

رشد نانوساختارهای اکسیدتیتانیوم با روش‌های آندایز و تبخیر شیمیایی و بررسی خواص فیزیکی آنها

طاهره حسین زاده¹، زهره قرآن‌نویس^{2*}

¹دانشکده فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاداسلامی، تهران، ایران

²گروه فیزیک، دانشکده علوم، واحد کرج، دانشگاه آزاداسلامی، کرج، ایران

دریافت: 1396/12/15 ویرایش نهایی: 1397/03/12 پذیرش: 1397/04/11

چکیده

در این تحقیق نانوساختارهای اکسید تیتانیوم با مورفولوژی‌های نانوصفحه و نانولوله با دو روش متفاوت تبخیر شیمیایی و آندایز تشکیل شده‌اند و ریخت شناسی و خواص فیزیکی این دو ساختار از جمله ساختار و پاسخ نوری به ترتیب با دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و دستگاه بازتاب پخشی (DRS) بررسی شده‌است. مشاهده شد که دو مورفولوژی متفاوت از اکسیدتیتانیوم خواص ساختاری و اپتیکی منحصر به فرد خود را داشته است. این خواص متفاوت فیزیکی از اکسید تیتانیوم می‌تواند منجر به کاربردهای متفاوتی از این ماده شود. بنابراین با کنترل مورفولوژی اکسیدتیتانیوم با به‌کارگیری روش‌های متفاوت امکان تغییر خواص فیزیکی و در نتیجه کاربردهای متفاوت خواهد بود.

کلیدواژگان: نانولوله، نانوصفحه، اکسیدتیتانیوم، آندایز، تبخیر شیمیایی

مقدمه:

اتم‌های تیتانیوم در نوار رسانش برانگیخته شده و اتم‌های اکسیژن در نوار ظرفیت قرار می‌گیرند. دی‌اکسیدتیتانیوم به‌عنوان یک نیم‌رسانا دارای گاف انرژی (نوار ممنوعه) پهن در حدود 3eV است و لبه گاف انرژی آن در موقعیت مناسبی برای جذب نور خورشید قرار گرفته است. در نیم‌رساناها الکترون‌ها در نوار ظرفیت تحت اثر انرژی خارجی می‌توانند به‌نوار رسانش حرکت و برانگیخته شوند که این حالت برانگیختگی معمولاً در آنها ناپایدار است و سریعاً به‌حالت عادی باز می‌گردند، اما دی‌اکسیدتیتانیوم هنگامی که برانگیخته شود مدت زمان بیشتری نسبت به مواد دیگر در حالت برانگیختگی باقی می‌ماند و به‌همین دلیل به‌عنوان یکی از بهترین

دی‌اکسیدتیتانیوم حجمی به‌عنوان ماده غیرسمی، سازگار با محیط زیست، مقاوم در برابر خوردگی، کم هزینه، پایدار، همیشه در دسترس و با قابلیت فوتوکاتالیستی شناخته شده‌است و به‌طور فراوان در مواد آرایشی مثل ضد آفتاب‌ها، مواد رنگی و مهندسی پزشکی استفاده می‌شود [1]. دی‌اکسیدتیتانیوم دارای ویژگی‌های منحصر به فرد فیزیکی از جمله دمای ذوب و جوش بالا به ترتیب 1610°C و 3000°C ، خاصیت پارامغناطیسی وابسته به دما و غیر حلال بودن در آب مانند اسیدها را می‌باشد [2]. از نظر الکتریکی، در دی‌اکسیدتیتانیوم هر یون Ti^{+4} توسط شش یون O^{2-} احاطه شده است که

*نویسنده مسئول: ghoranneviszohreh@gmail.com

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.



این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخصیص 4.0 بین‌المللی می‌باشد.

فوتوکاتالیست‌ها شناخته می‌شود. همچنین به دلیل این خاصیت فوتوکاتالیستی فرایند بازترکیب حفره و الکترون به‌کندی انجام می‌شود که از زوج الکترون-حفره تولید شده می‌توان برای پاکسازی آلودگی‌های خطرناک مانند: آلودگی آب‌های زیرزمینی یا کنترل آلودگی هوا استفاده کرد [3].

در دهه 90 توسط گروه مختلفی از دانشمندان مثل تری باسنج، ادوارد، گرتزل و همکاران از این ماده برای بهبود بازده سلول‌های خورشیدی رنگ دانه‌ای و یا سطوح فوتوکاتالیستی استفاده شد [4]. دی‌اکسیدتیتانیوم دارای ساختارهای بلوری مختلف مانند آناتاز، روتایل و بروکیت و با ویژگی‌های متمایز شناخته شده است. ساختار آناتاز طول موج‌های کوتاه‌تر را بهتر جذب می‌کند و به همین دلیل بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. در مورد ساختار روتایل قابلیت جذب نور در محدوده طول موجی نزدیک‌تر به طیف مرئی است و در نتیجه این ساختار بلوری بیشترین ضریب بازتاب در محدوده فرابنفش را دارد و در محصولات محافظ در مقابل نور فرابنفش استفاده می‌شود. ساختار آخر، ساختار بروکیت است که کاربرد زیادی در صنعت ندارد [5]. در طی 20 سال اخیر کاربرد دی اکسیدتیتانیوم در علوم مختلف افزایش یافته است و سبب بهبود ویژگی‌های فوتولتایی سلول‌های خورشیدی و خود تمیزکننده، پوشش‌های بیوپزشکی، الکتروود باطری، تولید هیدروژن در حسگرها و لایه‌های نازک هوشمند شده است [6-11]. در تمام کاربردهای ذکر شده، لازم است که سطح مقطع ویژه بیشینه شود تا بتوان بیشترین بازده ممکن را به دست آورد. بنابراین نانو ساختارهای دی اکسیدتیتانیوم به‌وفور مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به گرم شدن کره زمین و کمبود منابع سوخت فسیلی جوامع بشری را در پی آن داشته است که انرژی‌های پایان‌ناپذیر و پاک مانند انرژی خورشیدی را جایگزین

کنند. در سلول‌های خورشیدی فوتوکاتالیستی مانند سلول‌های رنگ دانه‌ای که براساس واکنش شیمیایی کار می‌کنند، جهت بهبود بازده سلول نانو ساختارهای مختلف دی‌اکسیدتیتانیوم به‌عنوان فوتوالکتروود استفاده می‌شود [12]. ساختارهای هندسی متفاوت در ابعاد نانو مانند نانولوله‌ها [13]، نانوصفحه [14-15] و نانومیله‌ها [16] به دلیل قابلیت در کنترل رفتار شیمیایی و فیزیکی به‌صورت ویژه مورد پژوهش قرار گرفته‌اند. با محدود کردن ابعاد ساختاری به‌نانو، نسبت سطح به‌حجم افزایش می‌یابد و با بهبود سرعت انتقال الکترون و جداسازی حامل‌های بار، احتمال بازترکیب حفره و الکترون کاهش می‌یابد. رشد نانو ساختارهای دی‌اکسیدتیتانیوم با روش‌های مختلفی مثل: رسوب‌دهی محلول شیمیایی، تبخیر شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل انجام است [22-17]. در این پژوهش رشد و بررسی خواص فیزیکی و ساختاری و ریخت شناسی نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم با دو روش متفاوت تبخیر شیمیایی و آندایز ساختاری توسط دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) و دستگاه بازتاب پخشی (DRS) مورد مطالعه قرار گرفت.

رشد نانوصفحه اکسید تیتانیوم با استفاده از

روش تبخیر شیمیایی

یکی از روش‌های رشد نانو ساختارها تبخیر شیمیایی است. برای رشد نانوصفحه اکسیدتیتانیوم، ابتدا فویل تیتانیوم را برش داده و به مدت 20 دقیقه در هریک از محلول‌های اتانول، استون و آب یونیزه شده در اولتراسونیک شستشو دادیم. سپس با استفاده از دستگاه لایه‌نشانی کندوپاش، لایه نازکی از طلا با ضخامت 10nm روی سطح فویل نشانداده شد. سپس نمونه آماده شده تحت

در داخل کوره قرار داده و با نرخ $2/5 \text{ c}^\circ \text{ min}^{-1}$ دما را افزایش داده تا در دمای 450 c° به مدت یک ساعت در هوا بازپخت شود. در نهایت برای بار آخر نمونه را به مدت 1 ساعت آندایز کرده تا نانولوله‌هایی با طول دلخواه روی سطح فویل رشد یابند. جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل TeScan-Mira III، بررسی ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتوی ایکس (XRD) توسط کاتد $\text{Cu K}\alpha$ مدل Xpert PRO MPD و بررسی ساختار ایتیکی از دستگاه بازتاب پخشی (DRS) مدل Avaspec-2048-TEC استفاده شد.

تصاویر FESEM نانو ساختارهای اکسیدتیتانیوم با روش‌های آندایز سیون و تبخیر شیمیایی

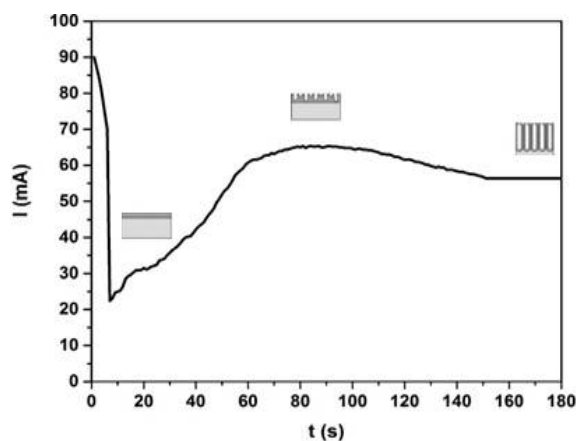
جهت بررسی ریخت شناسی سطح تصاویر FESEM تحلیل شده است. شکل 1 نانو صفحه‌های اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد که رشد در جهت ترجیحی مشاهده نشده و علاوه بر این رشد صفحه‌ها در جهات مختلف توسط صفحات کناری کنترل می‌شود. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود نانو صفحه‌های رشد یافته به صورت مستطیل‌های مشابه با ضخامت و پهنای میانگین به ترتیب 60 nm و 700 nm است. با توجه به روش توضیح داده شده در رشد نانو صفحه، وجود لایه نازک طلا به عنوان کاتالیزر نقش مهمی در شکل‌گیری این صفحات دارد. در شکل 2 نانولوله‌ها اکسیدتیتانیوم با ساختاری منظم و به هم فشرده مشاهده می‌شود که با روش آندایز تهیه شده‌اند. لوله‌های بسیار مشابه با قطر و ضخامت میانگین به ترتیب 65 nm و 25 nm مشاهده می‌شود. فرایند شکل‌گیری

شرایط آزمایشگاهی مشخص زیر در دستگاه تبخیر شیمیایی قرار داده شد، به طوری که ابتدا به مدت 4 ساعت گاز آرگون با خلوص 99/99% با شار 200 sccm وارد کوره شده، سپس گاز آرگون با خلوص 99/99% و همان شار 200 sccm از محفظه استون عبور کرده و هم‌زمان دمای کوره با نرخ $30 \text{ c}^\circ \text{ min}^{-1}$ زیاد شد تا به دمای 850 c° رسید و به مدت 90 دقیقه در این دما نگه داشته شد و در نهایت تحت گاز آرگون به دمای محیط رسید.

رشد نانولوله اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش آندایز

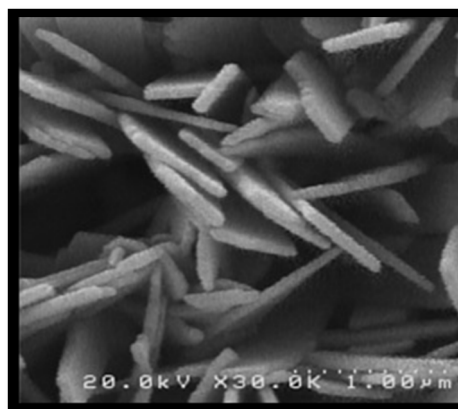
در روش آندایز دو الکتروود وجود دارد که فویل تیتانیوم به عنوان آند و فویل پلاتین به عنوان کاتد است. محلول آندایز اتیلن گلیکول است که شامل 2 درصد حجمی آب یونیزه شده و 0/3 درصد وزنی نمک آمونیوم فلورید است. در فرایند آندایز با اعمال ولتاژ مستقیم بین کاتد و آند فرایند آندایز آغاز می‌شود و نانولوله‌ها روی سطح فویل شکل می‌گیرد. به دلیل اینکه این نانولوله‌ها با گذشت زما تغییر شکل داده و به نانومیله تبدیل می‌شود، از روش آندایز چند مرحله‌ای استفاده می‌کنیم تا نانولوله‌های هم‌جهت و فشرده رشد یابند. ابتدا فویل تیتانیوم را در ابعاد مناسب برش و به مدت 20 دقیقه در هریک از محلول‌های اتانول، استون و آب یونیزه شده در حمام فراصوتی شستشو داده شد. به مدت یک ساعت فویل تیتانیوم را تحت ولتاژ 55 V آندایز شد و سپس از محلول خارج شده و در داخل محلول آب اکسیژنه شستشو داده شده تا فقط الگوی حفره‌ای شکل روی سطح فویل باقی بماند. در مرحله بعدی مجدداً در همان محلول و مطابق با شرایط آزمایش مرحله اول به مدت سه ساعت آندایز شد تا نانو لوله‌های منظم روی سطح فویل به وجود آید، مجدداً در داخل محلول آب اکسیژنه شستشو داده و سپس

یون های فلورید موجود در الکترولیت به شکل گیری نانولوله ها در سطح لایه اکسیدی کمک می کند به طوری که اگر یون های فلورید وجود نداشته باشد با افزایش لایه اکسیدی میدان کاهش و جریان افت می یابد. بنابراین یون های فلورید با ایجاد خوردگی در لایه اکسیدی و تشکیل یون های $[\text{TiF}_6]^{2-}$ سرانجام حفره هایی روی سطح لایه اکسیدی به وجود می آورند. با گذشت زمان این حفره ها در سطح لایه اکسیدی عمیق تر می شود و با عمیق تر شدن این حفره ها سطح فعال لایه اکسیدی افزایش و جریان زیاد می شود. زمانی که این دو واکنش اکسیداسیون و تجزیه شیمیایی به تعادل برسند، جریان بیشه می شود و نانو لوله های منظم و فشرده تشکیل می شود. با گذشت زمان بیشتر فقط طول نانولوله ها افزایش می یابد و همزمان با آن جریان کاهش می یابد (شکل 3).

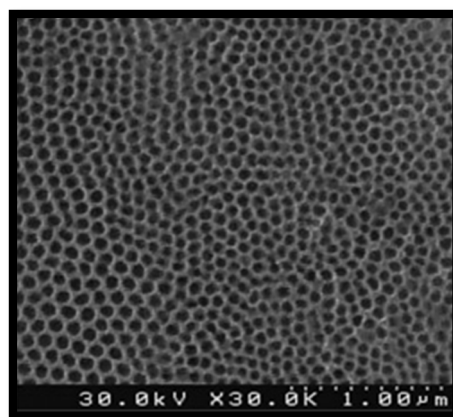


شکل 3. منحنی جریان برحسب زمان برای رشد نانولوله های اکسید تیتانیوم در مرحله دوم.

نانولوله ها را به صورت زیر می توان توضیح داد. در ابتدا فرایند خوردگی وجود ندارد و در اثر میدان الکتریکی، لایه اکسیدی روی سطح فلز تشکیل می شود. با حرکت یون های O^{2-} به سمت لایه اکسیدی که نقش آند را دارد و پس از واکنش با این لایه موجب افزایش ضخامت لایه شده و در نتیجه یون های Ti^{4+} در سطح لایه اکسیدی به وجود می آید.

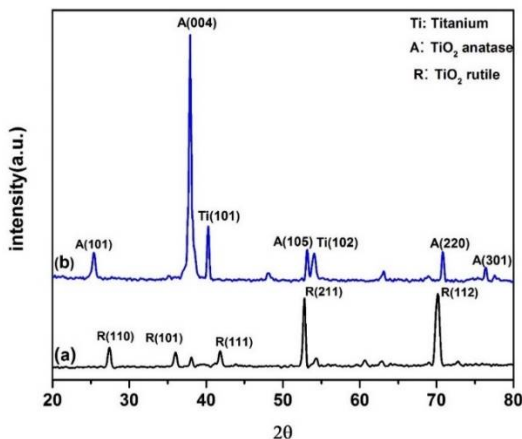


شکل 1. تصاویر نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم رشد یافته با روش تبخیر شیمیایی با کاتالیزر طلا برای رشد نانو صفحه.

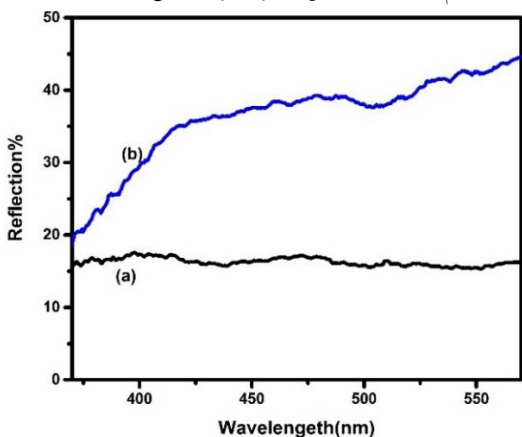


شکل 2. تصاویر نانو ساختارهای اکسید تیتانیوم رشد یافته با روش از روش آندایز الکتروشیمیایی برای رشد.

هستند که در نتیجه وجود این کانال‌های منظم انتقال سریع‌تر انجام می‌شود. بر خلاف نانولوله‌ها، نانوصفحه‌ها دارای آرایش سطحی منظم و یکنواختی نیستند که همین علت سبب می‌شود انتقال با سرعت کمتری انجام شود و پاسخ اپتیکی خوبی نداشته باشد.



شکل 4. الگوی پراش پرتوی ایکس (a) نانوصفحه اکسیدتیتانیوم رشد یافته در دستگاه تبخیر شیمیایی با کاتالیزر طلا (b) نانولوله رشد یافته اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش آندایز الکتروشیمیایی.



شکل 5. پاسخ اپتیکی (a) نانوصفحه رشد یافته اکسیدتیتانیوم در دستگاه تبخیر شیمیایی با کاتالیزر طلا (b) نانولوله‌های رشد یافته اکسیدتیتانیوم با استفاده از روش آندایز الکتروشیمیایی.

در شکل 6 با استفاده از نمودار بازتاب پخششی نانوساختارها، انرژی شکاف نمونه‌ها را می‌توان با توجه از رابطه زیر محاسبه کرد [24].

آنالیز XRD نانوساختارهای اکسیدتیتانیوم با

روش‌های آندایزسیون و تبخیر شیمیایی

بررسی و مطالعه ساختار نمونه‌ها توسط دستگاه پراش پرتوی ایکس انجام شده است. طبق الگوی پراش پرتوی ایکس به دست آمده بر اساس کارت مشخصه مواد دی اکسیدتیتانیوم در فاز آناتاز، روتایل و تیتانیوم با شماره‌های به ترتیب (00-002-0387)، (00-002-0494) و (00-001-1198) در شکل 4 مشاهده می‌شود که نانولوله اکسید تیتانیوم دارای فاز بلوری غالب آناتاز با صفحه ترجیحی (101) است، در حالی که برای نانوصفحه اکسیدتیتانیوم فاز بلوری غالب روتایل با صفحه ترجیحی (110) می‌باشد. همچنین در الگوی پراش پرتوی ایکس نانولوله هیچ یک از پیک‌های فاز روتایل و به طور مشابه در الگوی پراش نانوصفحه هیچ یک از پیک‌های فاز آناتاز مشاهده نمی‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دمای بازپخت نمونه‌ها در شکل‌گیری فاز بلوری نانوساختارهای اکسیدتیتانیوم نقش مهمی داشته است، به طوری که در دماهای پایین فاز آناتاز و در دماهای بالا فاز روتایل شکل گرفته است [23].

آنالیز DRS نانوساختارهای اکسیدتیتانیوم با

روش‌های آندایزسیون و تبخیر شیمیایی

یکی از روش‌های بررسی پاسخ اپتیکی ساختارهای بلوری استفاده از دستگاه بازتاب پخششی است. در شکل 5 بازتاب پخششی نانوصفحه و نانولوله‌های اکسیدتیتانیوم در بازه 350-550nm رسم شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود شدت منحنی بازتاب برای نانولوله‌ها بیشتر از شدت منحنی برای ساختار نانوصفحه‌ای است. با توجه به تصاویر FESEM به دست آمده، در توضیح این تفاوت میان شدت منحنی‌های بازتاب می‌توان گفت که آرایش نانولوله‌ها دارای سطحی منظم‌تر، هم‌جهت و فشرده‌تر

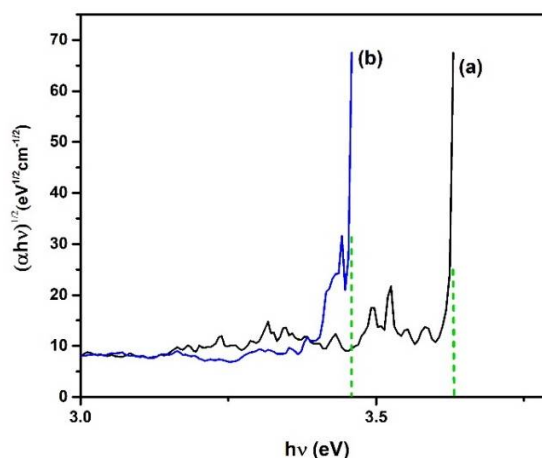
نانوصفحه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی نمودار پراش پرتوی ایکس مشاهده شد که نانوصفحه و نانولوله‌های اکسید تیتانیوم ساختارهای بلوری به ترتیب روتایل و آاناتاز را نشان دادند. علاوه بر این نانولوله‌های اکسید تیتانیوم بازتاب بیشتری نسبت به نانوصفحه‌های اکسید تیتانیوم در بازه 350nm تا 500nm را نشان می‌دهند. با توجه به تحقیقاتی که تا کنون در زمینه نانولوله‌ها انجام شده است، با استفاده از روش آندایز چندمرحله‌ای در این پژوهش رشد طولی نانولوله قابل کنترل شده است. همچنین روش استفاده شده برای رشد نانوصفحه‌ها تاکنون فقط برای رشد نانومیله بوده است که در این تحقیق رشد نانوصفحه‌ها با تلفیق روش‌ها ممکن شد. با توجه به خواص فیزیکی متفاوت این دو ساختار اکسید تیتانیوم کاربردهای متفاوتی برای این دو ساختار می‌توان در نظر گرفت.

مرجع‌ها

- [1] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 8269-8285.
- [2] V. Galstyan, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, TiO₂ Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties, *Sensors* **13** (2013) 14813-14838.
- [3] M. Pelaez Miguel, et al, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental* **125** (2012) 331-349.
- [4] C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, The mechanism of photosensitisation by solids, *Transactions of the Faraday Society* **34** (1938) 902-908.
- [5] H. Ou, S. Lo, Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application,

$$\alpha h\nu = \beta (h\nu - E_g)^m \quad 1$$

در این رابطه α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس، β ثابت نسبی و m مربوط به گذار مستقیم الکترون بین ترازهای نیم‌رسانا است که برابر با 2 می‌توان در نظر گرفت. با رسم نمودار $\sqrt{\alpha h\nu}$ ، T_{auc} برحسب $h\nu$ و با برون‌یابی خطی به سمت محور انرژی می‌توان گاف انرژی نمونه‌ها را محاسبه کرد. همان‌طور که در شکل 5 دیده می‌شود، انرژی شکاف نانولوله‌های اکسید تیتانیوم 3/4eV و نانو صفحه 3/6eV است. با توجه به نتایج به دست آمده از الگوی پراش پرتوی ایکس دو نانو ساختار لوله‌ای و صفحه‌ای مشاهده می‌شود که وجود دو فاز بلوری متفاوت، فاز آاناتاز برای نانولوله‌های اکسید تیتانیوم و فاز روتایل برای نانوصفحه‌های اکسید تیتانیوم، سبب تغییر گاف انرژی این دو نانو ساختار شده است.



شکل 6. نمودار Tauc (a) نانوصفحه رشد یافته اکسید تیتانیوم در دستگاه تبخیر شیمیایی با کاتالیزر طلا (b) نانولوله رشد یافته اکسید تیتانیوم با استفاده از روش آندایز الکتروشیمیایی.

نتیجه‌گیری

نانو ساختارهای یک بعدی (لوله‌ای) و دو بعدی (صفحه‌ای) اکسید تیتانیوم با دو روش مختلف رشد داده شد و ریخت و ساختار و پاسخ نوری نانولوله‌ها و

- reaction selectivity as a photocatalyst, *Cryst Eng Comm*, **14** (2012) 1405-1411.
- [15] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, Ch. Pan, Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 7515-7519.
- [16] Z.H. Chen, Y.B. Tang, C.P. Liu, Y.H. Leung, G.D. Yuan, L.M.Chen, Y.Q. Wang, I. Bello, J.A. Zapien, W.J. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, Vertically aligned ZnO nanorod arrays sensitized with gold nanoparticles for Schottky barrier photovoltaic cells, *The Journal of Physical Chemistry C* **113** (2009) 13433-13437.
- [17] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F.Kim, H. Yan, One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications, *Advanced materials* **15** (2003) 353-389.
- [18] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir* **14** (1998) 3160-3163.
- [19] B. O'Regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature* **353** (1991) 737.
- [20] A. Ghicov, P. Schmuki, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures, *Chemical Communications* (2009) 2791-2808.
- [21] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **11** (2007) 3-18.
- [22] M. S. Sander, M. J. Cote, W. Gu, B. M. Kile, C. P. Tripp, Template-assisted fabrication of dense, aligned arrays of titania nanotubes with well-*Separation and Purification Technology* **58** (2007) 179-191.
- [6] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvela, TiO₂ thick-film gas sensors and their suitability for NO_x monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical* **16** (1993) 245-248.
- [7] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chemical reviews* **95** (1995) 735-758.
- [8] S.Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, Rocking chair lithium battery based on nanocrystalline TiO₂ (anatase), *Journal of the Electrochemical Society* **142** (1995) 142-144.
- [9] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T.Watanabe, Light-induced amphiphilic surfaces, *Nature* **388** (1997) 431.
- [10] K. Satake, A. Katayama, H. Ohkoshi, T. Nakahara, T. Takeuchi, Titania NO_x sensors for exhaust monitoring, *Sensors and Actuators B: Chemical* **20** (1994) 111-117.
- [11] H. Gerischer, Electrochemical photo and solar cells principles and some experiments, *Electrochimica Acta* **40** (1975) 263-274.
- [12] S.V. Nair, A. Balakrishnan, K.R.V. Subramanian, A.M. Anu, A.M. Asha, B. Deepika, Effect of TiO₂ nanotube length and lateral tubular spacing on photovoltaic properties of back illuminated dye sensitized solar cell, *Bulletin of Materials Science* **35** (2012) 489-493.
- [13] K. Zhu, N.R. Neale, A. Miedaner, A.J. Frank, Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays, *Nano Lett.* **7** (2007) 69-74.
- [14] Y. Aoyama, Y. Oaki, R.Ise, H. Imai, Mesocrystal nanosheet of rutile TiO₂ and its

controlled dimensions on substrates, *Advanced Materials* **16** (2004) 2052-2057.

[23] J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes, *Angewandte Chemie International Edition* **44** (2005) 210-2102.

[24] D. Wood, J. Tauc, Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Physical Review B* **5** (1972) 3144.