

DOI: 10.17516/1998-2836-0249

УДК 541.145: 541.138

Synthesis and Photoelectrocatalytic Activity of Anodic Nanostructured TiO₂ Films

**Nikolay A. Zos'ko^a,
Tatiana A. Kenova^a, Alexander S. Aleksandrovsky^{b,c},
Anatoly M. Zhizhaev^a and Oxana P. Taran^{a,c}**
*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation
^bL.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation
^cSiberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 10.06.2021, received in revised form 30.07.2021, accepted 25.08.2021

Abstract. Nanostructured titanium dioxide films were prepared by electrochemical oxidation technique, anodization voltage effect on structure morphology, optical and photoelectrocatalytic performances of the nanotubes were studied. The anodization voltage is shown to significantly affect structure of nanofilms and, accordingly, their photoelectrocatalytic activity. An active heterojunction photoanode was synthesised with electrodeposition of Cu₂O on anodized TiO₂. The anode photoelectrocatalytic activity under bias 1V (Ag/AgCl/3,5M KCl) is found to be 15 % higher than that of the original nanostructured TiO₂ film.

Keywords: photoelectrocatalytic activity, TiO₂ nanotubes, anodic oxidation, structure morphology, electrodeposition, Cu₂O.

Citation: Zos'ko N.A., Kenova T.A., Aleksandrovsky A.S., Zhizhaev A.M., Taran O.P. Synthesis and photoelectrocatalytic activity of anodic nanostructured TiO₂ films, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), 396–405. DOI: 10.17516/1998-2836-0249

Синтез и фотоэлектрокаталитическая активность анодных наноструктурированных TiO_2 пленок

Н. А. Зосько^а, Т. А. Кенова^а,
А. С. Александровский^{б,в}, А. М. Жижаев^а, О. П. Таран^{а,в}

^аИнститут химии и химической технологии
ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^бИнститут физики им. Л. В. Киренского
ФИЦ КНЦ СО РАН

Российская Федерация, Красноярск

^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Методом электрохимического окисления получены наноструктурированные пленки диоксида титана, исследовано влияние напряжения анодирования на морфологию поверхности, оптические и фотоэлектрокаталитические характеристики полученных нанотрубок. Показано, что напряжение анодирования оказывает существенное влияние на структуру нанопленок и, соответственно, на их фотоэлектрокаталитическую активность. Методом катодного осаждения Cu_2O на анодированный TiO_2 получен фотоанод с гетеропереходом. Установлено, что фотоэлектроактивность такого анода при потенциале 1В (отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3,5\text{MKCl}$) на 15 % выше, чем активность исходной наноструктурированной TiO_2 пленки.

Ключевые слова: фотоэлектрокаталитическая активность, TiO_2 нанотрубки, анодное окисление, морфология поверхности, катодное осаждение, Cu_2O .

Цитирование: Зосько, Н. А. Синтез и фотоэлектрокаталитическая активность анодных наноструктурированных TiO_2 пленок / Н. А. Зосько, Т. А. Кенова, А. С. Александровский, А. М. Жижаев, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(3). С. 396–405. DOI: 10.17516/1998-2836-0249

Введение

Диоксид титана (TiO_2) является высокофункциональным материалом и в основном используется в качестве пигмента при производстве лакокрасочных изделий, как пищевая добавка E171, в косметологии и для нужд медицины [1]. В то же время наиболее интенсивно исследуется и вызывает значительный интерес проявляемая диоксидом титана фотоактивность [2–10]. Фотокаталитические свойства систем на основе TiO_2 обуславливают их широкое использование для разработки процессов очистки и деградации органических поллютантов [2, 3], получения экологически чистых топлив [4], фоторазложения воды [5, 6], а также в качестве анодов солнечных фотоэлементов [6–8] и сенсоров [9].

Наиболее интересными для изучения являются наноструктурированные пористые пленки диоксида титана, которые получают различными способами, включая золь-гель метод [10],

темплатный синтез [11], электроосаждение [12], гидротермальный метод [13], атомно послойное осаждение [14], анодирование в водных [3,15,16] и органических электролитах [3,17–21]. Среди этих методов анодное окисление титановой фольги является наиболее простым и эффективным способом получения высокоорганизованного массива нанотрубок. Кроме того, структуру нанотрубок (диаметр, длину) можно легко контролировать, варьируя параметрами электролиза, меняя тем самым фотоотклик анода при облучении источником света.

Целью данной работы является синтез и исследование фотоэлектрокаталитических свойств высокоэффективных наноструктурированных пленок диоксида титана, полученных методом анодного окисления Ti фольги.

Экспериментальная часть

Пленки нанотрубок диоксида титана получали анодным окислением титановой фольги толщиной 80 мкм, чистотой 99,9 %. Фольгу предварительно подвергали травлению смесью кислот HF: HNO₃: H₂O в соотношении 1:1:4 по объему, после чего механически полировали до зеркального блеска с последующей обработкой ультразвуком (УЗДН-2Т, ООО НПП Укрросприбор, Украина) в ацетоне, спирте и деионизированной воде.

Анодное окисление проводили в двухэлектродной ячейке с перемешиванием на магнитной мешалке при комнатной температуре и атмосферном давлении. Катодом служила титановая пластина, расстояние между электродами составляло 10 мм. Электролит для анодирования содержал 0,3 вес.% NH₄F, 98 об.% этиленгликоля, 2 об.% деионизированной воды. Напряжение на аноде поддерживали с помощью источника постоянного тока ТЕС-18 (НПП «Аналитик», Болгария), величину напряжения варьировали от 20 до 50 В. После анодной обработки электроды промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и затем прокаливали в муфельной печи при 450 °С в течение 2 ч с набором температуры 3 °С/мин. Cu₂O/TiO₂ модифицированный фотоанод был получен электрохимическим катодным осаждением из раствора цитратного комплекса меди при pH=11. В качестве исходного образца использовали электрод с TiO₂ нанотрубками, синтезированными при 50 В. Электролиз проводили в трехэлектродной неразделенной ячейке при потенциале рабочего электрода –1 В в течение 60 с.

Структурно-морфологическая характеристика пленок диоксида титана была получена при анализе изображений сканирующего электронного микроскопа Hitachi S5500c FEG (FESEM). Спектры диффузного отражения образцов получили на спектрофотометре Shimadzu UV-Vis-NIR3600 с интегрирующей сферой (Shimadzu, Japan).

Фотоэлектрокаталитическую активность образцов оценивали с использованием потенциостата/гальваностата/FRABIOLOGIC VSP-300 (Bio-LogicSAS, Clarix, France), используя охлаждаемую электрохимическую ячейку с трехэлектродной конфигурацией в деаэрированном аргонном растворе 1МКОН. Титановая фольга с синтезированными нанотрубками служила рабочим электродом (видимая площадь поверхности 2 см²), вспомогательный электрод – платиновая пластина. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl/3,5МKCl, соединенный с ячейкой электролитическим мостом через капилляр Луггина. Источником УФ-излучения служил светодиод мощностью 100 Вт с длиной волны 395–400 нм, подключенный через программируемый датчик времени свечения.

Результаты и обсуждение

На морфологию поверхности анодно синтезированных пленок TiO_2 оказывают влияние такие параметры, как состав электролита, напряжение и время анодирования, температура и гидродинамические условия [18–22]. Контролируя эти параметры, различные структуры диоксида титана могут быть получены, включая компактные и разупорядоченные наноразмерные слои TiO_2 , высоко упорядоченные нанослои и нанотрубки [21, 22]. Напряжение анодирования играет важную роль в образовании TiO_2 нанотрубок, влияя на их длину и диаметр [3, 18].

На рис. 1 представлена морфология поверхности (вид сверху и поперечное сечение) образцов TiO_2 нанотрубок, полученных при различных напряжениях анодирования в течение 1 ч. На микрофотографиях видно, что для всех исследованных образцов слой TiO_2 представляет собой достаточно плотно упакованный массив нанотрубок. С ростом напряжения происходит увеличение как внутреннего диаметра, так и длины TiO_2 нанотрубок. Средний диаметр нанотрубок и толщина фотоактивного слоя составили 26 нм и 0,98 мкм и 60 нм и 5,97 мкм для 20 и 50 В соответственно. Зависимость внутреннего диаметра и длины нанотрубок от напряжения анодирования показана на рис. 1е.

Оптические свойства являются важной характеристикой каталитических материалов, поскольку они содержат информацию о ширине запрещенной зоны (E_{bg}) и особенностях электронной структуры, оказывающих влияние на взаимодействие катализаторов с реагентами. Ширина запрещенной зоны для непрямого межзонного перехода определялась с помощью мо-

дифицированной функции Кубелки-Мунка, имеющей вид $\left(\frac{(1-R(E))^2}{2R(E)}E\right)^{1/2}$, где $R(E)$ – коэф-

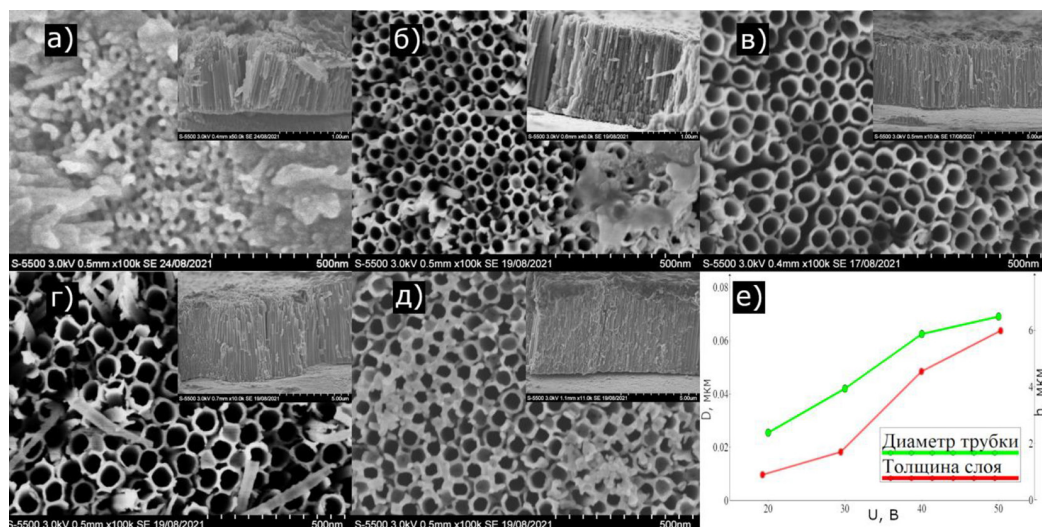


Рис. 1. SEM-изображения образцов TiO_2 нанотрубок, синтезированных при напряжении: а – 20 В; б – 30 В; в – 40 В; г – 50 В; д – 50В с осаждением Cu_2O ; е – зависимость внутреннего диаметра и длины нанотрубок от U (врезка: поперечное сечение TiO_2 пленки)

Fig. 1. SEM images of TiO_2 nanotube samples synthesized at voltage: a) 20V, b) 30V, c) 40V, d) 50V and e) 50V with Cu_2O deposition e) dependence of inner diameter and length of the nanotubes on U; (inset: cross section of TiO_2 films)

коэффициент отражения, E – энергия фотона. Зависимость указанной функции от энергии фотона вблизи области непрямого межзонного перехода приведена на рис. 2б, а значения ширины запрещенной зоны для непрямого межзонного перехода – в табл. 1.

Результаты измерений показывают, что ширина запрещенной зоны увеличивается с увеличением напряжения анодирования с 20 до 30 В, а при дальнейшем увеличении напряжения она уменьшается. Такое поведение может быть связано с изменением морфологии поверхности полученных TiO_2 пленок, что подтверждается результатами электронной микроскопии и данными других авторов [18, 19, 22].

Как показали теоретические и экспериментальные исследования оптических и фотокаталитических характеристик наноструктурированных слоев TiO_2 , увеличение диаметра и длины

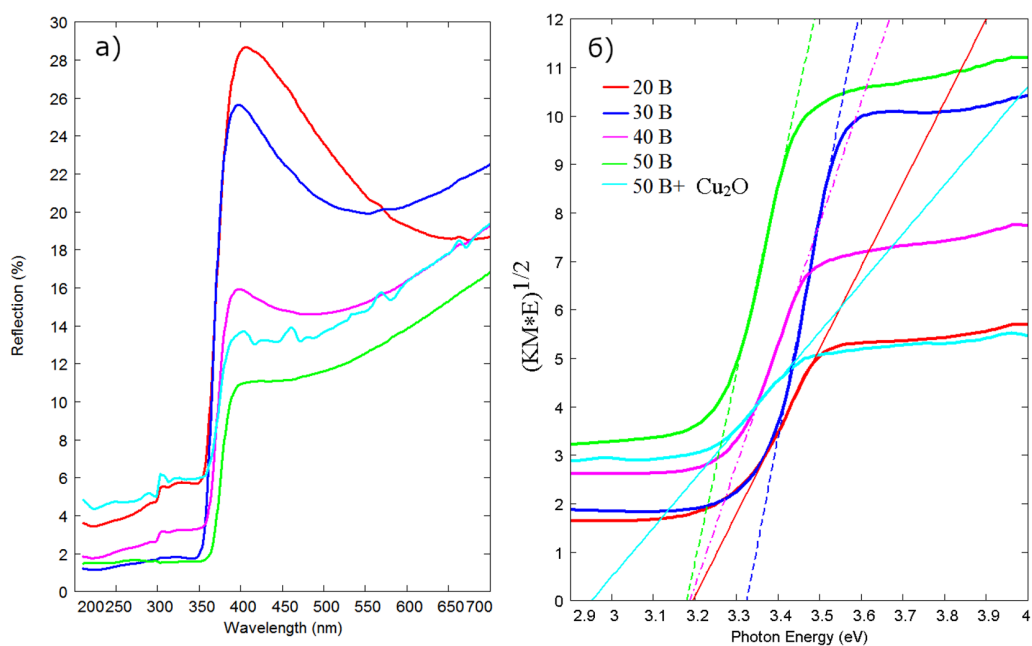


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (а) и определение ширины запрещенной зоны для непрямого межзонного перехода (б)

Fig. 2. Diffuse reflection spectra (a) and determination of band gap width for an indirect interband transition (b)

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны для непрямого межзонного перехода образцов TiO_2 нанотрубок.

Table 1. Band gap width for an indirect interband transition of the TiO_2 nanotubes

Напряжение анодирования электрода, В	Ширина запрещенной зоны для непрямого межзонного перехода, эВ
20	3.2
30	3.32
40	3.19
50	3.18
50+Cu ₂ O	2.95

нанотрубок приводит к смещению края фундаментального поглощения в видимую область спектра и увеличивает их фотоактивность [23]. С другой стороны, некоторые группы авторов отмечают рост фотокаталитической активности без какого-либо изменения ширины запрещенной зоны [24, 25]. В нашем случае у образца, синтезированного при 20 В, ширина запрещенной зоны заметно меньше по сравнению с 30 В образцом, тем не менее его активность в реакции разложения воды существенно ниже, что будет показано далее.

Фотоэлектрокаталитическую активность TiO_2 нанотрубок, синтезированных при различном напряжении анодирования, оценивали при помощи метода линейной развертки потенциала со скоростью 10 мВ/с в интервале от $-0,8$ до 1,5 В (Ag/AgCl/3,5МКCl).

Вольтамперограммы, представленные на рис. 3, свидетельствует о том, что без УФ-излучения анодные токи ничтожно малы, в пределах 10^{-3} мА/см², подтверждая отсутствие реакции выделения кислорода. При включенном УФ-светодиоде фототок всех образцов возрастает с увеличением прикладываемого потенциала и постепенно выходит на «плато», что характерно для *n*-типа полупроводников [22].

Анализ полученных вольтамперных зависимостей свидетельствует о достаточно сильном влиянии напряжения анодирования на фотоактивность электродов. Увеличение напряжения от 20 до 50 В приводит примерно к четырехкратному возрастанию фототока. Так, при потенциале 1 В величина плотности тока составила 0,38 и 1,16 мА/см² для напряжения 20 и 50 В соответственно. Такое поведение электродов связано, по-видимому, с ростом толщины анодной пленки TiO_2 , судя по результатам исследования нанотрубок электронной микроскопией. Однако необходимо отметить, что фотоактивность анода, синтезированного при 20 В, не коррелирует с данными диффузных спектров отражения и расчетом E_{bg} . Нанослой TiO_2 этого образца с высокой абсорбционной способностью вблизи области непрямого межзонного перехода и с меньшей по сравнению с 30 В образцом шириной запрещенной зоны (см. рис. 2 и табл. 1) обладает более низкой активностью в реакции разложения воды. Это указывает на то, что значение E_{bg} является только одним из факторов, определяющих фотокаталитическую активность TiO_2 наноматериалов.

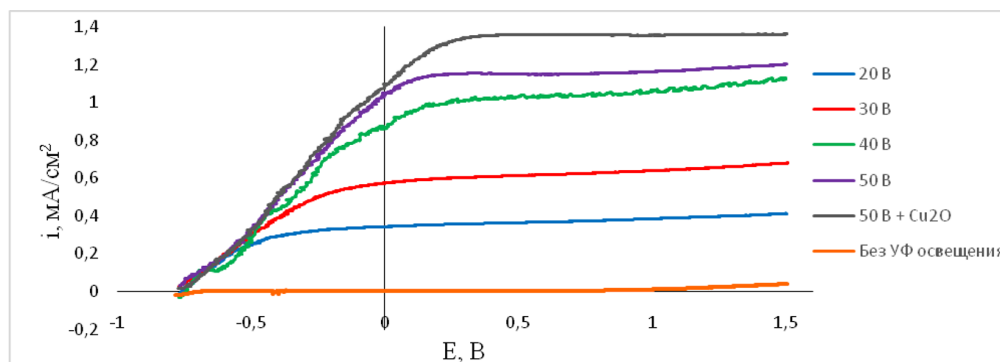


Рис. 3. Вольтамперометрия нанопленок диоксида титана с линейной разверткой потенциала 10 мВ/с от $-0,8$ до 1,5 В (Ag/AgCl/3,5МКCl)

Fig. 3. Voltammetry of titaniumdioxidenano films with a linear potential scan from -0.8 V to 1.5 V (Ag/AgCl/3,5МКCl)

Фотоанод с нанесенным Cu_2O -полупроводником p -типа показал наименьшее значение E_{bg} , равное 2,95 eV, а величина плотности тока составила 1,35 mA/cm^2 , что выше на ~15 % по сравнению с исходным образцом. Высокая активность $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ образца может быть связана с образованием гетероперехода между массивом нанотрубок TiO_2 и Cu_2O , что приводит к увеличению межфазного переноса заряда и уменьшению скорости рекомбинации электронно-дырочных пар [2, 6].

Изображенные на рис. 4 хроноамперометрические измерения фотогенерированного тока при пульсирующем освещении ($E=1$ В, период вкл.-выкл. 10 с) также свидетельствуют о стабильной и воспроизводимой работе всех образцов в течение нескольких вкл.-выкл. циклов облучения и подтверждают характер зависимости фотоактивности от напряжения анодирования.

Для определения изменения активности TiO_2 нанотрубок от времени при постоянном потоке УФ-излучения образцы облучали в течение 600 с при потенциале 1 В. Полученные хроноамперометрические зависимости и данные расчета относительного падения плотности тока исследованных образцов представлены на рис. 5 и в табл. 2.

Первые 200 с электролиза для всех образцов наблюдается снижение фототока примерно на 18–26 % (рис. 5, табл. 2). Это связано, по-видимому, с установлением равновесия на межфазной границе электрод-электролит [6]. Дальнейшее изменение плотности тока было незначительным и находилось в пределах от 4 до 8 %. Наименьшую потерю активности показал образец, полученный при 30 В, тогда как TiO_2 нанослой, синтезированный при 20 В, имел более заметный спад плотности тока. Хотя результаты свидетельствуют о достаточно устойчивой работе фотоанодов, тем не менее следует отметить, что в данном направлении необходимы дополнительные более длительные испытания.

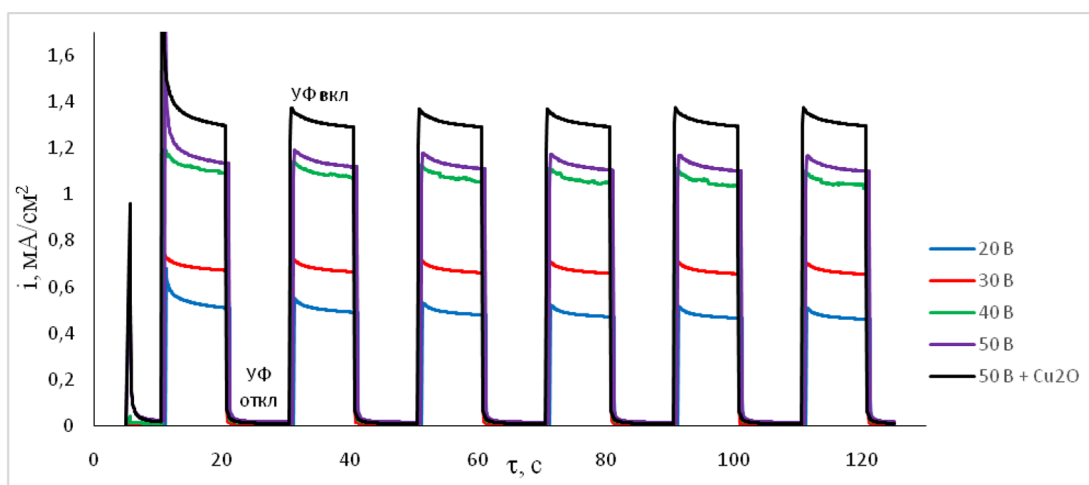


Рис. 4. Влияние напряжения анодирования на фотоэлектрокаталитическую активность нанотрубок TiO_2 при $E=1$ В и пульсирующем освещении образцов

Fig. 4. The influence of the anodizing voltage on the photoelectrocatalytic activity of nanotubes TiO_2 at $E=1$ V and pulsed illumination of the samples

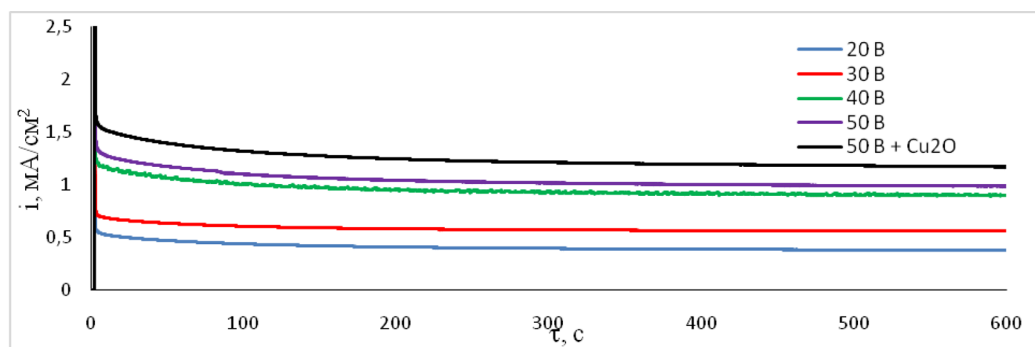


Рис. 5. Падение напряжения плотности тока при облучении образцов УФ-светом в течение 600 с при постоянном потенциале $E=1$ В

Fig. 5. The voltage drop of the current density when the samples are irradiated with UV light for 600 seconds at constant potential $E=1$ V

Таблица 2. Результаты хроамперометрического испытания образцов при постоянном свечении УФ-светодиода

Table 2. Results of chronoamperometric testing of samples under constant UV LED illumination

Напряжение анодирования электрода, В	Плотность тока i , mA/cm^2			Отн. снижение i , %	
	$\tau = 5$ с	$\tau = 200$ с	$\tau = 600$ с	200 с	600 с
20	0,55	0,41	0,38	26	7
30	0,71	0,58	0,56	18	4
40	1,20	0,96	0,90	20	6
50	1,33	1,04	0,99	22	5
50+Cu ₂ O	1,60	1,25	1,17	22	6

Заключение

Электрохимическим методом синтезированы наноструктурированные пленки TiO_2 в электролите на основе этиленгликоля. Установлено, что напряжение анодирования оказывает существенное влияние на морфологию поверхности пленок, их оптические и фотоэлектрокаталитические свойства. Диаметр нанотрубок и их длина линейно увеличиваются с ростом прикладываемого напряжения. Плотность тока фотоанода увеличивается приблизительно в четыре раза при повышении напряжения от 20 до 50 В. Образование гетероперехода за счет электроосаждения Cu_2O приводит к увеличению фотоотклика и уменьшению скорости рекомбинации носителей заряда.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КНЦ СО РАН (проект 0287-2021-0023) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Авторы выражают признательность Н. Г. Максимова за снятие диффузных спектров отражения и В. Ф. Шабанову за плодотворную дискуссию.

The work has been realized within the framework of the state task FRCKSCSBPAS (a project 0287-2021-0023) with the equipment of Krasnoyarsk Regional Center for Collective Using FRCKSCSBPAS. The authors express their gratitude Maksimov N.G. for the diffuse reflectance spectra investigation and Shabanov V.F. for the fruitful discussion.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

1. Gulati K., Santos A., Findlay D., Losic D. Optimizing Anodization Conditions for the Growth of Titania Nanotubes on Curved Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, Vol. 119, P. 16033–16045.
2. Koiki B.A., Orimolade B.O., Zwane B.N., Nkosi D., Mabuba N., Arotiba O.A. Cu₂O on anodised TiO₂ nanotube arrays: A heterojunction photoanode for visible light assisted electrochemical degradation of pharmaceuticals in water. *Electrochimica Acta* 2020, Vol. 340, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135944>.
3. Nischk M., Mazierski P., Gazda M., Zaleska A. Ordered TiO₂ nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, Vol. 144, P. 674–685.
4. Irtem E., Hernandez-Alonso M.D., Parra A., Fabrega C., Penelas-Perez G., Morante J.R., Andreu T. A photoelectrochemical flow cell design for the efficient CO₂ conversion to fuels. *Electrochimica Acta* 2017, Vol. 240, P. 225–230.
5. Saboo T., Tavella F., Ampelli C., Perathoner S., Genovese C., Marepally B.C., Veyre L., Quadrelle E.A., Centi G. Water splitting on 3D-type meso/macro porous structured photoanodes based on Ti mesh. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2018, Vol. 178, P. 98–105.
6. de Brito J.F., Tavella F., Genovese C., Ampelli C., Zanoni M.V.B., Centi G., Perathoner S. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO₂ nanotube thin films. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018, Vol. 224, P. 136–145.
7. Shakeel Ahmad M., Pandey A.K., Abd Rahim N. Advancements in the development of TiO₂ photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 2017, Vol. 77, P. 89–108.
8. Tavella F., Ampelli C., Frusteri L., Frusteri F., Perathoner S., Centi G. Development of photoanodes for photoelectrocatalytic solar cells based on copper-based nanoparticles on titania thin films of vertically aligned nanotubes. *Catalysis today* 2018, Vol. 340, P. 190–198.
9. Karunagaran B., Uthirakumar P., Chung S.J., Velumani S., Suh E.-K. TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia. *Materials Characterization* 2007, Vol. 58, P. 680–684.
10. Rempel A.A., Kuznetsova Yu.V., Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Weinstein I.A., Kozlova E.A., Saraev A.A., Selishchev D.S. High Photocatalytic Activity Under Visible Light of Sandwich Structures Based on Anodic TiO₂/CdS Nanoparticles/Sol–Gel TiO₂. *Topics Catalysis* 2020, Vol. 63, P. 130–138.
11. Chen Y., Crittenden J.C., Hackney S., Sutter L., Hand D.W. Preparation of a Novel TiO₂-Based p–n Junction Nanotube Photocatalyst. *Environmental Science Technology* 2005. Vol. 39, P. 1201–1208.

12. Karuppuchamy S., Jeong J. M., Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition, *Materials Chemistry and Physics* 2005, Vol. 93, P. 251–254.
13. Rehan M., Lai X., Kale G.M. Hydrothermal synthesis of titanium dioxide nanoparticles studied employing in situ energy dispersive X-ray diffraction. *CrystEngComm* 2011, Vol. 13(11), P. 3725–3732.
14. Alekhin A.P., Lapushkin G.I., Markeev A.M., Sigarev A.A., Toknova V.F Atomic layer deposition of the titanium dioxide thin film from tetraethoxytitanium and water. *Russian Journal of General Chemistry* 2010, Vol. 80, P. 1091–1096.
15. Sikora M.D.S., Rosario A. V., Pereira E. C., Paiva-Santos C. O. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H₃PO₄. *Electrochimica Acta* 2011, Vol. 56, P. 3122–3127.
16. Perathoner S., Passalacqua R., Centi G., Su D.S., Weinberg G. Photoactive titania nanostructured thin films: Synthesis and characteristics of ordered helical nanocoil array. *Catalysis Today* 2007, Vol. 122, P. 3–13.
17. Valeeva A.A., Dorosheva I.B., Kozlova E.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Selishchev D.S., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Weinstein I.A., Rempel A.A. *Journal of Alloys and Compounds* 2019, Vol. 796, P. 293–299.
18. Omidvar H., Goodarzi S., Seif A., Azadmehr A.R. Influence of anodization parameters on the morphology of TiO₂ nanotube arrays. *Superlattices Microstructure* 2011, Vol. 50, P. 26–39.
19. Ampelli C., Passalacqua R., Perathoner S., Centi G., Su D.S., Weinberg G. Synthesis of TiO₂ thin films: relationship between preparation conditions and nanostructure. *Topics in Catalysis* 2008, Vol. 50, P. 133–144.
20. Wawrzyniak J., Grochowska K., Karczewski J., Kupracz P., Ryl J., Dołęga A., Siuzdak K. The geometry of free-standing titania nanotubes as a critical factor controlling their optical and photoelectrochemical performance. *Surface and Coatings Technology* 2020, Vol. 389, P. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125628>
21. Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Jarosz M., Sulka G. Effect of electrolyte agitation on anodic titanium dioxide (ATO) growth and its photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta* 2015, Vol. 180, P. 801–810.
22. Sun Y., Yan K.-P. Effect of anodization voltage on performance of TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, Vol. 39, P. 11368–11375.
23. Liu B., Nakata K., Liu S., Sakai M., Ochiai T., Murakami T., Takagi K., Fujishima A. Theoretical kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis by TiO₂ nanotube arrays: the effects of nanotube geometry on photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, Vol. 116, P. 7471–7479.
24. Al-Haddad A., Wang Z., Xu R., Qi H., Vellacheri R., Kaiser U., Lei Y. Dimensional dependence of the optical absorption band edge of TiO₂ nanotube arrays beyond the quantum effect. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, Vol. 119, P. 16331–16337.
25. Ozkan S., Nguyen N. T., Mazare A., Schmuki P. Optimized spacing between TiO₂ nanotubes for enhanced light harvesting and charge transfer, *ChemElectroChem* 2018, Vol. 5, P. 3183–3190.