

W roztworze zawierającym więcej jonów fluorkowych proces rozpuszczania pierwotnego tlenku przebiega intensywniej (brak wydzielań na powierzchni) i uzyskuje się większe średnice nanorurek (TABELA 1).

Zakończenie

Do formowania na powierzchni tytanu nanorurek TiO_2 optymalne stężenie jonów HF w 1M H_3PO_4 wynosi 0,4% HF. Otrzymane podczas anodowania w 20V w ciągu 2h nanorurki są wolne od wszelkich wydzielań, a ich średnica wynosi 100 ± 10 [nm]. Takie parametry anodowania gwarantują właściwe warunki rozpuszczania i wzrostu tlenku podczas I etapu polaryzacji, gdy w zwartym tlenku inicjowane są wżery, będące podstawą przyszłych nanorurek.

Podziękowania

Praca finansowana przez MNiSW w ramach grantu N507 082 31/2009. Autorzy dziękują Mariuszowi Michalskiemu za dyskusję i wykonanie analiz SEM.

In such conditions a compact oxide layer formed at the initial stage of anodising must be followed by the generation of small pits on it and the process is more likely at higher currents achieved at 20V in 0.4% HF solution (FIG. 2). It explains both the bigger diameters and the lack of powder deposits over nanotubes in this solution.

Conclusions

0.4% wt. HF is the optimal HF ions concentration in 1M H_3PO_4 for the formation of titanium oxide nanotubes on titanium when regular $100\text{nm} \pm 10\text{nm}$ nanotubes free of any deposits are obtained by anodizing at 20V for 2h. Such parameters of anodising assure proper conditions of oxide growth-dissolution during the initial stage of polarization when in compact oxide pits of further tubes are formed.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Polish Committee of Science under the N507 082 31/2009 grant. We also acknowledge Mariusz Michalski's help with SEM analysis.

Piśmiennictwo

- [1] info@titaniananotubes.com
- [2] G.K. Mor, O.Varghese, M.Paulose, N.Mukherjee, C.A.Grimes, J.Mater.Res. 18 (2003) 2588.
- [3] J.Zhao, X.Wang, R.Chen, L.Li, Solid State Commun. 134 (2005) 705.
- [4] L.Taveira, J.Macak, H.Tsuchiya, L.Dick, P.Schmuki, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B405.
- [5] Y.Park, K.Shin, H.Song, Applied Surface Science 253 (2007) 6013–6018.
- [6] X.Chen, M.Schrifer, T.Suen, S.Mao, JSMThin Solid Films 515 (2007) 8511–8514.

References

- [7] J.M.Macak, K.Sirotna, P.Schmuki, Electrochim.Acta 50 (2005) 629.
- [8] D.S. Kong, Langmuir 2008, 24, 5324–5331.
- [9] E.Krasicka, I.Glazowska, A.Kaczmarek, K.Bialas-Heltowski, this journal. in press.
- [10] Z.Yunhai, H.Fu, F.Xiaoyan, IntJModern Physics B 21 (18-19), pp. 3506–3510.
- [11] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Current Opinion in Solid State and Materials Science 11 (2007) 3–18.

WPŁYW SZYBKOŚCI NARASTANIA POTENCJAŁU NA PROCES ANODOWEGO FORMOWANIA NANORUREK TiO_2

E. KRASICKA-CYDZIK*, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK,
K. BIAŁAS-HELTOWSKI

UNIwersytet Zielonogórski, Polska
* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 48-51]

Wstęp

Nanorurki TiO_2 stanowią bardzo pożądany materiał o wielu znakomitych właściwościach, takich jak np.: wysoka biokompatybilność [1-3], zdolność wykrywania gazów [4,5] oraz zdolności fotokatalityczne [5]. Mimo wykorzystywania w formowaniu nanorurek metod sol-gel, nanodrukowania lub procesów nakładania elektrochemicznego, najbardziej powszechną metodą jest anodowanie w różnych elektrolitach, zawierających niewielkie ilości HF. W wielu pracach na ten temat [6-8] przedstawiono efekty anodowania w roztworach o różnym stężeniu HF, jednak większą uwagę zwracano w

SCAN RATE EFFECT ON THE ANODIC GROWTH OF SELF- ALIGNED TITANIUM DIOXIDE NANOTUBES

E. KRASICKA-CYDZIK*, I. GŁAZOWSKA, A. KACZMAREK,
K. BIAŁAS-HELTOWSKI

UNIVERSITY OF ZIELONA GORA, POLAND
* E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 48-51]

Introduction

TiO_2 is a highly desired material in its nanotubular form due to many advantageous properties, such as: excellent biocompatibility [1-3], gas sensitivity [4,5] and photocatalytic [5] capabilities. Although self-ordered TiO_2 nanotubes are produced by sol-gel coating, nanoimprint or electrochemical processes, the most common method is anodizing in various electrolytes, containing some amounts of HF. Many studies concerning the effect of fluoride concentration on the behaviour of the anodized titanium have been reported [6-8], but the increased attention has been paid mainly

nich na sam proces wytwarzania nanorurek, niż na analizę optymalnych warunków formowania lub mechanizmu procesu. Celem przeprowadzonych eksperymentów było określenie wpływu szybkości narastania potencjału na proces formowania nanorurek w pierwszych minutach anodowania. Próbki tytanowe były polaryzowane z szybkością 400, 500 i 600 mV/s do wartości 25V, a następnie utrzymywane w tym potencjale w 1M roztworze H_3PO_4 zawierającym 0,3% HF. W ostatecznej ocenie wpływu szybkości narastania potencjału uwagę skupiono na krzywych prąd-potencjał oraz na rozkładzie średnic porów, otrzymanych podczas anodowego wzrostu TiO_2 dla różnych warunków.

Eksperyment

Eksperymenty zostały przeprowadzone w układzie trój-elektrodowym: elektroda robocza (folia tytanowa 99,99%, $10 \times 10 \times 0,1$ [mm], Sigma Aldrich), przeciwelektroda (folia platynowa, $20 \times 20 \times 0,1$ [mm]) oraz elektroda odniesienia (NEK z kapilarą Luggin'a). Odległość pomiędzy katodą i anodą wynosiła 15mm. Próbki były oczyszczane w płucze ultradźwiękowej w izopropanolu, metanolu i wodzie dejonizowanej, a następnie suszone w strumieniu azotu. Roztwory wodne zostały przygotowane z odczynników czda. Proces anodowania, prowadzony w temperaturze $25^\circ C$, składał się z dwóch części: (i) w pierwszym etapie zadawano potencjał w zakresie od OCP do 25V dla różnych szybkości narastania potencjału (400-600 mV/s), (ii) w drugim etapie próbki były utrzymywane w stałym potencjale (25V) przez 2h. Do badań użyty został potencjostat/galwanostat PGSTAT 302N firmy AutoLab z multiplikatorem ECO CHEMIE, sterowany oprogramowaniem Nova 3.

Wyniki i dyskusja

Morfologię i mikroanalizę chemiczną warstwy nanorurek tytanowych wykonano na skaningowym mikroskopie elektronowym SEM (JSM-5600, JEOL Inc.). RYS. 1 przedstawia obrazy SEM nanorurek TiO_2 formowanych w 1M H_3PO_4 z dodatkiem 0,3% HF dla różnych prędkości narastania potencjału (odpowiednio 400, 500 i 600 mV/s) przy potencjale docelowym 25V i czasie trwania eksperymentu 2h. Otrzymane w tych warunkach nanorurki charakteryzowały się średnicami rzędu 100 ± 10 [nm]. Zaobserwowano jednakże, że nanorurki wytworzone przy prędkości narastania potencjału 600 mV/s nie wykazują jednorodności, a wartości ich średnic nie można odnieść do danych literaturowych [9].

to produce nanotubes, not to investigate the selection of optimal formation conditions or to explain the mechanism of the process. In our studies we have tried to explain the influence of a scan rate during the first minutes of anodising when titanium samples are being polarized with scan rates of 400, 500 and 600 mV/s respectively to 25V and then kept for 2h in 1M H_3PO_4 containing 0,3% wt HF. Evaluating the effect of scan rate we have focused on current-potential curves and the pore size distribution obtained during the TiO_2 anodic growth under different conditions.

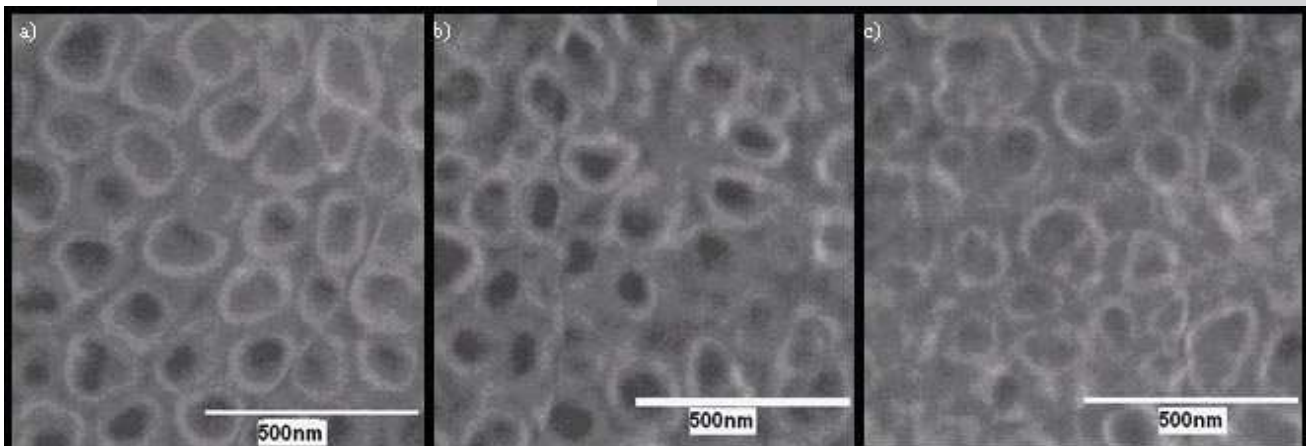
Experimental

The high purity titanium foils 99.99% ($10 \text{mm} \times 10 \text{mm} \times 0.1 \text{mm}$, Sigma Aldrich) were used as a working electrodes, a platinum foil ($20 \text{mm} \times 20 \text{mm} \times 0.1 \text{mm}$) as a counter electrode and a SCE with Luggin capillary as a reference electrode. The distance between cathodic and anodic electrode was 15mm. The samples were sonicated in isopropanol, methanol, and DI water, and dried in N_2 stream before use. Aqueous solutions were prepared with twice distilled and deionized water and certified analytical -grade reagents. The specimens were anodized at $25^\circ C$ by first scanning the applied potential from OCP to 25 V with different scan rates (400-600 mV/s) followed by further 2h at 25 V using an AutoLab potentiostat/galvanostat PGSTAT 302N equipped with an ECO CHEMIE voltage multiplier, which was controlled by the Nova3 software.

Results and discussion

The morphology and chemical microanalysis of the so-obtained anodised titanium dioxide nanotube layers were characterized with a scanning electron microscope SEM (JSM-5600, JEOL Inc.). FIG. 1 shows the SEM images of TiO_2 nanotubes formed in 1M H_3PO_4 (cont. 0.3 wt% HF) with the sweep rates of 400, 500 and 600 mV/s, respectively, followed by a constant potential at 25V for 2h. Uniform titania nanotubes with diameters $100 \text{nm} \pm 10 \text{nm}$ were fabricated in these conditions. However, as it can be clearly seen in FIG. 1 the nanotubes fabricated at 600mV/s are not uniform with regard to diameter and their sizes do not conform with literature data for the applied potential [9].

The higher donor density of titania formed at such high scan rate could be reason of non uniform distribution of tubes diameter but it must be confirmed in our further EIS (electrochemical impedance spectroscopy) studies.



RYS. 1. Obrazy SEM tytanowych nanorurek formowanych przez anodowanie w 0,3% HF 1M H_3PO_4 z różnymi szybkościami narastania potencjału: (a) 400 mV/s, (b) 500 mV/s, (c) 600 mV/s.
FIG. 1. SEM photographs of titania nanotubes obtained by anodising in 0,3% HF 1M H_3PO_4 with different scan rates: (a) 400 mV/s, (b) 500 mV/s, (c) 600 mV/s.

Powodem powstawania niejednorodnej warstwy nanorurek (przy tak wysokiej prędkości narastania potencjału) może być większa gęstość prądu formowania i związana zmiana charakteru przewodnictwa elektrycznego (duża ilość donorów w warstwie nanorurek). Należy to jednak potwierdzić przeprowadzając badania EIS (elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną). Warto jednak dodać, że (w nawiązaniu do literatury [8,10]) zastosowany skład elektrolitu i potencjał powodują powstawanie nanorurek o określonej wysokości i średnicy. Ponadto, przebiegi prądowe dla powstawania porów na metalach zwykle zawierają trzy lub cztery etapy [11]. W pierwszym etapie formuje się zwarta warstwa barierowa tlenku na powierzchni metal-elektrolit, co prowadzi do gwałtownego spadku prądu, spowodowanego niską przewodnością tlenku metalu. W drugim etapie pojawiają się małe wżery powierzchniowe, w których inicjowany jest proces rozpuszczania warstwy tlenku – temu zjawisku towarzyszy znaczny wzrost prądu. W trzecim etapie prąd, w konsekwencji powolnego rozpuszczania warstwy tlenku w głąb materiału i formowania porowatej struktury, zaczyna się stabilizować. W tym momencie obserwuje się pewien swoisty rodzaj rywalizacji pomiędzy formowaniem porów, a rozpuszczaniem warstwy tlenku. Stabilny stan przepływu prądu wskazuje na równowagę w formowaniu porów i rozpuszczaniu tlenku. W czwartym etapie, gdy szybkość rozpuszczania jest większa niż prędkość formowania, struktura porowata jest trawiona i prąd obniża się.

RYS. 2 przedstawia zarejestrowane przebiegi prądów pierwszego etapu procesu anodowania. Gdy potencjał osiąga wartość 25V widać wyraźne różnice w końcowych wartościach prądu oraz w kinetyce przebiegu procesów utlenianie-rozpuszczanie w I etapie formowania się nanowarstwy. Jak wykazano wcześniej w etapie tym powstają małe wżery, zatem ich rozkład na powierzchni decyduje o rozmiarze średnic nanorurek. Ponadto, wyższe końcowe wartości prądów oraz współczynników kierunkowych krzywych prąd-potencjał świadczą o większej intensywności procesu formowania nanorurek. Krzywa anodowania dla 600 mV/s ilustruje wolniejszy wzrost prądu. W przypadku szybkości narastania potencjału 400 i 500 [mV/s], krzywe prąd-potencjał ukazują wzrost kinetyki przy 20V dla 400 mV/s i przy 22V dla 500 mV/s, co odpowiada czasom 50s i 45s od rozpoczęcia polaryzacji. Takie zachowanie metalu podczas anodowania mogłoby być wyjaśnione wcześniejszym rozpuszczaniem tlenku w roztworze zawierającym fluorki przy szybkości polaryzacji 500 mV/s, co prowadzi do zróżnicowania etapów formowania nanorurek.

Wnioski

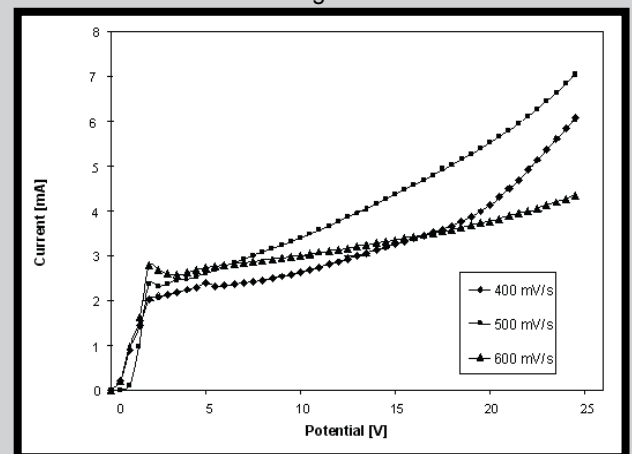
Z analizy wyników eksperymentów wyraźnie wynika, że szybkość narastania potencjału, w pierwszym etapie anodowania tytanu, wpływa na morfologię warstwy. Jest to spowodowane różnym czasem inicjacji powstawania wżerów. W konsekwencji otrzymuje się ostatecznie zróżnicowanie rozkładu średnic nanorurek, co ujawniła analiza mikroskopowa.

Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach grantu MNiSW N507 082 31/2009. Autorzy wyrażają serdeczne podziękowanie Mariuszowi Michalskiemu za pomoc w analizach SEM.

According to [8,10] the electrolyte composition and the applied potential determine the diameter and the length of nanotubes. Moreover, typical anodizing curves for self-organized pores formation on metals usually include three or four stages [11]. In the first stage, a compact oxide barrier layer is formed on the electrolyte-metal interface, which leads the current to decrease sharply due to the low conductivity of metal oxide. Then, in the second stage, some pits and narrow slits appear on the surface due to field-enhanced dissolution of the oxide layer, and the current starts to increase gradually. The current reaches a stable state in the third stage, which corresponds to the random formation of porous structure in the pits. These pits extend to the whole surface area. Such process is a competition between the pore formation and dissolution of the oxide layer. The stable state of the current density transient indicates that the pore formation reaches equilibrium with the pore dissolution. In the fourth stage, when the dissolution rate is larger than the formation rate, the porous structure is consumed and current reduces. The current transients may exhibit some differences.

FIG. 2 shows the current transients recorded in the first stage of the anodizing process. It is clearly observed in FIG. 2 that when the potential values approach the applied potential 25V the curves differ in both the final currents and the kinetics of oxide layer formation. The anodising carried out at 600 mV/s corresponds to the slowest current increase, contrary to processes illustrated by curves corresponding to 400 mV/s and 500 mV/s scan rates. In the latter the currents grow characteristically, showing the increase of kinetics at 20V for 400 mV/s and at 22V for 500 mV/s, respectively. Such behaviour of metal during oxidation may be only explained by earlier dissolution of oxide in fluoride containing media, which occur at various stages of nanotubes formation.



RYS. 2. Zarejestrowany przepływ prądu w pierwszym etapie anodowania.

FIG. 2. Current transients recorded during the first stage of anodising.

Conclusions

The effect of scan rate during the first stage of titanium anodising, which influenced the nanotubes morphology was observed. The effect was due to the different periods of pits initiation, which determined the resulting diameters and was illustrated in current-potential curves.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Polish Committee of Science under the N507 082 31/2009 grant. We also acknowledge Mariusz Michalski's help with SEM analysis.

Piśmiennictwo

- [1] J. Gopal, P. Muraleedharan, P. George, H Khatak, Trends Biom, Artific Org. 17 (2003) 13-18.
 [2] H. Oh, J. Lee, Y. Jeong, Y. Kim, C.S. Chi, Surf&Coat. Technology 198 (2005) 247– 252.
 [3] S. Kubota, K. Johkura, K. Asanuma, JMat Sci:Mat in Med., 15 (2004) 1031-35.
 [4] X. Yu, Y. Li, W. Wlodarski, S. Kandasamy, K. Kalantar-zadeh, Sensors and Actuators B 130 (2008) 25–31.
 [5] Y. Xie, L. Zhou, H. Huang, Biosensors and Bioelectronics 22 (2007) 2812–2818.
 [6] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, J. Mater. Res. 16(2001)3331.

References

- [7] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 1.
 [8] S. Kaneco, Y. Chen, P. Westerhoff and J.C. Crittenden, Scripta Materialia 56 (2007) 373–376.
 [9] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, Electrochemistry Communications 8 (2006) 1321-1325.
 [10] J.M. Macak, H. Tsuchiya 1, A. Ghicov, K. Yasuda 2, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Current Opinion in Solid State and Materials Science 11 (2007) 3–18.
 [11] D.S. Kong, Langmuir 2008, 24, 5324-5331.

SYNTEZA W POLU PROMIENIOWANIA MIKROFALOWEGO I CHARAKTERYSTYKA BIOMEDYCZNYCH HYDROŻELI OTRZYMYWANYCH Z KWASU AKRYLOWEGO I POLI(GLIKOLU ETYLENOWEGO)

B. TYLISZCZAK*, I. LORENC, J. PIELICHOWSKI, K. PIELICHOWSKI

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
 KATEDRA CHEMII I TECHNOLOGII TWORZYW SZTUCZNYCH
 UL. WARSZAWSKA 24, 31-155 KRAKÓW, POLSKA
 * E-MAIL: BTYLISZCZAK@CHEMIA.PK.EDU.PL

Streszczenie

Hydrożele w oparciu o kwas akrylowy (AAc) i poli(glikol etylenowy) (PEG) zostały zsyntetyzowane w polu promieniowania mikrofalowego przy różnej zawartości PEG w mieszaninie reakcyjnej. Właściwości hydrożeli określono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) oraz po przez pomiar zdolności pęcznienia w różnym środowisku. Pomiar pęcznienia przeprowadzono w 0,9% roztworze NaCl w temperaturze 25 i 37°C. Określono wpływ temperatury i pH na proces pęcznienia hydrożeli PAA/PEG.

Słowa kluczowe: hydrożele, pęcznienie, pH-wrażliwy hydrożel

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 51-53]

Wprowadzenie

Hydrożele polimerowe wydają się być jedną z najbardziej obiecujących grup biomateriałów. Wykazują one dobrą biokompatybilność w kontakcie z krwią, płynami ustrojowymi i tkankami. Hydrożele są trójwymiarowymi usieciowanymi łańcuchami polimerowymi zdolnymi do pęcznienia w wodzie. Sieci polimerowe mogą być zbudowane z homopolimerów albo kopolimerów i są nierozpuszczalne dzięki obecności chemicznych lub fizycznych czynników sieciujących. Połączenie zdolności do pęcznienia z nierozpuszczalnością wody powodują, że te materiały mogą znaleźć zastosowa-

MICROWAVE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BIOMEDICAL HYDROGELS BASED ON ACRYLIC ACID AND POLY(ETHYLENE GLYCOL)

B. TYLISZCZAK*, I. LORENC, J. PIELICHOWSKI, K. PIELICHOWSKI

KRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
 DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS
 24 WARSZAWSKA STREET, 31-155 KRAKOW, POLAND
 * E-MAIL: BTYLISZCZAK@CHEMIA.PK.EDU.PL

Abstract

Hydrogels based on acrylic acid (AAc) and poly(ethylene glycol) (PEG) were synthesized under microwave irradiation using different PEG content in the reaction mixture. For the characterization of the hydrogels, Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) and the swelling measurements were applied. The swelling studies which were carried out at temperature 25 and 37°C in 0.9% NaCl solution showed that equilibrium swelling ratios of the hydrogels increase with increasing temperature. The pH-dependent swelling behavior of the hydrogels was examined in buffered solutions at various pH. The swelling process is reversible and pH-dependent for the PEG-containing hydrogels.

Keywords: hydrogels, swelling, pH-sensitive hydrogel

[Engineering of Biomaterials, 77-80, (2008), 51-53]

Introduction

One of the most promising classes of materials for biomedical applications seems to be the polymeric hydrogels. They usually show good biocompatibility in contact with blood, body fluids and tissues. Hydrogels are three-dimensionally crosslinked polymers capable of swelling in water. The networks are composed of homopolymers or copolymers, and are insoluble due to the presence of chemical crosslinks, or physical crosslinks. The combination of high water content with water insolubility make these materials suitable for a number of biomedical applications such as drug delivery systems, biosensors, contact lenses, catheters, and