

NANOTUBOS DE ORIENTACIÓN VERTICAL AUTOENSAMBLADOS POR MÉTODO ELECTROQUÍMICO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

M. Pereyra¹, E. Méndez², E. A. Dalchiele³, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay.

Recibido mayo 26, 2011- Aceptado Agosto 8, 2011

<http://dx.doi.org/10.18566/puente.v5n2.a07>

Resumen— La síntesis de nanotubos de TiO₂ han tenido gran atención en varias áreas como sensor de gases, fotocatalisis, conversión de energía solar, y biomateriales. En particular la fabricación de nanotubos de TiO₂ orientados verticalmente por anodización electroquímica han tenido una particular atención, de manera de mejorar sus propiedades para alcanzar los requerimientos para su utilización en biomateriales.

En el presente trabajo nanotubos orientados verticalmente, generados por anodización electroquímica de autoensamblaje fueron obtenidos en medio glicerol/agua utilizando NH₄F como electrolito (0.27 M NH₄F y H₂O 50% en volumen). Los efectos del potencial de anodización y el tiempo de crecimiento de las nanoestructuras de TiO₂ fueron estudiadas. Estudios de XRD y SEM fueron utilizados para determinar la fase cristalina, las propiedades morfológicas y la textura de los nanotubos. Estudios de mojabilidad de la superficie de los nanotubos de TiO₂, fueron realizadas para determinar el grado de hidrofobicidad e hidrofiliidad de la misma. Nanotubos con un alto grado de relación altura y ancho fueron obtenidos, con un diámetro interno de 35 nm y un espesor de algunas micras. Estudios por difracción de rayos X, XRD, permitió determinar que la estructura originalmente amorfa de los nanotubos se transformaban en estructuras cristalinas luego del tratamiento térmico a 550°C, exhibiendo luego la fase anatasa y en menor medida la fase rutilo.

Palabras clave— Dióxido de titanio, autoensamblaje, nanotubos, fase cristalina, mojabilidad.

Abstract— Nanotube arrays of TiO₂ have received great attention in various areas, such as gas-sensing, photocatalysis, solar energy conversion, and biomaterials. Therefore, particular attempts are carried out to fabricate the vertically oriented TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization in order to improve its properties to meet the practical application requirements.

¹Mariana Pereyra, Unidad de Bioquímica Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay (correo e.: mpereyra05@gmail.com).

²E Méndez, Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay (correo e.: emendez@fcien.edu.uy).

³E.A.Dalchiele, Laboratorio de Física del Estado Sólido,

In the present work, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays have been fabricated by a self-organized electrochemical anodization process of titanium foil by use of glycerol based electrolyte (containing 0.27M NH₄F and 50 vol% H₂O). The effect of anodizing potential and growing time in the final TiO₂ resulting nanostructure has been studied and discussed. XRD and SEM analysis were employed to characterize crystallographic phase, the overall crystalline quality, the possible texture of the nanotubes, and the morphological nanotube properties. In the present work the wetting properties of the nanoporous TiO₂ nanotube structure have also been studied to determine the hydrophobic and hydrophilic grade. Ordered high-aspect-ratio TiO₂ nanotube arrays with an inner-tube diameter of ca. 35 nm and a tube height of several tens of microns have been obtained. As confirmed by X-ray diffraction studies, the as-prepared TiO₂ nanotubes are amorphous but crystallize with annealing in an oxygen atmosphere at 550 oC, exhibiting then, the anatase phase with a minor quantity of the rutile one.

Keywords— Titanium dioxide; self-organized; nanotube; crystallographic phase; wetting.

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la Nanotecnología y la Nanociencia ha tenido un crecimiento importante en esta última década. Es un área del conocimiento que es transversal a todas, ya que hace referencia a la escala de trabajo. Por tal motivo es aplicable a física, química, biología, electrónica, lo cual permite generar grupos de investigación multidisciplinarios.

La síntesis de nanotubos ha tenido un gran interés por parte de la comunidad científica debido a su alta relación superficie-volumen y las nuevas propiedades debido al tamaño. En particular los nanotubos de dióxido de titanio han demostrado tener varias aplicaciones en celdas solares [1] y biomateriales. Una alta resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y una excelente biocompatibilidad lo hace uno de los materiales con mayor aplicación en implantes dentarios y óseos [2,3]. Inclusive la geometría de crecimiento vertical desde el sustrato permite una mayor percolación electrónica necesaria para la tranferencia de cargas entre las interfases y proporcionándole propiedades

para la aplicación en fotólisis del agua y sensores de hidrógeno [4].

En 1999, Zwilling y colaboradores reportaron la anodización de titanio en electrolito de ácido fluorhídrico (HF) [5]. Desde entonces la anodización del Ti ha sido utilizada para transformar la superficie del sustrato en nanotubos con un alto grado de ordenamiento utilizando un proceso de autoensamblado durante la oxidación anódica [6-8] y una serie de condiciones que incluyen la optimización del potencial, temperatura y composición de electrolito.

En el presente trabajo, nanotubos de TiO₂ fueron sintetizados por anodización electroquímica en 0.27 M de NH₄F (glicerol/agua desionizada, 50:50) a 10, 20 y 30 V. La densidad de corriente, imágenes de la morfología y propiedades de mojabilidad fueron estudiadas. Sobre la base de estas observaciones, las condiciones óptimas para la obtención de superficies nanoestructuradas fueron discutidas.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Preparación de las muestras

Se utilizaron láminas de Ti de 0.1 mm de espesor de 99.96% pureza (Goodfellow, England), de un tamaño de 0.8 x 2.5 cm, en todos los experimentos. Las muestras fueron desgrasadas previamente con acetona, isopropanol, metanol por 15 minutos en ultrasonido y enjuagadas con agua desionizada. La anodización fue llevada a cabo utilizando un sistema electroquímico consistente en una fuente DC de 0 a 30 V conectada a una computadora, una celda convencional de dos electrodos, láminas de Ti de 0.8 x 2.5 cm como electrodo de trabajo y una chapa de Ti de 2.5 x 2.5 cm de contraelectrodo. La anodización se llevó a cabo en una solución de glicerol (1,2,3-propanotriol) y agua desionizada en una relación de volumen de 50:50 con una concentración de NH₄F de 0.27 M. Todos los electrolitos se prepararon a partir de productos químicos de grado reactivo y agua desionizada. El estudio de la influencia del potencial de anodizado y el tiempo de crecimiento de los nanotubos se realizó sometiendo las muestras a potenciales de 10, 20 y 30 V. Se utilizó una rampa de 0 a 20 V con una velocidad de 2.5 Vs⁻¹ y luego se mantuvo constante el potencial por 3, 5 y 7 hs. Luego de la anodización las muestras fueron limpiadas con agua desionizada, HCl 0.1M por 30s en ultrasonido y secadas en corriente de aire caliente. Para transformar las muestras de una estructura amorfa a una cristalina, las mismas fueron sometidas a tratamiento térmico a 550°C por 3hs en horno.

B. Caracterización de la superficie

La morfología y la estructura de los nanotubos de titanio anodizados, fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM Joel 5900 low vacuum). Las observaciones de la sección transversal se realizaron en muestras que fueron cortadas mecánicamente. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) fueron obtenidos con un difractómetro PHILIPS PW3710 utilizando una radiación de CuK α . Las medidas de ángulo de contacto fueron realizadas en condiciones de equilibrio (gota de agua de 1.0 μ L), las imágenes fueron realizadas con una cámara web usb 2.0 (FUN!CAM) con una interfase conectada a una computadora. El procesamiento de las mismas se realizó con el programa ImageJ v.1.33, del National Institute of Health (NIH), EEUU.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observó un marcado cambio de las propiedades superficiales en las muestras de Ti con el tiempo de anodizadas, como se muestra en el transientes de densidad de corriente (j) vs tiempo a diferentes voltajes de anodizado. (Fig. 1). Inicialmente, una capa de compacta de óxido es formada en la interfase metal-electrolito, la cual provoca una disminución de la corriente producto de la disminución en la conductividad del óxido metálico de todas las muestras [9]. Luego de ello, una disminución localizada de la capa de óxido ocurre, producto del aumento gradual del campo eléctrico y la disolución del titanio, en este punto comienza a generarse poros en la superficie. Luego la densidad de corriente se mantiene relativamente constante hasta que alcanza la máxima velocidad de disolución del titanio en la base del nanotubos. Luego de la anodización se obtiene una capa de nanotubos autoensamblados [10].

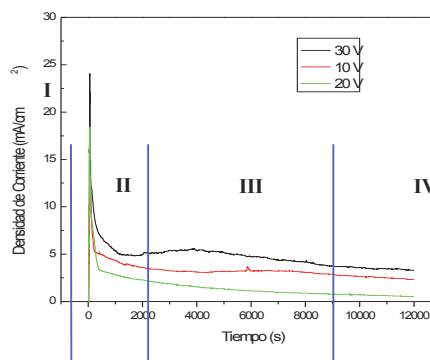


Fig. 1. Densidad de corriente (j) dependiente del tiempo de anodizado de muestras de Ti en electrolito NH₄F en glicerol/agua 50:50

La Fig. 2a muestra las imágenes SEM de las muestras anodizadas a 10, 20 y 30 V en 0.27 M de NH₄F en una relación glicerol (1,2,3-propanotriol) y agua de 50:50 % en volumen. En las muestras anodizadas a 10 V y 30 V no se observó la formación de una capa de nanotubos, por el contrario se obtuvo una capa compacta de TiO₂. A 20 V nanoporos de TiO₂ sobre la superficie de la placa.

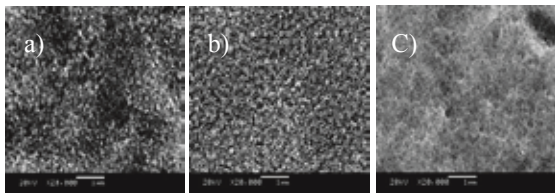


Fig. 2. Imágenes SEM de las muestras anodizadas a 10 V, 20 V y 30 V en 0.27 M de NH₄F en agua desionizada y glicerol en una relación 50:50 en volumen, durante 3,5 h.

La Fig. 2b muestra nanotubos de TiO₂ anodizados a 20 V a diferentes tiempos: 3.5, 5 y 7 h. No se observaron diferencias en los diámetros internos y externos de los nanotubos. Los valores promedio de diámetro interno corresponden a 35 nm y externo de 100 nm.

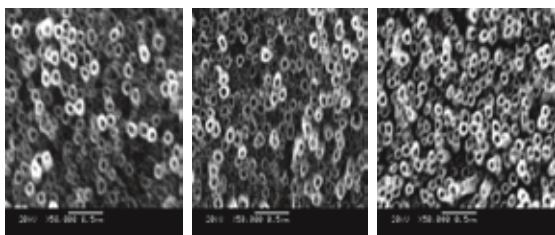


Fig. 2b. Imágenes SEM de las muestras anodizadas a 20 V en 0,27 M de NH₄F en agua desionizada y glicerol por a) 3,5 h; b) 5 h y c) 7 h

La Fig. 2c muestran imágenes SEM de perfil de la capa de nanotubos de TiO₂ obtenida por anodización a 20 V. En la imagen se observa una capa de nanotubos orientados verticalmente con un espesor de 1 μm de espesor.

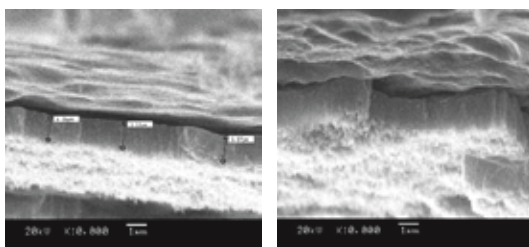


Fig. 2c. Imágenes SEM de la capa de nanotubos de TiO₂ generada a 20 V. Se observan nanotubos orientados verticalmente con un espesor de 1 μm

La Fig. 3 muestra los patrones de XRD de la capa de nanotubos sintetizada a 20 V por 3,5 h. Se compararon las muestras con tratamiento térmico a 550°C y sin tratar. Se observa que el tratamiento térmico mejora la cristalinidad de los nanotubos pasando de una estructura amorfa en una estructura cristalina de fase anatasa y rutilo.

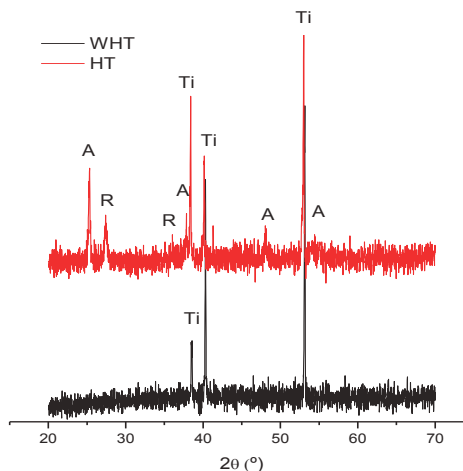


Fig. 3. Patrón de difracción XRD de nanotubos de TiO₂ con tratamiento térmico (HT) y sin tratamiento (WHT)

Estos resultados concuerdan con el hecho de que estos planos preferenciales de cristalinidad se corresponden con las estructuras del TiO₂.

A. Ángulo de contacto

La caracterización del comportamiento de mojabilidad de la superficie obtenida fue llevada a cabo por medidas de ángulo de contacto en equilibrio termodinámico (Fig. 4) [11]. Las propiedades de mojabilidad de la superficie modificada cambian con el voltaje aplicado como se observa en la Fig 4. El ángulo de contacto de la gota de agua sobre la superficie modificada fue, en promedio, $72^\circ \pm 1$ a 30 V, $117^\circ \pm 1$ a 10 V y $128^\circ \pm 1$ a 20 V. Las superficies se clasifican en hidrofílicas cuando el ángulo $< 90^\circ$ e hidrofóbicas para ángulos $> 90^\circ$ [11]. Si se relacionan estos valores con la topología de la superficie (Fig. 2), se observa que para las superficies nanoestructuradas el ángulo de contacto es mayor que aquellas superficies rugosas generadas a 10V y 30V. La interfase generada en este caso podría corresponde con el estado fakir [12] y puede ser representada por el modelo de Cassie-Baxter [13] en el cual el aire retenido entre las ranuras no permite que el líquido penetre en la superficie, aumentando así la hidrofobicidad.



Fig. 3. Imágenes ópticas de gota de agua sobre superficie modificada: a) 30 V, b) 10 V y c) 20 V

B. Medidas de XPS

El análisis de XPS de alta resolución fue realizado en la muestra modificada. La tabla I muestra los valores de referencias de la base de datos de la National Institute of Standards and Technology (NIST) [14] para el Ti 2p_{3/2}, Ti 2p_{1/2}, C1s y O1s.

TABLA I.
XPS BE (eV) MEDIDAS DE REFERENCIA REALIZADAS EN RELACIÓN AL C 1s a 284.8 eV

	C 1s (eV)	O1s (eV)	Ti2p _{3/2} (eV)	Ti2p _{1/2} (eV)
TiC	281.7	N/A	454.9	N/A
TiO	N/A	N/A	454.6	460.2
Ti ₂ O ₃	N/A	529.6	457.8	462
TiO ₂	N/A	530.2	458.9	464.6

Los resultados de los estudios de XPS de la superficie modificada de las muestras presentan las líneas del espectro y las energías de enlace correspondientes a la conformación electrónica de los átomos medidas en relación al C 1s a 284.8 eV (ver tabla II). Se analizaron tres situaciones: superficie original, tratamiento térmico en vacío a 400°C durante 1h y muestras bombardeada durante 1 min con Ar (4 KeV Ar⁺). Tras calentar la muestra se observó que el % de C se redujo sólo un 2%, mientras que luego del bombardeo con Ar el % de C disminuyó considerablemente (ver tabla III).

TABLA II.
MEDIDAS DE ENERGÍAS DE ENLACE OBTENIDAS EXPERIMENTALMENTE.

Energías de enlace (eV)	C1s	O1s	Ti2p _{3/2}	Ti2p _{1/2}	TiLMM	F1s	N1s	Si2p
Muestra Original	284.8	530.1	458.6	464.4	440.0	684.5	399.8 (401.0)	101.8
Muestra Tratada 400°C	284.8	530.3	458.75	464.55	440.2	684.6	399.8	101.9
Muestra 4KeV Ar ⁺	284.8	530.7	459.15	464.6	840.5 (834.7)	685.2	400.7 (397.0)	102.5

TABLA III.
PORCENTAJE DE ÁTOMOS EN LA MUESTRA.

	C1s	N1s	O1s	F1s	Si2p	Ti2p
Muestra Original	35.53	0.71	43.10	2.55	0.56	17.55
Muestra Tratada 400°C	33.46	0.50	44.81	2.09	0.58	18.56
Muestra 4KeV Ar ⁺	5.73	1.05	58.51	5.56	0.22	28.93

A partir de los resultados obtenidos se puede determinar que tanto los valores de energía correspondientes a la conformación del titanio, como el porcentaje de átomos obtenidos de la superficie, permite determinar que la composición química de la superficie se corresponde con TiO₂.

IV. CONCLUSIONES

La síntesis de nanotubos de TiO₂ continúa siendo tema de estudio por su amplia aplicación en diferentes campos de la industria de materiales.

En el presente trabajo se estudiaron las condiciones óptimas para la obtención de nanotubos generados por autoensamblaje, de crecimiento vertical desde el sustrato a partir de la técnica de anodizado electroquímico. En las condiciones elegidas se obtuvieron nanotubos de TiO₂ de un diámetro interno de 40 nm y de 100 nm, en promedio. Los estudios de mojabilidad de la superficie permitieron determinar el grado de hidrofobicidad, observándose un incremento para la superficie generada a 20V.

REFERENCIAS

- [1] B. O'Regan and M. Grätzel. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films"; Nature, Vol. 353 (1991), 737.
- [2] A Kar, K.S Raja, M. Mirsra. "Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications"; Surface & Coatings Technology, Vol. 201 (2006), 3723.
- [3] C. Suba, M.Lakatos-Varsányi, A. Mikó, L. Kovács, N. Velich, B. Kádár, G. Szabó. "Study of the electrochemical behavior of Ti osteosynthesis plates used in maxillofacial surgery"; Mat. Sci. Eng. A Vol. 447 (2007), 347.
- [4] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, "Hydrogen sensing using titania nanotubes"; Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93 (2003), 338.
- [5] V. Zwillling, E. Darque-Cerretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M.Aucouturier. "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy"; Surf. Interface Anal., Vol. 27 (1999), 629.
- [6] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey. "Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation"; J. Mater Res, Vol. 16 (2001), 3331.
- [7] J.M. Macak, P. Schmuki, "Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes"; Electrochimica Acta, Vol. 52 (2006), 1258.

- [8] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese and C. A. Grimes. "A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization". J, Phys. Chem. C, Vol. 111 (2007), 7235.
- [9] X. Yu, Y. Li, W. Wlodarski, S. Kandasamy, K. Kalantar-zadeh "Fabrication of nanostructured TiO₂ by anodization: A comparison between electrolytes and substrates"; Sensors and Actuators B, Vol. 130 (2008), 25.
- [10] J.M. Macak et al. "Mechanistic aspect and growth of larger diameter self-organized TiO₂ nanotube"; J. of Electroanalytic Chemistry, (2008) 621: 254.
- [11] Carol Lages & Eduardo Méndez "Contact angle measurements under thermodynamic equilibrium conditions" Anal Bioanal Chem (2007) 388:1689.
- [12] L. Mahadevan. "Non-strick water". Nature (2001) 411: 895.
- [13] J. Bico, C. Maizolin, D. Quéré. Peral drops. Europhys. Lett. (1999) 47: 220.
- [14] NIST. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database; National Institute of Standards and Technology: Washington, DC, 2003.

BIOGRAFÍA



Mariana Pereyra, Licenciada en Bioquímica. Docente e investigadora de la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República, Uruguay. Intereses de investigación en Nanotecnología y materiales.



Eduardo Méndez, Dr. en Química. Docente e investigador responsable del Laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República, Uruguay. Intereses de investigación



Enrique Dalchiele, Dr. en Química. Docente e investigador del Laboratorio de Física del Estado Sólido, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay.