Korean Chem. Eng. Res., Vol. 49, No. 1, February, 2011, pp. 28-34

양극산화를 이용한 Titania Nanotube(TNT) 박막 제조

이영록 · 정지훈†

경기대학교 화학공학과
443-760 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6
(2010년 8월 9일 접수, 2010년 8월 28일 채택)

Preparation of Titania Nanotube Thin films by Anodizing

Youngrok Lee and Jihoon Jung†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, San 94-6, Yiui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi 443-760, Korea
(Received 9 August 2010; accepted 28 August 2010)

요 약

티타니아 나노튜브(Titania nanotube, TNT)는 티타늄을 F^- 이온을 함유한 전해질 하에서 전기로 양극산화 시켜 제조한 튜브형태의 박막으로 광학 활성을 가진다. 전해질은 증류수와 포름아마이드를 용매로 사용하였으며 HF, NaF, NH_4F를 F^- 이온 성분으로 사용하였다. 전압과 양극산화 시간이 증가함에 따라 TNT의 길이와 직경도 증가하였다. 양극산화에 의해 제조된 TNT는 매우 규칙적인 튜브형태였으며, 제조 조건에 따라 길이는 최대 13.7 μm이었다. 생성된 티타니아는 비정질이었으며 열처리에 의해 아나타제 결정으로 바뀌었다.

Abstract – Titania nanotube(TNT), which is a tube shaped thin film manufactured by anodizing titanium under F^- ion electrolyte, has photo activity. Distilled water and formamide were used as solvent, and HF, NaF, NH_4F were used as main F^- ions for the electrolyte. The length and the diameter of TNT increased as the voltage and anodizing time increased. TNT prepared by anodizing was a very ordered tube, and had a maximum length of 13.7 μm depending on the conditions of manufacturing. Titania prepared by anodizing was amorphous, and became an anatase crystal after heat treatment.

Key words: Titania, Nanotube, Anodizing, Thin Film

1. 서 론

양극산화란 금속 표면을 전기적으로 산화시켜 금속 산화물의 피막을 생성하는 방법으로, 이때 생성된 피막은 내식성, 내마모성이 강할 뿐 아니라 다공성이기 때문에 촉매로 사용하기 위한 많은 장점을 가지고 있다. 선행 연구에서는 전해질과 전류밀도 그리고 전압을 변화시키며 티타늄을 양극산화시켜 표면에 스펀지와 같은 다공성의 티타니아 필름을 형성시켰다. 제조된 티타니아 필름은 기존 광촉매에 비해 반응속도가 다소 낮았으나, 이 티타니아 필름에 전압을 걸어 줌으로써 반응속도를 크게 높일 수 있었다[1]. 즉, 전압을 가해준 티타니아 박막은 빛에 의해 생성된 전자와 정공의 재결합이 억제되어 OH 라디칼의 생성이 촉진되고 이로 인해 작은 표면적에도 불구하고 반응속도가 크게 증가되었다. 하지만 전압을 가해주는 공정은 산업적으로 볼 때 까다롭고 추가적인 에너지를 소모하는 과정이다. 따라서 전압을 가하지 않은 상태에서도 전자와 정공의 재결합을 억제시키기 위해서는 전자 확산도가 높은 티타니아가 필요하며, 이러한 목적에 가장 부합하는 Titania Nanotube(TNT)를 도입하였다. TNT는 도체가 아님에도 불구하고 튜브를 통한 전자의 확산이 잘 일어나 전자고속도로(electron highway)라고도 불려진다.

양극 산화 법으로 제조된 TNT는 1991년 Zwelling 등[2]에 의해 보고된 이후, Grimes 등[3-7, 20-22]에 의해 많은 연구가 이루어지면서 다양한 기공지름, 길이, 벽 두께를 가진 다양한 TNT를 양극 산화 법으로 제조할 수 있게 되었다. 이후, TNT는 수소 제조[8,9], 태양전지[10-13], 수소 저장[15], 가스 센서[16], 촉매 지지체[17], 광촉매[18,19]등에 적용되어지고 있다. 본 연구에서는 다양한 불소 이온이 포함된 물질과 용매를 이용하여 TNT의 길이, 직경, 결정성을 조절하기 위한 전해질, 시간, 전압, 온도 조건을 도출하고자 하였다. 이를 위해 TNT를 여러 전해질 조건에서 다양한 길이로 제조하고 전류밀도의 변화, FE-SEM, XRD 분석을 통하여 제조된 TNT의 특성을 파악하였다.

2. 실 험

실험에 사용된 티타늄 판(Aldrich, 0.127 mm, 99.7%)은 2 cm× 3 cm의 크기로 양극에 장치하고, 음극에는 길이 1 m의 백금 선을 코

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhjung@kgu.ac.kr

Table 1. Conditions of anodizing voltage and electrolyte

Time(hr)	Voltage(V)	Composition of Electrolytes
0.5~9	20	0.5 vol.% HF in DI water : acetic acid = 1 : 7
0.5~9	20	0.5 M Na_2SO_4, 0.5 M H_3PO_4, 0.2 M sodium citrate, 0.5 wt.% NaF in DI water, pH 4.2
1~4	10~30	0.15 M NH_4F + 5 vol% DI water in formamide

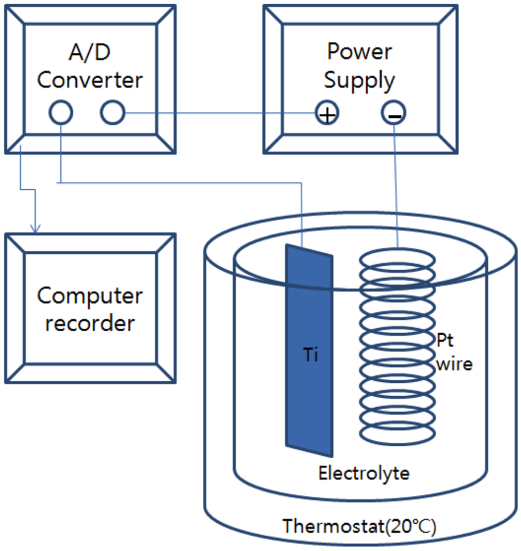

Fig. 1. Schematic diagram of anodizing apparatus.

일형태로 감아 장치하였다. 두 전극의 극간 거리는 2 cm로 하여 전압, 전해질, 시간 변화에 따라 양극산화를 실시하였다.

산화 막을 제거하기 위하여 티타늄 판을 HNO_3 : HF : DI water = 3:1:1 용액에서 전처리를 하였다. 표면처리가 끝난 티타늄 판은 직류전원 공급장치(JIE HAN-30010A)를 이용하여 주어진 전압, 시간 및 전해질에서 양극산화를 실시하였으며, 양극산화 시간에 따른 전류밀도의 변화는 전류계를 컴퓨터와 연결하여 실시간으로 측정하였다. 각 양극산화 조건은 Table 1에 나타내었다. 양극산화는 발열반응이므로 반응이 진행되는 동안 전해질의 온도는 항온조를 이용하여 20 ℃를 유지시켰다. 양극산화 후 증류수 및 에탄올로 세척 후 110 ℃ 오븐에서 30분 동안 건조시킨다. 이후 결정 성장을 위해 공기 조건에서 500 ℃(1 ℃/min) 2시간 동안 열처리하였다. 양극산화에 사용된 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 양극산화 후 형성된 TNT의 평면 및 단면의 형태는 FE-SEM(JEOL Model JSM-6500F)으로 관찰하였으며 결정구조는 X선 회절 분석기(PANalytical)로 확인하였다.

3. 실험결과

3-1. 양극산화 시간에 따른 전류의 변화

Fig. 2에 전해질과 양극시간 따른 전류의 변화를 나타내었다.

양극산화에 의해 TNT 박막을 형성하는 과정에서 전류밀도는 일반적으로 감소-증가-감소의 패턴을 보인다. 첫 단계에서 나타나는 갑작스런 전류밀도의 감소는 티타늄 표면에 치밀한 산화층(barrier layer)이 형성되며 저항이 급격하게 증가하기 때문이다. 다음 단계에서의 전류밀도 증가는 형성된 산화층이 전해질에 포함된 F^-이온으로 인해 다공성의 TNT 구조가 형성되어 전자확산도 증가에 따라 저

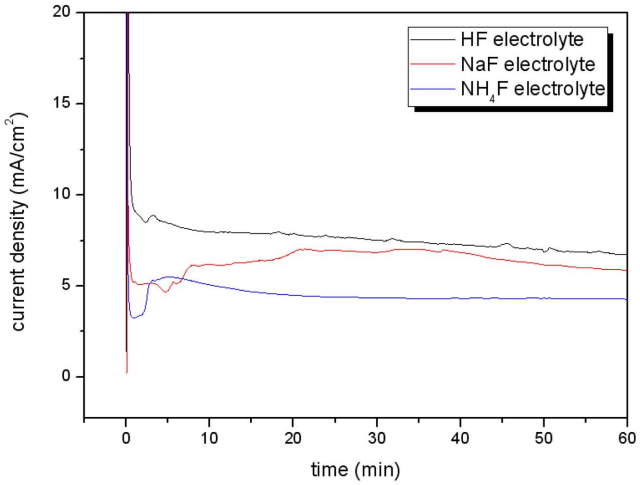

Fig. 2. Change of current density with anodizing time and electrolyte.

항이 감소됨을 의미한다. 마지막 단계에서는 TNT 박막 두께가 지속적으로 증가하면서 저항 증가에 따라 전류밀도가 서서히 감소한다. 즉 양극산화가 진행되는 동안 전류밀도의 변화는 화학적 용해 과정과 화학적 산화 공정 사이의 평형 관계를 나타낸다. 본 연구에서 사용한 세 전해질을 비교해 보면 전류밀도의 크기와 감소-증가-감소가 나타나는 시간은 차이가 있지만, 전체적인 패턴이 비슷하게 나타나는 것으로 보아 양극산화에 의한 나노튜브가 잘 형성되었다고 판단된다.

전류밀도의 크기를 비교해 보면 HF를 포함한 전해질이 가장 높은 전류밀도를 나타내었고 NH_4F를 포함한 전해질이 가장 낮은 전류밀도를 나타내었다. 전압이 같다고 가정하면 전류밀도가 낮을수록 저항이 크다는 것을 의미하며 이는 TNT 박막의 두께가 두껍다는 것을 나타낸다. 전류의 세기가 따라서 전류밀도의 측정결과에 의하면 HF를 포함한 전해질에서 가장 얇은 두께의 TNT 박막이 생성되며 NH_4F를 포함한 전해질이 가장 두꺼운 TNT 박막이 생성된다는 것을 알 수 있다. 이는 다음 장에서 설명한 생성된 TNT의 FE-SEM 분석결과와 일치하는 결과이다.

전류밀도의 패턴을 비교해 보면 HF와 NH_4F 전해질은 유사하나 NaF는 약간 다른 거동을 보인다. 즉 HF와 NH_4F 전해질은 5분 안에 전류밀도의 감소와 증가가 완료되고 이후에는 전류밀도가 서서히 감소한다. 반면에 NaF 전해질은 전류밀도가 5분까지 감소한 후 약 40분까지 전류밀도의 증가가 계속되며, 이후 다른 전해질보다 큰 비율로 감소한다. 이는 NaF 전해질에서는 초기에 나노튜브가 잘 형성되지 않는다는 것을 의미하며, 40분 이후에는 상대적으로 TNT의 두께 증가율이 클 것으로 예상되었다. 실제로 FE-SEM 분석결과 NaF 전해질의 경우 다른 전해질과는 달리 양극산화 시작 30분까지는 나노튜브가 형성되지 않았으며, 이후 TNT 두께의 상대적인 증가폭이 다른 전해질에 비해 큼을 알 수 있었다.

3-2. 전자현미경 분석

3-2-1. 수용성 용매 전해질에서 시간에 따른 TNT 형성

Fig. 3은 아세트산을 포함한 수용액에 0.5 vol.% HF[23]를 첨가한 전해질에 20 V의 전압으로 양극산화한 TNT의 표면 및 단면을 시간대별로 FE-SEM으로 분석한 결과이다. 양극산화 후 500 ℃ 열처리 과정을 거쳤으며 갈라짐 현상이나 이물질이 관찰되지 않은 TNT가

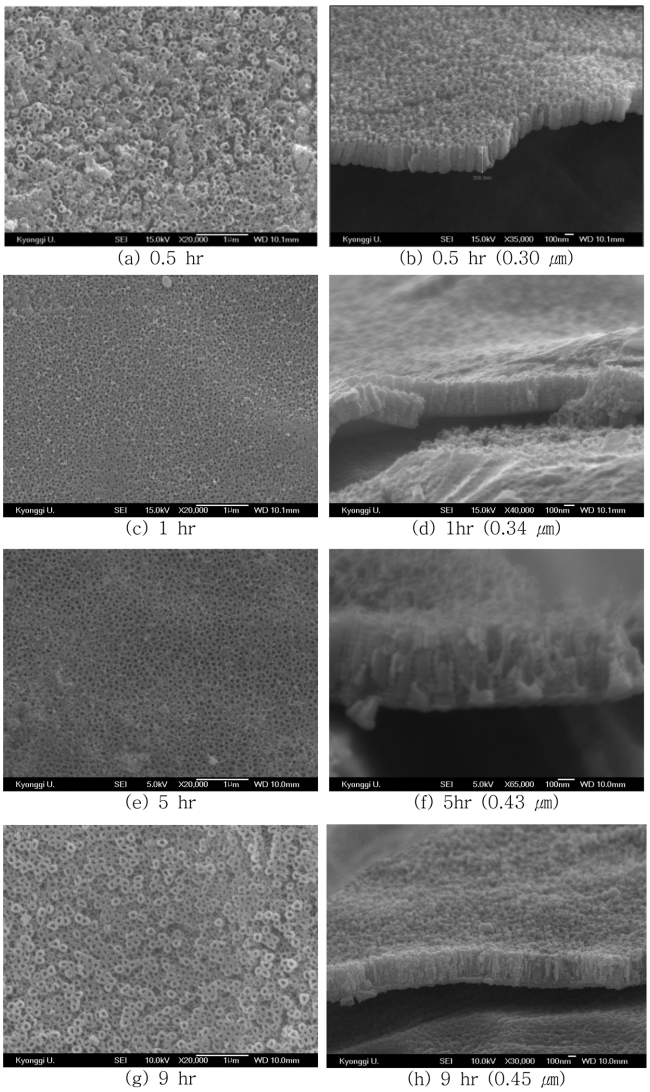

Fig. 3. FE-SEM images of the titania nanotube arrays prepared by anodizing at 20 V in in DI water : acetic acid = 1 : 7 +0.5 vol.% HF. (a), (c), (e), (g) surface view; (b), (d), (f), (g) cross sectional view.

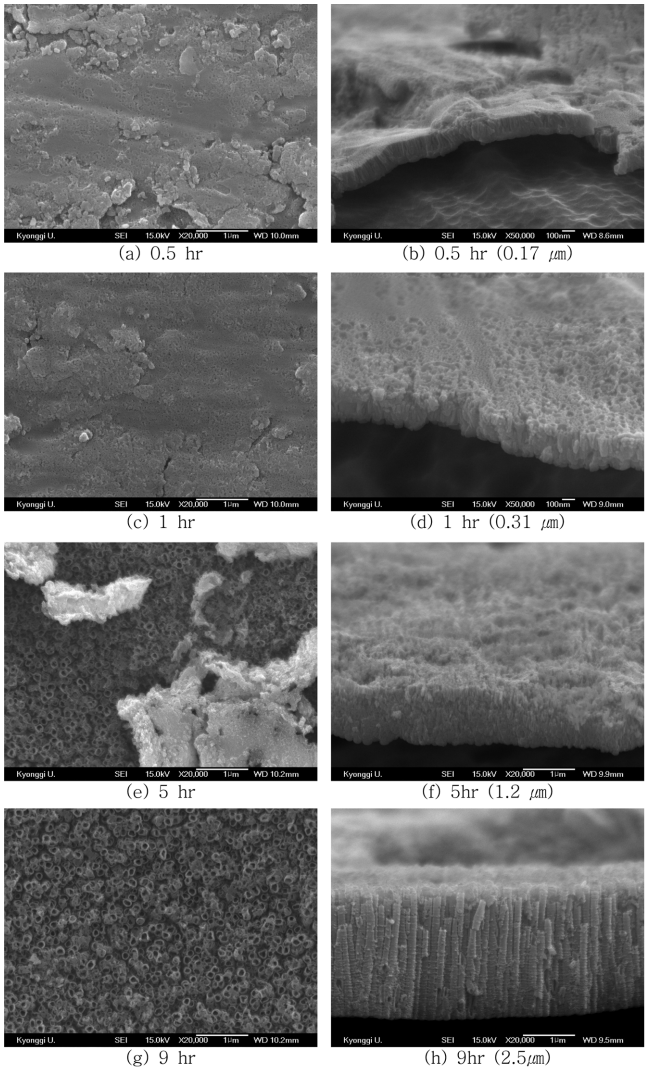

Fig. 4. FE-SEM images of the titania nanotube arrays prepared by anodizing at 20 V in DI water + 0.5 M Na_2SO_4, 0.5M H_3PO_4, 0.2 M sodium citrate, 0.5 wt.% NaF. (a), (c), (e), (g) surface view; (b), (d), (f), (g) cross sectional view.

서로 조밀하게 붙어 있는 형태이다. 0.5시간부터 표면에 100 nm의 다공성 기공 구조가 형성되고 단면에서는 튜브형태가 관찰된다. 1시간 후 약 0.34 μm 길이의 TNT가 관찰되었고, 5시간 후 0.43 μm, 9시간 후 약 0.45 μm 길이의 TNT가 형성되었다. 본 전해질에서는 양극산화 시간에 따른 TNT 길이의 증가가 상대적으로 낮았으며, 이는 시간에 따라 전류밀도의 변화가 작았던 것과도 일치하는 결과이다.

Fig. 4는 수용액에 0.5 M Na_2SO_4, 0.5 M H_3PO_4, 0.2 M sodium citrate, 0.5 wt.% NaF를 첨가 후, NaOH로 pH를 4.2로 조절한 전해질[24]에 20 V의 전압으로 양극 산화한 TNT 평면과 단면을 FE-SEM 분석한 것이다. 양극산화 0.5시간, 1시간 모두 튜브형태를 관찰할 수 없었고, 5시간부터 표면에 튜브의 형태가 나타나지만 표면의 일부가 산화층으로 덮여 있으며 단면에서도 완전한 형태의 튜브는 관찰되지 않았다. 양극산화를 9시간 진행한 후 산화층의 덮임이 없는 완전한 튜브형태의 기공이 표면에 나타났으며, 단면에서도 완전한 형태의 TNT가 성장했음을 알 수 있다. 단면 사진으로부터 튜브의 길이는 0.5시간에 0.17 μm, 1시간에 0.32 μm, 5시간에 1.2 μm, 9시간에 2.5 μm로 측정되었다. 전류밀도 측정에서 예상한 바와 같이 양극산화 시간이 늘어남에 따라 길이도 비례하여 증가함을 알 수 있다.

3-2-2. 유기 용매 전해질에서 시간에 따른 TNT 형성

일반적으로 수용성 전해질을 이용한 양극산화는 10 μm 이상 길이의 TNT를 제조할 수 없지만 유기 용매의 전해질에서는 그 이상의 TNT가 제조가능하다고 알려져 있다[25-27]. 따라서 보다 긴 TNT 박막을 얻기 위하여 본 실험에서는 30 V 전압에서 0.15 M NH_4F와 5 vol% 증류수를 포름아마이드(formamide)에 첨가한 전해질을 사용하여 티타늄을 양극산화하였다.

Fig. 5는 포름아마이드를 용매로 한 전해질에서 시간별 TNT의 평면 및 단면을 FE-SEM 분석한 사진이다. 포름아마이드를 용매로 한 전해질에서는 물을 용매로 한 전해질에 비해 짧은 시간 내에 기공이 열려 있는 길이가 긴 TNT를 얻을 수 있었다. 양극산화 1시간에 기공이 열려 있는 5.3 μm 길이의 TNT가 형성되었고 2시간에 8.9 μm, 3시간에 11.2 μm, 4시간에 13.7 μm 길이의 TNT 박막이 현성되었다.

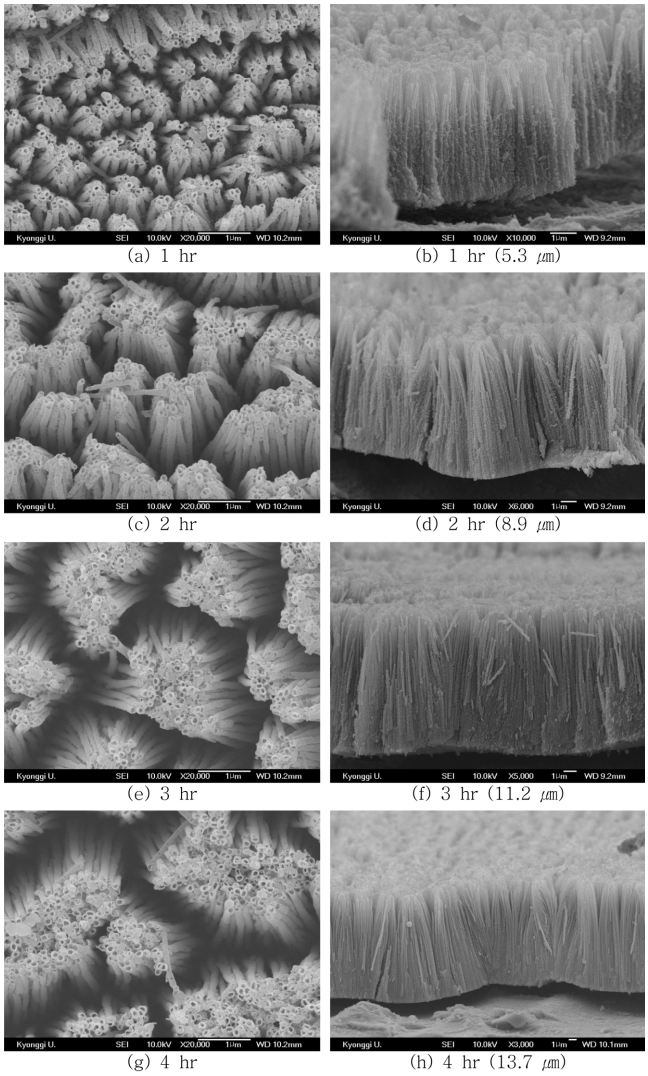

Fig. 5. Top and cross sectional view of FE-SEM image of TNT films prepared by anodizing in formamide + 0.15 M NH_4F + 5 vol% DI water. (a), (c), (e), (g) surface view; (b), (d), (f), (g) cross sectional view.

이는 수용성 전해질에서 얻은 TNT와 비교해 보았을 때 짧은 반응 시간에 긴 TNT를 얻을 수 있음을 보여준다. TNT의 길이가 길어질수록 표면에 생성된 박막의 기계적 강도는 약해져서 쉽게 부스러졌으며, 따라서 촉매 혹은 분리막으로 사용되기 위해서는 더 이상 긴 TNT는 의미가 없어 양극산화를 진행시키지 않았다. 그러나 동일한 유기 용매 전해질 조건하에서 수십 시간 동안 양극산화를 진행시키면 수십~수백 μm 길이의 TNT 박막을 제조할 수 있을 것으로 판단된다. 앞의 전류밀도 실험에서 가장 작은 값을 나타낸 이유가 두꺼운 박막으로 인한 저항의 증가임을 확인할 수 있다.

3-2-3. 유기 용매 전해질에서 전압에 따른 TNT 형성

양극 산화에 의해 형성된 TNT는 시간뿐 아니라 전압에 따라서도 다양한 형태를 나타낸다[25]. 본 실험에서는 0.15 M NH_4F +5 vol% DI water를 포름아마이드에 첨가한 유기용매 전해질을 사용하여 전압 변화에 따른 TNT의 형성을 관찰하였다. 양극산화 시간은 4시간으로 고정시키고 전압은 각각 10, 20, 30 V로 변화시켜 가며 실험하였다.

Fig. 6에 전압의 변화에 따른 FE-SEM 분석 결과를 나타내었다. 4시간의 양극산화가 진행된 후 10~30 V 전압 모두에서 튜브모양이 형성되었다. 10 V 전압에서는 60 nm 지름의 튜브가 6.7 μm 두께의 산화층을 형성하였으나 기공이 거의 닫혀 있어 완전한 튜브를 형성하지는 못하였다. 20 V 전압에서는 닫혔던 기공이 일부 형성되기 시작하였으며, 100 nm 지름의 튜브가 14.1 μm 두께의 산화층을 형성하였다. 30 V 전압에서는 기공이 완전히 발달된 형태이며 지름 147 nm, 길이 13.7 μm의 TNT가 형성되었다. 즉 전압이 증가함에 따라 지름도 함께 증가하였으며, 길이는 전압이 10 V에서 20 V로 증가할 때는 길어졌으나 20 V에서 30 V로 증가할 때는 길이의 변화가 거의 없었다.

전압과 시간이 TNT 튜브의 길이와 두께에 미치는 영향을 좀 더 정확히 분석하기 위하여 전압과 시간에 따른 TNT 길이 변화와 전압에 따른 지름의 변화를 측정하였다. Fig. 7(a)의 전압과 시간에 따른 TNT 길이를 나타낸 그래프에서 양극산화 시간에 따라 길이가 거의 비례하여 증가하는 것을 보여준다. 즉 가한 전압에 관계없이 양극산화 시간이 증가하면 TNT 길이도 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 양극산화 시간을 늘리면 수십 마이크로 길이를 가진 TNT도 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 한편 전압의 변화와 TNT 길이 변화가 항상 일치하지는 않음을 보여준다. 10 V와 20 V는 전압이 증가함에 따라 길이가 증가하였지만 20 V와 30 V는 전압이 변화했음에도 길이의 변화는 거의 없었다.

Fig. 7(b)는 전압의 세기에 따른 TNT의 지름 변화를 나타낸 그래프이다. 전압의 크기가 증가할수록 생성된 TNT의 지름도 거의 비례하여 증가함을 알 수 있다. 그러나 전압을 40 V로 증가시켜 양극산화를 한 경우 표면의 산화층이 갈라져서 TNT 막의 파괴가 일어나는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 6에서 10 V 전압 하에서는 튜브가 아닌 거의 막대에 가까운 형태에서 전압이 증가함에 따라 벽면이 얇아지고 지름이 커지면서 튜브가 형성됨을 관찰할 수 있다. 따라서 전압이 계속 증가하여 40 V에 이르면 튜브의 벽 두께가 극도로 얇아지게 되고 결국에는 결합력 및 강도가 약해져 TNT의 파괴가 일어나는 것으로 판단된다.

3-3. XRD 분석

길이별로 생성된 TNT 박막을 500 ºC에서 열처리 후, X선 회절분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 열처리 전 모든 TNT의 X선 분석결과 Fig. (a)와 같이 박막 아래쪽의 티타늄 피크만 나타나고 아나타제(anatase)나 루타일(rutile)의 티타니아 결정은 관찰되지 않았다. 황산 전해질에서 약 250 V 전압 하에서 티타늄 판을 양극산화시켜 표면에 스펀지 형태의 티타니아 막을 형성시켰던 사전연구에서는 열처리 없이 표면에 아나타제 결정이 생성되었으나[1], TNT를 형성시키는 본 연구에서는 낮은 전압으로 인해 양극산화 반응이 일어나는 표면의 온도가 상대적으로 낮아 비정질의 TNT 만이 생성된 것으로 해석된다. 그러나 제조된 TNT를 500 ºC에서 2시간 동안 열처리한 후 모든 TNT에서 아나타제 결정(2θ=25.3º, 37.8º, 48.0º, 54.2º, 55.2º)이 나타났다. XRD 피크는 TNT 길이에 영향을 받아 길이가 길수록 강한 피크가 나타난 것으로 판단된다. Fig. (b), (c), (d)에서와 같이 길이가 상대적으로 짧은 TNT에서 루타일 결정((2θ=27.7º)이 약하게 나타나나, TNT의 길이가 길어지면서 아나타제 결정의 비율이 상대적으로 커져 XRD로 관찰이 되지 않는다. 일반적으로 티타니아의 아나타제 결정이 높은 광학활성을 가지며 루타일 결정은 상대적으로

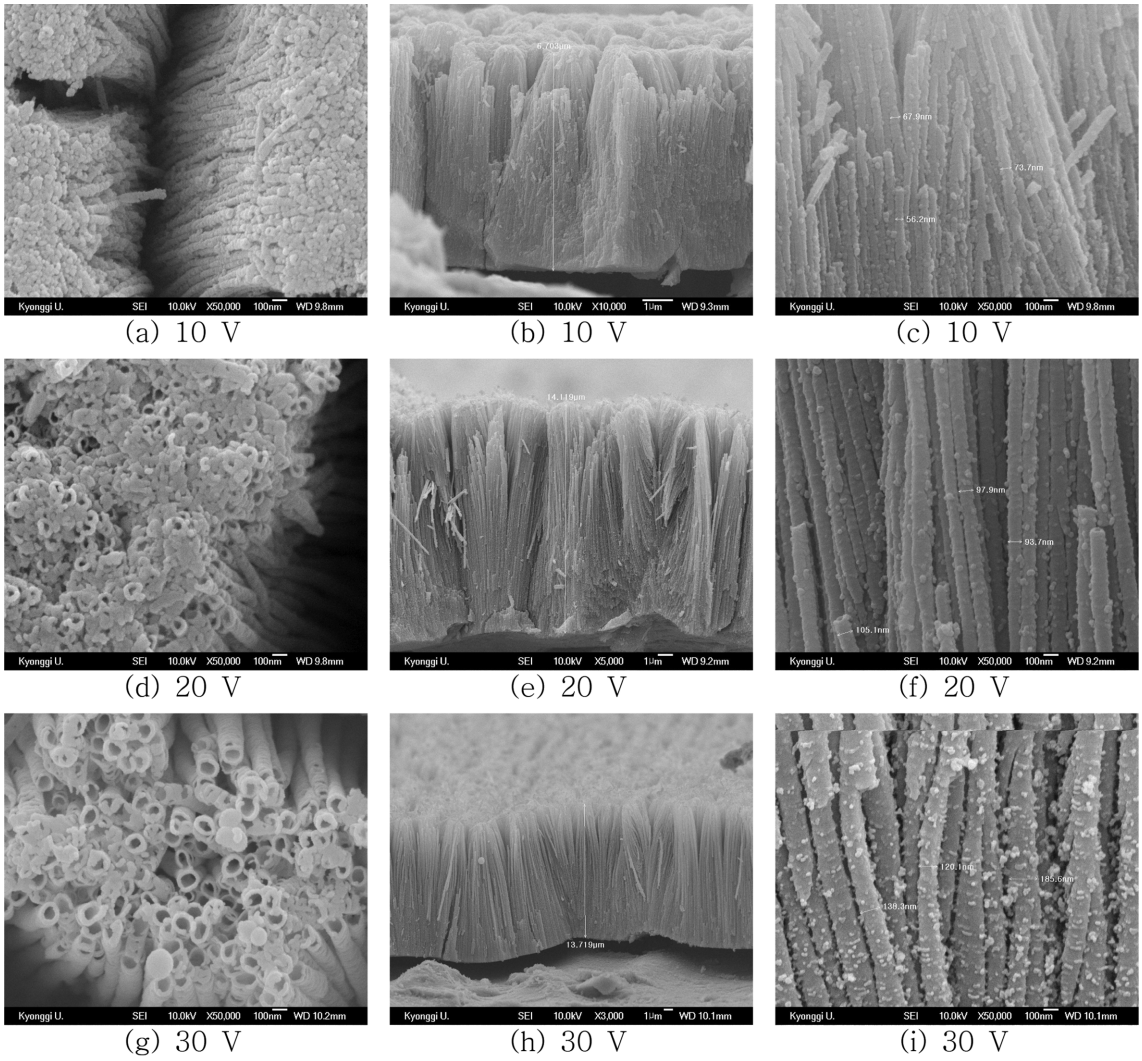

Fig. 6. FE-SEM top and cross sectional view images of TNT obtained with different anodizing voltages in formamide + 0.15 M NH_4F + 5 vol% DI water after 4 hours. (a), (d), (g) surface view; (b), (c), (e), (f), (h), (i) cross sectional view.

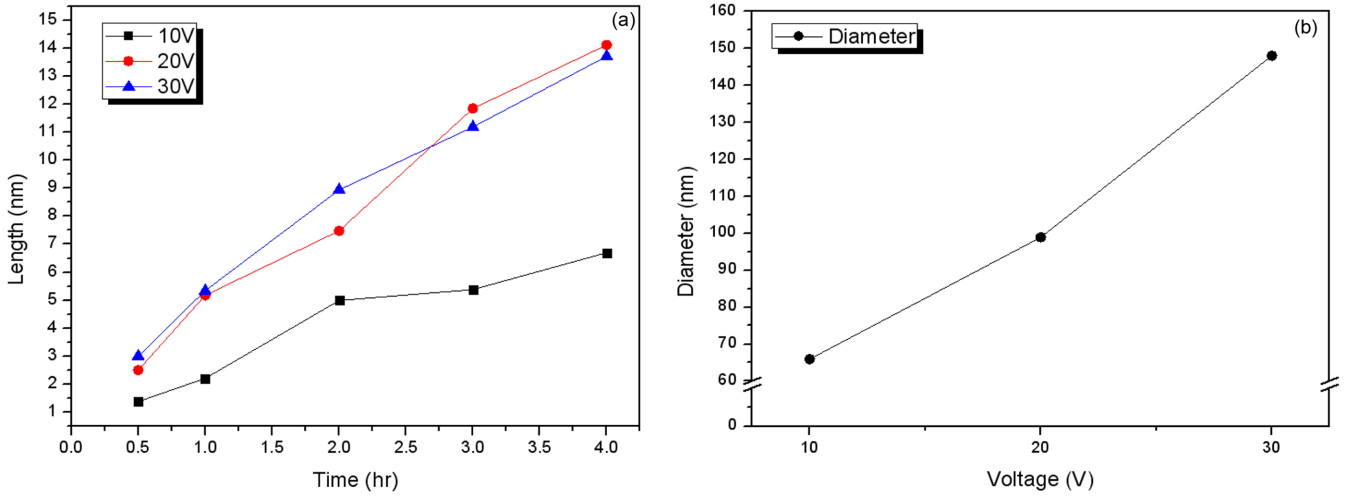

Fig. 7. (a)Length of the TNT as increasing of voltage and anodizing time, and (b)diameter of the TNT as increasing of voltage, for the formamide + 0.15 M NH_4F + 5 vol% DI water.

활성이 낮고, 비정질의 티타니아는 광학 활성이 거의 나타나지 않는다고 알려져 있다. 따라서 양극산화에 의해 제조된 TNT는 열처리를 거친 후 표면에 고정화된 광촉매 등으로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

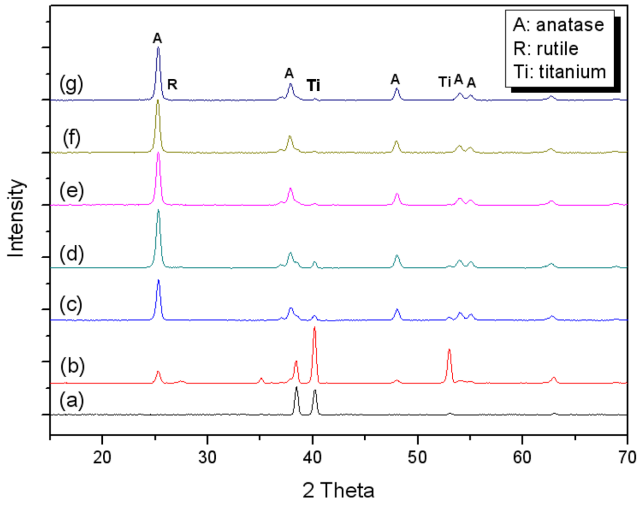

Fig. 8. XRD patterns of sample fabricated at different conditions after 500 °C heat treatment. (a)before calcination, (b)thickness =0.34 μm, 0.5 vol.% HF at 20 V, (c)thickness=2.53 μm, 0.5 wt.% NaF at 20 V, (d)thickness=5.34 μm, (e)thickness= 8.94 μm, (f)thickness=11.19 μm, (g)thickness=13.71 μm, 0.15 M NH_4F in formamide at 30 V.

4. 결 론

(1) HF, NaF, NH_4F 등의 불소 이온(F^-)이 함유된 전해질에서 티타늄 판을 양극 산화시켜 티타니아 튜브가 수직으로 정렬된 TNT 박막을 제조하였다. 이때 수용성 전해질에 비해 포름아마이드 유기 전해질에서 상대적으로 긴 길이의 TNT를 제조할 수 있었다.

(2) 유기 전해질에서 튜브의 길이는 양극산화 시간에 따라 계속 증가하며, 튜브의 지름은 가해준 전압에 비례하여 증가하나 40 V 이상에서는 튜브의 형태가 파괴되었다. 본 연구에서는 4시간의 양극산화 반응결과 최대 길이 약 13.7 μm, 최대 직경 약 150 nm의 TNT를 제조할 수 있었다.

(3) 제조된 TNT는 비정질이었으나 열처리에 의해 광학활성을 가지는 아나타제 혹은 루타일 결정으로 바뀌었으며, TNT의 길이가 길어질수록 아나타제 결정의 비율이 증가하였다. TNT 박막을 열처리하면 고정화된 광촉매와 전극 등으로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 일환(2008-C-CD11-P-09-0-0000)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Ahn, S., Choi, L. K. and Jung, J., "Characterization of Anodized Titanium Oxide Film and Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue with Microcurrent," *J. Adv. Oxid. Technol.,* **10**(2), 354-360(2007).
2. Zwilling, M., Aucouturier, M. and Darque-Ceretti, E., "Anodic Oxidation of Titanium and TA6V Alloy in Chromic Media. An Electrochemical Approach," *Electrochim. Acta,* **45**(6), 921-929(1991).
3. Varghese, O. K., Mor, G. K., Grimes, C. A., Paulose, M. and Mukherjee, N., "A Titania Nanotube-Array Room-Temperature Sensor for Selective Detection of Hydrogen at Low Concentrations," *J. Nanosci. Nanotechnol,* **4**(7), 733-737(2004).
4. Paulose, M., Varghese, O. K., Mor, G. K., Grimes, C. A. and Ong, K. G., "Unprecedented Ultra-high Hydrogen Gas Sensitivity in Undoped Titania Nanotubes," *Nanotechnology,* **17**(2), 398-402(2006).
5. Mor, G. K., Shankar, K., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Photoelectrochemical Properties of Titania Nanotubes," *J. Mater. Res.*, **19**, 2989-2996(2004).
6. Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube Arrays," *Nano Lett*, **5**(1), 191-195(2005).
7. Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., Mor, G. K. and Grimes, C. A., "Water- Photolysis Properties of Micron-Length Highly Ordered Titania Nanotube-Arrays," *J. Nanosci. Nanotechnol.,* **5**, 1158-1165(2005).
8. Raja, K. S., Misra, M., Mahajan, V. K., Gandhi, T., Pillai, P. and Mohapatra, S. K., "Photo-electrochemical Hydrogen Generation Using Band-gap Modified Nanotubular Titanium Oxide in Solar Light," *J. Power Sources,* **161**, 1450-1457(2006).
9. Raja, K. S., Mahajan, V. K. and Misra, M., "Determination of Photo Conversion Efficiency of Nanotubular Titanium Oxide Photoelectrochemical Cell for Solar Hydrogen Generation," *J. Power Sources*, **159**, 1258-1265(2006).
10. Macak, J. M., Tsuchiya, H., Ghicov, A. and Schmuki, P., "A New Concept Hybrid Electrochemical Surpercapacitor: Carbon/$LiMn_2O_4$ Aqueous System," *Electrochem. Commun.*, **7**, 1138-1142(2005).
11. Perez-Blanco, J. M. and Barber, G. D., "Ambient Atmosphere Bonding of Titanium Foil to A transparent Conductive," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**(9), 997-1002(2008).
12. Yang, D. J., Park, H., Cho, S. J., Kim, H. G. and Choi, W. Y., "TiO_2-nanotube-based Dye-sensitized Solar Cells Fabricated by An Efficient Anodic Oxidation for High Surface Area," *J. Phys. Chem. Solids,* **69**(5-6), 1272-1275(2008).
13. Paulose, M., Shankar, K., Varghese, O. K., Mor, G. K. and Grimes, C. A., "Application of Highly-ordered TiO_2 Nanotube-arrays in Heterojunction Dye-sensitized Solar Cells," *J. Phys. D: Appl. Phys.,* **39**, 2498-2503(2006).
14. Ong, K. G., Varghese, O. K., Mor, G. K., Shankar, K. and Grimes, C. A., "Application of Finite Difference Time Domain to Dye-sensitized Solar Cells: the Effect of Nanotube-array Negative Electrode Dimensions on Light Absorption," *Solar Energy Materials & Solar Cells,* **91**, 250-257(2007).
15. Pillai, P., Raja, K. S. and Misra, M., "Electrochemical Storage of Hydrogen in Nanotubular TiO_2 Arrays," *J. Power Sources*, **161**, 524-530(2006).
16. Paulose, M., Varghese, O. K., Mor, G. K. and Grimes, C. A., "Unprecedented Ultra-high Hydrogen Gas Sensitivity in Undoped Titania Nanotubes," *Nanotechnology,* **17**, 398(2006).
17. Macak, J. M., Tsuchiya, H., Bauer, S., Ghicov, A., Schmuki, P., Barczuk, P. J., Nowakowska, M. Z., Chojak, M. and Kulesza, P. J., "Self-organized Nanotubular TiO_2 Matrix as Support for Dispersed Pt/Ru Nanoparticles: Enhancement of the Electrocatalytic Oxidation of Methanol," *Electrochem. Commun.,* **7**, 1417(2005).
18. Adachi, M., Murata, Y., Harada, M. and Yoshikawa, Y., "Formation of Titania Nanotubes with High Photo-Catalytic Activity," *Chem. Lett.*, **29**, 942(2000).

19. Chu, S. Z., Inoue, S., Wada, K., Li, D., Haneda, H. and Awatsu, S., "Highly Porous ($TiO_2SiO_2TeO_2$)/Al_2O_3/TiO_2 Composite Nanostructures on Glass with Enhanced Photocatalysis Fabricated by Anodization and SolGel Process," *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6586 (2003).
20. Gong, D., Grimes, C. A., Varghese, O. K., Hu, W., Singh, R. S., Chen, Z. and Dickey, E. C., "Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation," *J. Mater. Res.,* **16**, 3331(2001).
21. Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation," *J. Mater. Res*., **20**, 230(2005).
22. Mor, G. K., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Enhanced Photocleavage of Water Using Titania Nanotube-Arrays," *Nano Lett.*, **5**, 191-195(2005).
23. Lee, W. J., Alhoshan, M. and Smyrl, W. H., "Titanium Dioxide Nanotube Arrays Fabricated by Anodizing Processes," *J. Electrochem.Soc.*, **153**(11B), 499-B505(2006).
24. Kang, S. H., Kim, J. Y., Kim, H. S. and Sung, Y. E., "Formation and Mechanistic Study of Self-ordered TiO_2 Nanotubes on Ti Substrate," *J. Ind. Eng. Chem*, **14**. 52-59(2008).
25. Shankar, K., Mor, G. K., Prakasam, H. E., Yoriya, S., Paulose, M., Varghese, O. K. and Grimes, C. A., "Highly-ordered TiO_2 Nanotube Arrays up to 220 μm in Length: Use in Water Photoelectrolysis and Dye-sensitized Solar Cells," *Nanotechnology*, **18**, 065707 (2007).
26. Paulose, M., Shankar, K., Yoriya, S., Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Mor, G. K., Latempa, T. A., Fitzgerald, A. and Grimes, C. A., "Anodic Growth of Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays to 134 μm in Length," *J. Phys. Chem. B*, **110**(33), 16179-16184 (2006).
27. Paulose, M., Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Peng, L., Popat, K. C., Mor, G. K., Desai, T. A. and Grimes, C. A., "TiO_2 Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion," *J. Phys. Chem. C*, **111**(41), 14992-14997 (2007).