

Nanoporöse Materialien

TiO₂-Nanoröhren mit hohem Aspektverhältnis durch Anodisieren von Ti^{**}

Jan M. Macák, Hiroaki Tsuchiya und Patrik Schmuki*

Nanoröhrenförmige Oberflächen haben in den letzten Jahren großes Interesse hervorgerufen. Diese Materialien können durch selbstorganisiertes Porenwachstum in Aluminium^[1,2] oder Silicium^[3,4] elektrochemisch hergestellt werden. Während sich wissenschaftliche Arbeiten vor allem auf die Grundlagen der Selbstorganisation konzentrieren, versuchen technologisch orientierte Ansätze, die große spezifische Oberfläche, z.B. in Sensoren^[5,6] oder Katalysatoren,^[7] oder die optischen Eigenschaften der Materialien direkt in Anwendungen zu nutzen, z.B. in photonischen Kristallen,^[8]

[*] J. M. Macák, Dr. H. Tsuchiya, Prof. Dr. P. Schmuki
Institut für Werkstoffwissenschaften, WW4-LKO
Universität Erlangen-Nürnberg
Martensstraße 7, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7582
E-mail: schmuki@ww.uni-erlangen.de

[**] Die Autoren danken A. Friedrich und H. Hildebrand für REM- und XPS-Untersuchungen sowie L. Taveria für die Unterstützung bei Experimenten.

Lichtleitern^[9] oder in dreidimensional angeordneten Bragg-Spiegeln.^[10] Die hoch geordneten Strukturen können indirekt als Template^[11] zur Abscheidung anderer Materialien wie Metalle,^[12] Halbleiter^[13] oder Polymere^[14] verwendet werden.

In den vergangenen Jahren wurden unter anderem auch nanoporöse TiO_2 -Strukturen durch elektrochemisches Anodisieren von Ti hergestellt.^[15-17] Obwohl bereits einige Anwendungen präsentiert wurden,^[18,19] wird ein breiterer Einsatz dadurch begrenzt, dass bisher nur Schichten von einigen hundert Nanometern Dicke erhalten wurden.

Die vorliegende Arbeit zeigt erstmalig, wie durch hoch kontrollierte Einstellung der elektrochemischen Bedingungen während des Anodisierens von Ti selbstorganisierte TiO_2 -Nanoröhrenschichten mit hohem Aspektverhältnis hergestellt werden können. Abbildung 1 zeigt Rasterelektronenmikroskopie(REM)-Bilder eines solchen porösen Titanoxids. Die Schicht von 2.5 μm Dicke wurde in einem Elektrolyten aus 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit 0.5 Gew.-% NH_4F Zusatz erzeugt. Aus den REM-Bildern ist ersichtlich, dass die poröse Schicht aus einer Anordnung von Poren mit einem einheitlichen Durchmesser von etwa 100 nm und einem mittleren Abstand von 150 nm besteht. Diese Poren sind am oberen Ende offen, während das untere Ende durch eine etwa 50 nm dicke Oxidschicht verschlossen ist.

Der Schlüsselprinzip bei der Herstellung von Schichten mit solch hohem Aspektverhältnis besteht darin, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von TiO_2 durch gezielte Ansäuerung an der Porenspitze erhöht wird, während an den Porenwänden eine Umgebung geschaffen wird, die das Material vor Auflösung schützt. In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, dass die Dicke der porösen Schicht sich in HF- und NaF-Lösungen^[15,20] dadurch einstellt, dass ein Gleichgewichtszustand zwischen der elektrochemischen Bildung von TiO_2 an der Porenspitze und der chemischen Auflösung dieses TiO_2 in der F^- -haltigen Lösung gegeben ist (Abbildung 2). Die Auflösung von TiO_2 in HF unter Bildung von $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ist zum einen notwendig für die Bildung von Poren, zum anderen beschränkte sie aber bisherige Versuche zur Porenbildung in HF-Elektrolyten auf Schichtdicken von einigen hundert Nanometern.

Wir gingen dieses Problem dadurch an, dass wir die elektrochemische Auflösung des Metalls und die damit verbundene selbstinduzierte Ansäuerung an der Porenspitze während des Experiments kontrollierten (Abbildung 2a-c). Dabei wird davon ausgegangen, dass der Hauptgrund für die Ansäuerung durch die Oxidation und Hydrolyse von Ti gemäß Gleichung (1) gegeben ist. Weiterhin wird berücksichtigt, dass die Geschwindigkeit der chemischen Auflösung von TiO_2 stark vom pH-Wert abhängt (Abbildung 2d). Durch eine numerische Simulation, die die maßgeblichen Ionenflüsse berücksichtigt, wurden ein pH-Profil in der Pore (Abbildung 2b) berechnet und die „idealnen“ Ionenflüsse für ein erwünschtes pH-Profil abgeschätzt. Im Experiment wurde die Auflösungsgeschwindigkeit

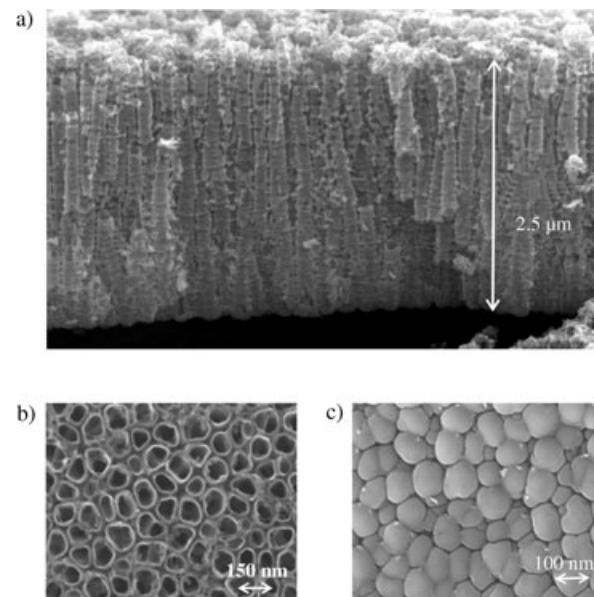


Abbildung 1. REM-Aufnahmen von porösen Titanoxid-Nanoröhren: Seitenansicht (a), Aufsicht (b) und Unteransicht (c) einer 2.5 μm dicken porösen Schicht. Die Titanprobe wurde bis 20 V in 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/0.5$ Gew.-% NH_4F mit einer Polarisationsvorschubgeschwindigkeit von 0.1 Vs^{-1} vom Ruhepotential bis 20 V anodisiert. Der mittlere Porendurchmesser beträgt etwa 100 nm und der mittlere Porenabstand etwa 150 nm.

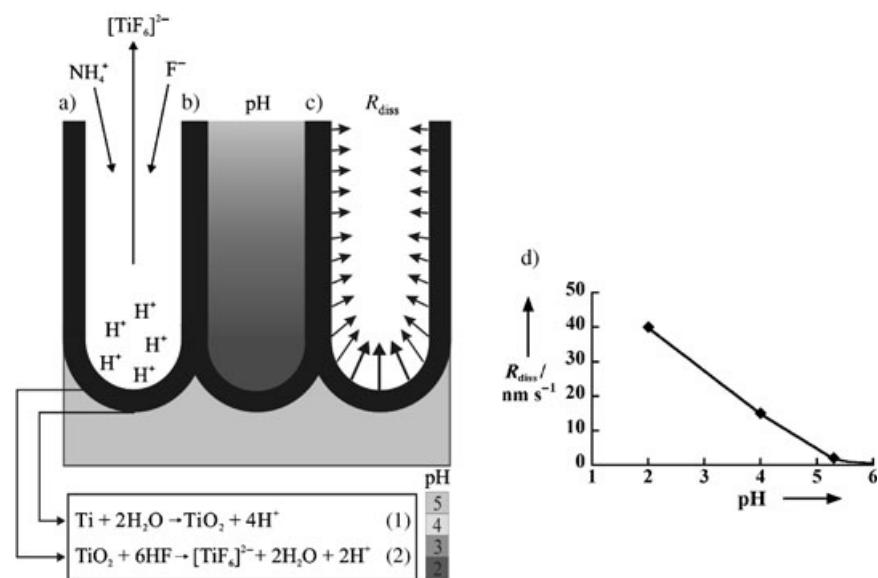


Abbildung 2. Maßgeschneiderte elektrochemische Bedingungen zur Herstellung von Nanoröhren mit hohem Aspektverhältnis: a) Auflösungsreaktionen und -mechanismen; b) pH-Profil in einer Pore; c) Profil der Auflösungsgeschwindigkeit der Porenwände. d) Experimentelle Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit R_{diss} von anodisch gebildetem TiO_2 in Abhängigkeit des pH-Werts: Die Ergebnisse wurden aus XPS-Sputterprofilen von anodischem Oxid ermittelt, das bei 20 V hergestellt wurde, und unterschiedlich lange in 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/0.5$ Gew.-% NH_4F bei verschiedenen pH-Werten geätzt wurde.

über den Auflösungsstrom gesteuert. Durch die Verwendung einer gepufferten neutralen Lösung als Elektrolyt und die Regelung des anodischen Stromflusses wurden genau dort, wo es wünschenswert ist – an der Porenspitze – saure

Bedingungen eingestellt, während an der Porenöffnung durch Migration und Diffusionseffekte des Puffers (NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) höhere pH-Werte vorliegen. Im Gleichgewicht sind der Fluss der aufgelösten Spezies (die zur Ansäuerung führt) und der Fluss der Pufferspezies gleich. Aus den Rechnungen ergab sich dann, dass unter den Herstellungsbedingungen der in Abbildung 1 gezeigten Probe an der Porenspitze ein pH-Wert von etwa 2 vorliegt und dass dieser Wert zur Porenöffnung hin auf etwa 5 steigt. Unter Berücksichtigung von Abbildung 2d geht dies mit einer etwa 20-fachen Verringerung der Ätzgeschwindigkeit einher.

Um den erwünschten Gleichgewichtsstrom und damit das erwünschte pH-Profil einzustellen, wurden potentiodynamische Polarisationsexperimente durchgeführt. Diese experimentelle Vorgehensweise wurde galvanostatischen Messungen vorgezogen, bei denen Oszillationen auftreten,^[21] die die Bedingungen in den Poren stark verändern.

XPS-Untersuchungen ergaben, dass die in Abbildung 1 dargestellte poröse Schicht zu 62 ± 5 Atom-% aus Sauerstoff und zu 38 ± 5 Atom-% aus Titan besteht. Das $\text{Ti}-2\text{p}_{3/2}$ -Signal lag bei 458.5 ± 0.5 eV (TiO_2 -Vergleichsprobe 458.8 eV). Daraus lässt sich schließen, dass die poröse Schicht aus TiO_2 besteht. Weiterhin zeigten die XPS-Resultate, dass in der Schicht nur vernachlässigbare Spuren von F aus dem Elektrolyten vorliegen. In Abhängigkeit der Anodisationsspannung entstehen üblicherweise Titanoxidfilme mit amorpher (unter 20 V) oder kristalliner Struktur (für höhere Spannungen), wobei die kristalline Struktur aus Anatas, Rutil oder einer Mischung aus beidem bestehen kann.^[22,23] XRD-Untersuchungen^[21] unserer Produkte zeigten eine amorphe Struktur, die, z. B. durch Temvern, in Anatas umgewandelt werden kann.

Aus Abbildung 3 wird deutlich, dass der Porenbildungsvorgang stark von den elektrochemischen Parametern abhängt. Generell führen Anodisationsexperimente in Elektrolyten mit deutlich höherer NH_4F -Konzentration (5 Gew.-%) und unter Verwendung einer niedrigen Polarisationsvorschubgeschwindigkeit nur zu kurzen Poren (Nanoröhren) mit einer typischen Morphologie, wie sie Abbildung 3a zeigt. Bei einer hohen Polarisationsvorschubgeschwindigkeit erhält man dicke poröse Schichten (Abbildung 3b), jedoch mit sehr rauen und ungleichmäßigen Oberflächen. Dabei ist die Struktur nur schwach vernetzt und nicht röhrenförmig.

Prinzipiell wachsen bei niedrigen NH_4F -Konzentrationen regelmäßige röhrenförmige poröse Strukturen, während in konzentrierten Elektrolyten rau und vernetzte Strukturen entstehen. Mit dem hier verwendeten Elektrolyten ($1\text{M} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/0.5$ Gew.-% NH_4F) erhält man eine geringe Abhängigkeit des Porendurchmessers von der Polarisationsvorschubgeschwindigkeit. Dieser variiert in einem Bereich von 90–110 nm, wobei eine höhere Polarisationsvorschubgeschwindigkeit zu größeren Durchmessern führt. Betrachtet man dies im Zusammenhang mit der numerischen Simulation, so können die Morphologieeffekte mit dem Grad der Ansäuerung des Elektrolyten in der Pore während der Anodisierung erklärt werden, der das Ätzen an den Porenwänden beschleunigt oder verzögert. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Porenbildungsmechanismus sich deutlich von dem relativ gut untersuchten Verhalten von Aluminium

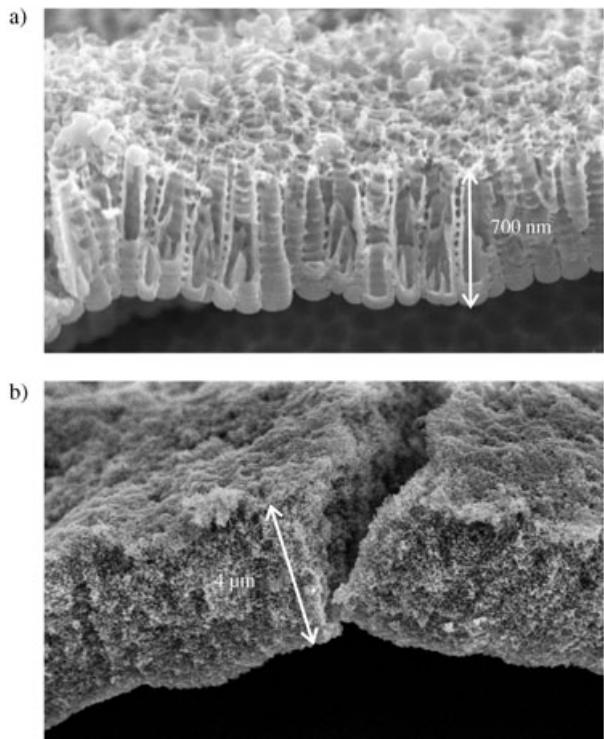


Abbildung 3. Einfluss der Polarisationsvorschubgeschwindigkeit auf die Morphologie von porösem Titanoxid (beide Proben wurden in $1\text{M} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/5$ Gew.-% NH_4F bis 20 V anodisiert): a) niedrige Geschwindigkeit (10 mVs^{-1}); b) hohe Geschwindigkeit (20 Vs^{-1}). Beide Proben weichen in Dicke und Morphologie deutlich von der Probe in Abbildung 1 ab, da sich die pH-Profil in den Poren während der Schichtbildung deutlich von der Situation in Abbildung 1 unterscheiden.

unterscheidet: Während bei Al der vom elektrischen Feld unterstützte Ionentransport durch die Oxidschicht am Porenboden entscheidend ist (chemische Oxidauflösung spielt eine untergeordnete Rolle), überwiegen die chemischen Effekte beim Porenwachstum im Fall von TiO_2 offensichtlich.

Die hier vorgestellten porösen TiO_2 -Schichten haben ein großes Potenzial für verschiedene technologische Anwendungen. Beispielsweise lässt sich in farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit TiO_2 -Nanopartikeln eine höchst effiziente Konversion von Sonnenenergie erreichen.^[24] Diese Solarzellen bestehen normalerweise aus gesinterten TiO_2 -Nanopartikelschichten von 5–10 µm Dicke. Durch die Verwendung von geordneten TiO_2 -Nanoröhren mit Röhrenlängen in dieser Größenordnung lässt sich möglicherweise eine höhere Konversionseffizienz erzielen, da Verluste an Korngrenzen (wie sie in gesinterten Nanopartikeln auftreten) vermieden werden können. Darüber hinaus zeigt TiO_2 selbstreinigende Eigenschaften,^[25] ein einstellbares Benetzungsverhalten^[26] und eine sehr gute Kompatibilität bei biomedizinischen Anwendungen^[27] wie Dental- oder Hüftgelenksimplantaten (hohe Osseointegration). Gegenwärtig wird TiO_2 auch in der organischen Katalyse^[7] und in der Gassensorik (Detektion von Wasserstoff^[18] und Sauerstoff^[28]) verwendet. Wegen des hohen Brechungsexponenten (etwa 60% höher als poröses Aluminiumoxid) eignen sich selbstorganisierte poröse TiO_2 -

Strukturen möglicherweise zur Herstellung von photonischen Kristallen^[29] oder Lichtleitern.^[9]

Die in dieser Arbeit vorgestellten nanoröhrenartigen TiO_2 -Strukturen bieten einen Vorteil, der für all diese Anwendungsbiete interessant sein kann: Ungeordnete Nanopartikel werden durch höchst geordnete Nanoröhren ersetzt. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass im Wesentlichen jede Titanoberfläche (Bleche, Folien, gesputterte Schichten) durch ein schnelles und billiges Verfahren mit einer Schicht aus TiO_2 -Nanoröhren überzogen werden kann. Einschränkend wirkt sich allerdings aus, dass einige Anwendungen die Auf trennung der Anordnungen in einzelne Röhren erforderlich machen. Diese Aufgabe soll in zukünftigen Untersuchungen gelöst werden.

Experimentelles

Oberflächenvorbehandlung: Die Ti-Proben (0.1 mm dicke Folien, 99.6 % Reinheit, Goodfellow) wurden im Ultraschallbad in Aceton, 2-Propanol und Methanol entfettet, mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Elektrochemisches Anodisieren: Die Titanproben wurden mit einem Rückkontakt versehen und dann an einen O-Ring einer elektrochemischen Zelle gepresst, wobei eine Fläche von 1 cm^2 dem Elektrolyten ausgesetzt war. Der elektrochemische Versuchsaufbau bestand aus einer konventionellen Dreielektrodenanordnung mit einem Platinnetz als Gegenelektrode und einer Haber-Luggin-Kapillare mit $Ag/AgCl(1\text{ M KCl})$ als Referenzelektrode. Das Anodisieren wurde bei Raumtemperatur mit einem Hochspannungspotentiostaten Jaisse IMP 88-200 durchgeführt, der Elektrolyt war $1\text{ M } (NH_4)_2SO_4$ mit Zusätzen kleiner Mengen von NH_4F (0.5–5 Gew-%). Alle Elektrolyte wurden mit analysenreinen Chemikalien und deionisiertem Wasser hergestellt. Zum Anodisieren wurde das angelegte Potential mit verschiedenen Polarisationsvorschubgeschwindigkeiten vom Ruhpotential auf 20 V erhöht und anschließend unterschiedlich lange bei 20 V gehalten. Nach den elektrochemischen Versuchen wurden die Proben mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Numerische Rechnungen: Zur Berechnung der pH-Profile in den Röhren wurde ein auf der Finite-Elemente-Methode beruhender Ansatz nach Kelly et al.^[30] verwendet.

Oberflächencharakterisierung: Ein Hitachi-SEM-FE-4800-Feldemissionsrasterelektronenmikroskop wurde zur strukturellen und morphologischen Untersuchung der porösen Titanoxidschichten verwendet. Um Informationen über die Dicke der porösen Schicht zu erhalten, wurden die Proben gebogen, wodurch sich die poröse Schicht teilweise ablöste. Betrachtet man diese Proben im REM von der Seite, so kann die Schichtdicke direkt ausgemessen werden. Auf diese Art wurden auch die REM-Aufnahmen der Unterseite der porösen Strukturen erhalten.

Um die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids bei verschiedenen pH-Werten zu bestimmen, wurden XPS-Tiefenprofile verwendet. Dabei wurden zuerst kompakte TiO_2 -Schichten von 50 nm Dicke in $(NH_4)_2SO_4$ bei 20 V gebildet. Dann wurden die Schichten unterschiedlich lange in fluoridhaltigen Lösungen geätzt. Die Restdicke wurde anschließend über XPS-Tiefenprofile bestimmt (PHI-5600-XPS; Ar^+ -Sputtern bei 3.2 kV unter Messung des Ti-Signals bei 459 eV, des O-Signals bei 528 eV und des F-Signals bei 685 eV).

Eingegangen am 28. Oktober 2004
Online veröffentlicht am 25. Februar 2005

Stichwörter: Elektrochemie · Nanoporöse Materialien · Nanoröhren · Selbstorganisation · Titan

- [1] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, 268, 1466.
- [2] H. Masuda, K. Fukuda, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2770.
- [3] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 1046.
- [4] V. Lehmann, U. Gösele, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 116.
- [5] M. A. Brusatori, P. R. Van Tassel, *Biosens. Bioelectron.* **2003**, 18, 1269.
- [6] O. K. Varghese, D. Gong, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sens. Actuators B* **2003**, 93, 338.
- [7] J. Clarke, R. Hill, D. R. Roberts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 68, 397.
- [8] A. Birner, R. Wehrspohn, U. Gösele, K. Busch, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 377.
- [9] C. Hagineya, M. Ishibashi, K. Koike, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2934.
- [10] H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, M. Nakano, A. Yokoo, T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 828.
- [11] H. Masuda, T. Mizuno, N. Baba, T. Ohmori, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 368, 333.
- [12] M. Wirtz, C. R. Martin, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 455.
- [13] D. Al Mawiawi, N. Coombs, M. Moskovits, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 4421.
- [14] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* **2002**, 296, 1997.
- [15] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, 6, B12.
- [16] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 3331.
- [17] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 921.
- [18] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 624.
- [19] N. Savage, B. Chwieroth, A. Ginwalla, B. R. Patton, *Sens. Actuators B* **2001**, 79, 17.
- [20] J. M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2005**, im Druck.
- [21] J. M. Macak, P. Schmuki, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] J. B. Cotton, B. H. Hanson in *Corrosion*, Vol. 1 (Hrsg.: L. L. Sheir, R. A. Jarman, G. T. Burstien), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1994**, S. 5.
- [23] J. W. Schultze, M. M. Lohrengel, D. Ross, *Electrochim. Acta* **1983**, 28, 973.
- [24] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 145.
- [25] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [26] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, *Nature* **1997**, 388, 431.
- [27] *Titanium in Medicine* (Hrsg.: D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen), Springer, Berlin, **2001**, S. 1.
- [28] A. Rothschild, F. Edelman, Y. Komem, F. Cosandey, *Sens. Actuators B* **2000**, 67, 282.
- [29] K. Busch, R. Wehrspohn, *Phys. Status Solidi A* **2003**, 197, 593.
- [30] J. S. Lee, M. I. Reed, R. G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, B423.