

열처리 및 바이올로젠 도입에 따른 TiO₂ 나노튜브의 전기변색 특성

차형철 · 나윤채*

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부, 창의융합공학협동과정

Effects of Heat Treatment and Viologen Incorporation on Electrochromic Properties of TiO₂ Nanotubes

Hyeongcheol Cha and Yoon-Chae Nah*

Interdisciplinary Program in Creative Engineering, School of Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Chungnam 31253, Korea

(Received April 10, 2016; Revised April 13, 2016; Accepted April 15, 2016)

Abstract We demonstrate the electrochromic properties of TiO₂ nanotubes prepared by an anodization process and investigate the effects of heat treatment and viologen incorporation on them. The morphology and crystal structure of anodized TiO₂ nanotubes are investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. As-formed TiO₂ nanotubes have straight tubular layers with an amorphous structure. As the annealing temperature increases, the anodized TiO₂ nanotubes are converted to the anatase and rutile phases with some cracks on the tube surface and irregular morphology. Electrochemical results reveal that amorphous TiO₂ nanotubes annealed at 150°C have the largest oxidation/reduction current, which leads to the best electrochromic performance during the coloring/bleaching process. Viologen-anchored TiO₂ nanotubes show superior electrochromic properties compared to pristine TiO₂ nanotubes, which indicates that the incorporation of a viologen can be an effective way to enhance the electrochromic properties of TiO₂ nanotubes.

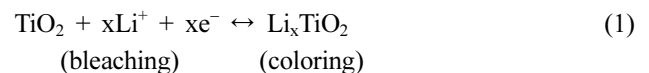
Keywords: TiO₂ nanotubes, Anodization, Electrochromism, Heat treatment, Viologen

1. 서 론

전기변색 소재는 외부 전압에 의한 가역적인 산화, 환원 반응을 통해 광학 특성의 변화를 야기하며[1, 2], 이를 활용한 전기변색 소자는 낮은 구동전압 및 우수한 색 대비 등의 장점을 갖고 있어 스마트 윈도우[3], 반사 조절 거울[4] 및 디스플레이[5] 등에 활용되어 왔다. 이러한 전기변색 특성을 갖는 소재로는 전이금속 산화물[6, 7], 전도성 고분자[8, 9], 그리고 유기 분자[10] 등이 있고 이 중 전이금속 산화물은 열 및 화학적 안정성이 우수하여 소자의 장기 안정성 구현에 유리한 반면에, 유기 및 고분자 소재는 다양한 색의 조합이 가능하고 신속한 변색을 이룰 수 있다는 장점이 있다.

전이금속 산화물 중 TiO₂는 WO₃와 같이 환원 착색형 전기변색 소재로 잘 알려져 있으며, 소색 상태에서 높은

투명도를 갖고, 착색 상태에서 넓은 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 특징이 있다[11]. Li⁺ 이온이 함유된 전해질 안에서 TiO₂의 전기변색 반응은 아래의 식과 같이 표현될 수 있다.



착색 과정은 음 전압의 인가에 의해 Li⁺ 이온과 전자가 TiO₂ 박막으로 삽입되며, 양 전압의 인가에 따른 소색 과정을 통해 TiO₂ 박막으로부터 삽입된 이온과 전자가 탈리되며 본래의 상태로 환원된다. 이와 같이 전기변색 과정은 이온의 이동을 수반하므로, 이온의 이동도 또는 확산도에 의해 변색 속도가 결정된다. 따라서 빠른 구동의 전기변색 소자를 구현하기 위해서는 이온의 이동 경로를 단축시킬 필요가 있다. 이를 위해서 박막의 두께를 줄여야 하지만

*Corresponding Author: Yoon-Chae Nah, TEL: +82-41-560-1322, FAX: +82-41-560-1370, E-mail: ycnah@koreatech.ac.kr

얇은 박막의 경우 색 변화가 충분하지 못하다는 한계가 있다. 따라서, 신속한 변색과 우수한 색 대비를 위해서는 나노입자 또는 나노기공 형태의 전극 구조가 요구된다. 일반적으로 표면적이 넓은 나노 구조 전극의 제조 방법으로 솔-젤 공정[12], 화학 기상 증착법[13], 전기증착법[14] 등이 제시되어 왔다.

한편, 최근 양극산화법을 통해 TiO₂의 나노 구조 전극을 제작하는 연구가 많이 보고 되고 있다[15]. 양극산화법은 전기화학적 방법을 통해 금속 기판의 표면에 산화피막을 제조하는 방법으로 전해질 내의 특정 음이온에 의해 나노 구조체의 산화물 전극이 형성된다[16]. 이러한 나노 구조체 전극은 양극 산화 조건인 전압(또는 전류), 시간, 전해질의 농도 및 pH 등에 따라 정밀한 형상 제어가 가능하다는 장점이 있다[15, 16]. 또한, 형성된 나노 구조체 전극은 표면적이 넓고 전자나 이온의 이동에 매우 유리한 구조를 갖고 있어 높은 효율 및 빠른 응답성을 요구하는 전기변색 소자로 활용되어 왔다[17].

따라서 본 연구에서는 양극 산화 공정을 통해 TiO₂ 나노튜브 전극을 제조하고 이 전극의 전기변색 특성을 평가하였다. 특히, 열처리 온도에 따른 TiO₂ 나노튜브의 형상과 구조 변화가 전기화학 반응의 활성에 미치는 영향을 분석하였다. 열처리 온도의 증가에 따라 TiO₂의 결정 구조는 비정질, anatase, rutile로 상전이가 일어남을 관찰하였고, 비정질상의 TiO₂가 가장 우수한 전기화학 활성 및 전기변색 특성을 갖는 것을 확인하였다. 또한, TiO₂ 나노튜브 구조에 바이올로젠을 흡착함으로써 바이올로젠이 도입된 TiO₂ 전극(V-TiO₂)을 제조하였고, 이 전극의 변색 속도 및 색 변화를 TiO₂와 비교하여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 양극산화에 의한 TiO₂ 나노튜브 제조 및 바이올로젠 도입

양극산화 공정을 진행하기 전에 Ti (두께 0.1 mm, 99.95%, Nilaco) 기판을 아세톤, 이소프로판올, 메탄올 용액에 담지하여 초음파 세척기로 세척하였다. 양극산화는 Ti 기판을 작업전극으로, 백금 (Pt) 메쉬를 상대전극으로 구성하는 2 전극 시스템으로 실시되었고, 전해질은 0.5 wt% NH₄F와 2 vol% 증류수가 첨가된 에틸렌 글리콜(ethylene glycol) 용액을 사용하였다. TiO₂ 나노튜브 전극을 제조하기 위하여, 50 V의 전압을 60분 동안 인가(OPS-2001, ODA Technology)하였다. 양극산화된 TiO₂ 전극은 에탄올로 세척 후 질소 기체로 건조되었다. 이후 열처리 조건에 따른 TiO₂ 나노튜브 구조 변화를 관찰하기 위해 산소 분위기에서 여러 온도 조건으로(150, 250, 300, 450, 600, 800°C) 1

시간 동안 열처리 하였다.

V-TiO₂ 전극을 제조하기 위해, 에탄올에 녹인 20 mM의 바이올로젠(bis-(2-phosphonoethyl)-4,4'-bipyridinium dichloride) 용액에 TiO₂ 나노튜브 전극을 24시간 동안 담지하여 바이올로젠이 TiO₂ 표면에 충분히 흡착될 수 있도록 하였다.

2.2. TiO₂ 나노튜브의 구조 분석 및 전기변색 특성 평가

양극산화된 TiO₂의 결정 구조 및 형상은 X-ray diffraction (XRD, Bruker)와 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-7500F, JEOL)를 통하여 관찰되었다.

TiO₂와 V-TiO₂의 전기화학 평가는 순환전압전류법(cyclic voltammetry) (PGSTAT 302N, Autolab)을 사용하여 시행되었다. 이를 위해 TiO₂ (또는 V-TiO₂), 백금(Pt) 메쉬, 은(Ag) 와이어는 각각 작업전극, 상대전극, 그리고 기준전극으로 사용되었고, 0.5 M LiClO₄를 녹인 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)를 전해질 용액으로 사용하였다. 순환전압전류 실험은 -1.1 V (또는 -1.3 V)와 1.0 V 사이에서 50 mV/sec의 주사속도로 시행되었고, -1.1 V (또는 -1.3 V)와 1.0 V의 펄스 전압을 20 초 간격으로 교대로 인가하면서 전기변색시의 반사율 변화와 변색 속도를 측정하였다. TiO₂와 V-TiO₂의 광학 특성은 UV/vis spectrophotometer (Ocean Optics)를 통해 평가되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)-(g)는 양극 산화 공정으로 제조된 TiO₂ 나노튜브의 표면 및 단면 SEM 이미지이다. 대부분 샘플의 경우 TiO₂ 나노튜브가 수직으로 곧게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 열처리 공정을 진행하지 않은 as-formed 샘플은 튜브의 직경이 약 110 nm, 표면 기공의 크기는 약 70 nm 임이 관찰되었다. 이러한 튜브의 형상은 150°C(그림 1(b)) 및 250°C(그림 1(c))로 열처리된 샘플의 경우와 비슷한 경향을 보여주었다. 300°C로 열처리된 샘플의 경우 튜브의 형상은 이전 샘플과 비슷한 반면, 튜브 표면에 작은 크랙(crack)이 발생하기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 더 높은 온도인 450°C로 열처리 하였을 경우 더욱 뚜렷하게 관찰되었고, 이 온도 조건에서 튜브의 직경이 약 130 nm로 늘어나면서 기공의 벽면이 두꺼워지는 것을 알 수 있었다. 600°C로 열처리 한 경우 튜브 표면 이미지는 앞의 450°C의 경우와 비슷한 경향을 보이는 반면, 단면 이미지에서는 독립적인 튜브 형상을 관찰할 수 없었다. 이는 높은 온도의 열처리에 따른 튜브 구조의 조대화가 일어났음을 확인할 수 있다. 마지막으로 800°C로 열처리 한 후, 튜브의 형상은 더 이상 유지되지 않았고, 표면의 기공 또한 일정한 크기로 존재하기 보다는 무질서한 배열을 이루

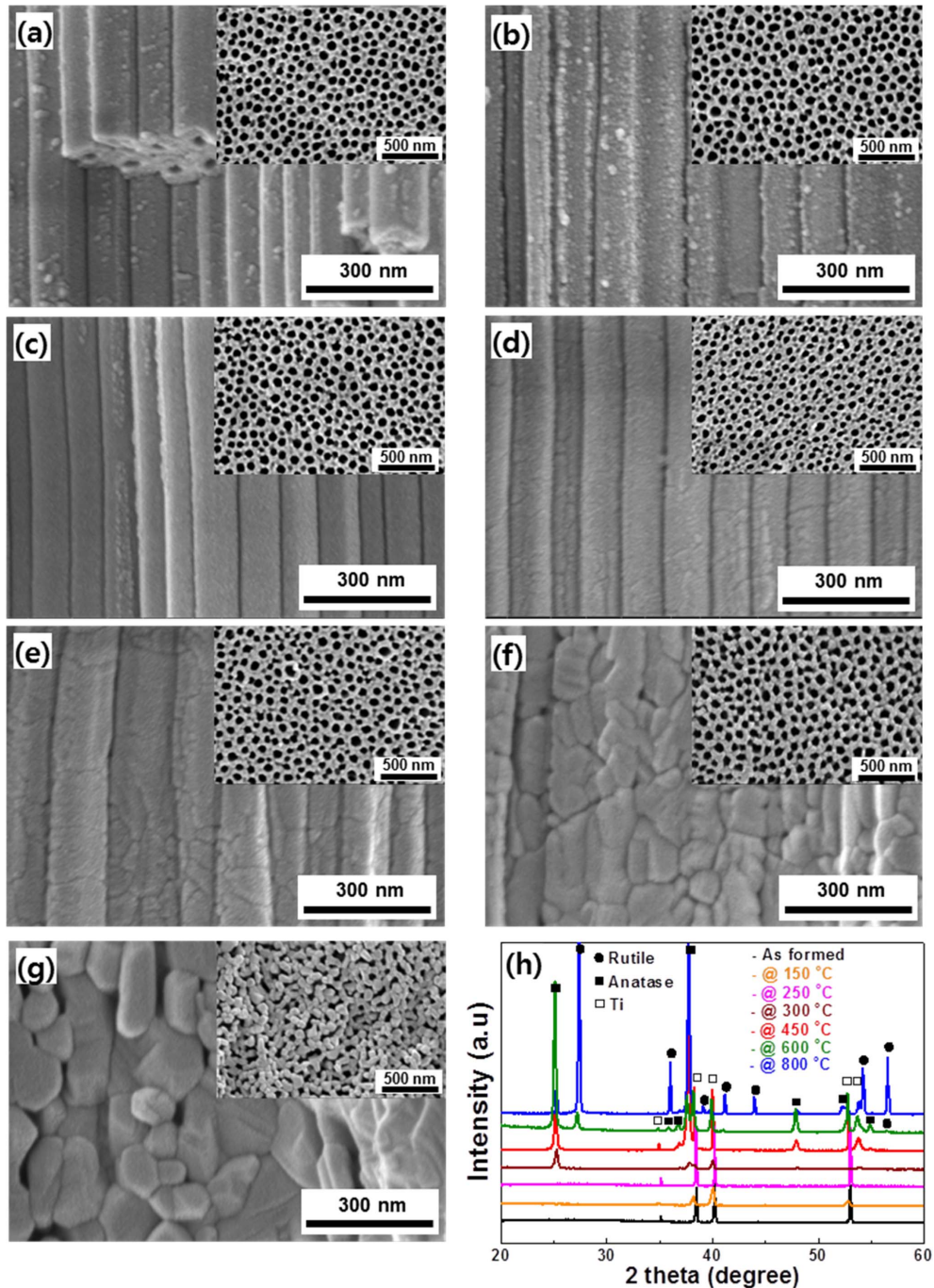


Fig. 1. The cross-sectional SEM images of anodized TiO_2 nanotube layers which are (a) as-formed and annealed at (b) 150°C , (c) 250°C , (d) 300°C , (e) 450°C , (f) 600°C , and (g) 800°C , and XRD results for the samples. The insets show surface SEM images of TiO_2 nanotubes.

는 것을 알 수 있었다.

양극 산화된 TiO_2 의 결정 구조는 XRD를 통해 관찰되었다. 그림 1(h)는 TiO_2 나노튜브의 열처리 온도에 따른 XRD 그래프이다. As-formed 샘플의 경우에는 기판인 Ti 금속 피크만이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 양극산화된 TiO_2 가 비정질 상태로 존재한다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 150°C 및 250°C 로 열처리 한 경우에

도 일정하게 관찰된다. 250°C 의 열처리 공정에서도 TiO_2 가 여전히 비정질 상태임을 의미한다. 그러나, 300°C 에서 1시간 열처리한 TiO_2 는 $2\theta=25.2^\circ$ 에서 일정한 세기의 피크가 검출되었으며, 이는 anatase 상의 (101)면에 해당된다 [15]. 즉, 300°C 의 열처리 공정을 통해 TiO_2 는 비정질에서 anatase 상으로 결정화된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 250°C 이상의 온도에서 TiO_2 가 anatase상을 갖는다

는 보고와 잘 일치하는 결과이다[18]. 열처리 온도를 450°C로 올린 경우에는 (101)면의 피크가 300°C의 경우보다 더욱 강하고 날카롭게 형성된 것을 확인하였다. 아래의 Scherer 방정식 (2)을 통해 300°C와 450°C의 열처리 공정 후 TiO₂의 결정 크기를 계산하였다. 식에서 L 은 TiO₂ 결정의 크기, λ 는 X-선의 파장(1.54 Å), β 는 특정 피크의 반가폭, 그리고 θ 는 회절각을 나타낸다[19].

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

300°C와 450°C의 열처리 공정에 따른 평균 결정의 크기는 각각 24.1 nm와 33.8 nm로 나타났다.

열처리 온도를 600°C로 높인 샘플의 경우 anatase상 이외에도 rutile상이 함께 관찰되었는데, $2\theta=27.3^\circ$ 의 피크는 rutile 결정구조의 (110)면에 해당된다. 이는 본 열처리 온도에서 TiO₂가 anatase에서 rutile 결정구조로 상전이가 일어났음을 나타낸다. anatase상과 rutile상의 결정 크기는 각각 35.5 nm와 30.4 nm로 확인되었다. 800°C의 열처리 후 rutile상의 결정 크기는 64.8 nm로 크게 성장하였고, rutile상의 픽 세기가 anatase상 보다 큰 것으로 보아 rutile상이 더 높은 비율로 존재함을 예측할 수 있다. 두 상의 정량적인 비율은 아래의 식 (3)을 통해 계산할 수 있다[19].

$$X_A = \left[1 + 1.26 \left(\frac{I_R}{I_A} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

X_A 는 anatase상의 비율이고, I_A 와 I_R 은 각각 anatase 및 rutile상에서 가장 강한 특성 피크의 세기를 의미한다. 600°C와 800°C의 온도에서 anatase상의 비율은 각각 88.3%와 3.7%임을 확인하였다. 이는 이 열처리 온도 범위에서 결정상이 anatase에서 rutile로 급격한 비율로 상전이가 일어났음을 의미한다. 열처리 온도에 따른 결정립의 크기 및 결정상 비율은 표 1에 정리하였다.

TiO₂ 나노튜브의 전기화학적 특성은 순환전류전압법에 의해서 평가되었다. 그림 2(a)는 as-formed 및 다양한 온도에서 열처리된 TiO₂ 나노튜브의 순환전류전압 곡선이다.

Table 1. Crystal structure information of TiO₂ nanotubes at different annealing temperatures

Annealing temp. (°C)	Anatase		Rutile	
	Crystallite size (nm)	Ratio (%)	Crystallite size (nm)	Ratio (%)
300	24.1	100	-	0
450	33.8	100	-	0
600	35.5	88.3	30.4	11.7
800	53.3	3.7	64.8	96.3

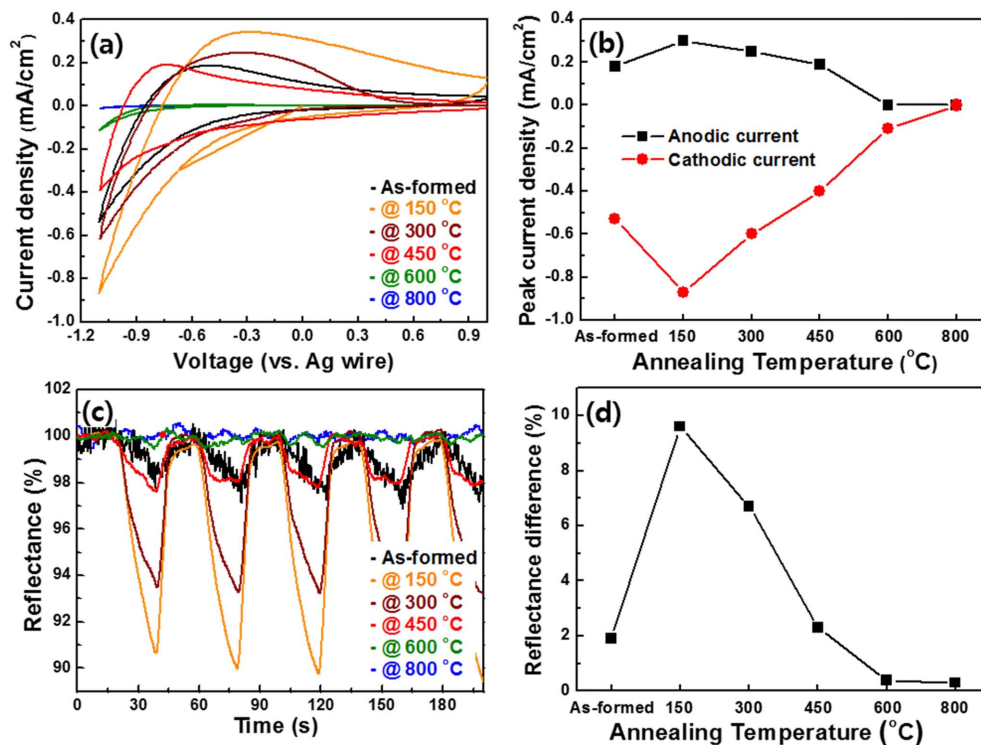


Fig. 2. (a) Cyclic voltammogram (CV) for TiO₂ nanotubes prepared at different annealing temperatures and (b) the peak current density for the samples obtained by the CV. (c) In situ reflectance data acquired during voltage pulse experiment and (d) reflectance difference data between colored and bleached states for the samples.

그림에서 보는 바와 같이 가장 큰 곡선을 갖는 것은 150°C에서 열처리된 샘플이다. 150°C보다 높은 온도에서는 전류밀도가 점차 감소하는 경향을 보였고, as-formed 및 450°C 샘플의 경우 비슷한 전류밀도 값을 가졌다 (그림 2(b)). 600°C 이상에서 열처리된 샘플의 경우 전류밀도가 매우 낮게 측정되었는데, 이는 전기화학적 활성이 거의 존재하지 않음을 의미한다. 그림 2(b)는 각 샘플에 대한 산화, 환원 최대 전류값을 보여준다.

샘플에 따른 전기화학 반응 정도는 샘플의 형상 및 결정 구조와 연관을 지을 수 있다. 앞의 XRD 결과에서 보는 바와 같이, 300°C로 열처리된 샘플에 anatase의 결정상이 존재함을 고려할 때, TiO₂의 전기화학적 활성도는 결정상 보다 비정질상에서 더욱 높다고 판단할 수 있다. 이는 Li⁺이온의 삽입과 탈리 과정이 비정질상의 TiO₂ 나노튜브 구조에서 활발히 일어나는 것을 의미하고, 비정질상이 이온의 이동에 유리한 오픈 구조임을 유추할 수 있다 [20, 21]. 열처리 온도를 450°C로 높인 경우 전류 밀도값은 더욱 감소하였고 이는 결정립의 크기 증대 또는 나노튜브 표면에 존재하는 크랙의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 한편, 600°C 및 800°C 샘플이 전기화학적 활성도가 거의 없었다는 사실을 고려할 때, rutile상은 전기화학적 반응성을 매우 감소시킨다는 것을 알 수 있다. 또한 이 온도 구간에서의 무너진 나노튜브 구조 역시 이온 및 전자의 이동을 비효율적으로 하여 낮은 반응성을 가속시켰다고 판단할 수 있다. 열처리를 진행하지 않은 as-formed 샘플과 150°C 샘플의 경우 결정 구조 및 나노튜브의 형상이 유사하였으나 전기화학적 활성은 매우 다른 결과를 보였다. 일반적으로 유기전해질에서 양극 산화된 TiO₂의 경우 탄소 불순물이 튜브 구조 내에 존재하고[15], 이러한 불순물은 전기화학적 활성에 영향을 줄 수 있다. 150°C 샘플이 열처리 하지 않은 샘플에 비해 전류밀도가 높다는 결과를 고려할 때, 열처리 과정 동안 효과적인 탄소 불순물 제거에 의해 전기화학 반응성이 증대되었다고 판단된다.

열처리에 따른 전기변색 특성은 앞의 전기화학 특성과 비슷한 경향을 보였다. 그림 2(c)는 인가전압에 따른 전기변색 변화를 보여준다. 착색과 소색시 가장 큰 반사율 차이를 보인 경우는 150°C로 열처리 된 샘플로 약 9.6%의 값을 보였다. 이 보다 높은 온도의 경우 약 6.7%(300°C), 2.3%(450°C), 0.4%(600°C), 그리고 0.3%(800°C)의 순서로 반사율 차이를 보였다(그림 2(d)). As-formed 샘플은 1.9%의 반사율 차이를 보여 2.3%인 450°C 샘플과 비슷한 결과를 보였는데, 이는 두 샘플의 산화 및 환원 전류가 비슷한 값을 가졌다는 사실에 기인한다. 따라서, 샘플에 따른 전기화학적 산화 및 환원 반응이 색 변화 정도를 결정하였다고 판단할 수 있다.

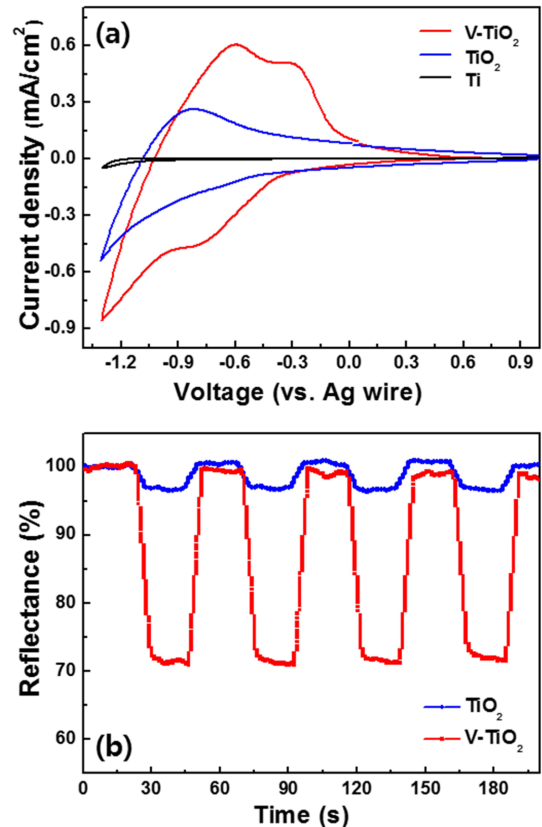


Fig. 3. (a) CV for Ti substrate, TiO₂ nanotubes, and viologen-anchored TiO₂ nanotubes (V-TiO₂) and (b) in situ reflectance data for TiO₂ and V-TiO₂.

열처리 온도 조건에 따른 TiO₂는 최대 약 10% 수준의 미약한 반사율 차이를 보여 활용성에 제한이 있다. 본 연구에서는 보다 우수한 전기변색 특성을 구현하기 위해 TiO₂ 나노튜브에 바이올로젠을 도입시켜 변색 특성을 개선하고자 했다. 바이올로젠은 환원시 착색되는 특성을 갖는 환원착색 소재이면서 TiO₂ 표면에 잘 흡착되는 특성이 있다[22]. 그림 3(a)는 TiO₂ 나노튜브와 바이올로젠이 흡착된 V-TiO₂ 샘플의 순환전류전압 곡선을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 TiO₂에 비해 V-TiO₂ 샘플이 보다 큰 전류 곡선을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 바이올로젠에 의해 전기화학 반응이 활성화 되었음을 의미한다. 또한, -0.3 V와 -0.6 V에서의 산화 전류 및 이에 대응되는 -0.9 V와 -1.3 V에서의 환원 전류는 바이올로젠 산화 및 환원 반응이 두 번 있음을 의미한다[22]. TiO₂ 표면에 흡착된 바이올로젠의 양은 56.0 nmol/cm²로 확인되었고, 이는 다른 연구 결과와 비슷한 수준의 흡착량을 보여준다[23].

바이올로젠의 도입에 따른 전기변색 특성의 변화는 그림 3(b)에서 확인할 수 있다. TiO₂의 경우 3.2%의 반사율 차이를 보인 반면, V-TiO₂의 경우 28.6%로 약 9배 증가하였음을 알 수 있다. 또한 착색 및 소색시의 색 변화

속도인 응답 속도는 TiO₂의 경우 5.2 sec (착색)와 4.4 sec (소색)인 반면, V-TiO₂의 경우 6.4 sec (착색) 및 4.0 sec (소색)로 두 샘플이 비슷한 결과를 보였다. 그러나, V-TiO₂가 색 변화 정도가 훨씬 크다는 사실을 고려할 때, V-TiO₂의 경우 4.5%/sec (착색)와 7.2%/sec (소색)인 반면, TiO₂의 경우 0.6%/sec (착색)와 0.7%/sec (소색)로 V-TiO₂가 매우 빠른 응답속도를 보였다. 따라서 바이올로젠의 도입에 따른 V-TiO₂의 변색 특성은 TiO₂의 특성을 매우 효율적으로 개선할 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 양극산화 공정에 의해 TiO₂ 나노튜브를 제조하고, 열처리 온도 및 바이올로젠 도입에 따른 나노튜브의 전기변색 특성을 평가하였다. 제조된 TiO₂ 나노튜브의 형상 및 결정 구조는 SEM 이미지와 XRD 결과를 통해 관찰되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라, TiO₂는 비정질에서 anatase 및 rutile상으로 상전이가 일어났으며, 이와 함께 튜브의 표면에 크랙이 발생하거나 튜브의 구조가 붕괴되는 형상을 보였다. 전기화학 및 전기변색 평가를 통해 가장 우수한 특성을 갖는 TiO₂ 나노튜브의 열처리 조건은 150°C임을 확인하였고, 이 조건에서 나노튜브는 비정질상이고 표면 크랙이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 한편, 보다 우수한 전기변색 특성을 갖는 전극을 제조하기 위해 TiO₂ 나노튜브에 바이올로젠을 도입하였다. 제조된 V-TiO₂는 TiO₂에 비해 더 우수한 전기화학 반응성을 가졌으며, 약 9배 정도 향상된 색 변화 및 빠른 응답 속도를 보였다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2015R1D1A1A01057262).

References

[1] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer and D. R. Rosseinsky:

- Electrochromism: Fundamentals and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2007) 22.
- [2] S. K. Deb: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **92** (2008) 245.
- [3] T.-H. Kim and Y.-C. Nah: J. Korean Powder Metall. Inst., **22** (2015) 309.
- [4] Y.-C. Nah, A. Ghicov, D. Kim and P. Schmuki: Electrochem. Commun., **10** (2008) 1777.
- [5] R. J. Mortimer, A. L. Dyer and J. R. Reynolds: Displays, **27** (2006) 2.
- [6] Y.-C. Nah, K.-S. Ahn, K.-Y. Cho, J.-Y. Park, H.-S. Shim, Y. M. Lee, J.-K. Park and Y.-E. Sung: J. Electrochem. Soc., **152** (2005) H201.
- [7] Y.-C. Nah, K.-S. Ahn and Y.-E. Sung: Solid State Ionics, **165** (2003) 229.
- [8] J. H. Kim, C.-S. Park, H. D. Park, H.-S. Tae and S.-H. Lee: J. Nanosci. Nanotechnol., **13** (2013) 3270.
- [9] T.-H. Kim, H. J. Jeon, J.-W. Lee and Y.-C. Nah: Electrochem. Commun., **57** (2015) 65.
- [10] M.-S. Fan, S.-Y. Kao, T.-H. Chang, R. Vittal and K.-C. Ho: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **145** (2016) 35.
- [11] A. Verma, S. B. Samanta, A. K. Bakhshi and S. A. Agnihotry: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **88** (2005) 47.
- [12] M. Deepa, A. G. Joshi, A. K. Srivastava, S. M. Shivaprasad and S. A. Agnihotry: J. Electrochem. Soc., **153** (2006) C365.
- [13] J. R. V. Garcia, E. M. L. Ugalde, F. H. Santiago and J. M. H. Lopez: J. Nanosci. Nanotech., **8** (2008) 2703.
- [14] S.-M. Wang, L. Liu, W.-L. Chen, Z.-M. Zhang, Z.-M. Su and E.-B. Wang: J. Mater. Chem. A, **1** (2013) 216.
- [15] K. Lee, A. Mazare and P. Schmuki: Chem. Rev., **114** (2014) 9385.
- [16] Y.-C. Nah, I. Paramasivam and P. Schmuki: Chem. Phys. Chem., **11** (2010) 2698.
- [17] R. Kirchgeorg, S. Berger and P. Schmuki: Chem. Commun., **47** (2011) 1000.
- [18] J. Choi, S.-H. Park, Y. S. Kwon, J. Lim, I. Y. Song and T. Park: Chem. Commun., **48** (2012) 8748.
- [19] M. M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff and K. Sopian: Int. J. Electrochem. Sci., **7** (2012) 4871.
- [20] Z. Wang and X. Hu: Thin Solid Films, **352** (1999) 62.
- [21] A. Verma and S. A. Agnihotry: Electrochim. Acta, **52** (2007) 2701.
- [22] R. Cinnsealach, G. Boschloo, S. N. Rao and D. Fitzmaurice, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **57** (1999) 107.
- [23] X. W. Sun and J. X. Wang: Nano Lett., **8** (2008) 1884.