

WPLYW STĘŻENIA JONÓW FLUORKOWYCH NA WZROST ANODOWEJ SAMOORGANIZUJĄCEJ SIĘ WARSTWY NANORUREK TiO_2

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

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI, POLSKA

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

[Inżynieria Biomateriałów, 77-80, (2008), 46-48]

Wprowadzenie

W ostatnich latach dokonano znacznego postępu w zastosowaniu anodowania jako metody formowania nanostrukturalnych warstw tlenkowych na metalach [1-4]. Wiele prac poświęcono uzyskaniu samoorganizujących się nanorurek TiO_2 o wysokim uporządkowaniu porów na dużej powierzchni oraz kontroli wymiarów i rozmieszczenia tych porów. Choć wiele uwagi poświęcono określeniu relacji mikrostruktury dwutlenku tytanu z parametrami anodowania [5,6] i stężeniem jonów fluorkowych w różnych elektrolitach [7,8], dokładne kontrolowanie morfologii i topografii nanorurek nadal pozostaje otwartym zadaniem. W pracy przedstawiono wpływ stężenia jonów fluorkowych na wzrost samoorganizującej się warstwy nanorurek tytanowych TiO_2 , tworzonych przez anodowanie [9]. Wzrost nanorurek badano zmieniając stężenie HF w 1M roztworze kwasu fosforowego, w którym polaryzowano próbki tytanowe w zakresie od OCP do 20V w czasie 2h. W ocenie efektów anodowania uwagę skierowano na rozkład wielkości porów oraz na analizę krzywych prąd-potencjał, zarejestrowanych w pierwszym etapie tworzenia się nanorurek. Celem pracy było ustalenie związku pomiędzy morfologią nanorurek, a stężeniem jonów HF.

Materiał i metodyka

Proces anodowania przeprowadzono w układzie trójelektrodowym, składającym się z: elektrody roboczej (folia tytanowa o wysokiej czystości 99,99%, 10x10x0,1 [mm], Sigma Aldrich), przeciwelektrody (folia platynowa, 20x20x0,1 [mm]) oraz elektrody odniesienia (nasycona elektroda kalomelowa wyposażona w kapilarę Luggin'a). Wszystkie wartości potencjału zarejestrowano względem elektrody odniesienia, a odległość pomiędzy anodą i katodą wynosiła 15mm. Próbki były przemywane w izopropanolu, metanolu oraz wodzie dejonizowanej i suszone przed użyciem w strumieniu azotu. Zastosowane roztwory wodne przygotowano z podwójnie destylowanej i dejonizowanej wody oraz odczynników o stopniu czystości (czda). Do badań użyto potencjostat/galwanostat PGSTAT 302N firmy AutoLab. Anodowanie próbek tytanowych przeprowadzono w temperaturze 25°C polaryzując je w zakresie od OCP do 20V (500 mV/s) dla różnych wartości stężenia roztworu HF (0,2%, 0,3% i 0,4%) w 1M roztworze H_3PO_4 .

Rezultaty i dyskusja

RYS. 1 przedstawia obrazy SEM nanorurek TiO_2 tworzonych przez anodowanie w 1M roztworze H_3PO_4 dla różnych wartości stężenia HF (0,2%, 0,3%, 0,4% wag.).

FLUORIDE CONCENTRATION 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), 46-48]

Introduction

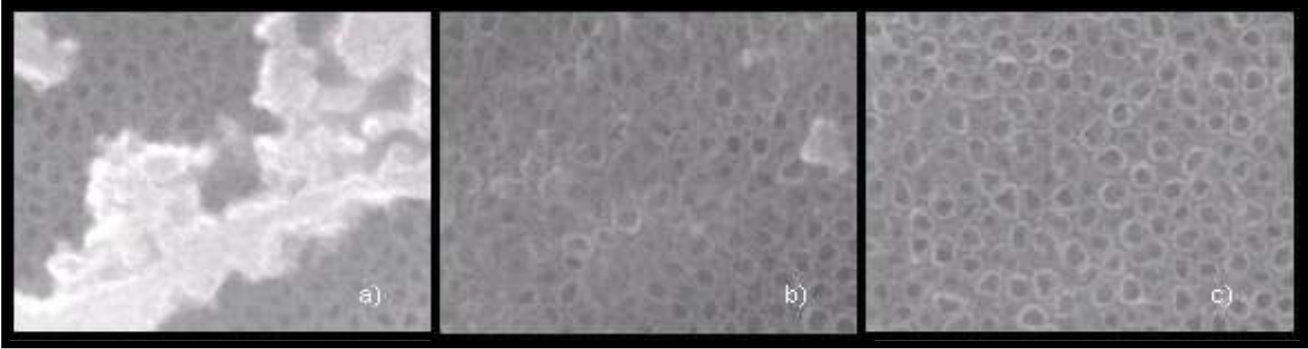
Over the past few years, much progress has been achieved in using the anodising as the formation method of metal oxide nanostructures [1-4]. A lot of effort has been made up to obtain self-ordered nanotubes of TiO_2 with high quality pore arrays over large surface areas and also, with an accurate control of the pore sizes and distributions. However, although much attention has been paid on the determining of titania microstructure with the anodising parameters [5,6] and fluoride ions concentration in various electrolyte solutions [7,8], the accurate controlling of nanotubes morphology and topography still remains as an open task. In this work we report about the fluoride ions concentration influence on the growth of self aligned titania TiO_2 nanotube arrays, formed by a simple anodizing procedure [9]. We have studied the titania nanotube growth by varying the HF concentrations in 1M phosphoric acidic electrolyte polarizing samples from OCP to 20V. We have focused on the pore size distribution and the analysis of current-potential curves recorded during formation. Titanium specimens were anodized in 0.2-0.4% wt. HF in $1MH_3PO_4$ at 20V 2h. We aimed in establishing the relationship between nanotube surface morphology and HF ion concentration.

Experimental

In our anodization experiments we used the high purity titanium foil 99.99% (10mmx10mmx0.1mm, Sigma Aldrich) as working electrode, a platinum foil (20mmx20mmx0.1mm) as a counter electrode and the saturated calomel electrode equipped with a Luggin capillary as a reference electrode. All potential values in this work were recorded with respect to the SCE, 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 used in this work were prepared with twice distilled and deionized water and certified analytical-grade reagents. The anodising was performed with the use of AutoLab (PGSTAT 302N) at 25°C by scanning the applied potential with a scan rate 500mV/s from OCP to 20V and then kept at that potential for further 2h then carrying out polarization of samples for another 2h in 0.2%; 0.3%; 0.4% wt. HF solutions in $1MH_3PO_4$.

Results and discussion

FIG. 1 shows the SEM images of anodic TiO_2 nanotubes formed in 1M H_3PO_4 with a various concentration of HF - 0.2; 0.3; 0.4% wt. respectively. In FIG. 1 we observe the different surface morphologies for different HF concentrations. If anodization is carried out in a 0.2 % wt. HF electrolyte at 20V, nearly whole surface of nanotubes are covered with



RYS. 1. Obrazy SEM nanorurek TiO₂ otrzymanych przez anodowanie w 20V przez 2h w 1M H₃PO₄ zawierającym: (a) 0.2% HF, (b) 0.3% HF, (c) 0.4% HF.
FIG. 1. SEM images of TiO₂ nanotubes produced by anodization at 20V for 2h in 1M H₃PO₄ containing (a) 0.2% HF, (b) 0.3% HF, (c) 0.4% wt. HF.

Z obserwacji wynika, że różnym stężeniom HF odpowiadają powierzchnie o innej morfologii. Przykładowo, jeśli anodowanie prowadzone jest w elektrolicie z 0,2% HF, prawie cała powierzchnia nanorurek przykryta jest wydzieleniami granulek TiO₂ (RYS. 1a). Oznacza to, że tlenek formujący się w pierwszym etapie anodowania nie został rozpuszczony, co wskazuje to na fakt, że 0,2% HF nie jest wystarczającym stężeniem jonów fluorkowych w 1M roztworze H₃PO₄ przy zadanym potencjale anodowania. W miarę wzrostu stężenia HF w H₃PO₄ ilość wydzielonych granulek TiO₂ na powierzchni maleje (RYS. 1b). Dalsze zwiększanie stężenia HF w roztworze H₃PO₄ (RYS. 1c) prowadzi do otrzymania nanorurek wolnych od wszelkich wydzieli o średnicy około 100nm (TABELA 1). Na uwagę zasługuje również fakt, że struktura nanorurkowa może być otrzymana dla wszystkich trzech warunków eksperymentu.

Z wartości przedstawionych w TABELI 1 wynika jasno, że średnica nanorurek rośnie wraz ze wzrostem stężenia HF. Ponadto, różnice pomiędzy średnicami nanorurek uzyskanych dla 0,2% i 0,3% HF są większe, niż średnicami uzyskanymi dla 0,3% i 0,4%, co wskazuje na słabnący wpływ fluorków w elektrolicie H₃PO₄ na rozpuszczanie tworzących się porów.

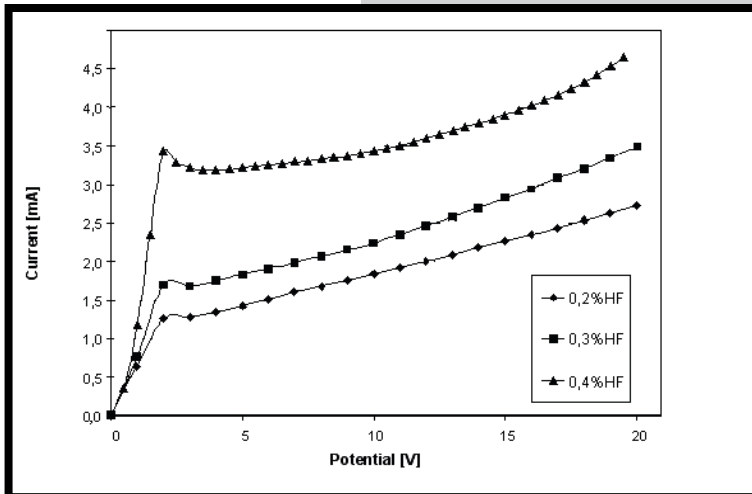
RYS. 2 przedstawia pierwszy etap przebiegu prądu dla próbek tytanowych anodowanych w 1M H₃PO₄ zawierającym odpowiednio 0,2%, 0,3% i 0,4% HF. Uzyskany przebieg wykazuje prawie liniową zależność między prądem, a potencjałem, związaną z procesem wzrostu i rozpuszczania tlenku na metalach [10]. Za tworzenie struktur nanorurkowych odpowiedzialny jest połowy (high-field) mechanizm rozpuszczania tlenku zintensyfikowany w elektrolitach zawierających HF dodatkowym rozpuszczaniem powstającego tlenku pod wpływem jonów fluorkowych [11]. W takich warunkach w zwartej warstwie tlenkowej, tworzonej w początkowym etapie anodowania, generują się małe wżery. Z RYS. 2 wynika, że dla przyjętej w I etapie anodowania szybkości polaryzacji 500mV/s, wyznaczającej inicjację wżerów, dalszy proces formowania nanorurek przebiega efektywniej dla wyższych wartości prądów osiąganych przy potencjale 20V w 0,4% roztworze HF.

powder consisting of TiO₂ granules (FIG. 1a). This indicates that oxide formed during the first stage of anodising is not dissolved in the solution, supporting that 0.2% wt. HF is not sufficient fluoride ions concentration in 1M H₃PO₄ electrolyte at the applied anodising potential. As the concentration of HF in H₃PO₄ increases the amount of TiO₂ granules on nanotubes surface decreases (FIG. 1b). Further increase in the concentration of HF in H₃PO₄ electrolyte (FIG. 1c) leads to the formation of nanotubes free of any deposits with a diameter of around 100nm (TABLE 1). It is worth to note that nanotubular structures can be obtained in all three experimental conditions.

However, as it can be seen in TABLE 1, the diameter of nanotubes grown in these conditions, increase with HF concentration. Moreover, the difference between nanotubes diameter obtained in 0.2 and 0.3%wt. HF is bigger, than between 0.3 and 0.4%, which indicates the weakening effect of fluorides in H₃PO₄ electrolyte.

TABELA 1.
TABLE 1.

Nr próbki Sample number	Concentration HF [wt.%] Stężenie HF [wag.%]	Średnica 10 [nm] Diameter [nm]
1	0,2	66±10
2	0,3	94±10
3	0,4	100±10



RYS. 2. Zarejestrowany przebieg prądu dla różnych stężeń HF.
FIG. 2. Current transients recorded at various HF concentration.

FIG. 2 presents the first stage of current transients for titanium specimens anodised in 1M H₃PO₄ solutions containing 0.2%, 0.3% and 0.4% wt. HF, respectively. The current transients in FIG. 2 illustrate nearly linear relationship corresponding to oxide growth-dissolution on metals [10], whereas in the HF containing electrolytes the field enhanced oxide dissolution mechanism is responsible for the formation of nanotubular structure [11].

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