히 TiO₂를 폼의 형태로 제작하는 것은 대량 생산 및 저가 벌크 소재의 제작에 유리한 이점을 가질 수 있다. 다공성 세라믹을 제조하는 방법으로는 space holder 첨가 제작법, 소결 온도 이하에서 부분 소결하는 방법, 부분적 핫 프레스, 세라믹 내부의 열분해 방법, 세라믹 분말을 압착시켜 열처리 하는 방법 등 다양한 방법이 알려져 왔는데,^{1,14,15)} 최근에는 보다 높은 기공을 가진 세라믹을 생산하며 공정 방식이 용이한 freeze-casting 공정에 대해서 많은 관심이 쏟아지고 있다. Freeze-casting 공정은 용매가 응고하면서 형성되는 덴드라이트를 이용하는 공정으로 마

[†]Corresponding author : Hyelim Choi

E-mail : choihl@kookmin.ac.kr

Tel : +82-2-910-5020 Fax : +82-2-910-4320

이크로미터 및 나노미터의 기공이 동시에 존재하는 복합 기공 구조를 제조할 수 있으며 이러한 복합기공이 열린 구조로 연결되어 내부에 기공 채널을 형성하는 특징을 가진다.¹⁶⁾ Freeze-casting 공정을 간단히 소개하면 물과 세라믹 분말을 섞어 만든 슬러리를 얼린 후, 동결 건조기에서 얼음만 승화시켜준다. 얼음이 제거되면 바인더에 의해 약하게 결합된 green body가 되는데, 이를 소결해주면 다공성 세라믹이 완성된다. 이 공정에서 기공 크기와 형상은 슬러리의 농도 및 점도, 슬러리의 응고 온도 및 속도, 소결 조건 등 다양한 변수를 조절하여 제어할 수 있다. 정확한 응고 메커니즘이 아직 밝혀지지 않아 기공구조를 완벽하게 제어하는 것에 한계가 있으나,⁸⁾ 그럼에도 다른 공정에 비해 단순하며, 비용이 저렴하여 매우 경제적이고, 친환경적 방법이므로 여전히 주목할 만한 가치를 가진다.⁵⁾

이와 같이 freeze-casting의 여러 우수한 장점에도 불구하고, 이 공정 방식을 사용하여 TiO_2 폼을 제작하는 것은 거의 연구가 이루어져 있지 않으며, 선행 연구로서 슬러리 용매에 포함되는 바인더의 양에 따른 기공 분포 및 미세구조에 관한 상관관계 정도가 알려져 있다.¹⁷⁾ 특히 TiO_2 폼을 제작하기 위해 사용되는 온도, 소결 시간, 입자의 형태 변화 등에 관련된 소결 조건은 매우 중요할 수 있는데, 이는 TiO_2 물질이 anatase 또는 rutile 구조의 서로 다른 두 가지 상의 형태를 가질 수 있고 이중에서 어떤 상의 구조를 가지느냐에 따라서 효율에 큰 영향을 줄 수 있기 때문이다.¹⁸⁻²³⁾ 일반적으로 TiO_2 가 광촉매나 광전지의 응용분야에 사용되기 위해서는 anatase상이 rutile상보다 더 높은 효율을 낼 수 있다는 연구 결과들이 발표되어 왔고, 따라서 anatase상을 가진 TiO_2 물질의 공정 및 물성 이해에 관한 연구가 TiO_2 에 관한 대부분의 연구를 차지해 왔다. 한편, 최근 연구 결과에 의하면 오히려 적당한 비율의 rutile상이 포함되어 있을 때 효율의 향상이 이루어 질 수 있다는 연구 결과들이 발표되고 있으며, 이에 따라 rutile상의 구조를 가진 TiO_2 폼의 공정 조건 및 물성, 그리고 소결 조건에 따른 TiO_2 입자의 형태학적 변화에 대한 이해 또한 중요한 것으로 판단된다.^{18,19,22,23)}

따라서 본 연구에서는 나노 사이즈의 TiO_2 분말을 사용하여 freeze-casting 방식으로 제조된 TiO_2 폼을 상대적으로 높은 소결 온도 (1200°C)에서 제작하여 rutile상을 가진 TiO_2 입자들이 소결 조건에 따라 기공크기와 미세구조가 변화하는 경향을 비교, 관찰하고 rutile TiO_2 의 결정 모양이 소결 시간에 따라 어떻게 변화하는지 형태학적으로 관찰하였다.

2. 실험방법

10-30 nm 사이즈의 TiO_2 분말 (순도 99.5%, Sky Spring Nanomaterials, Inc., USA)을 사용하였다. 바인더는

Fig. 1. Schematic of freeze-casting: (a) freeze-casting set-up and (b) internal microstructure during the freeze-casting process.

polyvinyl alcohol (PVA, Mw = 89,000-98,000, 순도 99+%, Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였다. 정제수 (77.9%)에 PVA (1.2%)를 완전히 녹인 후 TiO_2 분말 (20.9%) 섞어 세라믹 슬러리를 제조하였다. Fig. 1은 freeze-cast 공정을 그림으로 보여주고 있다. Fig. 1(a)에서 보듯이 앞서 제조된 슬러리를 액화질소에 의해 0°C 로 냉각된 구리 봉 윗부분의 폴리머 몰드에 부어준다. 슬러리는 아랫부분부터 서서히 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 응고된다. 이렇게 응고된 슬러리는 동결 건조기 (freeze dryer, Operon, OPR-FDU-7003, Republic of Korea)에서 -90°C , 5×10^{-3} torr, 24시간 조건에서 얼음만 승화시켰다. 건조된 green body를 전기로 1200°C 에서 1, 2, 4시간 소결하여 완성하였으며 그 후 scanning electron microscope (SEM, JSM7401F, JEOL, Japan)로 미세구조를 관찰하였고, X-ray diffraction (XRD, Rigaku, D/MAX2500, Japan)을 통해 성분을 분석하였다. 또한 기공 크기와 TiO_2 입자의 ligament 사이즈는 image analysis 방식 (Image-Pro Plus 6.0 software)을 사용하여 측정하였으며, 각 샘플 당 50회 이상의 측정 데이터를 평균 내어서 평균 지름을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Freeze-casting 공정에서 TiO_2 슬러리는 구리 봉이 액체 질소에 의해 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 냉각됨에 따라 구리 봉에 닿아있는 아랫부분부터 서서히 응고되기 시작한다. Fig. 1(b)는 응고된 TiO_2 슬러리의 내부 모습을 보여준다. 그림과 같이 아랫부분부터 냉각된 TiO_2 슬러리의 얼음 덴드라이트 또한 아래쪽에서 위쪽으로 방향성 있는 구조를 가지며 성장하는 것을 볼 수 있다. 실제로 제작된 TiO_2 폼의 SEM 사진을 보면 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)는 샘플의

Fig. 2. SEM images of a TiO₂ foam by freeze-casting: (a) cross-sectional view parallel to and (b) perpendicular to the freezing direction.

Fig. 3. SEM image of a TiO₂ foam sintered at 1200°C for 2h.

옆면, (b)는 샘플의 윗면을 찍은 사진이다. 먼저 옆면을 보면 아래쪽에서 위쪽으로 방향성 있는 기공이 형성됨을 관찰할 수 있다. 윗면 사진 또한 기공이 방향성 있게 형성된 것을 볼 수 있으며 이는 폴리머 몰드와 슬러리를 얼리는 속도가 변수가 되어 기공의 모양과 크기를 변화시킬 수 있다.

Freeze-casting 공정으로 제조된 TiO₂ 폼에 대한 유일한 선행연구인 Ref.17과 달리 본 실험에서는 나노 사이즈 (10~30 nm)의 TiO₂ 분말을 사용하여 최대한 기공의 크기를 줄여 표면적을 증가시키는 시도를 하였다. 또한 분산제를 첨가하지 않아 불순물에 의한 기공 형성을 최소화 하였으며 액체질소를 사용하여 응고를 일으키는 구동력

을 크게 하여 얼음 덴드라이트를 빠르게 성장시켰다. 선행연구의 1000°C에서 1시간 소결한 샘플의 SEM 사진을 관찰하면 TiO₂ 입자들간의 소결이 완전히 이루어지지 않아 주로 입자들간의 물리적 결합으로 폼이 이루어진 것으로 추측되며 충분한 기계적 성질의 확보가 어려울 것으로 예상된다. 한편 본 실험에서는 1000°C보다 200°C 높은 온도인 1200°C에서 1, 2, 4시간 소결하였고 실제로 SEM 사진을 관찰한 결과 Fig. 3처럼 입자들끼리의 소결이 활발히 이루어진 모습을 보였다. 그러므로 기계적 성질 및 신뢰성의 측면에서 조금 더 안정된 폼의 형태가 확보되었다고 판단된다.

Fig. 4는 1200°C에서 소결 시간에 따른 미세구조 변화에 관한 SEM 사진이다. (a)는 1시간, (b)는 2시간, (c)는 4시간 소결한 모습이다. 먼저 (a) 1시간의 소결 후에는 작은 기공보다 기공끼리 연결되는 큰 채널이 많이 형성된 것을 볼 수 있다. 기공의 모양도 불규칙하고 기공의 크기 또한 매우 불균일 하였다. (b) 2시간 후에는 비교적 균일하고 작은 크기의 기공들이 방향성 있게 분포하며 그 크기가 작게는 수십 나노미터까지 관찰되었다. (b) 2시간 후의 미세구조와 비교했을 때 (c) 4시간 후에 기공의 크기는 오차범위 내에서 차이가 없는 것으로 관찰되었으나 2시간 보다 상대적으로 소결이 많이 되어 기공률의 전체적인 감소를 보인 것으로 판단된다. Fig. 5는 소결 시간에 따른 TiO₂ 폼 구조의 ligament와 기공의 크기 변화를 나타낸 그래프이다. 기공 크기는 예상대로 1시간의 소결 후 가장 큰데 비해 불균일한 기공으로 오차범위도 가장

Fig. 4. SEM images of freeze-cast TiO₂ foams sintered at (a) 1200°C for 1h, (b) 1200°C for 2h, and (c) 1200°C for 4h.

Fig. 5. Effect of sintering time on ligament and pore sizes of TiO_2 foams.

Fig. 6. XRD patterns of the TiO_2 foam before and after sintering at 1200°C for 4h.

크다. 이 때는 얼음 덴드라이트 형성에 의해서 생긴 채널 구조의 큰 줄기의 기공들이 상대적으로 많이 관찰되는 시점이었다. 2시간, 4시간은 1시간에 보다 기공 크기가 감소하였고 비교적 오차범위도 줄어 균일한 기공들이 분포한다고 해석할 수 있다. 반면 그래프에서 기공 크기보다 더 급격한 경향의 차이를 보인 것은 ligament 크기이다. 어느 정도 예상된 것처럼 ligament의 크기는 소결 시간이 지남에 따라 비례해서 증가하였다. Fig. 5의 그래프에서 나타난 소결 시간에 따른 기공 크기 및 ligament 크기 변화의 경향을 토대로, 광촉매, 광전극 등의 분야에서 사용될 TiO_2 폼 표면적의 양과 충분한 기계적 성질을 제공할 수 있을 정도의 소결 조건 사이의 상관관계 및 최적 조건을 이해하는 데이터로서 유용할 것으로 생각된다. 왜냐하면, 적당한 기계적 성질을 제공하기 위해서는 충분한 소결 온도 및 시간이 사용되어야 하며, 반면 과다한 소결은 표면적의 양을 줄이고 기능성 소재로서의 TiO_2 폼의 효율을 감소시키는 결과를 유도할 수 있기 때문이다.

한편, 기존 문헌²⁴⁾에서도 찾아 볼 수 있듯이 TiO_2 는 소결 시 특정 방향을 가지고 성장하는 이방성 (anisotropic) 성장을 한다는 것을 알 수 있다. 실제로 Fig. 4(a), (b) 및 (c)를 비교하면 1시간 또는 2시간 소결한 TiO_2 입자는 대부분이 구 형태이며 일부 rod 모양을 보이고 있으나, 반면에 4시간 소결한 TiO_2 입자는 대부분이 길쭉한 rod 모양을 가지며 2시간과 비교하였을 때 그 크기도 약 39% 성장한 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 초기 TiO_2 (10-30 nm) 분말과 4시간 소결 후 샘플의 XRD를 찍어 비교한 그래프이다. 먼저 초기 나노 사이즈의 분말은 완만하고 낮은 peak을 나타낸 반면에 4시간 소결한 샘플은 상대적으로 날카롭고 높은 peak을 보였다. 이로서 나노 사이즈의 분말이 소결되어 마이크로 사이즈의 TiO_2 의 입자로 성장한 것으로 이해할 수 있다. 한편, anatase peak를 가지는 초기 TiO_2 분말과 달리 4시간 소결한 샘플은 거의 대부분 rutile 결정 구조를 보였다 (Fig. 6).²⁵⁾ 이는 소결조건이 상대적으로 고온일 때 TiO_2 의 결정구조가 anatase 구조에서 rutile 구조로 변한다는 기존의 문헌과 일치하는 결과임을 알 수 있다.¹⁸⁾ 현재 TiO_2 의 활용 용도는 대부분 anatase 구조로 사용되고 있지만 rutile 구조의 물성 및 소결 조건에 따른 형태학적 변화의 이해에 대한 연구도 이루어져야 할 것이다. 실제로 rutile상이 일부 포함되었을 때 순수한 anatase 상 보다 그 효율이 향상된다는 연구결과도 발표되고 있기 때문이다.^{19,22,23)}

그러므로 TiO_2 의 폼을 제조할 때 기공의 비율, 크기, ligament의 두께 등에 의한 표면적의 양, 그리고 기본적인 기계적 성질과 함께 더불어서 결정구조가 anatase 및 rutile의 적절한 혼합 상의 형태를 유지할 수 있도록 소결 온도 및 시간을 최적화하여 고려하는 것이 중요할 것이다.

4. 결 론

Freeze-casting 공정 방식은 값싸고 대량생산이 가능한 다공체 구조를 만들 수 있는 공정 방식이므로 광촉매 및 광전극 등의 에너지 분야에서 활발히 연구되고 있는 TiO_2 폼을 제작하는 데에 적합한 공정 방식이다. TiO_2 폼의 제작 시 소결 조건이 기공의 모양, 크기, TiO_2 입자의 형태학적 변화와 결정구조에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 소결 온도 및 시간 등의 조건에 따라 변화하는 이러한 요인들은 TiO_2 를 특정 분야에 적용 시 그 효율에 영향을 미치게 된다. 따라서 본 연구에서는 기존 연구에서와는 달리 상대적으로 높은 소결 조건(1200°C)에서의 rutile 상의 형태학적 변화를 관찰하였다. Freeze-casting 공정으로 제작되는 TiO_2 폼을 다양한 분야에서 높은 효율로 적용하기 위해서 그 적용 분야에 따른 최적의 소결 조건을 찾고 알맞게 제어하는 것이 중요하다.

Acknowledgment

This research was supported by the Pioneer Research Center Program through the National Research Foundation of Korea funded by the Ministry of Education, Science and Technology (2011-0001684).

REFERENCES

1. F. Ye, J. Zhang, H. Zhang, and L. Liu, "Pore Structure and Mechanical Properties in Freeze Cast Porous Si_3N_4 Composites Using Polyacrylamide as an Addition Agent," *J. Alloys Compd.*, **506** 423-27 (2010).
2. U. Soltmann, H. Bottcher, D. Koch, and G. Grathwohl, "Freeze Gelation: A new Option for the Production of Biological Ceramic Composites (biocers)," *Mater. Lett.*, **57** 2861-65 (2003).
3. J.S. Lee, S.H. Lee, and S.C. Choi, "Improvement of Porous Silicon Carbide Filters by Growth of Silicon Carbide Nanowires Using a Modified Carbothermal Reduction Process," *J. Alloys Compd.*, **467** 543-49 (2009).
4. D.H. Kwak, J. H. Kim, E. J. Lee, and D. J. Kim, "Formation of Bioactive Ceramic Foams by Polymer Pyrolysis and Self-Blowing (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** [5] 412-17 (2011).
5. L. Jing, K. Zuo, Z. Fuqiang, X. Chun, F. Yuanfei, D. Jiang, and Y-P. Zeng, "The Controllable Microstructure of Porous Al_2O_3 Ceramics Prepared Via a Novel Freeze Casting Route," *Ceram. Int.*, **36** 2499-503 (2010).
6. C. Kawai, T. Matsuura, and A. Yamakawa, "Separation-Permeation Performance of Porous Si_3N_4 Ceramics Composed of Columnar Beta- Si_3N_4 Grains as Membrane Filters for Microfiltration," *J. Mater. Sci.*, **34** 893-96 (1999).
7. A. G. Constant, A.Y. Khodakov, R. Bechara, and V.L. Zholobenko, "Support Mesoporosity: A Tool for Better Control of Catalytic Behavior of Cobalt Supported Fischer Tropsch Catalysts," *Stud. Surf. Sci.*, **144** 609-16 (2002).
8. P.-C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Z. Huang, E. J. Wolfrum, and W. A. Jacoby, "Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO_2 Reaction: Toward and Understanding of Its Killing Mechanism," *Appl. Environ. Microbiol.*, **65** [9] 4094-98 (1999).
9. F. Mendez-Hermida, E. Ares-Mazas, K.G. McGuigan, M. Boyle, C. Sichel, and P. Fernandez-Ibanez, "Disinfection of Drinking Water Contaminated with *Cryptosporidium Parvum* Oocysts Under Natural Sunlight and Using the Photocatalyst TiO_2 ," *J. Photochem. Photobiol., B*, **88** 105-11 (2007).
10. X. Chen and Samuel S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chem. Rev.*, **107** [7] 2891-959 (2007).
11. D.-H. Kim, K.-S. Park, Y.-J. Choi, H.-J. Choi, and J.-G. Park, "Synthesis of TiO_2 ITO Nanostructure Photoelectrodes and Their Application for Dye-sensitized Solar Cells (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** [1] 94-98 (2011).
12. G. Plesch, M. Gorbár, U. F. Vogt, K. Jesenák, and M. Vargová, "Reticulated Macroporous Ceramic Foam Supported TiO_2 for Photocatalytic Applications," *Mater. Lett.*, **63** 461-63 (2009).
13. D.-W. Wang, H.-T. Fang, F. Li, Z.-G. Chen, Q.-S. Zhong, G. Q. Lu, and H.-M. Cheng, "Aligned Titania Nanotubes as an Intercalation Anode Material for Hybrid Electrochemical Energy Storage," *Adv. Funct. Mater.*, **18** 3787-93 (2008).
14. M. Boaro, J.M. Vohts, and R.J. Gorte, "Synthesis of Highly Porous Yttrium-stabilized Zirconia by Tape-Casting Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [3] 395-400 (2003).
15. J.H. She and T. Ohji, "Fabrication and Characterization of Highly Porous Mullite Ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, **80** 610-14 (2003).
16. I.-J. Jin. et al. "Nanomaterials (in Korean)," Ed. by C.-S. Kim, pp. 382-413, Dae Young Sa, Republic of Korea, 2006.
17. L. Ren, Y.-P. Zeng, and D. Jiang, "Preparation of Porous TiO_2 by a Novel Freeze Casting," *Ceram. Int.*, **35** 1267-70 (2009).
18. S.-J. Kim, G.-H. Chang, Y.-C. Jin, and G.-R. Jheong, "The Change of Crystal Structure of TiO_2 Fine Powders by Heat Treatment (in Korean)," *J. Kor. Soc. Heat Treatment.*, **7** [1] 11-6 (1994).
19. S.-M. Kim, T.-K. Yun, and D.-I. Hong, "Effect of Rutile Structure on TiO_2 Photocatalytic Activity (in Korean)," *J. Kor. Chem. Soc.*, **49** [6] 567-74 (2005).
20. M.-J. Hwang, T.B. Nguyen, and K.-S. Ryu, "A Study on Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue by Crystal Structures of Anatase/Rutile TiO_2 (in Korean)," *Appl. Chem. Eng.*, **23** [2] 148-52 (2012).
21. J.-T. Lee, J.-S. Jeong, T.- K. Yun, and J.- Y. Bae, "Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanoparticles with Different Structure and Morphology (in Korean)," *Appl. Chem.*, **14** [1] 21-24 (2010).
22. O. Teruhisa, T. Kojiro, H. Suguru, and M. Michio, "Synergism between Rutile and Anatase TiO_2 Particles in Photocatalytic Oxidation of Naphthalene," *Appl. Catalysis A: General*, **244** 383-91 (2003).
23. Y. Wang, L. Zhang, K. Deng, X. Chen, and Z. Zou, "Low Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of Rutile TiO_2 Nanorod Superstructures," *J. Phys. Chem. C*, **111** 2709-14 (2007).
24. C. Qianwang, Q. Yitai, and C. Zuyao, "Origin of the Grain Growth Anisotropy in Titania," *Mater. Res. Bull.*, **29** [10] 1079-83 (1994).
25. K.Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO_2 Powder by XRD and TEM." *Kasetsart J. Nat. Sci.*, **42** [5] 357-61 (2008).