



PORZĄDEK MUSI BYĆ

TiO₂, czyli ditlenek tytanu, jest doskonale znany jako pigment – tzw. biel tytanowa. Ma jednak inne właściwości, których wykorzystanie jest dla człowieka niezwykle użyteczne.

Fot. 1
Anodowana biżuteria
tytanowa



dr inż. Katarzyna Siuzdak

Instytut Maszyn Przepływowych
Polska Akademia Nauk, Gdańsk

dr inż. Katarzyna Siuzdak

jest adiunktem w Ośrodku Techniki Plazmowych i Laserowych Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku. Wytwarza i modyfikuje nanorurki ditlenku tytanu. Jest laureatką stypendium START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

ksiuzdak@imp.gda.pl

Współczesny świat inżynierii materiałowej to świat różnorodnych związków chemicznych o ciekawych kształtach, strukturach i właściwościach, które przyczyniają się do rewolucji w urządzeniach oraz produktach przydatnych człowiekowi każdego dnia. Wiele słyszymy o cudownych farbach odpornych na grzyby i bakterie, samooczyszczających się powierzchniach, oknach, które zmieniają swoją barwę, czy urządzeniach, które w kilka sekund można naładować energią elektryczną i w równie szybki sposób tę energię odzyskać.

Ditlenek tytanu (TiO_2) odgrywa w tych wszystkich zastosowaniach ważną rolę. Jest on powszechnie znany jako pigment wykorzystywany ze względu na swoje właściwości kryjące, wzmacniające i rozjaśniające w farbach jako tzw. biel tytanowa. Jednak gdy zaobserwowano, że dodatek tego tlenku powoduje rozkład innych barwników podczas oświetlania, podjęto wiele prac badawczych, by poznać lepiej jego właściwości. Dowiedziono, że w trakcie naświetlania materiał ten wykazuje wysoką stabilność chemiczną, aktywność katalityczną oraz elektrochemiczną. Ponadto jest nietoksyczny i łatwo dostępny, a dobranie odpowiedniej metody i warunków syntezy pozwala na otrzymanie różnorodnych kształtów (prętów, rurek, cząstek) tlenku, które nie tylko ciekawie wyglądają, ale w znaczny sposób determinują specyficzne właściwości materiału, np. zwilżalność powierzchni czy zdolność do pochłaniania światła. Dzięki różnorodnym cechom oraz możliwości kontroli morfologii ditlenek tytanu jest stosowany nie tylko jako składnik farb, kremów czy past, ale także do budowy ogniw fotowoltaicznych trzeciej generacji, urządzeń elektrochromowych, jak również baterii. To zachęciło również mnie, by skupić się w pracy naukowej na TiO_2 i podjąć próbę przejścia kontroli nad jego kształtem w skali nanometrycznej.

Od kłęбка nici do poukładanej trawy

Od czasu odkrycia nanorurek węglowych przez Samui Ijmę w 1991 r. specyficzna molekularna geometria i właściwości, które są od niej ściśle uzależnione, nie tylko zainspirowały świat nanotechnologii, ale również spowodowały podjęcie ogromnych starań w dziedzinie fizyki, chemii i inżynierii materiałowej, by opanować syntezę i poznać cechy takich „rurowatych” tworów. Te tubularne struktury charakteryzują

się unikatowymi właściwościami elektrycznymi, takimi jak wysoka ruchliwość elektronów, rozwinięta powierzchnia rzeczywista i odporność mechaniczna. Mimo że nanorurki węglowe nadal są powszechnie stosowanym i badanym materiałem, znaczna liczba innych związków chemicznych takich jak tlenki czy siarczki metali o jednowymiarowej geometrii, tzn. takiej, w której jeden wymiar jest większy niż dwa pozostałe, jest syntezowana i wykazuje niezwykle cechy i właściwości. Podczas gdy nanorurki węglowe w łatwy sposób ulegają splątaniu w pewnego rodzaju kłębki (patrz fot. 2a), to istnieją sposoby syntezy chemicznej, które pozwalają w prosty sposób na otrzymanie uporządkowanych struktur tlenkowych (patrz fot. 2b, c) bezpośrednio na podłożu.

Ordnung muss sein (niem. Porządek musi być) to zasada, która bywa uważana za najwyższą cnotę. Dbalność o porządek panuje nie tylko w świecie człowieka, ale dosięga również niewidocznego dla ludzkiego oka świata nanomateriałów. Wydawać by się mogło, że taka organizacja przestrzenna materiału wymaga zaawansowanego sprzętu oraz kosztownych odczynników, a do tego jest długotrwała. Nic bardziej mylnego. Prezentowane na fot. 2b, c struktury ditlenku tytanu można otrzymać w procesie tzw. anodyzacji elektrochemicznej przebiegającej w układzie dwuelektrodowym. Składa się on z anody, na której wzrasta warstwa, oraz katody, zanurzonych w elektrolicie o odpowiednio dobranym składzie. Sama metoda jest powszechnie znana i używana na skalę technologiczną do powierzchniowej obróbki metalu prowadzącej do powstania na jego powierzchni tlenku. Anodowanie stosuje się najczęściej dla aluminium i jego stopów, ale również dla niektórych stali, tytanu czy stopów magnezu i jest wykorzystywane do antykorozyjnego zabezpieczenia powierzchni metalu czy wytworzenia warstwy izolacyjnej na folii aluminiowej służącej do budowy kondensatorów. Technologia ta znalazła zastosowanie również w zdobnictwie, gdyż powstałe anodowe stopy aluminium mają charakterystyczną fakturę czy kolor dzięki dodaniu do kąpeli elektrolicznej substancji barwiących (patrz fot. 1).

Weź blaszkę i zanurz ją

Nanorurki ditlenku tytanu można otrzymać w takim samym procesie, jednakże kluczem do sukcesu jest dobranie odpowiedniego składu elektrolitu oraz parametrów elektrycznych prowadzonego procesu. Co najważniejsze, w składzie elektrolitu musi się znaleźć związek, który będzie źródłem jonów fluorkowych (np. fluorek amonu czy kwas fluorowodorowy), odpowiedzialny za specyficzne wytrawianie podłoża tytanowego. Elektrolit zazwyczaj stanowi roztwór wodno-organiczny, w którym jako związek organiczny stosuje się glikol etylenowy bądź glicerynę, co wpływa na wysokość tworzących się nanorurek i ich kształt. Istot-

Fot. 2

Nanorurki węglowe (a), nanorurki TiO_2 – widok z boku i z góry warstwy (b, c) – obraz z mikroskopu elektronowego

ZASTOSOWANIA DITLENKU TYTANU

nym parametrem procesu, oprócz składu elektrolitu i jego temperatury, jest napięcie przyłożone między anodą a katodą. Jego wartość pozwala na kontrolę rozmiarów geometrycznych struktury TiO_2 , w tym m.in. średnicę wewnętrzną i grubość ścianek. Czas trwania procesu zależy od tego, jak długie nanorurki chcemy otrzymać, jednak struktury, które są najczęściej wykorzystywane do dalszych badań, wytwarzane są przez mniej więcej 2 godziny. Po zakończeniu anodyzacji blaszki tytanowe pokryte nanorurkami poddawane są procesowi obróbki termicznej w temperaturze ok. 500°C w celu przekształcenia struktury amorficznej materiału w krystaliczną, w której zorganizowane ułożenie atomów determinuje właściwości fizykochemiczne wpływające na dalsze zastosowanie tego materiału. Niezwykle ważną zaletą tej metody syntezy jest to, że materiał powstaje bezpośrednio na podłożu, który poddany został procesowi anodowania, dzięki czemu możliwe jest jego natychmiastowe zastosowanie bez prowadzenia dodatkowych procesów związanych z wytworzeniem jednorodnej warstwy.

Zgodnie z publikacjami innych autorów i wynikami moich badań uporządkowana struktura w porównaniu z nieuporządkowaną warstwą, np. utworzoną z nanocząstek, ma cztery ważne właściwości. Po pierwsze, wzmocnioną wydajność pochłaniania światła wynikającą z wielokrotnego odbicia promieniowania wewnątrz nanorurki. Po drugie, mniejszą ilość centrów rekombinacji, czyli miejsc, które wyłapują ładunek elektryczny, co w konsekwencji obniża wartość generowanego prądu. Po trzecie, pozwala też na szybsze przemieszczanie się ładunku elektrycznego oraz, po czwarte, umożliwia umieszczenie we wnętrzu rurek innych substancji, np. leków, które następnie mogą być stopniowo uwolnione.

Nanorurki TiO_2 do gryzienia

Dzięki zorganizowanej morfologii do tej pory z sukcesem zastosowano nanorurki TiO_2 w ogniwach fotowoltaicznych, urządzeniach do gromadzenia energii – superkondensatorach, procesach fotokatalitycznych prowadzących do degradacji zanieczyszczeń pod wpływem oświetlenia materiału czy też w urządzeniach elektrochromowych, w których zmiana koloru jest

W trakcie naświetlania ditlenek tytanu wykazuje wysoką stabilność chemiczną, aktywność katalityczną oraz elektrochemiczną. Jest nietoksyczny i łatwo dostępny, pozwala też na otrzymanie różnorodnych kształtów

wywołana impulsem elektrycznym lub w ogniwach litowo-jonowych. Niedawno naukowcy z Michigan Technological University ogłosili, że nanorurki TiO_2 można zastosować również do pokrycia implantów stomatologicznych, które niedługo zagospodzą w gabinetach stomatologicznych. Mimo że wiele ze wstawionych implantów spisuje się bez zarzutu, to zdarza się, że niektóre z nich wypadają lub muszą zostać całkowicie usunięte ze względu na problemy z infekcjami i zakażeniami. Przeprowadzone badania pokazały, że zastosowanie powłoki z nanorurek TiO_2 na powierzchni tytanowego wszczepu eliminują takie komplikacje. Ponadto testy nowych implantów dowiodły, że pokrycie z biokompatybilnych nanorurek TiO_2 powoduje szybszy wzrost tkanki kostnej i w konsekwencji zapewnia lepszą integrację implantu z kością pacjenta. To niejedyny pozytywny aspekt – rurkowata struktura ditlenku tytanu pozwala również na umieszczenie leków przeciwbólowych, które mogą być stopniowo uwalniane już po przeprowadzeniu zabiegu, eliminując tradycyjne podanie leku: doustne czy też w formie zastrzyku. Ponadto cienkie warstwy TiO_2 są przezroczyste i zapewniają jednocześnie estetyczny, zbliżony do naturalnego uzębienia wygląd implantu.

Niewidoczne dla ludzkiego oka struktury nanorurek TiO_2 otwierają przed nami nowy, wspaniały świat, w którym znane nam do tej pory materiały i urządzenia znajdują nietypowe zastosowania. Wprowadzenie porządku nie tylko w świecie makro, ale też w świecie nano jest czasem wskazane.

KATARZYNA SIUZDAK

Chcesz wiedzieć więcej?

D. Wang, Y. Liu, B. Yu, F. Zhou, W. Liu, *TiO₂ nanotubes with tunable morphology, diameter, and length: synthesis and photo-electrical/catalytic performance*, Chem. Mater. 21 (2009) 1198-1206

K. Siuzdak, M. Szkoda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, J. Karczewski, J. Ryl, *Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of iodine-doped titania nanotube arrays*, RSC Advances, 5 (2015) 50379-50391

K. Nakata, A. Fujishima, *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13 (2012) 169-189.

