

DOI: 10.1002/ange.200502781

Glattwandige anodische TiO₂-Nanoröhren**Jan M. Macak, Hiroaki Tsuchiya, Luciano Taveira,
Saule Aldabergerova und Patrik Schmuki*

1999 wurde von Zwilling et al. erstmalig über die elektrochemische Herstellung von selbstorganisierten TiO₂-Nanoröhren (π -TiO₂) durch Anodisieren berichtet,^[1] und weitere Veröffentlichungen dazu folgten kurz danach.^[2,3] Eine breite Anwendung dieser ersten Generation von Nanoröhren war unter anderem dadurch eingeschränkt, dass sie in flussäurehaltigen Elektrolyten hergestellt wurden, denn aufgrund der hohen Geschwindigkeit der chemischen Auflösung von

TiO₂ in solchen Lösungen konnten nur Nanoröhren bis zu einer Länge von etwa 500 nm erzeugt werden. Vor kurzem zeigten^[4-7] und erklärten^[4] wir, wie durch gezieltes Anpassen des pH-Gradienten in den wachsenden Nanoröhren eine zweite Generation von Nanoröhren erhalten werden kann. Diese zeichnen sich durch Längen von einigen Mikrometern und Aspektverhältnisse bis 50 aus. Alle bisherigen anodischen Herstellungsverfahren ergaben allerdings Röhren, deren Seitenwände sehr ungleichmäßig geformt waren. So erkennt man in Abbildung 1 a deutliche Dickenveränderungen im Profil der Seitenwände (Wellenstruktur). In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, wie außerordentlich gleichmäßige und glattwandige TiO₂-Nanoröhren (wie in Abbildung 1 b dargestellt) mit Aspektverhältnissen bis 175 erzeugt werden können. Diese Nanoröhren der dritten Generation entstehen, wenn lokale Konzentrationsunterschiede und pH-Schwankungen beim Anodisieren durch die Verwendung von hoch viskosen Glycerin-Elektrolyten verhindert werden.

Frühere Arbeiten ergaben, dass die Länge der Nanoröhren im Wesentlichen durch einen Gleichgewichtszustand zwischen elektrochemischer TiO₂-Bildung an der Porenspitze und chemischer Auflösung des TiO₂ durch Fluorid im Elektrolyt bestimmt ist.^[3,5] Wir haben gezeigt, wie die Hydrolyse der während des Anodisierens gebildeten Ti⁴⁺-Ionen den pH-Wert an der Porenspitze senkt. Da der Ti⁴⁺-Fluss durch den angelegten Strom geregelt werden konnte, war es möglich, die Bedingungen so einzustellen, dass der Elektrolyt an der Porenspitze ausreichend sauer war, während die Porenwände deutlich langsamer aufgelöst wurden.^[4] Dadurch konnte die Länge der erzeugten Nanoröhren von 500 nm auf 2.5 μ m erhöht und Aspektverhältnisse bis 44^[8] bzw. 58^[9] erreicht werden (Abbildung 1 a).

Allen bisherigen Arbeiten ist gemeinsam, dass stets unregelmäßige Variationen der Wandstärke auftraten. Dieses Verhalten kann anhand der Stromtransienten während des elektrochemischen Anodisierens von Ti erklärt werden (Abbildung 2). Offensichtlich treten in Sulfat-Elektrolyten Stromoszillationen auf, die als eine wahrscheinliche Ursache der unregelmäßigen Wandstärken infrage kommen, da die Frequenz der Oszillationen, umgerechnet in eine Längenskala, sehr gut mit dem Abstand der Verdickungen der Porenwände korreliert. Jede Veränderung des Stroms geht mit einer pH-Veränderung einher, und deshalb führen die Schwankungen der Stromstärke zu lokaler Ansäuerung an der Porenspitze und damit zu einer temporär verstärkten Auflösung des TiO₂. Da Diffusionsprozesse den größten Einfluss auf die Einstellung des lokalen pH-Wertes haben,^[4] könnten diese pH-Schwankungen durch eine reduzierte Diffusionskonstante im Elektrolyten gedämpft werden. Dies gelingt durch die Verwendung von hoch viskosen Elektrolyten, z. B. auf Glycerinbasis. In Einklang damit, dass der Prozess diffusionskontrolliert ist (nach der Stokes-Einstein-Beziehung ist die Diffusionskonstante D umgekehrt proportional zur Viskosität η einer Lösung), zeigt der in fluoridhaltigem Glycerin-Elektrolyt aufgenommene Strom-Zeit-Transient (Abbildung 2) deutlich niedrigere Stromdichten als derjenige im wässrigem Elektrolyten. Wichtiger als diese Senkung der Stromdichte ist jedoch, dass in Glycerin keine Stromfluktuationen erkennbar sind.

[*] J. M. Macak, Dr. H. Tsuchiya, Dr. L. Taveira, Dr. S. Aldabergerova, 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 Anja Friedrich und Helga Hildebrand für REM-Untersuchungen. Des Weiteren wird Hans Rollig und Martin Kolacyak für ihre wertvolle technische Unterstützung bei der Durchführung der Experimente gedankt.

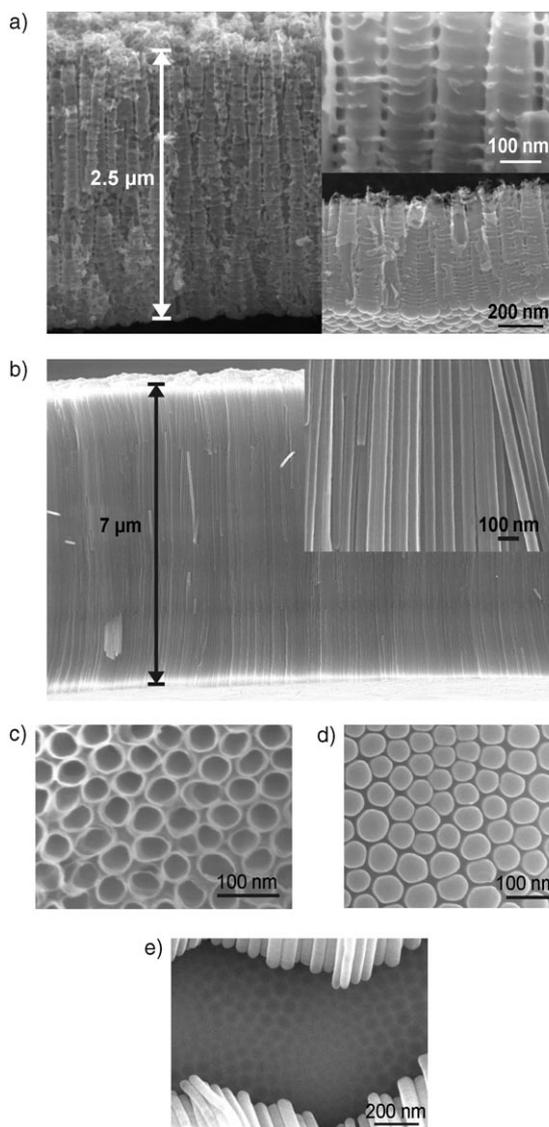


Abbildung 1. a) REM-Aufnahmen von „klassischen“ anodischen TiO_2 -Nanoröhren mit stark ausgeprägten Schwankungen der Wandstärke (aus Lit. [4]). Die Einschübe zeigen eine Vergrößerung der Struktur (oben) und ein Beispiel der Wellenstruktur auf kurzen, in $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit 0.15 Gew.-% HF hergestellten Röhren (unten). b) In Glycerin-Elektrolyt mit $0.5\text{ Gew.-% NH}_4\text{F}$ hergestellte, glatte TiO_2 -Nanoröhren. Der Einschub zeigt die Wände der Nanoröhren in einer höheren Vergrößerung. c)–e) REM-Aufnahmen in Glycerin-Elektrolyt hergestellter, glatter TiO_2 -Nanoröhren mit $7\text{ }\mu\text{m}$ Länge: c) Aufsicht; d) Unteransicht. Der durchschnittliche Nanoröhrendurchmesser beträgt ca. 40 nm , der mittlere Abstand zwischen zwei Poren 60 nm . e) Aufsicht einer anodisierten Probe nach Entfernen einiger Nanoröhren. Der untere Teil der Röhren und ein Teil des Ti-Substrats sind sichtbar. Die konvexe Struktur der Röhrenenden wird deutlich in der Oberfläche des Ti-Substrats abgebildet.

Dies führt tatsächlich dazu, dass Nanoröhren, die unter diesen elektrochemischen Bedingungen gebildet wurden, über die gesamte Länge eine äußerst glatte Oberfläche aufweisen (Abbildung 1b). Durch die Veränderung des Diffusionskoeffizienten ergibt sich als zweiter Effekt, dass der angesäuerte Bereich an der Porenspitze enger eingegrenzt wird und daher bis $7\text{ }\mu\text{m}$ lange Poren wachsen. Die Röhren sind in

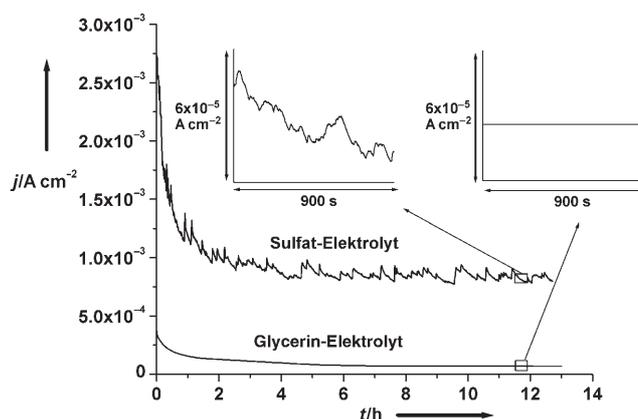


Abbildung 2. Strom-Zeit-Verhalten von Ti-Proben beim Anodisieren über 13 h bei 20 V . Die Proben wurden in Glycerin oder $1\text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit je $0.5\text{ Gew.-% NH}_4\text{F}$ anodisiert. Die Vergrößerungen zeigen Details der Stromtransienten. Im Sulfat-Elektrolyten erkennt man deutliche Fluktuationen, während diese im Glycerin-Elektrolyten nicht auftreten.

dicht gepackten Bündeln angeordnet und im Unterschied zu allen beschriebenen Vorgängern nicht miteinander verbunden. Die Abbildungen 1c und d zeigen REM-Aufnahmen von selbstorganisierten TiO_2 -Nanoröhren in Auf- bzw. Unteransicht. Es ist offensichtlich, dass die Röhren oben offen und unten durch eine Barrierschicht aus TiO_2 verschlossen sind. Der Innendurchmesser der Nanoröhren beträgt im Mittel ca. 40 nm und variiert für einzelne Röhren zwischen 30 und 60 nm ; das Aspektverhältnis dieser $7\text{ }\mu\text{m}$ langen Röhren liegt also zwischen 117 und 233 . Abbildung 1e zeigt das REM-Bild einer Stelle, an der Nanoröhren durch mechanische Beanspruchung herausgebrochen wurden und das darunter liegenden Ti-Substrat sichtbar wird. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer früheren Versuche zur anodischen Bildung von Nanoröhren in fluoridhaltigen wässrigen Elektrolyten^[4,5] findet sich die konvexe Form des geschlossenen Endes der Nanoröhren in der Oberflächenmorphologie des Ti-Substrats wieder. Nach unserem Dafürhalten liegt die gute Haftung der TiO_2 -Nanoröhrenschichten zu einem großen Teil in dem Aufbau aus konvexen (Nanoröhren) und konkaven Strukturen (Ti-Substrat) begründet.

Abbildung 3 zeigt Transmissionselektronenmikroskopie-(TEM)-Bilder von einigen Nanoröhren (a), ein TEM-Beugungsmuster (b) und ein hoch aufgelöstes Bild eines Nanoröhrenbodens (c). Diese TEM-Bilder bestätigen, dass die Wände der Nanoröhren auf ganzer Länge sehr glatt und gerade sind. Die Dicke der Wände beträgt 12 nm , die Dicke der konvexen Barrierschicht 16 nm . Ein Vergleich der Wandstärken nahe des Porenbodens und nahe der Porenöffnung zeigt, dass sich über die Nanoröhrenlänge nur sehr kleine Variationen ergeben ($\pm 2\text{ nm}$). Dies stellt eine weitere Verbesserung gegenüber früheren Arbeiten dar, bei denen die Wandstärke in Richtung der Porenöffnung meist deutlich abnahm. Das TEM-Beugungsmuster der Wand einer Nanoröhre belegt eindeutig die amorphe TiO_2 -Struktur (Abbildung 3b). Dies wird durch das hoch aufgelöste TEM-Bild in Abbildung 3c sowohl für die Wände als auch für die Böden der Nanoröhren bestätigt.

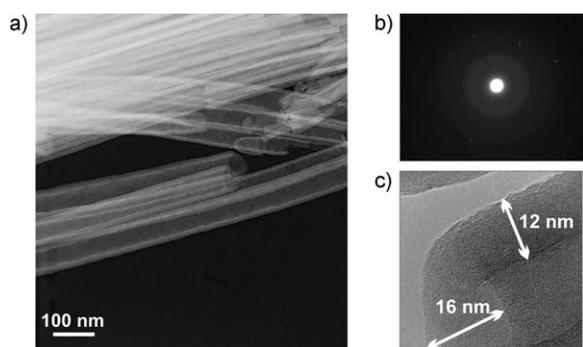


Abbildung 3. Im Glycerin-Elektrolyten hergestellte, glatte TiO_2 -Nanoröhren: a) TEM-Aufnahme einiger TiO_2 -Nanoröhren; b) TEM-Beugungsmuster der Wand einer Nanoröhre; c) HRTEM-Aufnahme einer einzelnen Nanoröhre.

In Glycerin hergestellte TiO_2 -Nanoröhren heben sich durch eine noch nie dagewesene Gleichmäßigkeit von früheren Beispielen ab, bei denen immer eine Ausdünnung und Welligkeit der Röhrenwände beobachtet wurde.^[1–9] Darüber hinaus zeigt sich, dass der Porendurchmesser sehr stark vom verwendeten Elektrolyten abhängt: Er wurde von ca. 100 nm in wässrigen Elektrolyten auf ca. 40 nm reduziert. Neben dem hohen Aspektverhältnis spielt auch die Glätte der Nanoröhren eine bedeutende Rolle für die Verbesserung einiger Eigenschaften der selbstorganisierten TiO_2 -Nanoröhrenschichten. So erfordern optische Bauteile wie Wellenleiter oder photonische Kristalle gleichmäßige Tiefenprofile und flache Grenzflächen, da diffuse Streuung an Strukturinhomogenitäten zu starken Verlusten bei der Transmission führen kann. Aufgrund des hohen Brechungsindex von TiO_2 (2.6) sind die Schichten aus TiO_2 -Nanoröhren aussichtsreiche Kandidaten für die Anwendung in photonischen Kristallen^[10] oder Wellenleitern.^[11]

Darüber hinaus ist erwähnenswert, dass sich Schichten aus Röhren mit 7 μm Länge zur Herstellung von sehr effizienten farbstoffsensibilisierten Solarzellen eignen,^[12] da die Eindringtiefe des Lichts, und damit auch die für eine optimale Ausbeute notwendige Schichtdicke der TiO_2 -Filme, ca. 5–10 μm beträgt. Neben der Farbstoffsensibilisierung^[13] wurde bereits über einige weitere Anwendungen für selbstorganisierte TiO_2 -Nanoröhren berichtet. Beispiele hierfür sind Katalysatorträger für Pt/Ru-Nanopartikel zur Elektrooxidation von Methanol^[14] sowie Strukturen, die durch Aufbringen selbstorganisierter Monoschichten aus organischen Molekülen ein veränderbares Benetzungsverhalten aufweisen.^[15]

Weitere mögliche Anwendungen für selbstorganisierte TiO_2 -Nanoröhrenstrukturen könnten spezielle Eigenschaften des Materials nutzen. Hier sind katalytische Eigenschaften,^[16] Selbstreinigung^[17] und Halbleitereigenschaften^[18] zu nennen. Die Nanoröhrenstruktur könnte auch die Biokompatibilität in biomedizinischen Anwendungen erhöhen.^[19] Für alle diese Anwendungen stellen die hier beschriebenen Ergebnisse deutlich verbesserte Substrate aus TiO_2 -Nanoröhren zur Verfügung. Durch diese Experimente gelang ein wichtiger Schritt in Richtung „idealer“ Röhrenstruktur.

Experimentelles

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

Elektrochemische Behandlung: Die Titanproben wurden mit einem Rückkontakt versehen und dann an einen O-Ring einer elektrochemischen Zelle gepresst, sodass eine Fläche von 1 cm^2 dem Elektrolyten ausgesetzt war. Der elektrochemische Versuchsaufbau bestand aus einer konventionellen Dreielektroden-Anordnung mit einem Platinnetz als Gegenelektrode und einer Haber-Luggin-Kapillare mit Ag/AgCl(1M KCl)-Elektrode als Referenzelektrode. Das Anodisieren wurde bei Raumtemperatur mit einem Hochspannungspotentiostat Jaissle IMP 88-200 vorgenommen. Als Elektrolyte wurden Glycerin (1,2,3-Propantriol) oder 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit einem Zusatz von je 0.5 Gew.-% NH_4F verwendet. Die dynamische Viskosität des Glycerin-Elektrolyten betrug 1350 mPas bei 20°C. Die Elektrolyte wurden aus analysenreinen Chemikalien hergestellt. Zum Anodisieren wurde das Potential mit einer Polarisationsvorschubgeschwindigkeit von 1 Vs^{-1} vom Ruhepotential auf 20 V erhöht und anschließend 13 h bei 20 V gehalten. Auf die gleiche Weise wurden Referenzproben in wässrigen Elektrolyten hergestellt. Eine Abschätzung des Ohmschen Spannungsabfalls während der Experimente in Glycerin-Elektrolyten ergab einen Fehler von weniger als 1 V für das effektive Potential. Nach den elektrochemischen Versuchen wurden die Proben mit deionisiertem Wasser gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Oberflächencharakterisierung: Ein Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (Hitachi S4800) diente zur morphologischen Charakterisierung der TiO_2 -Nanoröhren. Um Informationen über die Dicke der porösen Schicht zu erhalten, wurden die Proben gebogen, wodurch sich die poröse Schicht teilweise ablöste; zur direkten Messung der Schichtdicke wurden diese Proben von der Seite im REM betrachtet. Auf diese Art wurden auch die REM-Aufnahmen der Unterseite der porösen Strukturen erhalten. Zur strukturellen und morphologischen Untersuchung der Titanoxid-Nanoröhren wurden ein Transmissionselektronenmikroskop (PHILIPS CM 30 T/STEM) und ein hochauflösendes TEM (PHILIPS CM 300 UT) verwendet.

Eingegangen am 5. August 2005

Online veröffentlicht am 25. Oktober 2005

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

- [1] V. Zwillig, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 921.
- [2] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331.
- [3] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, B12.
- [4] J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2100.
- [5] J. M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3679.
- [6] L. V. Taveira, J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick, P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, B405.
- [7] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 505.
- [8] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 230.
- [9] O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, G. K. Mor, C. A. Grimes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1158.
- [10] A. Birner, R. Wehrspohn, U. Gösele, K. Busch, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 377.

- [11] C. Haginoya, M. Ishibashi, K. Koike, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2934.
- [12] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [13] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **2005**, *7*, 1138.
- [14] J. M. Macak, P. Barczuk, H. Tsuchiya, S. Bauer, P. Kulesza, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, im Druck.
- [15] E. Balaur, J. M. Macak, L. Taviera, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **2005**, *7*, 1066.
- [16] N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1989**, zit. Lit.
- [17] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [18] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145.
- [19] Y. T. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson, *Biomaterials* **2002**, *23*, 491.