



〈리뷰논문〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

*J. Surf. Sci. Eng.*

Vol.55, No.1, 2022.

<https://doi.org/10.5695/JSSE.2022.55.1.1>

## 고도로 정렬된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 제조와 활용

유정은, 이기영\*

인하대학교 화학 화학공학융합학과

### Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes; Synthesis and applications

JeongEun Yoo, Kiyoung Lee\*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received 24 February, 2022 ; revised 26 February, 2022 ; accepted 28 February, 2022)

#### Abstract

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is one of the most intensively investigated materials in materials science. Mostly, TiO<sub>2</sub> has been used in the form of nanoparticles, but recently new highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes (U-tube) has been introduced and applied to various applications due to their one-dimensional charge path way. In the present paper, we described the formation process and physical properties of U-tube then, gave examples of applications in sequence. Firstly, in photocatalysis, U-tube was used with Au/Pt co-catalysts and showed enhanced photogenerated H<sub>2</sub> efficiency compared to bare TiO<sub>2</sub>. Secondly, photoelectrochemical performance of U-tube was evaluated with different heat-treatment temperatures. As a further application, two different types of electrical cell (Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt and Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt<sub>NP</sub>) was configured to observe memristive behavior of U-tube. Both cells behaved as switching electrodes and follow a memristive movement in the high and low resistance state extremely well with high reproducibility.

*Keywords* : Anodization, TiO<sub>2</sub> nanotubes, Photocatalysis, Memristor, Photoelectrochemistry

## 1. 서 론

다양한 금속 산화물 반도체 중 이산화타이타늄 (TiO<sub>2</sub>) 은 그 물질이 가지고 있는 여러 장점으로 인하여 매우 활발히 연구되는 물질 중 하나이다. 특히, 높은 생체 적합성, 환경 친화성, 내식성등의 특성으로 인해 임플란트, 페인트, 화장품 등에 많이 활용된다 [1,2]. 또한 결정화된 TiO<sub>2</sub>는 3.2 eV 의 밴드갭을 갖고 있어 태양 광을 활용한 염료감응형 태양 전지(DSSCs) 및 광촉매 반응을 통한 물분해 반응에 적합한 가전자대와 전자대

를 갖고 있어 순수한 산소와 수소 생산을 위한 전극 소재 물질로 가치가 높다 [3,4].

오랜기간동안 TiO<sub>2</sub>는 단순하게 나노 분말의 형태로 사용되어 왔지만, TiO<sub>2</sub> 나노 튜브 (Nanotubes)는 1차원 구조의 여러가지 장점인 빠른 전자전달 속도와 넓은 비표면적 등으로 다양한 분야에서 활발하게 연구되고 있다 [5,6]. 나노튜브를 제조 하는 방법으로는 수열합성 (hydrothermal), 솔-겔 (sol-gel), 광식각(photoetching), 템플레이트를 활용한 전해도금 (electrodeposition) 및 원자층증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)등이 있지만 이 중 전기화학의 방법으로 제조하는 양극산화의 기법은 제조법이 매우 간단하며 Ti 금속기판 위에 TiO<sub>2</sub> 나노튜브를 직접 제조 할 수 있어 후처리를 통하지 않고도 곧바로 전극으

\*Corresponding Author : Kiyoung Lee  
Department of Chemistry and Chemical Engineering,  
Inha University, Incheon 22212, Korea  
TEL: +82-32-860-7466 E-mail: kiyoung@inha.ac.kr

로 사용할 수 있다는 장점이 있다 [7-10]. 특히, 광전기화학/광화학분야에서 양극산화된  $\text{TiO}_2$  나노튜브는 그 구조의 제어가 쉽고, 방향성있는 광전자/광전하 이동을 가능하게 하므로 고효율 광촉매/광전극으로서 필수 조건을 만족한다고 할 수 있다 [3, 7]. 그러나 현재까지 많이 이용되고 있는 양극산화된  $\text{TiO}_2$ 는 나노튜브의 낮은 정렬도, 표면의 불균일성, 자연산화막에 의한 초기 산화막층 (initiation layer),  $\text{TiO}_2$  나노그래스 (nanograss), 나노튜브 속의 탄소 불순물등으로 인해 그 활용이 제한적이고 높은 효율을 기대하기 어렵다. 이러한 나노튜브의 구조적 물리적 결함을 보완하기 위하여 다양한 제조 방법이 시도되었는데, 그 중 가장 보편화 되고 많이 사용되고 있는 방법은 2단계 양극산화법 (2-step anodization)이다 [11]. 2단계 양극산화법은 먼저 Ti 금속기판을 유기 용매에서 양극산화하고 (1차 anodization) 제조된 산화막을 물리적/화학적 방법으로 제거한 뒤 다시 한번 더 양극산화 (2차 anodization)를 하는 방법이다. 이 방법으로  $\text{TiO}_2$  나노튜브를 제조시, 첫번째 양극산화 시에 금속기판 위에 나노튜브가 자라나면서 금속기판에 새겨지게되는 나노 사이즈의 패턴이 두번째 양극산화시에 템플레이트의 역할을 하여 보다 높은 정렬도를 보이는 나노튜브의 제조를 가능하게 한다. 하지만 이 방법의 경우 양극산화를 두번 해야하는 번거로움이 있고 금속기판으로 부터 제거되지 않은 산화막의 잔해물로 인해 불규칙적인 다층구조의 나노튜브가 생길수 있으며 두번째 양극산화의 시간이 일정 시간 이상 지나게 되면 나노튜브 표면에 나노 그래스

가 생기게 된다.

최근, 나노튜브의 구조적 결함을 보완하고 전후처리의 과정없이 한번의 양극산화만으로 제조된 높은 정렬도의  $\text{TiO}_2$  나노튜브(U-Tube)가 소개되었다 [12-15]. 이 나노튜브는 제조과정이 쉽고 단순할 뿐만 아니라 양극산화 면적을 손쉽게 조절할 수 있어 대면적화가 쉽다는 장점을 갖고 있다. 또한 일반적으로 유기 용매에서 제조되는  $\text{TiO}_2$  나노튜브와는 달리 무기용매를 사용하여 양극산화되었기 때문에 나노튜브 내에 유기 불순물이 존재하지 않는다 [12,15]. 이렇게 제조된 나노튜브는 고도화된 정렬도로 인하여 템플레이트로서 사용에 매우 적합하고 광촉매/광전극의 사용에도 강점을 갖는다고 할 수 있다. 이 논문에서는 고도의 정렬도를 갖는  $\text{TiO}_2$ 의 제조 방법과 나노튜브의 구조적, 물리적 특성을 소개하고자 한다. 또한,  $\text{TiO}_2$  나노튜브의 여러 후처리 기술과 최적화된 활용에 관해 논의하고자 한다.

## 2. 본 론

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 의 제조

#### 2.1.1 양극산화의 조건

잘 정렬된  $\text{TiO}_2$  나노튜브는 순수한 인산 (o-phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )과 40 %의 불산 (Hydrofluoric acid, HF)의

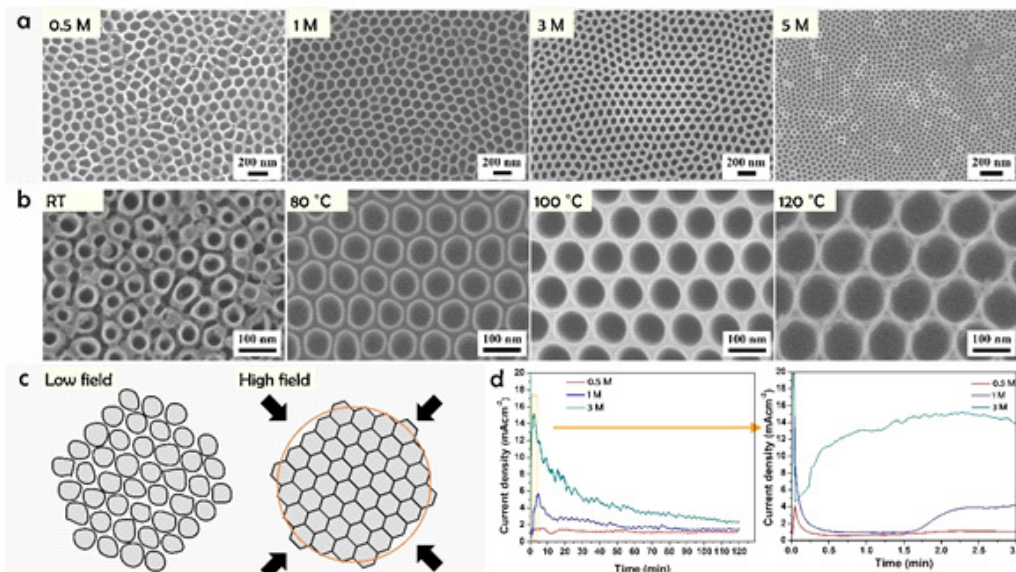


Fig. 1. SEM images of anodic  $\text{TiO}_2$  NTs in (a) different concentrations of HF, and (b) different temperatures at 15 V for 2 h. (c) Schematic representation of self-organization of cell arrangement at low/high current density. (d) I-t curves of different concentrations of HF during anodizing Ti in HF/ $\text{H}_3\text{PO}_4$  electrolyte at 15V, 3h.

혼합액을 전해질로 사용하여 15 V의 전압을 두 시간 동안 Ti 금속 기판에 인가하여 제조된다 [12]. 순수 인산 (녹는 점: 42.53 °C)은 상온에서 고체 상태이므로 전해질로의 제조를 위해서 먼저 고체 결정의 액체화가 필요하다. 인산과 불산의 혼합액은 전해질 내의 수분 제거와 보다 효과적인 산화막의 제조를 위해 양극산화 시에 높은 온도로 유지된다. 최적화된 전해질의 조건은 3 M의 불산을 액체화된 인산에 균일하게 혼합한 100 °C의 HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 혼합액이라고 할 수 있다. (그림 1a, b)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같이 양극산화로 제조된 다공성 산화막의 최적화 된 형태는 6각형의 다공들이 균일하게 정렬되어있는 벌집 구조라고 할 수 있다. 이러한 최적의 다공성 산화막 제조를 위해서는 일반적으로 125 V 정도의 고전압과 25mA cm<sup>-2</sup> 정도의 고전류에서 고 전기장 집중 현상 (high field concentration)으로 인해 모든 방향에서 산화막이 높은 압력을 받게 되어 육각형의

벌집 구조를 갖는 고전기장 메커니즘에 의한다 (그림 1c) [16]. 본 총설에서 기술하고 있는 인산/불산 전해질에서 양극산화를 통해 얻어진 고정렬 TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 경우, 최적화를 위한 양극산화의 전압은 상대적으로 낮지만 (15 V) 전류의 양은 ~15 mA cm<sup>-2</sup>로 (그림 1.d) 전류의 양이 TiO<sub>2</sub> 나노튜브에서 고전기장 집중현상이 일어나기에 충분하다고 할 수 있다. 또한 양극산화시에 유지되는 높은 온도로 인하여 양극산화의 속도가 매우 빠르기 때문에 TiO<sub>2</sub> 나노튜브는 매우 높은 정렬도를 갖게 된다 [17].

## 2. 1. 2 고도로 정렬된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 성질

양극산화로 제조된 금속 산화막은, 막의 두께에 따라 나타내는 색이 달라지게 된다 [18]. 두시간 동안의 양극산화로 제조된 잘 정렬된 TiO<sub>2</sub>나노튜브 사진을 보면 (그림 2.a) 밝은 노란색을 띄는데, 이는 ~200 nm

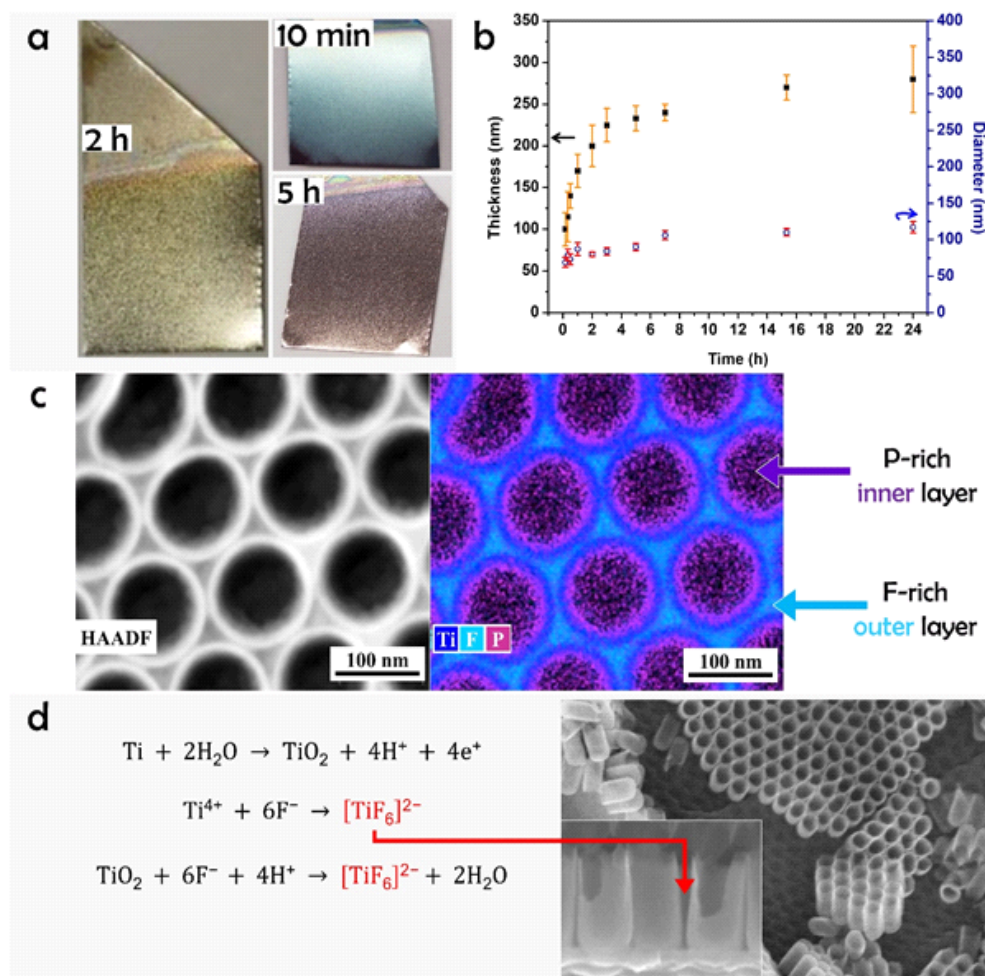


Fig. 2. Optical pictures of as-formed highly ordered TiO<sub>2</sub> NTs on Ti substrate which were anodized in 3 M HF/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> electrolyte at 15 V and 100 °C for 2 h, 10 min, and 5 h (b). Effect of anodizing time at 100 °C for thickness and diameter of TiO<sub>2</sub> NTs (c). TEM image and elemental mapping (TEM-EDS) of anodic TiO<sub>2</sub> NTs (d). Mechanism of forming TiO<sub>2</sub> NTs and SEM images of as-formed highly ordered TiO<sub>2</sub> after exposure to water. [27] Copyright 2019 The Electrochemical Society.



[12,13,21]. 먼저 Au의 경우, 잘 정렬된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 위에 플라즈마 스퍼터의 방법으로 5 ~ 20 nm 두께의 Au를 도포하고 이를 450 °C에서 한 시간 동안 열처리 하여 제조한다 [12,13]. 열처리를 통해 젖음에서 비젖음의 과정을 거친 Au 금속 박막은 나노파티클의 형태로 변하게 되고 그림 3.c Au의 형태를 보여준다. 조속매로 Pt를 이용하는 경우, Pt 금속 박막의 비젖음의 온도가 450 °C 보다 높기 때문에 TiO<sub>2</sub>의 보호를 위해 두번의 열처리 과정을 거친다 [21]. 먼저 Pt 비젖음을 위하여 질소 가스를 사용하여 650 °C에서 한 시간의 열처리를 수행한 뒤 TiO<sub>2</sub>의 결정화를 위하여 공기중에서 450 °C의 온도로 한 시간 동안의 열처리를 수행한다. 두 번의 열처리를 통해 제조된 Pt/TiO<sub>2</sub> 나노튜브는 그림 3.c Pt 에서 볼 수 있다. 광촉매로서 제조된 Au/TiO<sub>2</sub> 와 Pt/TiO<sub>2</sub> 는 20%의 에탄올 수용액을 전해질로 사용한 반응기에서 자외선 (~325 nm)을 광원으로 하여 수소 생성 효율이 측정 하였다 (그림 3.d). Au/TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 경우 Au 박막의 두께를 2 nm 도포하였을 때 가장 높은 수소 생성의 효율 (6.5  $\mu\text{L h}^{-1}$ )을 보였으며 이때의 효율은 순수 TiO<sub>2</sub> 박막 보다 140배, 순수 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 보다 30배 더 크다 (그림 3.e Au). 두 번의 열처리를 통해 제조된 Pt/TiO<sub>2</sub> 는 먼저 Pt 박막의 두께에 따

라 수소 생성이 측정 되었고, 그 후 열처리의 조건에 따른 효율 또한 측정 되었다. 먼저, 두께에 따른 수소 생성 경우, 5 nm 두께의 Pt/TiO<sub>2</sub> 의 효율이 가장 높았으며 'Pt 비젖음-TiO<sub>2</sub>의 결정화'(600 °C, N<sub>2</sub> - 450 °C, 공기)를 통한 Pt/TiO<sub>2</sub> 의 수소 생성의 효율 (19.3  $\mu\text{L h}^{-1}$ )이 'Pt 비젖음' (600 °C, N<sub>2</sub>)의 과정만을 거친 수소 생성 효율 (2.3  $\mu\text{L h}^{-1}$ ) 보다는 8 배, 'TiO<sub>2</sub> 결정화' (450 °C, 공기)의 과정만을 거친 효율 (6.6  $\mu\text{L h}^{-1}$ ) 보다는 3배 더 높은 것을 알 수 있다 (그림 3.f Pt).

## 2. 2. 2 광전극

TiO<sub>2</sub>의 아나타제 (Anatase), 루타일 (Rutile), 브루카이트 (Brookite)의 세가지 결정중 아나타제와 루타일은 전자의 이동속도가 빠르고 밴드갭이 ~3.2 eV로 광전극에 주로 쓰인다 [3,22]. 비결정성의 TiO<sub>2</sub> 나노튜브는 450 °C의 온도에서 산소가 포함된 기체를 사용하여 열처리하면 적절한 비율의 아나타제와 루타일의 혼합 결정을 갖게 되어 광전극으로 사용되기 적합하지만 500 °C 이상 온도에서는 루타일의 비율이 아나타제의 비율보다 높아지며, TiO<sub>2</sub> 나노튜브와 Ti 금속 사이의 계면에 열산화막 (thermal

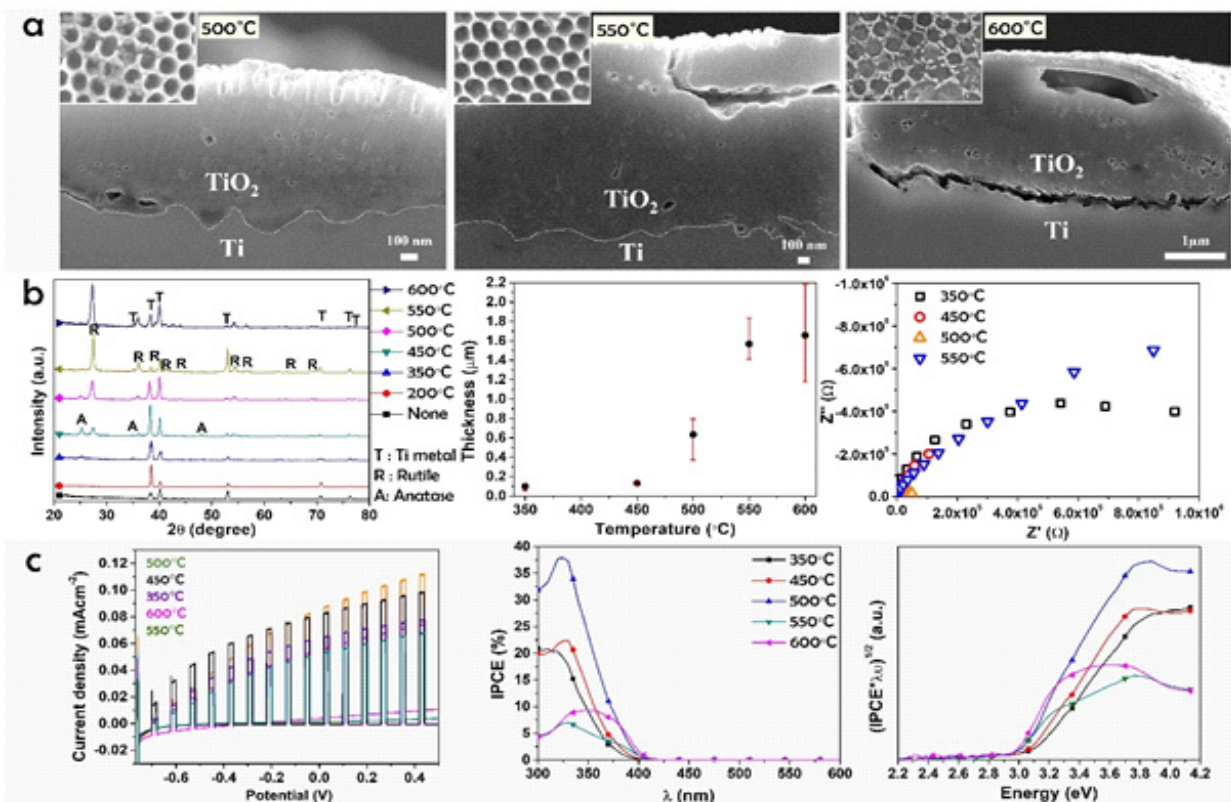


Fig. 4. (a) SEM images , (b) XRD thickness and electrochemical impedance spectra (c) photoelectrochemical properties of the highly ordered TiO<sub>2</sub> NTs after heat-treatment at different temperatures in air for 1 h. The layer above a line (---) shows TiO<sub>2</sub> and the layer under the line represents Ti substrate. [25] Copyright 2016 American Chemical Society.

oxide, 주로 rutile)이 생성된다 [21,23]. 루타일 열산화막은 열처리의 온도가 높아질수록 두께가 증가하며 (그림 4.a) 일정 두께 이상 증가하게 되면 산화막이 Ti 금속으로부터 분리되거나 나노튜브가 붕괴되기 때문에 더이상 전극으로의 역할 수행이 어렵다 [24]. 그림 4.b의 X 선 회절법 (X-ray diffraction, XRD) 결과를 보면 450 °C에서의 열처리는 비정질의 TiO<sub>2</sub> 나노튜브를 아나타제와 루타일 두 개의 결정상을 갖는 나노튜브로 변성시키지만 550 °C의 열처리는 루타일로만의 변성을 보여준다. 500 °C 이상의 고온에서 생성된 루타일의 두께는 ~2 μm (600 °C)로 이는 TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 두께 (200 nm) 보다 10배 이상 더 두꺼울 뿐만 아니라 TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 전기저항도를 크게 증가시킨다 (그림 4.b, Nyquist plot). 따라서 광전극으로 사용하는 경우의 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 결정화를 위한 최적의 온도 조건은 500 °C 이하, 350 °C 이상이라고 할 수 있다 (그림 4.c).

### 2. 2. 3 멤리스터

양극산화로 제조된 비정질의 TiO<sub>2</sub>는 산화막 속에 산소 공극 (oxygen vacancy, TiO<sub>2-x</sub>)를 다량 보유하고 있다 [25]. 비정질 TiO<sub>2</sub> 속의 TiO<sub>2-x</sub>는 2008년 Hewlett-Packard (HP)에 의해 처음 연구 되어 멤리스터 전극을 구성하는 필수적 물질로 알려지게

되었다 [26,27]. 이 연구에서 사용된 TiO<sub>2</sub>는 Pt-TiO<sub>2</sub>-Pt박막으로 구성되었지만, 이 후 양극산화의 방법으로 제조된 TiO<sub>2</sub>는 Ti 금속 기판 위에 생성되어 후처리 없이 바로 전극으로 사용 가능하여 많은 연구자들에게 관심을 받고 있다. 본 논문에서 소개한 고도로 정렬된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브는 입구에서 밀봉까지 일정한 지름을 갖고 있어 나노튜브 안에 Pt의 균일한 도포를 가능하게 하므로 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt 셀의 제조에 상당한 이점을 갖고 있고, 나노튜브 안쪽의 표면이 모두 Pt와 맞닿아 있어 전극으로의 표면적을 극대화 할 수 있다 [14].

박막의 형태로 제조된 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt의 샌드위치 셀은 두가지 방식으로 멤리스터 전극에 활용 될 수 있다 (그림 5.a). 첫번째 방식의 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt 셀에서 Pt는 플라즈마 스퍼터 방식으로 나노튜브 위에 300 nm 두께로 도포 되어 제조된다. 그림 5.a의 type 1을 보면, TiO<sub>2</sub> 나노튜브의 모든 표면은 Pt 막으로 완전히 덮혀있다. 이로 인해 전체 TiO<sub>2</sub> 나노튜브들은 모두가 연결되어있어 하나의 큰 셀을 구성한다 (그림 5.b) [14]. 이와는 다르게 두번째 방식 (그림 5.a, type 2)의 셀에서 Pt는 젖음-비젖음의 과정을 통해 제조되어 오로지 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 안에 한개의 나노파티클 형태로 존재한다 (Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt<sub>NP</sub>). 이로서 나노튜브는 각각 하나의 나노 단위의 멤리스터 셀로서 작용할 수 있게 된다 (그림 5.c) [17].

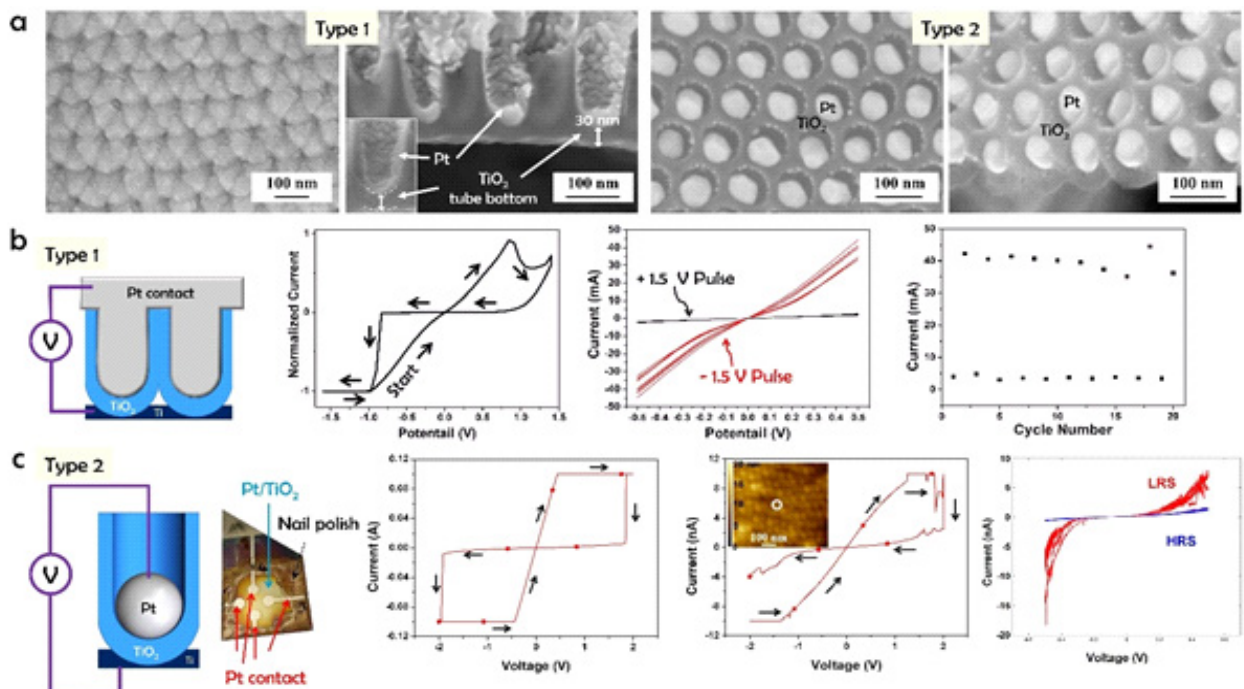


Fig. 5. (a) SEM images of the TiO<sub>2</sub> NTs with 300 nm thick Pt layer (a, type 1) and nanoparticles (a, type 2). (b-c) Schematic images of memristive electrode normalized current-voltage curve of memristive switching for the sandwiched structure of (b) Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt (type 1) and (c) Ti-TiO<sub>2</sub> (c, type 2). [26] Copyright 2013, Elsevier.

멤리스터로의 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt 셀 성능은 산화막 속의 산소 공극의 이동이 Ti 또는 Pt에 인가되는 외부 전압의 양과는 상관없이 한 방향으로만의 흐름을 보이다가 항상 같은 전압에서 움직임에 변화가 생겨야 높게 평가된다 [17,27]. 즉 그림 5. b 와 c 의 전류-전압 (I-V) 그래프처럼 전류의 흐름이 -1.0 V (또는 -0.5 V)에서 시작되어 서서히 증가하다 전압이 +1.0 V (또는 +0.5 V)에 도달하면 전류의 흐름이 멈추고 바뀐 전압의 방향이 다시 +1.0 V (또는 +0.5 V)에 도달 하면 전압이 -1.0 V (또는 -0.5 V)에 도달 할 때까지 일정한 전류의 흐름이 보여야 좋은 멤리스터라고 할 수 있다. I-V 그래프에서 전압이 ±1.0 V (또는 ±0.5 V) 이상일 때 전류의 흐름이 거의 보이지 않는 이유는 TiO<sub>2</sub> 산화막에 존재하는 큰 저항값 (High Resistance State, HRS)으로 인해 산소 공극의 움직임이 큰 제약을 받기 때문이고 전압이 -1.0 V ~ +1.0 V (또는 -0.5 V ~ +0.5 V)사이에 있는 경우에는 저항값이 작아 (Low Resistance State, LRS) 산소 공극의 움직임이 활발하기 때문이다.

그림 5. b와 c의 I-V 그래프에서 전류의 단위 차이는 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt의 셀의 규모로 부터 발생된다. 즉 Type 1의 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt의 셀은 나노튜브 전체로부터 전류의 흐름이 측정되어 그 단위가 mA로 매우 크게 나타나고 Type 2의 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt<sub>NP</sub>의 경우 하나의 나노튜브 셀로부터 전류가 측정되기 때문에 전류의 흐름이 nA 단위로 매우 작게 나타난다. Type 2의 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt<sub>NP</sub>는 셀 단위가 작지만 I-V 그래프에서 보이는 전류 흐름 형태는 Type 1 (Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt)의 그래프와 일치하기 때문에 나노튜브 하나로 구성된 멤리스터 전극은 성능이 매우 뛰어나고 뿐만 아니라 멤리스터 외의 다른 전극으로의 활용에 대한 기대 또한 상당히 높다고 할 수 있다 (그림 5.c).

### 3. 결 론

본 총설에서는 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, SEM), XRD등의 다양한 분석법을 통하여 3 M의 불산, 고온 (100 °C), 저전압 (15 V)의 조건에서 형성한 고도로 정렬된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브 (~80 nm 지름, ~200 nm 두께)의 특성을 논의하였다. 높은 정렬도를 이용하여 다양한 분야에 활용된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브는 Au, Pt 나노 파티클과 함께 광촉매로 사

용되어 에탄올 용액으로부터 수소 생산의 효율을 각각 30배, 90배 증가시켰고 열처리의 온도 (350 ~ 600 °C)에 따라 산화막의 두께와 형태가 달라져 각기 다른 광전기화학적 효율을 보여주었다. 또한 고도로 정렬된 TiO<sub>2</sub> 나노튜브는 플라즈마 스퍼터 방식의 Pt 도포와 Pt의 '젖음-비젖음'의 과정을 통해 두가지 방식의 Ti-TiO<sub>2</sub>-Pt 셀로 제조 되어 멤리스터로의 성능을 평가 하였으며 두 가지 타입의 셀 모두 멤리스터로서 매우 좋은 성능과 높은 재현성을 보여주었다.

### Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (NRF-2019R111A3A01041454).

### References

- [1] B. O'Regan, M. Grtzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature* 353 (1991) 737740.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 3738.
- [3] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, A review of photocatalysis using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures, *Small* 20 (2012) 30733103.
- [4] R. Marschall, Photocatalysis: Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 24212440.
- [5] A. Ghicov, P. Schmuki, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MOx structures, *Chem. Commun.* 20 (2009) 2791.
- [6] M. Law, J. Goldberger, P. Yang, Semiconductor nanowires and nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34 (2004) 83122.
- [7] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino,

- K. Niihara, Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir* 14 (1998) 31603163.
- [8] P. Roy, D. H. Kim, K. Y. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells, *Nanoscale* 2 (2010) 4559.
- [9] K. Y. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, One-dimensional titanium dioxide nanotubes, *Chem. Rev.* 114 (2014) 93859454.
- [10] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuk, Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 74637465.
- [11] F. Mohammadpour, M. Moradi, K. Y. Lee, G. H. Cha, S. So, A. Kahnt, D. M. Guldi, M. Altomare, P. Schmuki, Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanotube membranes using an optimized annealing profile, *Chem. Commun.* 51 (2015) 1631163.
- [12] J. E. Yoo, K. Y. Lee, M. Altomare, E. Selli, P. Schmuki, Self-organized arrays of single-metal catalyst particles in TiO<sub>2</sub> cavities: a highly efficient photocatalytic system, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 75147517.
- [13] J. E. Yoo, K. Y. Lee, P. Schmuki, Dewetted Au films form a highly active photocatalytic system on TiO<sub>2</sub> nanotube-stumps, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 351355.
- [14] J. E. Yoo, K. Y. Lee, A. Tighineanu, P. Schmuki, Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube-stumps with memristive response, *Electrochem. Commun.* 34 (2013) 177-180.
- [15] J. E. Yoo, P. Schmuki, Critical factors in the anodic formation of extremely ordered titania nanocavities, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) C3389-C3398.
- [16] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 827833.
- [17] J. E. Yoo, Ph.D thesis, Formation of highly ordered self-organized nanotubes and their use as templates for noble-metal dewetting, Erlangen (2019).
- [18] J. Y. Moon, M. Kemell, B. K. Park, A. Suominen, E. Mkil, R. Punkkinen, H. P. Hedman, H. Kim, L. V. Lassila, A. Tuominen, The correlation between the interference colour and growth procedure of anodic titanium dioxide nanotube arrays, *Color. Technol.* 130 (2014) 17.
- [19] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735758.
- [20] P. Salvador, Hole diffusion length in n-TiO<sub>2</sub> single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 29772985.
- [21] J. E. Yoo, M. Altomare, M. Mokhtar, A. Alshehri, S. A. Al-Thabaiti, A. Mazare, P. Schmuki, Photocatalytic H<sub>2</sub> generation using dewetted Pt-decorated TiO<sub>2</sub> nanotubes: Optimized dewetting and oxide crystallization by a multiple annealing process, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 1588415892.
- [22] E. Hendry, M. Koeberg, B. O'Regan, M. Bonn, Local field effects on electron transport in nanostructured TiO<sub>2</sub> revealed by terahertz spectroscopy, *Nano Lett.* 6 (2006) 755759.
- [23] S. D. Mo, W. Y. Ching, Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 1302313032.
- [24] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, P. Schmuki, Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube layers as highly efficient photocatalysts, *Small* 3 (2007) 300304.
- [25] A. Chung, J. Deen, J. S. Lee, M. Meyyappan, Nanoscale memory devices, *Nanotechnology* 21 (2010) 412001.
- [26] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart & R. S. Williams, The missing memristor found, *Nature* 453 (2008) 8083.
- [27] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, R. S. Williams, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 429433.