

TiO₂ 나노튜브 형상에 미치는 NH₄F와 H₂O의 영향

김 건 두 · 장 상 순 · 김 희 산[†]

홍익대학교 금속공학과, 세종특별자치시 조치원읍 세종로 2639
(2018년 4월 17일 접수, 2018년 5월 29일 수정, 2018년 5월 30일 채택)

Effects of NH₄F and H₂O on the Geometry of TiO₂ Nanotubes

Geon-Du Gim, Sang-Soon Jang, and Heesan Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, 2639 Sejong-ro, Jochiwon-eup, Sejong-si, Republic of Korea

(Received April 17, 2018; Revised May 29, 2018, Accepted May 30, 2018)

The aim of this work is the attainment of the TiO₂-nanotube photocatalytic-growth condition using anodization, whereby the NH₄F-H₂O weight ratio is appropriately controlled. We fabricated the TiO₂ nanotubes using a two-step anodization (first step is 1 hr; second step is 30 hr) under the ambient pressure and the room temperature at 60 V in ethylene-glycol solutions to investigate the effects of the NH₄F(0.1,0.3,0.5wt%) and H₂O(1-3wt%) on the TiO₂-nanotube geometry and the photocatalytic efficiency. Further, the decomposition efficiency of the methylene blue on the TiO₂ nanotubes by the UN radiation depended on the geometrical change of the nanotube geometry, indicating the proportionality of the decomposition efficiency to the surface area that was affected by the NH₄F and H₂O concentrations. As the NH₄F weight was increased, the surface area initially decreased but slightly increased later, and the length consistently increased. As the H₂O weight was increased, the surface area and length initially increased, but later decreased with the 3 wt% H₂O.

Keywords: TiO₂, Nanotube, Photocatalyst, Anodization, Ethylene glycol

1. 서론

TiO₂는 반도체적 특성을 지닐 뿐만 아니라 빛을 받아 전기를 생산하는 광학적 성질이 우수하여 센서나 염료 감응형 태양전지의 염료로 사용되고 있다 [1,2]. 또한, TiO₂는 광촉매로써 유해성 유기물을 산화 분해시킬 수 있는 능력 때문에 대기 및 수질 정화의 목적으로도 응용되어 왔다 [3,4]. 나노튜브는 높은 비 표면적과 높은 염료 저장성의 장점 때문에, 최근에 전기를 수집하는 장치에서 많은 주목을 받는 소재이다 [5]. 최근에는 이들 두 장점을 지닌 TiO₂ 나노튜브의 광촉매에 대한 연구가 활발히 진행됐으며, 특히 Pierre Pichat *et al.* [6]은 나노튜브 형태가 나노입자보다 더 높은 광촉매 효율을 지닌다고 보고했다. 나노튜브의 높은 광촉매 효율은 높은 비 표면적 이외에 빛이 튜브 내부에서 여러번 굴절되도록 튜브 내부가 V자로 형성되기 때문이다.

일반적으로 광촉매는 밴드갭 에너지 이상의 빛 에너지를

받아 여기된 전자와 홀이 히드록시레디칼 (OH)을 생성시킨다. 생성된 히드록시레디칼의 환원 반응을 통해 항균, 탈취, 정수, 대기 정화의 역할을 한다. 광촉매 재료는 높은 화학적 생물학적으로 안정성을 가져서, 반영구적으로 사용이 가능해야 한다. TiO₂는 광촉매 재료의 조건을 만족시키는 대표적인 재료로써 아나타제, 루타일, 브루카이트의 세 가지 결정구조를 갖는다. 이들 상 중 간접 밴드갭을 갖는 아나타제가 높은 촉매 특성을 나타낸다 [7,8].

본 연구에서는 TiO₂ 나노튜브의 제작을 위해 사용한 양극 산화법은 Fig.1 에 나타낸 4단계의 나노튜브의 성장 [4]을 통해 진행되며 불소가 포함된 전해질에서 형성되는 TiO₂는 동시에 일어나는 몇 개의 반응을 포함하는 지역적 용해 모델로 설명될 수 있다 [12-18]. 첫 번째 단계에서는 인가전압에 의해 equation (1)의 반응을 따라 전해질 중의 H₂O는 분해되고 티타늄은 산화되어 전해질과 티타늄 계면에서 TiO₂ 산화막이 생성된다. 티타늄 금속에서 초기 산화막이 형성된 후, 전해질에서 금속/산화막 계면으로 이동하는 산소이온(equation (3))과 금속/산화막 계면에서 전해질로

[†] Corresponding author: heesan1118@gmail.com

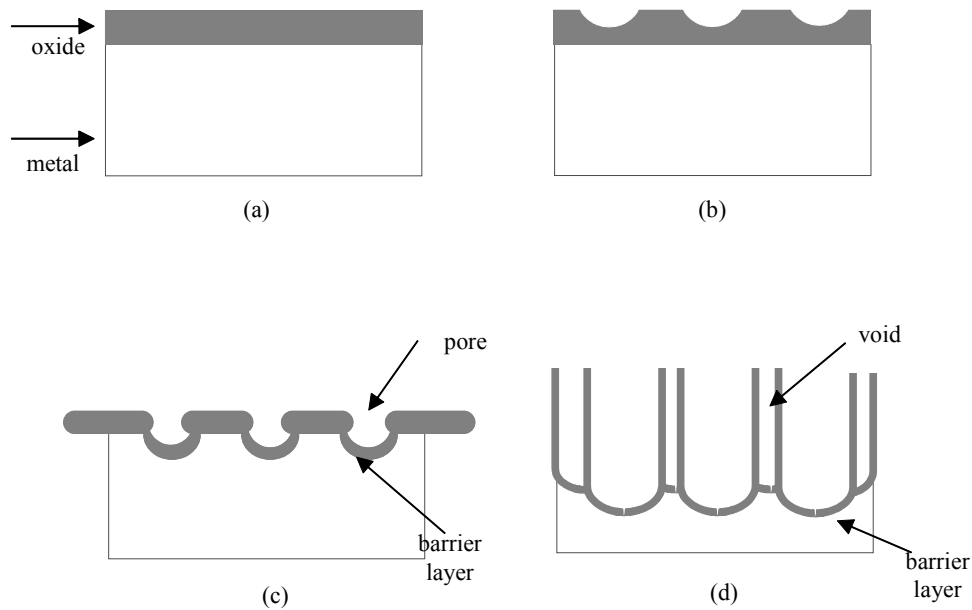


Fig. 1 Schematic representation of TiO_2 nanotube formation mechanism

(a) oxide layer formation, (b) pit formation on oxide, (c) growth of pit into pores, and (d) fully developed nanotube arrays.

이동하는 티타늄 이온(equation (4))이 반응하여 산화막이 성장한다. 이 두 이온의 이동도에 따라 산화막 내부, 산화막/전해질 계면, 금속/산화막 계면 중 한 곳에서 반응하여 산화막이 성장한다(Fig. 1a) [14-16]. 두 번째 단계는 전해질 중 불소이온과 양성자(H^+)가 equation (2)를 따라 반응하여 전해질과 산화막 계면에서 국부적으로 용해가 일어나는 과정이다(Fig. 1b). 인가전압에 의해 산화막에서 Ti-O 결합이 분극화되고 약해져 티타늄 이온의 용해가 촉진 된다 [14,17]. 동시에 불소이온에 의한 식각 작용으로 TiO_2 의 화학적 용해가 발생한다(equation (2)). 세 번째는 티타늄의 산화가 진행되는 동시에 기공 때문에 얇아진 산화막으로 인해 전류가 증가하게 되어 기공 바닥의 전해질에 양이온이 많아지고 음이온인 불소이온이 상대적으로 증가하게 된다. 이에 근거하여 equation (2)에 따라 기공 바닥에서의 용해가 촉진된다. 그 결과 기공이 성장하게 된다(Fig. 1c). 마지막 단계는 산화막 생성과 용해의 경쟁적인 반응이 안정화되어 된 튜브 형상이 형성된 최종 단계이다(fig. 1d) [9,10]. 튜브 사이의 간격은 티타늄이 산화로 인해 형성된 TiO_2 에 의한 부피 팽창으로 인해 티타늄과 티타늄 산화막 계면에서 응력이 발생된다. 이 잔류 응력은 산화막을 튜브 상단으로 올리려는 flow를 통해 완화되려한다. 이 과정에서 계면에 농축되어 있는 불소이온은 높은 이동도로 인해 flow를 따라 튜브 상단으로 올라가 전해질 중 수소이온과 반응하여 주변에 있는 산화막을 선택적으로 용해시켜(equation (2)) 개별적인 튜브 배

열(Fig. 2)을 형성 시킨다 [11].

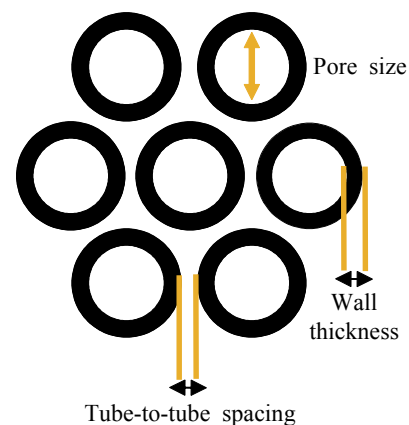
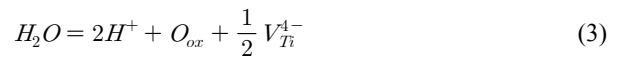
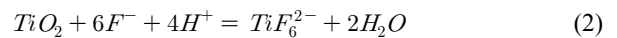
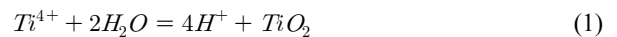


Fig. 2. Schematic representation of separated TiO_2 nanotube arrays.

여기서 이온들은 전해질에 위치하며 ox는 oxide를 의미한다.

양극 산화법에 의한 TiO₂ 나노튜브 형성을 위해 유기용매가 사용되는데 [21-23], 특히, 에틸렌글리콜을 사용하는 경우 분해성분인 에스터기가 티타늄의 산화 반응을 촉진할 뿐만 아니라 [24], 에틸렌글리콜의 높은 점성으로 인해 낮은 이온의 이동도는 나노튜브 성장률을 감소시키기도 하지만 불소이온과 수소이온의 농축을 국부적으로 튜브 하단에 형성시켜 튜브의 길이 방향으로 성장을 촉진시킬 뿐만 아니라 튜브 내부의 표면을 매끄럽게 한다 [22].

NH₄F는 불소이온의 공급원으로 [25,26], 불소이온은 equation (2)의 반응으로 산화막을 용해해 기공을 만들어 나노튜브를 형성하는 데 중요한 역할을 하므로 [27-29] NH₄F의 농도 조절이 중요하다 [26,30].

H₂O의 농도가 TiO₂ 나노튜브의 형상에 미치는 영향은 산소이온을 공급하여 equation (1)처럼 산화층 형성에 좋은 환경을 조성시키기도 하지만 동시에 수소 이온도 증가하여 equation (2) 반응으로 용해 속도를 증가시킨다. 불소이온을 포함하는 에틸렌글리콜 전해질에서 적절한 양의 H₂O를 첨가시켜 전기화학적 반응의 균형을 유지해야 한다 [19,24].

최근까지 다양한 조건의 양극 산화법으로 TiO₂ 나노튜브를 성장시키는 많은 보고가 있었으나 형상에 미치는 첨가제의 영향과 형상에 따른 광촉매 효율 특성을 병행한 연구는 많지 않다. 따라서 본 실험은 위의 연구내용을 토대로 전기화학적 양극 산화법으로 TiO₂ 나노튜브를 제조하고 첨가제로 NH₄F와 H₂O의 농도를 조절하여 나노튜브 형상에 미치는 영향과 이에 따른 광촉매 효율을 알아보려고 하였다.

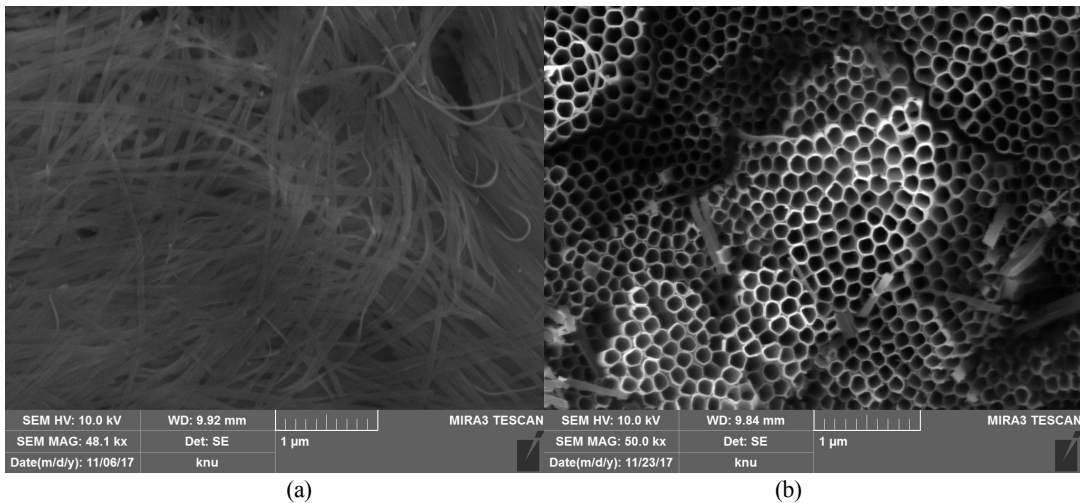


Fig. 3 FE-SEM images of TiO₂ nanotubes fabricated at 60 V in ethylene glycol containing 3 wt% H₂O and 0.3 wt% NH₄F before ultra-sonication in ethanol for 10 min (a) and after (b).

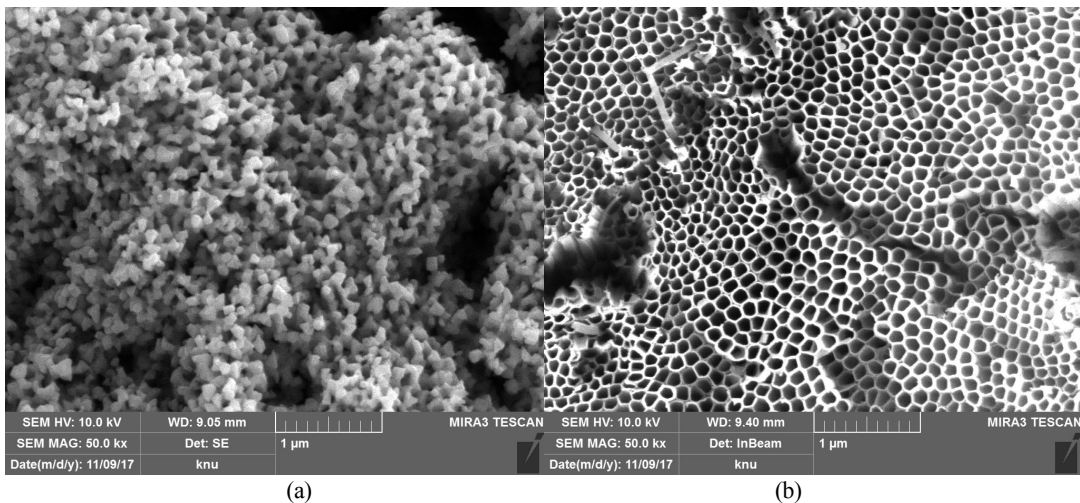


Fig. 4 FE-SEM images of TiO₂ nanotubes fabricated at 60 V in ethylene glycol containing 2 wt% H₂O and 0.3 wt% NH₄F, heat treated at 450 °C for 2 h before ultra-sonication in ethanol for 10 min (a) and after (b).

2. 연구방법

2.1 TiO_2 나노튜브 제조

본 연구에서는 양극 산화법을 이용하여 TiO_2 나노튜브를 제조를 위해 시편을 양극으로는 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 크기의 순수 티타늄 (B265 Grade 2), 음극으로는 동일한 크기의 type 304 시편을 각각 사용하였다. 양극산화실험에 앞서 두 전극은 모두 초음파 조에서 아세톤과 에탄올 순서로 각각 5분씩 탈지 처리 후 건조시켰다. 전해액으로 NH_4F (0.1, 0.3, 0.5 wt%)와 H_2O (1~3 wt%)가 함유된 에틸렌글리콜(순도 99.5%)이 전해액으로 사용되었다. 전해액 제조 시 용액이 균질화 되도록 약 1시간 동안 용액을 교반시켰다. 양극산화 셀($10\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 10\text{ cm}$)에 전해액과 전극을 넣은 후 4 cm 떨어진 두 전극 사이 60 V의 전압을 인가하였다. 실험동안 25 °C로 온도를 유지하고자 항온조를 사용했을 뿐만 아니라 전해액도 교반시켰다.

나노튜브는 두 가지 방법으로 성장시켰다. 첫 번째 방법에서는 30시간 양극 산화를 한번 실시하였고, 두 번째 방법에서는 다음과 같이 2 번의 양극 산화를 실시하였다 [26]. 즉, 1단계에서는 동일조건에서 1시간 양극 산화 후 초음파 분위기에서 증류수로 10분간 침지하여 형성된 TiO_2 산화막을 제거하였다 [31]. 이후 TiO_2 나노튜브의 길이를 최대한으로 성장시키기 위해 정상상태 도달 시간을 고려하여 [32] 30시간 양극 산화를 실시하였다.

두 방법에서 모두에서 최종 양극 산화 후 처리는 TiO_2 나노튜브와 티타늄 기판과의 접착력을 향상시키기 위해 증류수대신 에탄올에서 20분 동안 단순 침지 후 [33], 추가적으로 에탄올에서 10분간 초음파 처리를 한 후 최종 건조시켰다. 추가적인 에탄올 처리는 나노튜브 입구를 막고 있는 섬유형 오염물질을 제거시킬 목적으로 수행되었다 (Fig. 3). 제조된 TiO_2 의 광촉매 분해도 측정에 앞서 아나타제 상으로 TiO_2 의 변태를 위하여 대기 환경에서 450 °C에서 2시간 동안 열처리를 실시하였으며 표면에 관찰되는 오염 물질 (Fig. 4a)을 제거하기 위해 앞선 추가 처리와 동일하게 에탄올에서 10분간 초음파 처리한 후 건조시켰다 (Fig. 4b) [7,8,34].

2.2 광촉매 분석

제조된 TiO_2 나노튜브 광촉매 효율을 알아보기 위해 메틸렌블루 분해능 실험을 다음과 같이 실시하였다.

메틸렌블루의 광분해실험을 위해 비이커(100 mL)에 10 mg/L의 메틸렌블루 용액 10 mL를 넣고 제조한 TiO_2 나노튜브 시편을 침지시킨 후 45분간 암막 처리한 상자 안에서 290 nm 파장의 UV light를 조사시켰다. 이후 메틸렌 블루의 분해율(decomposition efficiency)을 계산하고자 UV

spectrometer를 이용하여 흡광도(Absorbance)를 측정하였다.

흡광도에서 분해율을 계산하고자 다양한 농도의 메틸렌블루 용액(1~10 mg/L)을 이용하여 흡광도와 메틸렌블루의 농도 관계식은 다음과 같이 얻어진다:

$$Y = 5.7736X + 0.1329 \quad (5)$$

여기서 Y는 메틸렌블루의 농도 (mg/L) 이고 X는 흡광도이다.

이로부터 분해율과 메틸렌블루의 농도 관계식을 다음과 같이 얻어진다:

$$Z(\text{분해율}) = 100 - \left(\frac{5.7736X + 0.1329}{10} \times 100 \right) \quad (6)$$

2.3 TiO_2 나노튜브 분석

제조된 TiO_2 나노튜브의 상 및 크기는 각각 XRD와 SEM을 통하여 분석되었다.

열처리로 인한 아나타제 결정구조의 형성 유무를 확인하고자 광촉매능 실험에 앞서 x-ray diffractometer system (Cu-K α)을 사용하여 열처리된 TiO_2 나노튜브의 결정구조를 확인하였다. 1 wt% H_2O 와 0.3 wt% NH_4F 이 포함된 용액에서 제조된 TiO_2 나노튜브의 열처리 전과 후의 XRD spectrum을 통해 열처리 후에 아나타제로의 결정화가 (101)와 (004)등의 아나타제 peak를 통해 확인되었다 (Fig. 5). X-ray 회절 패턴은 10° ~ 80°에서 측정되었다.

전해액 중 NH_4F 와 H_2O 의 농도에 따른 양극산화에 의해 제조된 TiO_2 나노튜브의 형상 변화를 조사하고자 길이, 지름, 벽두께 등 형상은 전계방출형 주사전자 현미경

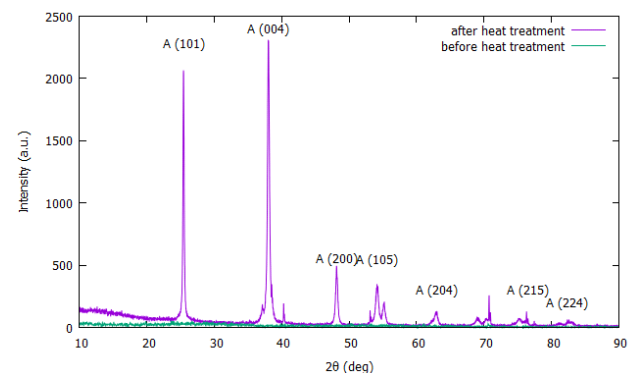


Fig. 5 XRD spectra of TiO_2 nanotubes fabricated at 60 V in ethylene glycol containing 1 wt% H_2O and 0.3 wt% NH_4F and heat treated at 450 °C for 2 h (A indicates anatase).

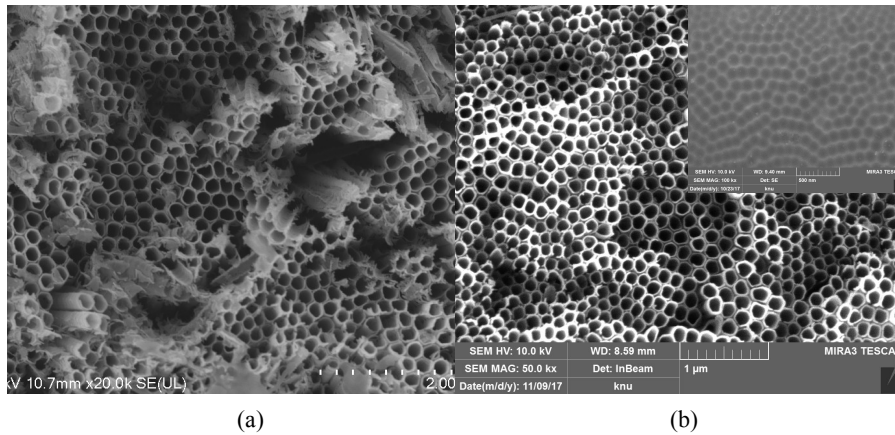


Fig. 6 FE-SEM top-views of TiO_2 nanotubes fabricated at 60 V in ethylene glycol containing 0.3 wt% H_2O 0.3 wt% NH_4F (a) by obtained one-step anodization, (b) two-step anodization.

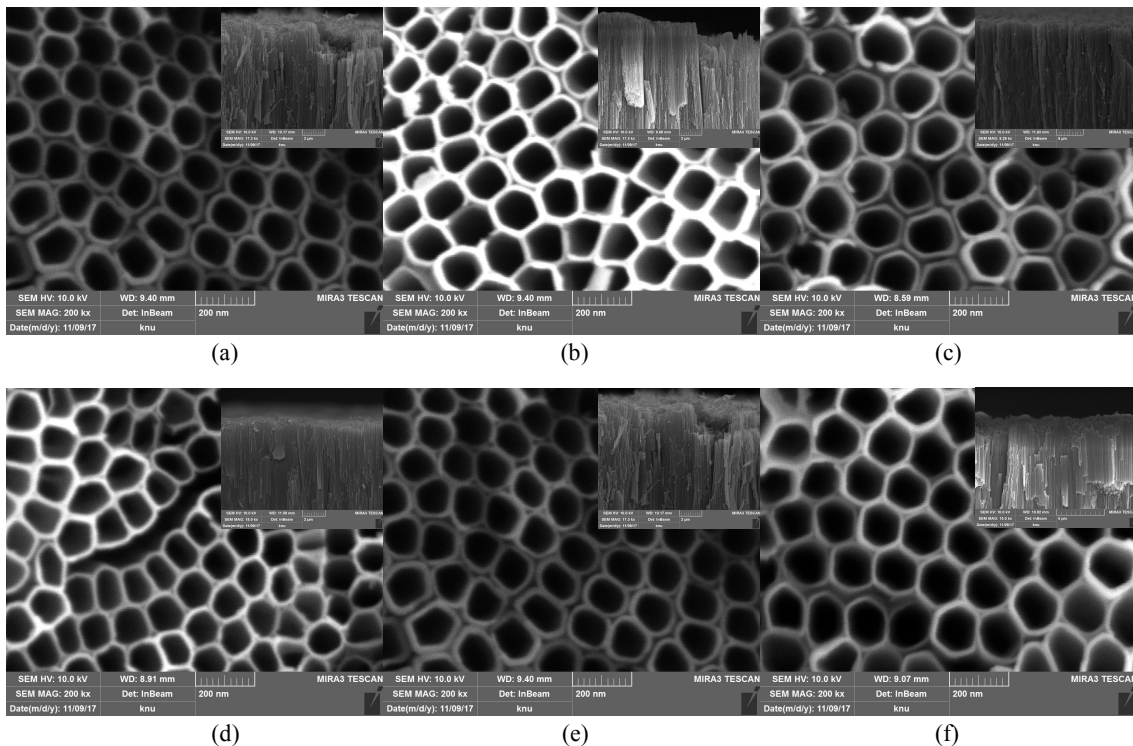


Fig. 7 FE-SEM images of TiO_2 nanotubes fabricated at 60 V in ethylene glycol containing (a) 1 wt% H_2O and 0.3 wt% NH_4F 0.3 wt%, (b) 2 wt% H_2O and 0.3 wt% NH_4F , (c) 3 wt% H_2O and 0.3 wt% NH_4F , (d) 0.1 wt% NH_4F and 1 wt% H_2O , (e) 0.3 wt% NH_4F and 1 wt% H_2O , and (f) 0.5 wt% NH_4F and 1 wt% H_2O .

(Field Emission Scanning Electron Microscope, model: TESCAN-MIRA3)을 이용하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 1단계 양극산화와 2단계 양극산화로 만들어진 TiO_2 나노튜브 형상 비교

Fig. 6은 1단계 양극산화와 2단계 양극산화로 만들어진

나노튜브를 나타낸 것이다. 2단계 양극산화로 만들어진 나노튜브의 형상이 더 잘 정렬된 것을 확인할 수 있다. 티타늄 기판의 표면이 매끄럽지 않기 때문에 1단계 양극산화로 튜브를 성장시키면 곧게 정렬된 튜브 배열을 기대하기 어렵지만(Fig. 6a), 2단계 양극산화로 튜브를 성장시키면 첫 번째 양극산화 후 산화막을 제거해 각인된 성장자리에 두 번째 양극산화로 나노튜브를 성장시켰기 때문이다. 즉, 이미 각인된 기공 자리에서 튜브가 성장하기 때문에 더욱 더 잘

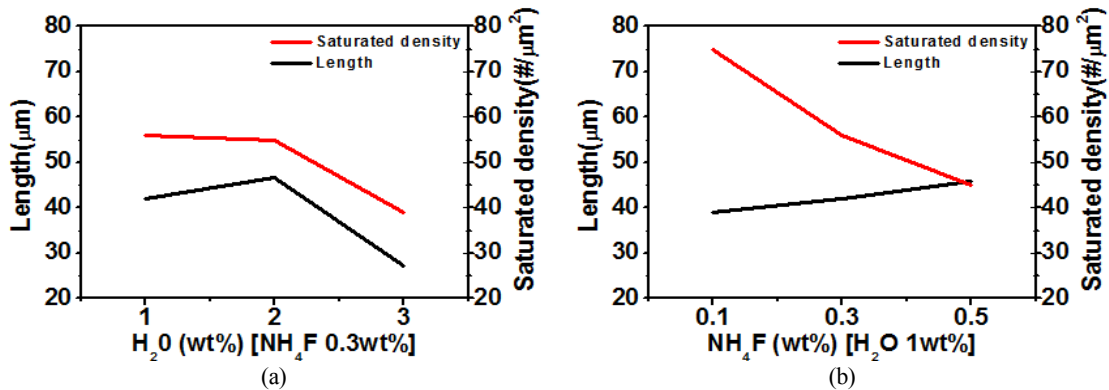


Fig. 8 Effects of NH₄F and H₂O on length and saturated density of TiO₂ nanotube: (a) H₂O at 0.3 wt% NH₄F, (b) NH₄F at 1 wt% H₂O.

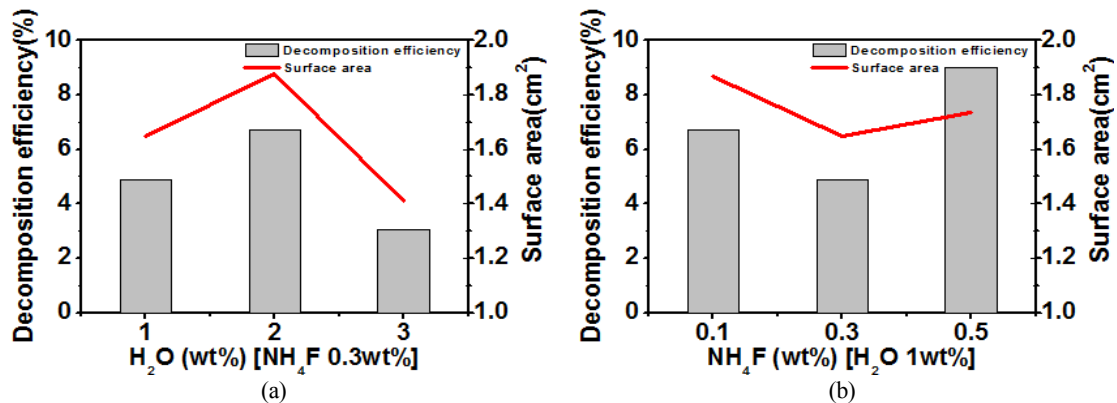


Fig. 9 Effects of NH₄F and H₂O on surface area of TiO₂ nanotube and decomposition efficiency: (a) H₂O at 0.3 wt% NH₄F, (b) NH₄F at 1 wt% H₂O.

정렬된 튜브 배열을 기대할 수 있다 [31].

3.2 NH₄F와 H₂O 농도에 따른 TiO₂ 나노튜브의 형상

Fig. 7은 NH₄F와 H₂O 농도에 따라 제조된 TiO₂ 나노튜브의 형상을 나타낸 그림이다. 제조된 TiO₂ 나노튜브의 형상의 변화를 분석하기 위해서 나노튜브의 길이와 포화밀도 그리고 표면적을 측정하였다. 튜브의 길이는 성장한 TiO₂의 평균 두께로 측정하였고, 광촉매 반응 시 빛과 반응할 수 있는 면적의 척도인 표면적 (s)은 equation (7)를 통해 계산되었으며 이 계산에 사용된 Ti의 면적(A)은 약 1 μm²이다:

$$s = 2\pi r \times h \times \rho + A \quad (7)$$

여기서 r은 나노튜브 내경 반지름, h은 나노튜브 길이, ρ은 μm²당 나노튜브의 수, 그리고 A는 titanium의 면적(1 = μm²)이다.

3.2.1 H₂O 농도에 따른 TiO₂ 나노튜브 길이

Fig.8a는 튜브의 길이가 1 wt%에서 2 wt%로 H₂O의 농

도가 증가할 때는 길어졌으나 H₂O의 농도가 더 증가됨에 따라 튜브의 길이가 다시 감소됨을 보였다. H₂O는 산소이온 공급원으로 산화막 형성 촉진과 수소이온 공급원으로 산화막 용해 촉진의 두 가지 역할을 한다 [24]. H₂O의 농도가 증가할수록 산소이온에 의한 산화막 성장은 equation (1)에 의해 증가하는 동시에 수소이온에 의한 산화막 용해 또한 equation (2)에 의해 증가하게 된다 [10]. 불소이온과 수소이온은 화학적 용해 속도를 결정한다(equation (2)). 전해질에 보다 많은 H₂O를 첨가하면 전해질 속에 수소 이온이 증가하고 이로 인해 산화물의 화학적 용해가 가속되고 나노튜브 길이가 짧아진다. H₂O의 농도가 2 wt%이상으로 높을수록 산화막을 많이 용해하고 길이가 보다 짧은 나노튜브가 된다. 한편, H₂O는 산소이온을 공급하여 산화막을 형성하는데, 매우 낮은 함량의 H₂O 즉, H₂O의 농도 2 wt% 이하에서는 H₂O에서 나오는 산소이온의 기증이 더 어려워서 산화막을 형성하는 경향이 적으므로 H₂O의 농도가 높을수록 산화막을 많이 형성하고 길이가 보다 긴 나노튜브가 된다 [35]. 이에 근거하여 H₂O가 2 wt%까지 증가할 때 H₂O는 산소이온 공급원의 역할이 우세하고 H₂O양이 2 wt%에서

3 wt%까지 증가 할 때, H₂O는 수소이온 공급원 역할로 우세하다고 사료 된다.

3.2.2 NH₄F 농도에 따른 TiO₂ 나노튜브 길이

길이에 미치는 NH₄F의 영향은 NH₄F 양이 증가할수록 튜브 길이가 증가하는 경향을 보인다 (Fig. 9d). NH₄F는 불소이온의 공급원으로 NH₄F 양이 증가할수록 전해질 속 불소이온이 증가한다. 이때 H₂O는 1 wt%로 고정되어 있다. 길이에 대한 H₂O의 영향에서 H₂O 2 wt%를 기준으로 H₂O의 역할이 바뀐 것을 고려하면, 고정 변수인 H₂O 1 wt%는 산소 공급원 역할이 우세하게 작용하고 증가하는 불소이온은 수소이온과 함께 튜브 하단에서 용해 반응을 촉진해 튜브 길이를 상대적으로 길게 성장시켰다고 사료된다.

3.2.3 포화밀도

첨가제 H₂O와 NH₄F 양이 증가함에 따라 포화밀도 그래프는 감소하게 나타났다 (Fig. 9c, 9d). 첨가제 NH₄F와 H₂O양이 증가하면 전해질 속 불소이온과 수소이온이 증가한다. 나노튜브 형성 메커니즘 중 기공이 생성되는 두 번째 단계에서 [9,10], 불소이온과 수소이온이 많아질수록 하나의 기공생성에 관여하는 이온의 양이 많아져 초기 기공의 크기가 커지고 튜브 지름이 커져 포화밀도가 줄어들었다고 사료된다.

3.3 NH₄F와 H₂O 농도에 따른 TiO₂ 나노튜브의 분해율 비교

3.3.1 표면적과 분해율

Fig. 9a, 9b는 표면적과 분해율을 나타낸 그래프이다. 그래프는 전반적으로 표면적과 분해율이 비례하는 경향을 나타냈다. 그리고 H₂O 1 wt%, NH₄F 0.5 wt%의 조건에서 가장 높은 분해율을 보였다. 표면적과 분해율이 비례하는 경향은 표면적이 반응면적이기 때문에 그에 해당하는 만큼 분해가 됐기 때문이다. 하지만, H₂O 1 wt%, NH₄F 0.5 wt% 조건이 가장 높은 분해율을 보이는 것은 표면적과 비례하지 않다. 이에 대한 원인은 튜브 길이에 있다고 보았다. H₂O 고정, NH₄F 변수 0.5 wt%의 튜브 길이가 0.1 wt%의 것보다 길다. 튜브의 길이가 길수록 흡수되지 못하고 반사된 빛은 튜브 내에서 흡수될 가능성이 크기 때문이다. 따라서 튜브 길이가 긴 NH₄F 0.5 wt%에서 더 많은 빛을 흡수하여 높은 분해율을 갖는다고 사료된다.

4. 결론

양극 산화법을 통해 TiO₂ 나노튜브를 제조하고 제조 시의 전해액의 조성에 따른 TiO₂ 나노튜브의 형상적 특성과 그 형상에 따른 광촉매 효율을 확인할 수 있었다. 물의 농도가 증가할수록 산소이온에 의한 티타늄의 산화 반응과 수소에

의한 용해반응의 결과로 나노튜브의 표면적과 길이는 증가하다가 감소하는 경향을 보였고 NH₄F의 농도가 증가할수록 불소이온에 의한 용해반응의 결과로 나노튜브의 표면적은 감소하다가 약간 증가하고 길이는 증가하는 경향을 보였다. 전해액의 H₂O와 NH₄F의 농도가 각각 1 wt%, 0.5 wt%인 제조 조건에서 가장 높은 분해율을 보였고 나노튜브의 표면적이 클수록 유기물과의 반응면적이 커져서 분해율이 증가하고 나노튜브의 길이가 길수록 빛을 많이 흡수하여 분해율이 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 2차 양극산화 시 생성된 섬유 형태의 잔해물을 초음파 처리를 통해 제거하였는데 이때 나노튜브의 길이를 감소시키지 않고 잔해물만 제거하여 나노튜브의 길이를 최대로 할 수 있는 방법을 고안해 내야할 것이다.

감사의 글

전공중합설계를 통해서 본 연구를 수행하는데 재정적, 학문적으로 도움을 준 홍익대학교 재료공학과에 감사를 드립니다.

References

1. G.-S. Kim, Y.-S. Kim, H. I. Kim, H.-K. Seo, O.-B. Yang, and H.-S. Shin, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 179 (2006).
2. J. B. and B. Zhou, *Chem. Rev.*, **114**, 10131 (2014).
3. A. Rezaee, Gh. H. Pourtaghi, A. Khavanin, R. Sarraf Mamoor, M. T. Ghaneian, and H. Godini, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, **5**, 305 (2008).
4. Y. Ku, Y.-C. Lee, and W.-Y. Wang, *J. Hazard. Mater.*, **138**, 350 (2006).
5. X. Pan, C. H. Chen, K. Zhu, and Z. Y. Fan, *Nanotechnology*, **22**, 23 (2011).
6. P. Pichat, *Molecules*, **19**, 15075 (2014).
7. M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. Vernerker, and J. Dubow, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1987 (1980).
8. J. H. Choi, H. J. Kim, Y. K. Lee, H. S. Jung, and K. S. Homg, *Polym. Sci. Technol*, **15**, 191 (2004).
9. S. Yoriya, Ph. D. Thesis, pp. 80-82, Pennsylvania State University, Pennsylvania (2010).
10. B.G. Lee, S.E. Lee, J.W. Choi, H.-J. Oh, O. Y. Lee, and C.-S. Chi, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **46**, 730 (2008).
11. P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 2904 (2011).
12. H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7235 (2007).
13. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, and C. A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **18**, 2588 (2003).
14. V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **25**, 1258 (1992).
15. G. E. Thompson, *Thin Solid Films*, **297**, 192 (1997).
16. J. Siejka and C. Ortega, *ECS J. Solid State Sci. Technol*, **124**, 883 (1977).
17. D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L27 (1993).

18. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, **90**, 2011 (2006).
19. S. Yoriya, Ph. D. Thesis, p. 75, Pennsylvania State University, Pennsylvania (2010).
20. H. Habazaki, K. Shimizu, S. Nagata, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B70 (2002).
21. S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, and W. Zhang, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 12759 (2009).
22. J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7463 (2005).
23. J. M. Macak and P. Schmuki, *Electrochim. Acta.*, **52**, 1258 (2006).
24. K. S. Raja, T. Gandhi, and M. Misra, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1069 (2007).
25. Y. Xue, Y. Sun, G. Wang, K. Yan, and J. Zhao, *Electrochim. Acta*, **155**, 312 (2015).
26. Z. B. Xie and D. J. Blackwood, *Electrochim. Acta*, **56**, 905 (2010).
27. Young Ku, Y.C.W.H., *Micro Nano Lett.*, **7**, 939 (2012).
28. Y. Q. Liang, Z. D. Cui, S. L. Zhu, and X. J. Yang, *Thin Solid Films.*, **519**, 5150 (2011).
29. J. M. Macak, H. Hilderbrand, U. Marten-Jahns, and P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.*, **621**, 254 (2008).
30. D. Wang, Y. Liu, B. Yu, F. Zhou, and W. Liu, *Chem. Mater.*, **21**, 1198 (2009).
31. Y. L. Cheong, K. P. Beh, F. K. Yam, and Z. Hassan, *Superlattice. Microst.*, **94**, 74 (2016).
32. S. Yoriya, Ph. D. Thesis, pp. 143-177, Pennsylvania State University, Pennsylvania (2010).
33. Francisco Javier Quintero Cortés, How to improve adhesion between TiO_2 nanotube/Ti substrate, <https://www.researchgate.net> (2015).
34. Y. Alivov, M. Pandikunta, S. Nikishin and Z. Y. Fan, *Nanotechnology*, **20**, 6 (2009).
35. M. Naghizadeh, S. Ghannadi, H. Abdizadeh and M. R. Golobostanfard, *Adv. Mater. Res.*, **829**, 907 (2014).