

MODEL MATEMATYCZNY DO WYZNACZANIA PARAMETRÓW FORMOWANIA NANORUREK TiO_2 PODCZAS ANODOWANIA

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK*, KATARZYNA ARKUSZ,
AGNIESZKA KACZMAREK

ZAKŁAD INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ, UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI
UL. LICEALNA 9, 65-417 ZIELONA GÓRA

* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Streszczenie

Celem badań było opracowanie modelu matematycznego opisującego formowanie nanorurek z tlenku tytanu (TNT) na folii tytanowej metodą anodowania. Równania uwzględniające wpływ parametrów anodowania na wybrane cechy morfologiczne TNT posłużą do wyznaczenia i optymalizowania parametrów anodowania: potencjału, czasu i stężenia składnika organicznego elektrolitu, w celu uzyskania TNT o pożądanej średnicy i długości. W pracy stosowano dwa organiczne elektrolity - glikol etylenowy i glicerol, resztę stanowiła woda z dodatkiem 0,65% wag. NH_4F . Wynikiem pracy są równania i wykresy opisujące zależności pomiędzy parametrami anodowania (dane wyjściowe), a cechami morfologicznymi TNT (dane wyjściowe). Poprawność modelu została sprawdzona poprzez ocenę morfologii TNT wytworzonych zgodnie ze wskazaniami modelu. Wyniki potwierdzają możliwość przewidywania średnicy i długości TNT, tj. grubości ich warstwy na folii tytanowej na podstawie modelu. W celach aplikacyjnych konieczne jest udoskonalenie przedstawionego modelu poprzez redukcję błędów.

Słowa kluczowe: model matematyczny, nanorurki z tlenku tytanu, glikol etylenowy, glicerol

[Inżynieria Biomateriałów 114 (2012) 34-40]

Wstęp

Od pierwszej publikacji na temat wytworzenia nanorurek TiO_2 (TNT) na tytanie [1] opracowano wiele nowych metod ich formowania. Do tego celu stosowane są między innymi: elektrochemiczne utlenianie [2-4], formowanie z wykorzystaniem szablona [5] i obróbka hydrotermiczna [6]. Dzięki możliwości uzyskania warstw TNT o dużej jednorodności i kontrolowanej morfologii, najbardziej popularną metodą jest elektrochemiczne utlenianie w roztworach organicznych zawierających fluorki. Na podstawie szeregu prac nad ustaleniem parametrów decydujących o morfologii otrzymanych warstw [2-4,7-12] ustalono, że średnica i długość TNT zależą głównie od zastosowanego napięcia i zawartości w elektrolicie. Ponadto udowodniono, że długość TNT uzależniona jest od czasu anodowania [7,8], podczas gdy średnica TNT od pH, szybkości roztwarzania tlenku i stężenia fluorków [9,10]. Wiadomo także, że struktura TNT determinuje ich właściwości użytkowe [13,14]. Tak więc, możliwość doboru parametrów anodowania pozwalających otrzymać TNT o pożądanych cechach morfologicznych jest bardzo przydatna w zastosowaniach praktycznych inżynierii biomedycznej [15].

A MATHEMATICAL MODEL FOR SELECTION OF FORMATION PARAMETERS OF TiO_2 NANOTUBE BY ANODIZING

ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK*, KATARZYNA ARKUSZ,
AGNIESZKA KACZMAREK

BIOMEDICAL ENGINEERING DIVISION, UNIVERSITY OF ZIELONA GORA,
LICEALNA 9, 65-417 ZIELONA GORA, POLAND

* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Abstract

A mathematical model to determine parameters of anodic formation of titania nanotubes (TNT) on titanium foil has been elaborated. Equations include the influence of voltage, time of anodization and concentration of organic component of electrolyte on the selected morphological features of TNT: diameter and length of nanotubes. The developed model can be used to predict and optimize the anodization parameters to obtain nanotubes of desired diameter and length. Two organic electrolytes, ethylene glycol and glycerol, have been used, the rest of electrolyte being water with addition of 0.65 wt% NH_4F . The equations and graphs showing the correlations between the anodizing and morphological parameters are presented. The correctness of the model has been tested by comparing the parameters of produced nanotubes with parameters indicated by the model. Results confirm the possibility to predict the diameter and the length of TNT formed by anodizing of titanium in two organic solutions with small addition of fluorides and obtain TNT of desired morphology for biomedical applications.

Keywords: titania nanotubes, ethylene glycol, glycerol, anodizing, mathematical model

[Engineering of Biomaterials 114 (2012) 34-40]

Introduction

Since the first report on titania nanotubes (TNT) formation [1] many other methods, as for instance: the electrochemical oxidation [2-4], assisted-template method [5], hydrothermal treatment [6] have been used for TNT fabrication. Due to the possibility to obtain highly homogeneous and controlled morphology TNT, the anodizing in fluorides containing organic electrolytes has been the most popular method. On the basis of several attempts to determine the parameters influencing on morphology of TNT [2-4,7-12] it was revealed that the diameter and the length of TNT depend mainly on the applied voltage and water content. Moreover, it has been proved that the length of TNT depends on the anodizing time [7,8], whereas the diameter on pH, oxide dissolution rate and fluoride concentration [9,10]. It is well known that the structure of TNT effects their application properties [13,14]. Thus, the ability to select the formation parameters to obtain TNT of the desired morphological features would be very useful for practical purposes in biomedical engineering [15].

Obecnie metodą anodowania można otrzymać nanorurki o zróżnicowanych wymiarach. Poza nielicznymi pracami [7,8] nie ma wielu danych literaturowych lub eksperymentalnych prezentujących model matematyczny pozwalający na dobór parametrów anodowania w celu otrzymania TNT o pożądanych cechach morfologicznych. Ta praca ma na celu opracowanie takiego modelu dla dwóch elektrolitów organicznych zawierających stałą ilość dodatku fluorku amonowego. Model taki byłby pomocny przy formowaniu TNT o przewidywanej morfologii.

Materiały i metody

Materiały

Folia tytanowa (czystość 99,9%, grubość 0,5 mm), glicerol (czystość 99%), glikol etylenowy (czystość 99,8%), chlorek amonu NH_4F zostały zakupione w firmie Sigma-Aldrich (UK). Wszystkie roztwory sporządzono z odczynników o czystości analitycznej i wody destylowanej.

Wytwarzanie nanorurek tytanowych (TNT)

Próbki folii tytanowej zostały poddane sonifikacji w acetonie, etanolu i wodzie destylowanej, a następnie wysuszone w strumieniu azotu. Nanotubularną warstwę tlenkową wytworzono w procesie anodowania korzystając z potencjostatu AUTOLAB PGSTAT 302N (wyposażonego we wzmacniacz dla wyższych potencjałów) i trójelektrodowego naczynia. Elektrode pomocniczą stanowiła okrągła platynowa blaszka o średnicy 15 mm, elektrodę odniesienia nasyconą elektrodą kalomelową (NEK), natomiast elektrodą pracującą była folia tytanowa, anodowana w elektrolicie zawierającym różne stężenia glicerolu lub glikolu etylenowego z dodatkiem 0,65% wag. NH_4F - resztę stanowiła woda. Anodowanie przebiegało w 2 etapach: potencjodynamicznym i potencjostatycznym. Podczas pierwszego etapu próbkę folii tytanowej polaryzowano z szybkością 500 mV/s do potencjału określonego w planie eksperymentu, a następnie w etapie drugim utrzymywano przez czas przewidywany planem eksperymentu w tym samych parametrach anodowania. Mikroskop skaningowy z emisją polową (FESEM, JEOL JSM-7600F) wykorzystano do badania morfologii wytworzonych TNT.

Modelowanie matematyczne

Liczne badania innych autorów oraz wyniki prac własnych [9-11] wskazywały, że potencjał i czas polaryzacji oraz stężenie elektrolitu (dane wejściowe) mają bezpośredni wpływ na średnicę i długość nanorurek (dane wyjściowe). Plan eksperymentu i model matematyczny opracowane zostały przy użyciu oprogramowania STATISTICA i MATLAB. Dane wyjściowe dla opracowywanego modelu przyjęto na podstawie danych literaturowych oraz zakresu parametrów używanego potencjostatu (TABELA 1).

Actually, nanotubes of different dimensions can be obtained by anodizing, but not many literature data or experimental results are available with regard to mathematical model for selection of anodizing parameters to obtain TNT of desired morphology. This work is an attempt to develop such a model for 2 organic electrolytes with constant amount of fluoride aiming at formation of titania nanotubes of a predicted morphology.

Materials and Methods

Materials

Titanium foil (99.9%, 0.5 mm thick), glycerol ($\geq 99\%$), ethylene glycol ($\geq 99.8\%$) and ammonium fluoride NH_4F were purchased from Sigma-Aldrich (UK). All electrolytes were prepared from high purity reagents and distilled water.

Preparation of titanium dioxide nanotubes

The samples of titanium were sonicated in acetone, ethanol and distilled water and dried in nitrogen stream. The formation of nanotube oxide layers was performed by anodizing in a three-electrode cell with the use of AUTOLAB PGSTAT 302N, equipped with amplifier for higher voltages. The Ti foil as working electrode, the circular platinum electrode of 15 mm diameter as a counter and the Saturated Calomel Electrode (SCE) as a reference electrode, were used for all measurements. The titanium foil was anodized using various concentrations of ethylene glycol or glycerol in water with the addition of 0.65 wt% NH_4F in both electrolytes. The formation process consisted of two stages: the first stage was potentiodynamic and the second was potentiostatic. During the first stage the Ti foil was polarized up to the potential specified in experimental plan at the scan rate of 500 mV/s and then it was kept at that potential in the same electrolyte for further period designated in the plan.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL JSM-7600F) was used to investigate surface morphology and microstructure.

Mathematical modeling

Several studies by other authors and results of our studies [9-11] indicated that the applied voltage, polarization time and electrolyte composition (adopted as model input data) affect directly on the diameter and length of formed nanotubes (model output data). The experimental plan and mathematical model were elaborated with the use of the STATISTICA and MATLAB software. Due to hardware limitations (the range of potentiostat) and the analysis of the literature the input data of a narrow range (TABLE 1) were adopted forming parameters in the model.

TABELA 1. Lista parametrów.
TABLE 1. List of parameters.

	Zmienne odpowiedzi Response variables	Symbol Symbol	Jednostka Unit	Zakres Range
Dane wyjściowe Output data	Potencjał / Potential	U	V	4-30
	Czas polaryzacji / Polarization time	T	min	5-120
	Stężenie / Concentration	Conc	%	85-99
Dane wejściowe Input data	Elektrolit / Electrolyte	R		Glikol etylenowy lub glicerol / Ethylene glycol or glycerol
	Materiał / Material	M		Folia Ti / Ti foil
	Średnica TNT / Diameter of TNT	d	nm	
	Wysokość TNT / Length of TNT	g	nm	

Ze względu na stosowane w procesie formowania dwa rodzaje elektrolitów plan eksperymentu składał się z dwóch części. W TABELI 2 zestawiono parametry tj. potencjał i czas polaryzacji oraz stężenie elektrolitu zgodnie z centralnym planem kompozycyjnym, który pozwala na uzyskanie powierzchni odpowiedzi.

TABELA 2. Parametry formowania TNT zgodnie z centralnym planem kompozycyjnym.
TABLE 2. Parameters of TNT formation in every measurement by central compositional plan.

No	U [V]	T [min]	Conc [%]
1	4	5	99
2	30	5	99
3	4	120	99
4	30	120	99
5	4	5	85
6	30	5	85
7	4	120	85
8	30	120	85
9	4	62.5	92
10	30	62.5	92
11	17	5	92
12	17	120	92
13	17	62.5	99
14	17	62.5	85
15	17	62.5	92

Wyniki i dyskusja

Po anodowaniu próbki poddano analizie mikroskopowej, a uzyskane cechy morfologiczne zestawiono w TABELI 3. Przedstawia ona średnice i długości TNT nanorurek formowanych zgodnie z parametrami zestawionymi w planie eksperymentu. „0” oznacza eksperymenty, w których otrzymana powierzchnia była niejednorodna, gdy nie uzyskano nanorurek lub pomiar ich cech morfologicznych był niemożliwy.

Na podstawie otrzymanych rezultatów możliwe było stworzenie modelu matematycznego opisującego średnicę nanorurek (d) i długość TNT (g), które mogą być opisane poniższymi równaniami:

- TNT formowane w roztworze glikolu etylenowego:
 $d = -12.17 + 1.63 \cdot U + 0.55 \cdot T + 0.53 \cdot \text{Conc} + 0.007 \cdot U \cdot T + 0.042 \cdot U \cdot \text{Conc} + 0.005 \cdot T \cdot \text{Conc} - 0.013 \cdot U^2 - 0.004 \cdot T^2 - 0.034 \cdot \text{Conc}^2$
 $g = -509.02 + 43.23 \cdot U + 5.57 \cdot T + 73.38 \cdot \text{Conc} + 0.67 \cdot U \cdot T - 1.34 \cdot U \cdot \text{Conc} - 0.32 \cdot T \cdot \text{Conc} - 0.29 \cdot U^2 - 0.034 \cdot T^2 - 2.52 \cdot \text{Conc}^2$
- TNT formowane w roztworze glicerolu:
 $d = 15.35 + 2.82 \cdot U + 0.6 \cdot T + 3.168 \cdot \text{Conc} + 0.005 \cdot U \cdot T + 0.15 \cdot U \cdot \text{Conc} + 0.022 \cdot T \cdot \text{Conc} - 0.065 \cdot U^2 - 0.005 \cdot T^2 - 0.11 \cdot \text{Conc}^2$
 $g = -305.21 + 46.41 \cdot U + 5.04 \cdot T - 32.25 \cdot \text{Conc} + 0.16 \cdot U \cdot T + 1.95 \cdot U \cdot \text{Conc} - 0.37 \cdot T \cdot \text{Conc} - 1.01 \cdot U^2 - 0.065 \cdot T^2 + 0.18 \cdot \text{Conc}^2$

gdzie:

- U – napięcie anodowania, V,
- T – czas anodowania, min.,
- Conc – stęż. organicznego elektrolitu, % wag.

Powierzchnie odpowiedzi prezentujące zależności pomiędzy parametrami formowania, a cechami morfologicznymi TNT dla dwóch stosowanych elektrolitów przedstawiono na RYS. 1.

Due to two types of organic electrolytes used in the formation process the experimental plan was divided into two parts. In TABLE 2 the applied potential U, polarization time T and concentration of organic component of electrolyte Conc (in water as the rest) are listed by the central compositional plan, which allows to create response surfaces.

TABELA 3. Cechy morfologiczne TNT zgodnie z planem eksperymentu.
TABLE 3. Morphological features of TNT according to the experiment plan.

			Ti / glikol etylenowy Ti / ethylene glycol		Ti / glicerol Ti / glycerol	
U [V]	T [min]	Conc [%]	Średnica Diameter d [nm]	Wysokość Height g [nm]	Średnica Diameter d [nm]	Wysokość Height g [nm]
4	5	99	0	0	0	0
30	5	99	26.75	575	0	0
4	120	99	0	0	12.87	120
30	120	99	57.58	3250	0	0
4	5	85	0	0	0	0
30	5	85	50.55	750	26.68	120
4	120	85	17.12	150	20.65	120
30	120	85	81.36	2250	89.22	1300
4	62.5	92	16.09	250	11.76	100
30	62.5	92	74.24	2000	46.8	675
17	5	92	22.06	275	0	0
17	120	92	43.64	1850	0	0
17	62.5	99	41.85	1050	0	0
17	62.5	85	49.6	1050	46.92	450
17	62.5	92	48.23	1100	27.61	325

Results and Discussions

TABLE 3 lists the lengths and diameters of TNT produced according to parameters selected in the experimental plan. '0' marks the experiments in which the surface was heterogeneous, neither TNT were obtained, nor nanotubes features were measurable.

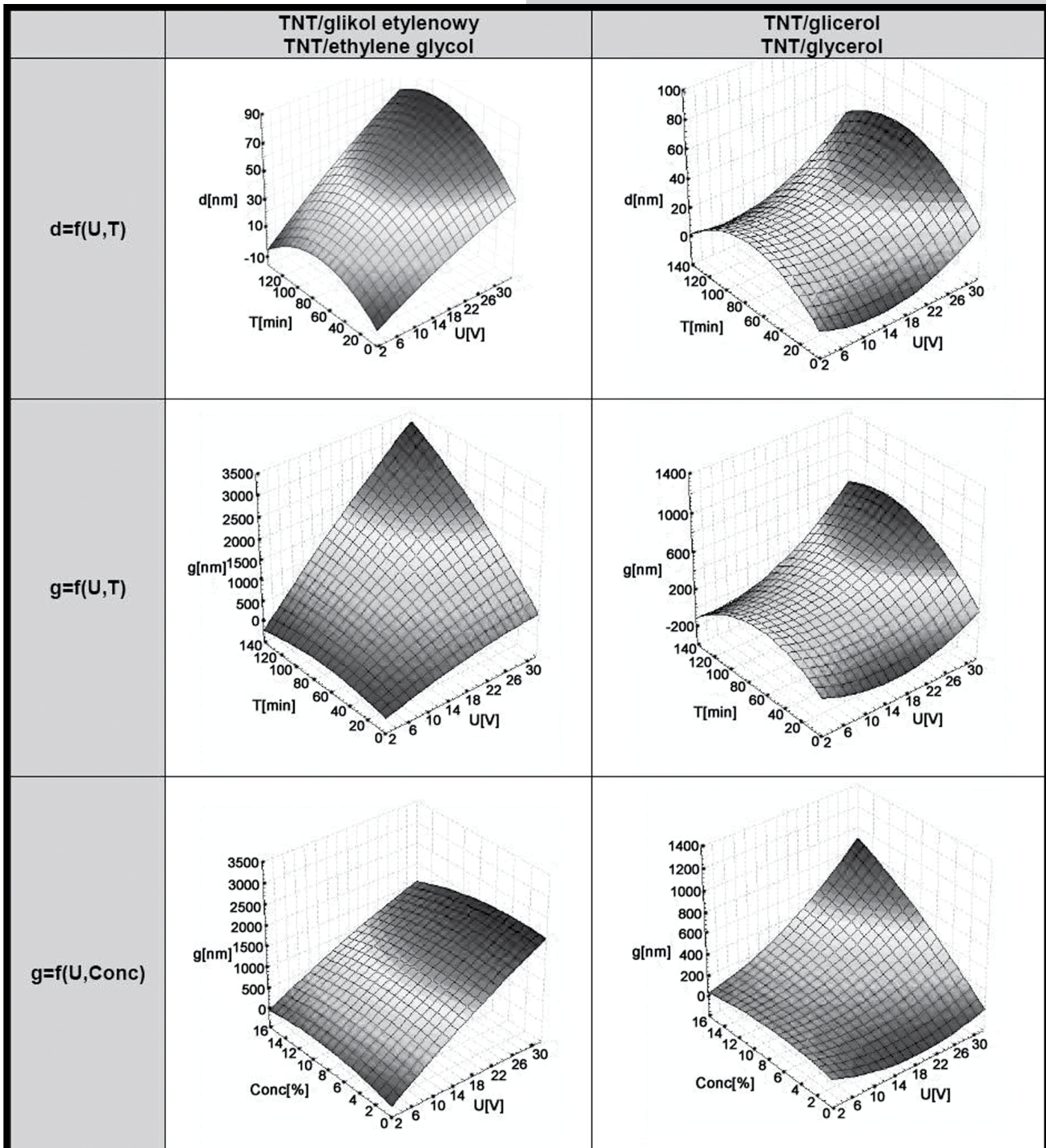
On the basis of the obtained results the mathematical model for the diameter (d) and the length (g) of titania nanotubes was elaborated. The diameter and length of formed TNT could be described by following equations:

- for TNT formed in ethylene glycol solution:
 $d = -12.17 + 1.63 \cdot U + 0.55 \cdot T + 0.53 \cdot \text{Conc} + 0.007 \cdot U \cdot T + 0.042 \cdot U \cdot \text{Conc} + 0.005 \cdot T \cdot \text{Conc} - 0.013 \cdot U^2 - 0.004 \cdot T^2 - 0.034 \cdot \text{Conc}^2$
 $g = -509.02 + 43.23 \cdot U + 5.57 \cdot T + 73.38 \cdot \text{Conc} + 0.67 \cdot U \cdot T - 1.34 \cdot U \cdot \text{Conc} - 0.32 \cdot T \cdot \text{Conc} - 0.29 \cdot U^2 - 0.034 \cdot T^2 - 2.52 \cdot \text{Conc}^2$
- for TNT formed in glycerol solution:
 $d = 15.35 + 2.82 \cdot U + 0.6 \cdot T + 3.168 \cdot \text{Conc} + 0.005 \cdot U \cdot T + 0.15 \cdot U \cdot \text{Conc} + 0.022 \cdot T \cdot \text{Conc} - 0.065 \cdot U^2 - 0.005 \cdot T^2 - 0.11 \cdot \text{Conc}^2$
 $g = -305.21 + 46.41 \cdot U + 5.04 \cdot T - 32.25 \cdot \text{Conc} + 0.16 \cdot U \cdot T + 1.95 \cdot U \cdot \text{Conc} - 0.37 \cdot T \cdot \text{Conc} - 1.01 \cdot U^2 - 0.065 \cdot T^2 + 0.18 \cdot \text{Conc}^2$

where:

- U – applied potential, V,
- T – polarization time, min.,
- Conc – concentration of organic component of electrolyte, wt%

Response surfaces showing correlations between formation parameters and morphological features (diameter, length) for two applied electrolytes are presented in FIG. 1.



RYS. 1. Powierzchnie odpowiedzi ukazujące korelacje pomiędzy parametrami formowania a cechami morfologicznymi TNT.

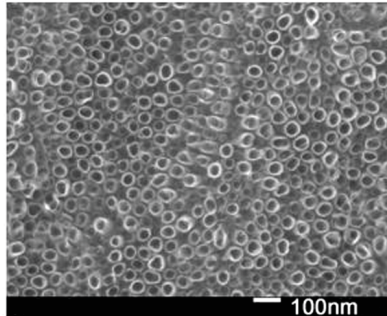
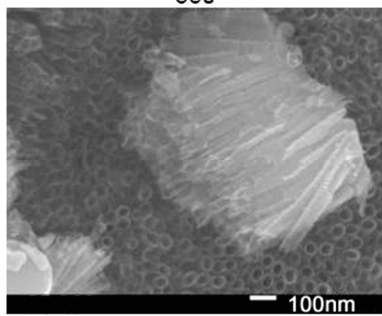
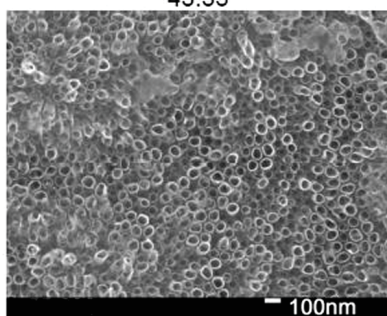
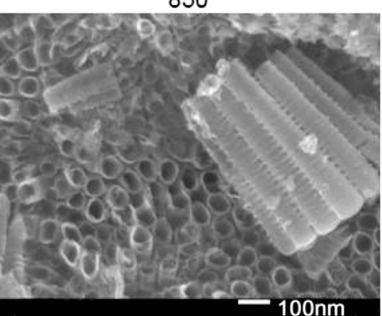
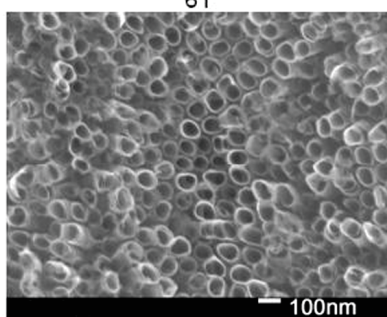
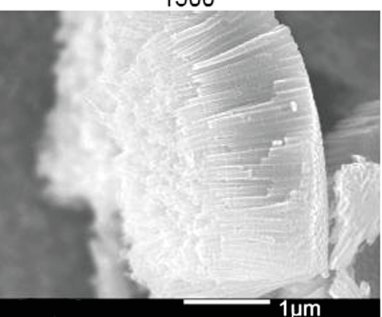
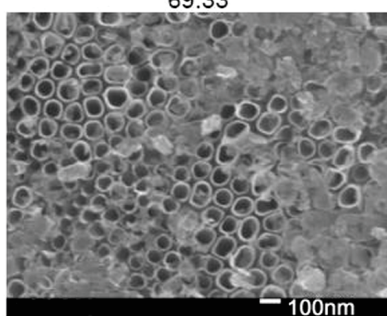
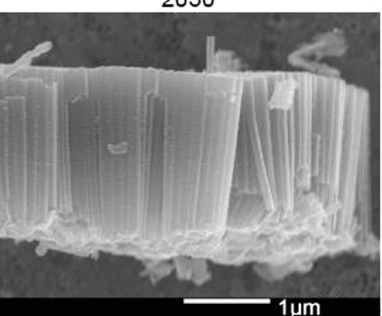
FIG. 1. The response surfaces showing correlations between formation parameters and morphological features (diameter, length).

Uzyskane dla każdej przestrzeni macierze korelacji potwierdzają zależności znane z literatury. Zmienne niezależne nie są ze sobą skorelowane (co stanowi założenie planu eksperymentu). Zależności pomiędzy parametrami formowania, a morfologią TNT różnią się w zależności od stosowanego elektrolitu. Na średnice TNT formowanych w roztworze glikolu etylenowego znaczny wpływ wywiera potencjał anodowania, następnie czas polaryzacji, natomiast stężenie glikolu wykazuje najslabszy wpływ. Średnica nanorurek formowanych w glicerolu zależy od potencjału, następnie od stężenia glicerolu i w niewielkim stopniu od czasu polaryzacji.

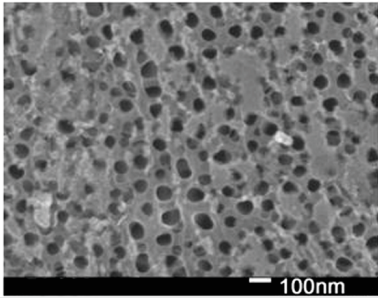
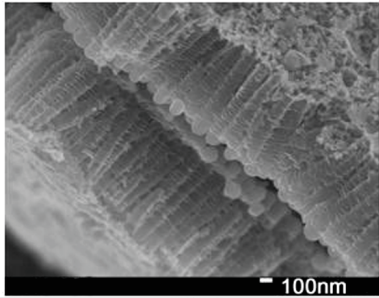
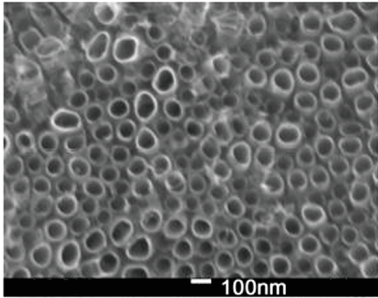
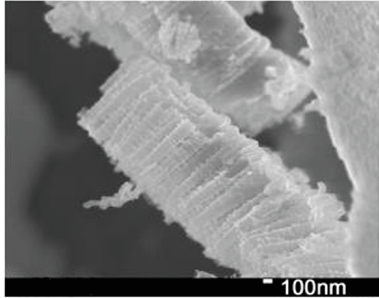
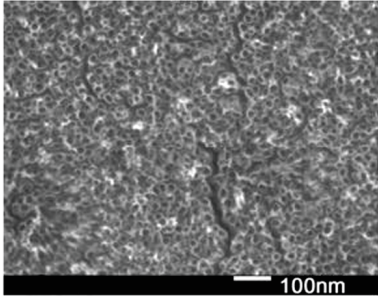
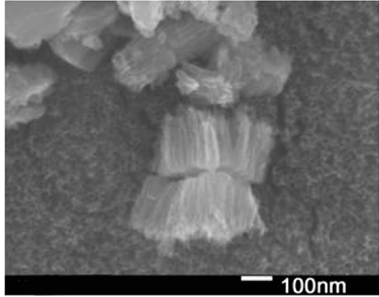
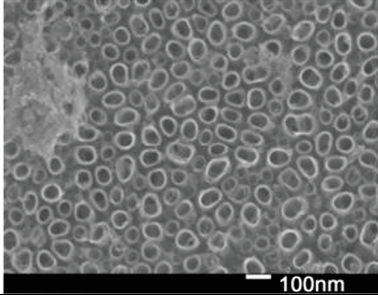
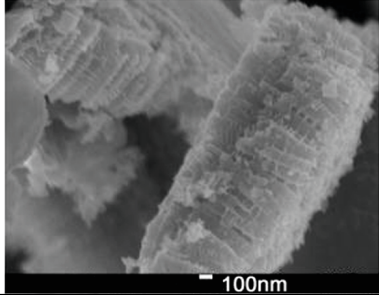
For each space the obtained correlation matrices confirm known from the literature relations between formation parameters and morphological features of titania nanotubes. Independent variables are not self-correlated (which is the objective of the experimental plan). The correlation between the formation parameters and the TNT morphology differ in two applied electrolytes. The diameter of TNT formed in ethylene glycol are strongly influenced by voltage, then by anodizing time and the concentration of organic component of electrolyte, which shows the weakest effect. The diameter of nanotubes formed in glycerol strongly depends on voltage, then on the concentration of organic electrolyte, and eventually on the polarization time.

Na długość TNT (wysokość warstwy nanorurkowej na tytanie) największy wpływ wywiera potencjał i czas, natomiast efekt rodzaju i stężenia elektrolitu może być niemal pomijalny. W celu sprawdzenia modelu matematycznego przeprowadzono eksperymenty anodowania zgodnie z obliczonymi współczynnikami równań modelu dla zadanych cech morfologicznych TNT. Otrzymane wyniki zestawione na RYS. 2 i 3 potwierdzają poprawność stworzonego modelu.

The length of nanotubes (the thickness of nanotubular layer on titanium) is dependent significantly on voltage and time, whereas the weakest (almost negligible) effect has the concentration of organic component of the electrolyte. To verify the mathematical model, the anodizing experiments according to calculated coefficients of model equations were performed. Obtained results shown in FIG. 2 and 3 confirm the correctness of the elaborated model.

Parametry formowania / Forming parameters				Wyniki eksperymentalne / Experimental results		Wyniki modelu / Model results	
R	U [V]	T [min]	Conc [%]	Średnica / Diameter d1 [nm]	Wysokość / Length g1 [nm]	d	g
glikol etylenowy / ethylene glycol	15	120	90	32.94 	550 	30	580
	17	62.5	85	43.33 	850 	45	890
	30	15	90	61 	1500 	61	1445
	30	120	85	69.33 	2030 	78	2280

RYS. 2. Eksperymentalna weryfikacja modelu matematycznego dla formowania TNT w glikolu etylenowym.
FIG. 2. Experimental verification of the mathematical model for nanotubes formation in ethylene glycol.

Parametry formowania / Forming parameters				Wyniki eksperymentalne / Experimental results		Wyniki modelu / Model results	
R	U [V]	T [min]	Conc [%]	Średnica / Diameter d1 [nm]	Wysokość / Length g1 [nm]	d	g
glycerol / glycerol	30	90	90	75 	850 	60	800
	30	120	85	100 	1000 	90	1150
	30	120	90	20 	180 	20	100
	30	120	90	70 	870 	60	790

RYS. 3. Eksperymentalna weryfikacja modelu matematycznego dla formowania TNT w glicerolu.
 FIG. 3. Experimental verification of the mathematical model for nanotubes formation in glycerol.

Wnioski

Opracowano model matematyczny dla formowania nanorurek z tlenku tytanu na tytanie metodą anodowania roztworach organicznych. Model ten umożliwia dobór parametrów anodowania prowadzącego do otrzymania TNT o zdefiniowanej i pożądanej morfologii. Model matematyczny opisany został za pomocą równań i wykresów powierzchni odpowiedzi. Badania eksperymentalne potwierdzają poprawność modelu. Dalsze badania skupione zostaną na poprawie modelu pod kątem minimalizacji błędów, jednak opracowany model anodowania zgodnie z zastosowanymi parametrami jest uniwersalny.

Conclusions

The mathematical model for formation titania nanotubes by anodizing in organic electrolytes was elaborated. The developed model enables to select parameters of anodic formation of nanotubes of desired morphology. The mathematical model was described by equations and graphs of response surfaces. Experimental studies confirmed the correctness of the model. Further studies will be focused on improving the model in terms of minimizing the error.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane z Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR) w ramach projektu MNT-ERA. NET/01-2011 „Sensory na bazie Ti/nanostrukturalny TiO₂ do zastosowań medycznych”.

Acknowledgments

This research was supported by the National Centre for Research and Development (NCBiR) under MNT-ERA. NET/01-2011 Project „Nanostructured titanium oxide sensors for biomedical measurements”.

Piśmiennictwo

- [1] Zwilling V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E.: Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochimica Acta* 45 (1999) 21-929.
- [2] Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W., Singh R.S., Chen Z., Dickey E.C.: Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.* 16 (12) (2001) 3331-3334.
- [3] Ghicov A., Tsuchiya H., Macak J.M., Schmuki P.: Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes. *Electrochem. Commun.* 7 (5) (2005) 505-509.
- [4] Bauer S., Kleber S., Schmuki P.: TiO₂ nanotubes: tailoring the geometry in H₃PO₄/HF electrolytes. *Electrochem. Commun.* 8 (8) (2006) 1321-1325.
- [5] Hoyer P.: Formation of a titanium dioxide nanotube array, *Langmuir* 12 (6) (1996) 1411-1413.
- [6] Ou H.-H., Lo S.-L.: Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application. *Sep. Purif. Technol.* 58 (1) (2007) 179-191.
- [7] Albu S.P., Roy P., Virtanen S., Schmuki P.: Self-organized TiO₂ nanotube arrays: Critical effects on morphology and growth. *Isr. J. Chem.* 50 (2010) 453-467.
- [8] Roy P., Berger S., Schmuki P.: TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 2904-2939.
- [9] Krasicka-Cydzik E., Glazowska I., Kaczmarek A., Białas-Heltowski K.: Influence of scan rate on anodic formation of TiO₂ nanotubes. *Inżynieria Biomateriałów / Engineering of Biomaterials* 77-80 (2008) 48-51.

References

- [10] Krasicka-Cydzik E., Glazowska I., Kaczmarek A., Białas-Heltowski K.: Influence of fluorides concentration on growth of self-aligned layer of TiO₂ nanotubes. *Inżynieria Biomateriałów / Engineering of Biomaterials* 77-80 (2008) 46-48.
- [11] Kaczmarek A., Klekiel T., Krasicka-Cydzik E.: Fluoride concentration effect on the anodic growth of self-aligned oxide nanotube array on Ti6AL7Nb alloy. *Surface and Interface Analysis* 42 (2010) 510-514.
- [12] Krasicka-Cydzik E., Kowalski K., Kaczmarek A., Glazowska I., Białas-Heltowski K.: Competition between phosphates and fluorides at anodic formation of titania nanotubes on titanium. *Surface and Interface Analysis* 42(6-7) (2010) 471-474.
- [13] Grimes C. A., Mor G. K.: *TiO₂ Nanotube Arrays*, Springer, 2009.
- [14] H Yin H., H Liu H., Shen W. Z.: The large diameter and fast growth of self-organized TiO₂ nanotube arrays achieved via electrochemical anodization, *Nanotechnology* 21 (2010) 035601.
- [15] Brammer K.S., Oh S., Cobb C.J., Bjursten L.M., H. van der Heyde, Jin S.: Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface. *Acta Biomater.* 5 (8) (2009) 3215-3223.