



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

Surface Engineering of Titanium via a Two-Step Electrochemical Anodization Process: Mechanism of Nucleation and Growth of Titanium Oxide Nanotubes

Research Article

Faezeh Darvishian Haghighi¹, Nazanin Yazdanparast², Sahar Mollazadeh Beidokhti³, Mohsen Haddad Sabzevar⁴

10.22067/jmme.2026.95575.1224

Abstract: This study aimed to investigate the effect of two-step electrochemical anodization on the physical and chemical properties of titanium dioxide nanotubes grown on a titanium substrate. For this purpose, a two-step electrochemical anodization process was conducted in an electrolyte solution containing fluoride ions. Raman results of the coating showed characteristic peaks of titanium oxide. X-ray diffraction (XRD) analysis also indicated that nanocrystalline nanotubes were formed as the primary crystalline phase. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) revealed that the two-step anodization process, compared to the one-step process, improved the microstructural orientation. Moreover, according to the results of the contact angle test, the hydrophilicity of the oxide nanotubes after the two-step anodizing route was significantly increased compared with that of the Ti substrate. This could be due to the increase in surface roughness in the presence of regular oxide nanotubes. The results of atomic force microscopy (AFM) analysis also confirmed that the roughness of the Ti substrate surface increased from 69.8 to 285.3 nm after the electrochemical process. Therefore, it can be concluded that the two-step anodization process is a key process in the surface engineering of titanium nanostructures.

Keywords: Titanium Oxide Nanotubes, Electrochemical Anodization Process, Nucleation Mechanism

1- Introduction

Titanium and its alloys are used in various fields such as medical implants, aerospace equipment, energy technologies, and chemical industries due to their superior properties, such as a high strength-to-weight ratio, corrosion resistance, and excellent biocompatibility.

However, the surface properties of titanium play a crucial role in the final performance of the metal [1]. In recent years, titanium surface engineering has become increasingly important to improve features such as bioactivity, antibacterial properties, photocatalytic capacity, and efficiency in chemical sensors. One of the key strategies to improve the physical, mechanical, and chemical properties of the Ti substrate is the electrochemical anodization process that promotes the formation of the nanostructured oxide layers on the surface of titanium [2], [3]. Among different structures of titanium oxide, nanotubes have attracted special attention in advanced applications due to their high specific surface area, permeability to fluids and ions, as well as unique electrical and optical properties [4]-[6]. The formation of the titanium dioxide nanotubes during the electrochemical process occurs in the presence of an electrolyte containing fluoride (F⁻) ions. By applying a voltage, the surface of titanium is simultaneously affected by two key phenomena: (1) anodic oxidation and (2) chemical oxide film dissolution [7]. While one-step anodization is capable of producing titanium oxide nanotubes, there are some limitations, such as low structural order, lack of uniform tube diameter, and the presence of structural defects [8]. For this reason, researchers have investigated a novel and innovative method called two-step anodization, which is derived from successful techniques in the formation of completely ordered nanotube structures [9].

The main aim of this study is to synthesize titanium oxide nanotubes using a two-step electrochemical anodization process. Furthermore, the physical and

* Manuscript received September 22, 2025, Revised October 25, 2025, Accepted January 25, 2026.

¹ PhD Candidate in Metallurgical and Materials Engineering, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

² PhD Candidate in Metallurgical and Materials Engineering, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

³ Assistant Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

⁴ Corresponding Author: Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran. Email: haddadm@um.ac.ir

chemical properties of the created oxide layer have been thoroughly discussed.

2- Materials and Methods

To perform the electrochemical anodization process, platinum foil was used as a cathode, and pure titanium grade 2 with 99.99 % purity and 0.1 mm thickness was utilized as an anode with dimensions of 15×15 mm. The electrolyte solution contained ammonium fluoride, ethylene glycol, and deionized water. Before starting the anodization process, the surface of Ti foils as substrates was completely polished. Chemical etching was carried out using an etchant solution containing $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-HF}$. The distance between the cathode and the anode electrodes was considered 20 mm. Both electrodes were connected to a DC voltage source, and the anodization voltage was applied as shown in Fig.1. The anodization process was done for 4 h under a voltage of 60 V. During the experiment, the electrolyte was stirred continuously using a magnetic stirrer.

After the first-step anodization process, the samples were placed in the ultrasonic bath for 30 minutes in order to separate the primary coating from the surface. Then, after removing the primary layer, the second step of the anodizing process was repeated under the same conditions as the first step. To characterize the created anodized structures, various metallurgical analyses such as field emission scanning electron microscopy (FESEM), x-ray diffraction patterns (XRD), Raman spectroscopy analysis, contact angle test, and atomic force microscopy (AFM) were used.

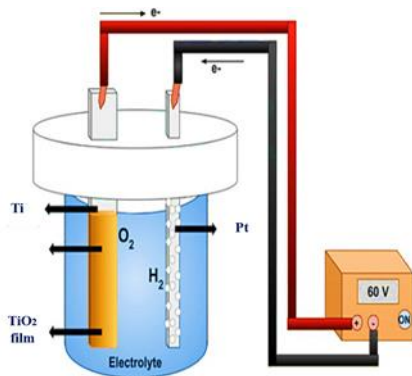


Fig 1. The schematic illustration of the electrochemical anodization process

3- Results and Discussion

The formation mechanism of nanotubes on the titanium substrate during the initial stage of anodization is assisted by an electric field. The F^- ions are the main cause of pore formation. These pores are transformed into cylindrical nanotubes during the process. Fig. 2 (a and b) shows the obtained morphology of nanotubes after a one and two-step anodizing process. Although a tubular structure has been successfully formed after the one-step anodization, the nonuniform and irregular formation of nanotubes is observed (Fig.2a). Moreover, in some areas, breakage of nanotubes due to their growth in different directions has

been observed. The aim of synthesizing nanotubes via a two-step anodizing process is to modify the disordered structure. Therefore, in the second step, the creation and growth of nanotubes in two-step anodization start from the remaining pattern of the nanotubes after the first step. The above-mentioned procedure causes a higher degree of order and formation of completely parallel nanotubes. The morphology of the created nanotubes after the two-step anodizing process is depicted in Fig.2(b).

The morphology of nanotubes after one and two steps of the process via the cross-section view is also illustrated in Fig.3 (a and b), respectively. As is clearly seen, the process of two-step electrochemical anodization has an impressive effect in creating a noticeable order in the morphology of the nanotubes.

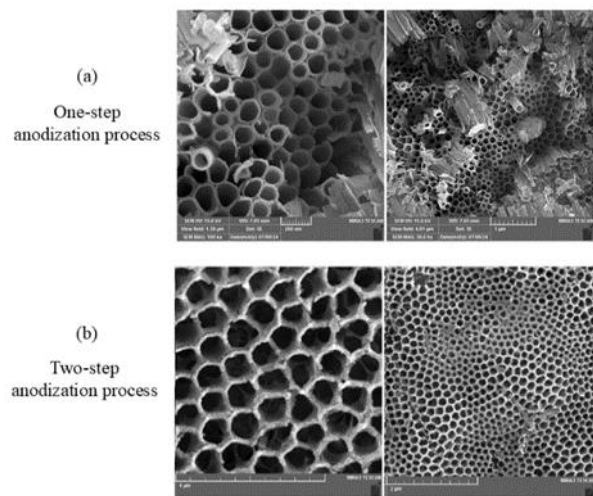


Fig 2. The FESEM images of the samples after (a) one-step and (b) two-step anodizing process

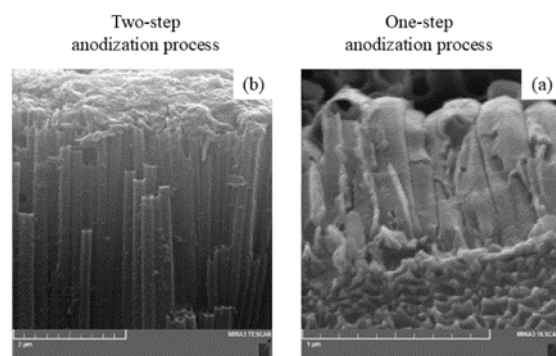


Fig 3. The cross-section FESEM images of the formed nanotubes after (a) one-step and (b) two-step anodizing process.

The results of Raman spectroscopy of the formed nanotubes after a two-step anodizing process are shown in Fig.4. The presence of the titanium oxide structure is confirmed by the appearance of sharp bands at 144, 197, 399, 513, and 639 cm^{-1} regions. The mentioned bands are acceptable evidence for the presence of the TiO_2 film in the form of the anatase phase. The main band at 144 cm^{-1} has a high intensity and has a low width, which could imply high crystallinity and a suitable network

arrangement for nanotubular structure [10]-[15].

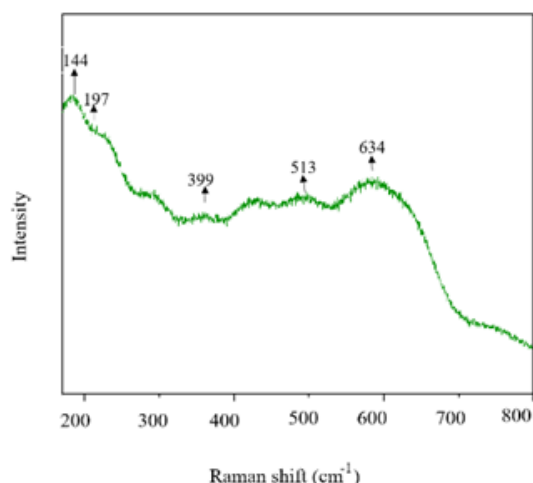


Fig.4. The Raman spectroscopy of the sample after a two-step anodizing process.

Fig.5 shows the plot of X-ray diffraction analysis of the two-step anodized sample. As depicted in the diffraction pattern, a relatively wide and low intensity peak was observed at the angle 2θ equal to 25.3° , which corresponds to the formation of the anatase TiO_2 phase (PDF#21-1272). In addition, a relatively low peak was found at 2θ equal to 35.3° , which was consistent with the (100) titanium metal (Ti) substrate (PDF # 44 – 1294). Generally, the XRD results indicate that TiO_2 nanotubes are created as a nanocrystalline structure with the dominant anatase phase. However, the crystallinity of the coating is at the initial stage due to the low intensity of the TiO_2 peaks. Indeed, the final structure remains between an amorphous and a crystalline state.

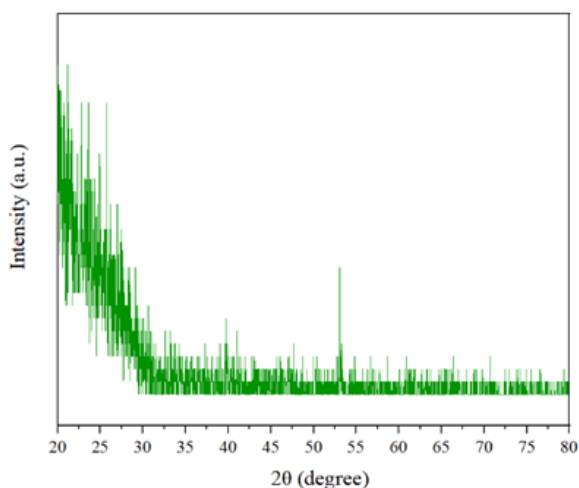


Fig 5. The XRD pattern of the sample after the two-step anodization process

In order to investigate the effect of the anodization process on Ti substrate, contact angle analysis was performed. For this purpose, two samples were studied. The first sample was the Ti substrate before the anodizing process, Fig.6(a).

The second sample is the sample that was subjected to a two-step anodization process, Fig.6(b). As compared to the obtained results, the contact angle decreased from 98 to 60 degrees after synthesizing TiO_2 nanotubes via a two-step anodizing process. It could be due to the presence of nanoscale roughness and the uniformity created during the electrochemical process.

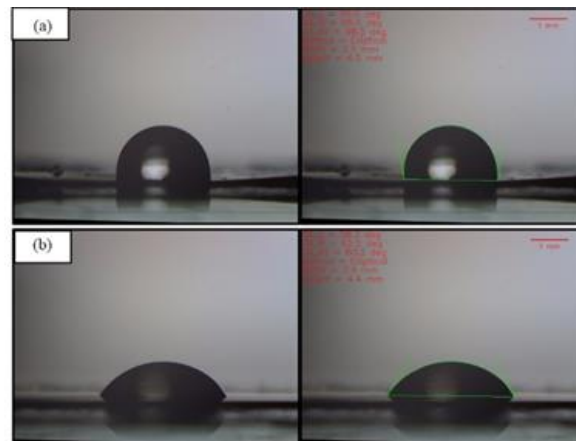


Fig 6. The contact angle test of the samples: (a) Ti substrate, (b) two-step anodized sample

To estimate the surface roughness of the samples, AFM was performed. Fig.7 (a and b) depicts the obtained results of the pure titanium substrate and the surface of the sample after a two-step anodizing process. The increase in surface roughness from 69.8 to 285.3 nm during electrochemical anodization is a reason for the observed increase in the hydrophilicity of the anodized surface covered by the oxide nanotubes. The results also shows that the electrochemical anodization process increased the amount of surface roughness significantly. This phenomenon is also well correlated with the results of the contact angle test.

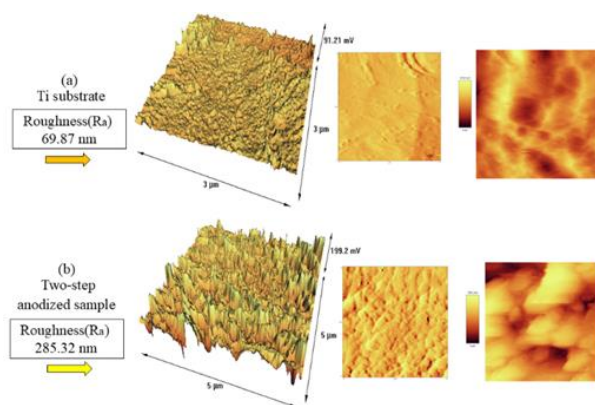


Fig 7. AFM microscopy results of the samples (a) Ti substrate, (b) the sample after the two-step anodization process

4- Conclusion

- In the present study, titanium dioxide was coated on Ti substrate via an electrochemical anodization process. This study aimed to investigate the effect of a two-step electrochemical anodizing route on the

physical and chemical properties of titanium dioxide nanotubes.

- FESEM analysis depicted that the two-step anodization process has a significant effect on microstructural evolution and nanotubular orientation and growth as compared with the one-step process. This means that the nanotubes after the completion of the two-step anodization process are fully parallel and ordered in comparison with the one-step anodized sample.
- The results of the Raman analysis of the coating revealed the bands of TiO_2 in anatase phase, which shows the crystallinity and good network order in the structure of nanotubes. X-ray diffraction (XRD) analysis also revealed that nano-crystalline nanotubes were formed as the primary crystalline anatase phase.
- Based on the investigation through microscopic analysis of AFM and contact angle test, the process of electrochemical anodization has increased both roughness and surface hydrophilicity significantly.
- In conclusion, it can be claimed that the two-step anodization process can be considered as a key process in the surface engineering of the Ti substrate, especially for the surface modification of the titanium implants.

5- References

- [1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [2] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, *et al.*, "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.03.001>
- [3] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [4] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [5] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–9454, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5000891>
- [6] G. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of various crystalline TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 438–444, 2003. <https://doi.org/10.1021/jp0269009>
- [7] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and A. Ghicov, "Self-organized nanotubular oxide layers on Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys," *Electrochimica Acta*, vol. 50, nos. 18–19, pp. 3679–3684, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.019>
- [8] K. Shankar, D. Bera, and H. Y. Kim, "Growth and characterization of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by single-step and two-step anodization," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, nos. 2–3, pp. 658–666, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.026>
- [9] H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina," *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- [10] Y. Yang, Y. Chen, and L. Shi, "Titanium dioxide nanotubes as selective photocatalysts for oxidative degradation of organic pollutants," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 487–493, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp9092106>
- [11] Y. Choi, H. Yang, and Y. Kim, "Effect of electrolyte composition on the formation of self-organized TiO₂ nanotube arrays via anodization," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 250–257, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.004>
- [12] Z. Huang, N. Geyer, and P. Werner, "TiO₂ nanotube arrays: Synthesis, properties, and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [13] S. P. Albu, A. Ghicov, and J. M. Macak, "Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4135–4139, 2008. <https://doi.org/10.1002/adma.200801308>
- [14] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts," *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 300–304, 2007. <https://doi.org/10.1002/smll.200600574>
- [15] C. Das, S. Dasgupta, and R. Maric, "Characterization and properties of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by one-step and two-step anodization processes," *Electrochimica Acta*, vol. 245, pp. 473–485, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.019>



مهندسی سطح تیتانیوم به کمک فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای: مکانیزم جوانه‌زنی و رشد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم*

مقاله پژوهشی

محسن حداد سبزواری^(۴)

سحر ملازاده بیدختی^(۳)

نازنین یزدانپرست^(۲)

فائزه درویشیان حقیقی^(۱)

doi 10.22067/jmme.2026.95575.1224

چکیده در سال‌های اخیر، نانولوله‌های اکسیدی تیتانیوم رشد یافته بر روی زیرلایه فلزی تیتانیوم به دلیل کاربردهای گسترده در حوزه پزشکی و انرژی مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. یکی از روش‌های مناسب برای ایجاد این نانوساختارها، فرایند آندایز الکتروشیمیایی است. پژوهش حاضر با هدف بررسی تأثیر آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم انجام شد. پس از اعمال فرایند، تحلیل‌های متالورژیکی لازم جهت مشخصه‌یابی نمونه‌ها صورت گرفت. نتایج آزمون رامان وجود پیک‌های مشخصه اکسید تیتانیوم را در لایه ایجاد شده تأیید کرد. همچنین، آزمون فازبندی پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که نانولوله‌های تشکیل شده از نوع TiO_2 بوده و به صورت نانوبلورهای اولیه با فاز غالب آاناتاز تشکیل گردیده‌اند. مشاهدات انجام شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نشان می‌دهد که آندایز دومرحله‌ای نسبت به آندایز یک‌مرحله‌ای قادر است با ایجاد یک الگوی اولیه مناسب، نظم ریزساختاری نانولوله‌ها را به طور قابل توجهی افزایش دهد؛ به گونه‌ای که نانولوله‌ها در مرحله دوم بر اساس الگوی ایجاد شده در مرحله نخست رشد می‌کنند و ساختارهایی کاملاً موازی و منظم را ایجاد می‌کنند. بررسی زاویه تماس نیز بیانگر کاهش ۳۸٫۷۸ درصدی این پارامتر است که خود بیانگر افزایش آب‌دوستی سطح پس از اعمال آندایز دومرحله‌ای است. علاوه بر این، نتایج آزمون‌های میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نشان داد که زیری سطح زیرلایه تیتانیوم از ۶۹٫۸ به ۲۸۵٫۳ نانومتر می‌رسد که این افزایش زیری به دلیل افزایش سطح ویژه، شرایط مطلوبی را برای کاربردهای زیست‌پزشکی و استفاده در ایمپلنت‌ها فراهم می‌سازد. در نهایت، می‌توان آندایز دومرحله‌ای را روشی کلیدی در مهندسی و بهبود نانوساختارهای تیتانیومی دانست.

واژه‌های کلیدی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم، فرایند آندایز الکتروشیمیایی، مکانیزم جوانه‌زنی.

Surface Engineering of Titanium via a Two-Step Electrochemical Anodization Process: Mechanism of Nucleation and Growth of Titanium Oxide Nanotubes

Faezeh Darvishian Haghighi Nazanin Yazdanparast Sahar Mollazadeh Beidokhti Mohsen Haddad Sabzevar⁴

Abstract In recent years, titanium oxide nanotubes (TiO_2 NTs) grown on titanium metallic substrates have attracted significant attention due to their wide applications in biomedical and energy-related fields. Electrochemical anodization is considered one of the most effective methods for producing these nanotubular structures. The present study aims to investigate the influence of a two-step electrochemical anodization process on the physicochemical properties of titanium oxide nanotubes. Following anodization, the fabricated coatings were characterized using various metallurgical techniques. Raman spectroscopy confirmed the presence of characteristic peaks of titanium oxide in the developed layer. Phase analysis using X-ray diffraction (XRD) revealed that the formed nanotubes consisted of TiO_2 nanocrystallites with anatase as the dominant phase. Moreover, field-emission scanning electron microscopy (FESEM) observations demonstrated that two-step anodization remarkably improves the nanotube structural order compared to single-step anodization, as the nanotubes grow during the second stage based on a pre-formed template, resulting in highly parallel and well-aligned structures. Contact angle measurements indicated a 38.78% reduction in wettability angle, signifying enhanced surface hydrophilicity after two-step anodization. Additionally, atomic force microscopy (AFM) analyses revealed an increase in surface roughness from 69.8 to 285.3 nm, which improves the specific surface area. Such enhancement in surface roughness is considered beneficial for biomedical applications, particularly in implant technology. Therefore, it can be concluded that two-step anodization is a key process for engineering and optimizing titanium-based nanotubular structures.

Keywords Titanium Oxide Nanotubes, Electrochemical Anodization Process, Nucleation Mechanism.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۶/۳۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۱/۵ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۲) دانشجوی دکتری مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۳) دانشیار گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۴) نویسنده مسئول، استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

مقدمه

تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل مجموعه‌ای از خواص ممتاز از جمله استحکام ویژه بالا، مقاومت عالی به خوردگی، زیست‌سازگاری بسیار مناسب، مدول الاستیسیته نزدیک به بافت استخوان، پایداری حرارتی مطلوب، رفتار غیر مغناطیسی، مقاومت خستگی بالا و چگالی نسبتاً کم، در حوزه‌های گوناگونی همچون ایمپلنت‌های پزشکی، صنایع هوافضا، فناوری‌های انرژی و تجهیزات شیمیایی مورد استفاده گسترده قرار می‌گیرند [1]. با این حال، خواص سطحی تیتانیم نقشی تعیین کننده در عملکرد نهایی این فلز ایفا می‌کند. در سال‌های اخیر، مهندسی سطح تیتانیم به منظور بهبود ویژگی‌هایی همچون زیست‌فعالی، خواص ضد باکتری، ظرفیت فوتوکاتالیستی و کارایی در حسگرهای شیمیایی اهمیت روزافزونی یافته است. یکی از راهکارهای کلیدی در این زمینه، فرایند آندایز الکتروشیمیایی است که با تشکیل لایه‌های اکسیدی منظم و نانو ساختاری بر سطح تیتانیم، امکان ارتقای این خواص را فراهم می‌سازد [2,3]. در میان ساختارهای مختلف اکسید تیتانیم، نانولوله‌ها به دلیل دارا بودن سطح ویژه زیاد، قابلیت نفوذ سیالات و یون‌ها، و همچنین ویژگی‌های منحصربه‌فرد الکتریکی و نوری، توجه ویژه‌ای را در کاربردهای پیشرفته به خود جلب کرده‌اند. این نانو ساختارها در سیستم‌های رهایش کنترل شده دارو، ایمپلنت‌های زیستی با فعالیت بهبود یافته، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای زیستی، و فوتوکاتالیست‌ها به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [4-6]. فرایند آندایز تیتانیم به صورت الکتروشیمیایی و در حضور یک الکترولیت حاوی یون‌های فلوراید (F^-) انجام می‌شود. با اعمال ولتاژ، سطح تیتانیم به طور همزمان دچار دو پدیده کلیدی (۱) اکسیداسیون آندی و (۲) حل شدن شیمیایی لایه اکسید می‌شود:

در ناحیه آند، یون‌های Ti^{4+} به دلیل اکسیداسیون تولید می‌شوند و با اکسیژن موجود در محیط الکترولیتی واکنش می‌دهند و لایه‌ای از اکسید تیتانیم ایجاد می‌کنند [7]. در مرحله دوم نیز لایه اکسیدی تشکیل شده به طور همزمان تحت حمله یونی توسط یون‌های فلوراید قرار گرفته و به صورت $[TiF_6]^{2-}$ در الکترولیت حل می‌شود. فرایند مذکور که اچ کردن شیمیایی انتخابی نامیده می‌شود، موجب ایجاد خلل و فرج در سطح لایه اکسیدی می‌گردد [8]. تعادل میان رشد لایه اکسید و حل شدن آن، تعیین کننده مورفولوژی نهایی است. در حضور مقادیر کنترل

شده یون‌های F^- و تحت ولتاژ مناسب، به جای لایه‌های متخلخل نامنظم، نانولوله‌های نظم یافته تشکیل می‌شوند [9]. روند کلی تشکیل نانولوله‌ها شامل مراحل زیر است: (۱) تشکیل لایه اکسیدی متراکم اولیه، (۲) ایجاد نقاط نازک‌شدگی و آغاز شکل‌گیری حفره‌های اولیه (pore initiation)، (۳) رشد و گسترش حفره‌ها به سمت عمق لایه، (د) جدا شدن دیواره‌های حفره‌ها و شکل‌گیری نانولوله‌های استوانه‌ای منظم [10,11].

پارامترهای کلیدی مؤثر بر فرایند یاد شده، شامل نوع و غلظت الکترولیت (معمولاً گلیسرول - آب یا اتیلن گلیکول با فلوراید)، ولتاژ اعمالی، زمان آندایز و دمای محلول هستند [12,13]. در حالی که آندایز یک مرحله‌ای قادر به تولید نانولوله‌های اکسید تیتانیم است، محدودیت‌هایی مانند نظم ساختاری پایین، عدم یکنواختی قطر لوله‌ها و وجود نواقص ساختاری در آن مشاهده می‌شود [14]. به همین دلیل، محققان روشی نوین و خلاقانه با نام آندایز دومرحله‌ای (Two-step anodization) را مورد بررسی قرار دادند که برگرفته از تکنیک‌های موفق در ساخت نانو ساختارهای آلومینا است [15].

انجام آندایز دومرحله‌ای طبق مراحل توسط پژوهشگران پیشنهاد شده است که در ادامه به آن اشاره می‌شود. در مرحله اول، انجام فرایند آندایز به روش کلاسیک منجر به ایجاد لایه نانولوله‌ای نسبتاً نامنظم می‌شود [15]. سپس به حذف لایه اکسیدی اولیه نیاز است. بنابراین، لایه نانولوله‌ای ایجاد شده در مرحله اول، به کمک فرایند اچ شیمیایی در محلول HF یا کرومیک اسید یا به کمک لایه‌برداری مکانیکی حذف می‌شود [16]. در مرحله بعد، پس از حذف لایه اولیه، سطح فلز زیرلایه دارای فرورفتگی‌ها و الگوهای سطحی می‌شود که به عنوان بستر مناسبی برای رشد نانولوله‌های منظم‌تر در گام نهایی عمل می‌کند [17]. از جمله مزایای آندایز دومرحله‌ای می‌توان به افزایش نظم و همراستایی نانولوله‌ها، کاهش نقص‌های ساختاری، افزایش یکنواختی قطر و طول نانولوله‌ها و بهبود خواص فوتوالکتروشیمیایی و زیست‌پزشکی پوشش‌های حاصل اشاره کرد [18-20]. پژوهش‌های متعددی در چند سال اخیر بر استفاده از فرایند آندایز دومرحله‌ای و بهینه‌سازی آن متمرکز بوده‌اند. در سال ۱۹۹۹ مفهوم آندایز دومرحله‌ای روی زیرلایه آلومینیومی توسط ماسودا معرفی گردید که زمینه‌ساز گسترش این روش در تیتانیم شد [21]. مکاک و همکاران از سال ۲۰۰۵ به عنوان اولین

حفره‌ها و جایگاه‌های هسته‌زایی بر روی سطح باقی می‌ماند که ساختار آن‌ها دست‌نخورده است و به عنوان الگوی منظم برای رشد نانولوله‌ها در مرحله دوم عمل می‌کنند. این حفره‌ها نقش یک راهنمای فیزیکی پایدار را ایفا می‌کنند و مسیر رشد نانولوله‌ها را در مرحله دوم تعیین می‌کنند. در نتیجه، در فرایند آندایزینگ دومرحله‌ای، هسته‌زایی و رشد نانولوله‌ها نه به صورت تصادفی، بلکه دقیقا از مکان‌های از پیش تعریف شده آغاز شده و نانولوله‌ها به صورت عمودی، موازی و با قطر و ضخامت دیواره تقریبا یکنواخت رشد می‌کنند [34,35].

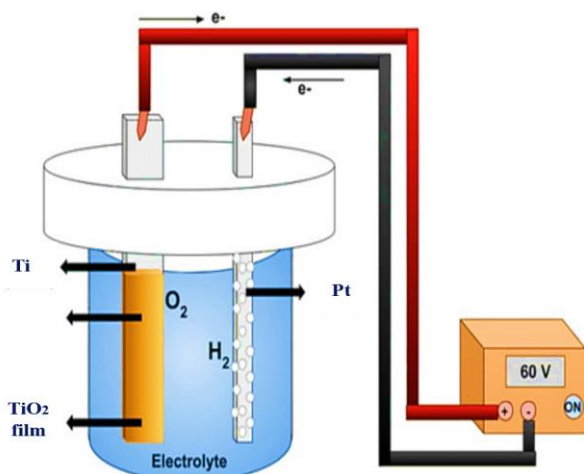
هدف از انجام پژوهش حاضر، فرآوری نانولوله‌های منظم اکسید تیتانیم به کمک انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای به منظور بررسی چگونگی ایجاد ساختار منظم نانولوله‌ای است. پس از ایجاد ساختار یاد شده، خواص فیزیکی و شیمیایی مانند بررسی مورفولوژیکی، فازبندی، میزان زبری سطح، پیوندهای تشکیل شده و اطلاع دقیق از ترکیب شیمیایی لایه اکسیدی به طور کامل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. افزون بر این، مکانیزم دقیق ایجاد نانولوله‌های اکسیدی تیتانیم با ساختار کاملاً منظم یافته بیان گردیده است. همچنین می‌توان اشاره کرد که یافته‌های پژوهش حاضر، کاربردهای عملی گسترده‌ای در مهندسی سطح و طراحی مواد نانو ساختاری خواهد داشت. به ویژه، نانولوله‌های TiO_2 با ساختار منظم ایجاد شده از طریق آندایز دومرحله‌ای می‌توانند به عنوان پوشش‌های زیست‌سازگار برای ایمپلنت‌های پزشکی تیتانیومی مورد استفاده قرار گیرند. علت این ادعا افزایش میزان زبری و آب‌دوستی سطح و در نتیجه، فراهم کردن شرایطی مطلوب برای چسبندگی و رشد سلولی است. علاوه بر این، این ساختارهای نانومقیاس می‌توانند در کاربردهای فوتوکاتالیستی، سلول‌های خورشیدی، سنسورها و نیز رهایش دارو کاربرد داشته باشند، زیرا سطح فعال بالا و یکنواختی نانولوله‌ها به افزایش بازدهی کمک می‌کند. بنابراین، نتایج حاصل از مطالعه حاضر می‌تواند راهنمایی مهم برای طراحی و تولید سطوح تیتانیومی با عملکرد بهینه در زمینه‌های پزشکی و صنعتی باشد.

مواد و روش تحقیق

برای انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی از منبع تغذیه DC، پلاتین و فولاد زنگ نزن خالص در جایگاه کاتد و تیتانیوم گرید ۲

گروه‌هایی که به طور گسترده بر روی نانولوله‌های TiO_2 تحقیق کردند، نشان دادند که حذف لایه اولیه، بستری برای تشکیل نانولوله‌هایی با قطر و طول یکنواخت‌تر و نظم آرایشی بالاتر فراهم می‌کند [22,23]. در سال‌های ۲۰۱۱ و ۲۰۱۲ نیز ژانگ و روی نیز تأکید کردند که نانولوله‌های دومرحله‌ای دارای بلورینگی بالاتر، انتقال الکترونی سریع‌تر و خواص فتوالکتروشیمیایی بهبود یافته نسبت به نمونه‌های یک مرحله‌ای هستند [24,25]. همچنین در زمینه ایمپلنت‌های زیستی، نانولوله‌های حاصل از آندایز دومرحله‌ای نسبت به نمونه‌های قبلی، زیست‌سازگاری بهتر، تسهیل چسبندگی سلولی و بهبود خاصیت استخوان‌سازی را از خود نشان داده‌اند [22-26].

در واقع، بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد که آندایز الکتروشیمیایی به عنوان روشی اقتصادی و قابل کنترل، امکان تولید نانولوله‌های اکسید تیتانیم را با مورفولوژی قابل تنظیم فراهم می‌کند. مکانیزم تشکیل نانولوله‌ها مبتنی بر تعادل دینامیکی بین رشد لایه اکسید و انحلال شیمیایی آن است. بهبود این فرایند از طریق آندایز دومرحله‌ای، امکان دستیابی به پوشش‌های نانولوله‌ای با کیفیت ساختاری و عملکردی برتر را فراهم می‌کند. به عبارت دیگر، مطابق با نتایج گزارش شده در پژوهش‌های پیشین و همچنین سنتزهای انجام شده برای تولید نانولوله‌های دی اکسید تیتانیوم، مشخص شده است که فرایند آندایزینگ یک‌مرحله‌ای اگر چه قادر به تشکیل نانولوله‌های TiO_2 هست، اما با افزایش مدت زمان آندایز، مشکلاتی همچون بی‌نظمی ساختاری، انحراف در راستای رشد و ترک‌خوردگی لایه اکسیدی بر سطح تیتانیوم مشاهده می‌شود. این پدیده عمدتاً ناشی از هسته‌زایی ناهمگن حفرات اولیه و توزیع غیر یکنواخت میدان الکتریکی در سطح زیرلایه است که منجر به ایجاد نانولوله‌هایی با آرایش تصادفی، رشد مایل و حتی شکستگی در اثر برخورد لوله‌ها با یکدیگر می‌گردد [27-33]. به منظور رفع محدودیت یاد شده و دستیابی به نانولوله‌هایی با نظم هندسی مطلوب، فرایند آندایزینگ دومرحله‌ای مورد استفاده قرار گرفت. در این رویکرد، مرحله اول آندایزینگ با هدف ایجاد یک الگوی اولیه از حفره‌های نانومتری (Nanopits) بر سطح تیتانیوم انجام شد. پس از تشکیل لایه نانولوله‌های نامنظم اولیه، پوشش اکسیدی به کمک حمام اولتراسونیک به دقت جدا گردید [32,33]. گرچه این جدایش موجب تخریب نانولوله‌های مرحله اول می‌شود، اما شبکه‌ای از



شکل ۱ نمایش شماتیک فرایند آندایز الکتروشیمیایی تیتانیوم

(خالص) با خلوص ۹۹,۹۹٪ استفاده گردید. تمامی مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش، نیاز به فرایند تخلیص ندارند. پس از آن، فرایند آندایز الکتروشیمیایی نمونه‌های تیتانیوم انجام گرفت. جزئیات مربوط به تهیه محلول الکترولیت مورد نیاز در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱ مواد اولیه مورد نیاز به منظور تهیه محلول الکترولیت

نام ماده	فرمول شیمیایی	درصد وزنی (Wt%)
آب دیونیزه	H ₂ O (خالص)	۲
اتیلن گلیکول	C ₂ H ₆ O ₂	۹۷,۷
آمونیم فلوراید	NH ₄ F	۰,۳

پس از انجام فرایند آندایزینگ مرحله اول، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در محلول حاوی آب دیونیزه و الکل به نسبت برابر در دستگاه التراسون حمامی با فرکانس حدودی ۳۰ کیلو هرتز قرار گرفت تا پوشش اولیه از سطح جدا گردد. در ادامه نمونه‌ها التراسون شده و در دمای محیط خشک گردید. در نهایت با قرار دادن مجدد نمونه به مدت ۴ ساعت در چرخه آندایز الکتروشیمیایی مشابه با مرحله اول، فرایند آندایز مرحله دوم انجام گرفت.

به منظور مشخصه‌یابی ساختارهای آندایز شده نیز از آنالیزهای گوناگون استفاده شد. بررسی مورفولوژی زیرلایه تیتانیومی قبل از فرایند آندایز و نیز نانولوله‌های اکسیدی تشکیل شده ناشی از فرایند، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) انجام گرفت. آنالیزها با دستگاه MIRA3 با ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ کیلوولت انجام شد. سطح نمونه‌ها پیش از آنالیز با پوشش نازک طلا پوشانده شد. همچنین از قابلیت EDS یا EDX موجود در دستگاه FESEM برای تعیین درصد وزنی و اتمی عناصر در ترکیب شیمیایی نمونه‌ها توسط اشعه ایکس (EDS) استفاده شد. ابعاد نانولوله‌های اکسیدی نیز شامل طول و قطر آن‌ها از تصاویر FESEM به کمک نرم‌افزار ImageJ استخراج گردید. آنالیز فازبندی نیز توسط تکنیک آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مد Grazing برای تعیین فازهای متبلور شده در لایه نازک پوشش استفاده شد. بدین منظور از دستگاه X'Pert PW 3040/60 با لامپ مس و فیلتر نیکل در این پژوهش استفاده

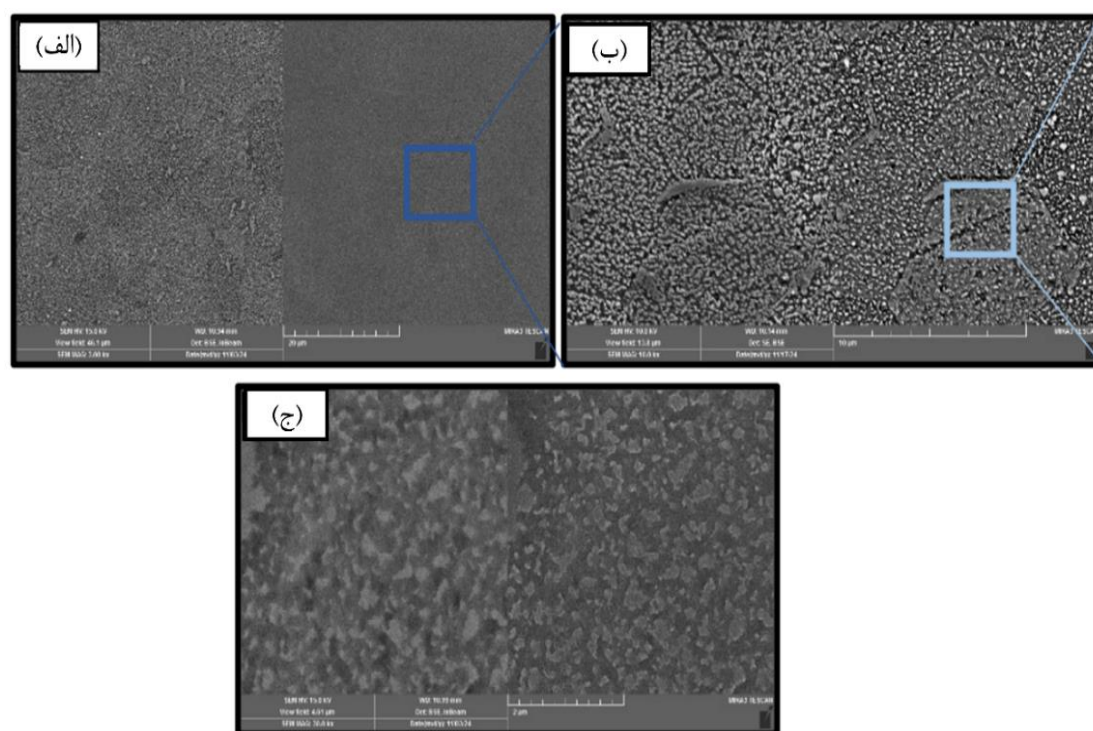
پیش از انجام فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی، سطح نمونه‌های تیتانیوم در ضخامت ۰,۱ میلی‌متر با استفاده از کاغذ سیلیکون - کاربید از گرید ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زده شدند. تمام نمونه‌های پس از آماده‌سازی با آب دیونیزه شسته شد. همچنین با استفاده از محلولی حاوی استون و اتانول به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه التراسونیک چربی‌زدایی شده، و دوباره در آب دیونیزه شستشو داده شد. قبل از شروع فرایند آندایز، هر نمونه در هوا محیط کاملاً خشک شد. فرایند اچ کردن شیمیایی نیز با محلول اچانت حاوی HNO₃ - H₂O - HF با نسبت 4:5:1 انجام شد. سپس نمونه‌ها پس از اچ شدن در دمای اتاق خشک شدند. آزمایش‌ها با استفاده از سل آندایز الکتروشیمیایی دو الکترودی متشکل از Ti با ابعاد ۵×۱,۵×۰,۵ میلی‌متر با ضخامت ۰,۱ میلی‌متر در جایگاه آند و پلاتین با ابعاد ۱×۱ میلی‌متر به عنوان کاتد انجام شد. فاصله بین الکترودهای کاتدی و آندی ۲۰ میلی‌متر در نظر گرفته شد. هر دو الکترود به یک منبع ولتاژ جریان مستقیم (DC) ۱۰۰ ولت - ۱۰ آمپر مدل LW10010KD LONG-WEI متصل شده و فرایند آندایز مانند شکل (۱) انجام شد. فرایند آندایز مرحله اول به مدت ۴ ساعت تحت ولتاژ ۶۰ ولت انجام گرفت. در طول آزمایش، الکترولیت با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد. همچنین آزمایش در تمام مدت، در محدوده دمای محیط و pH برابر با ۶/۵ انجام گردید.

گردید. زاویه پرتو مورد استفاده برابر با ۵ تا ۹۰ درجه، گام اسکن ۰,۰۲ و زمان اندازه گیری در هر گام یک ثانیه بود. داده های پراش به دست آمده با استفاده از نرم افزار X'Pert HighScore Plus مورد آنالیز و مقایسه با پایگاه داده استاندارد (ICDD) PDF-2 قرار گرفت. همچنین آنالیز طیف سنجی رامان توسط دستگاه طیف سنجی رامان کانفوکال مدل UniDRON ساخت کشور کره جنوبی در مدل زیر ۵۳۲ نانومتر انجام گرفت. این آنالیز غیر مخرب به منظور کسب اطلاعاتی درباره پیوندهای مولکولی در نمونه های فراوری شده صورت گرفت. افزون بر این، آزمون زاویه تماس (Contact Angle) با هدف ارزیابی تغییرات خواص آب دوستی یا آب گریزی سطح، با قرارگیری یک قطره کوچک آب بر روی آن و اندازه گیری زاویه لبه قطره با سطح انجام شد. تغییرات توپوگرافی و نیز زبری سطحی در نانو پوشش های اکسیدی تیتانیوم قبل و بعد از فرایند آندایز الکتروشیمیایی دو مرحله ای توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Atomic Force

Brisk-Microscope مورد بررسی قرار گرفت. به طور میانگین هر آزمایش نیز سه مرتبه تکرار گردید تا اطمینان کامل از تکرارپذیری نتایج، حاصل شود.

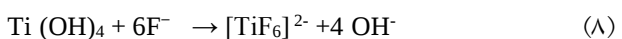
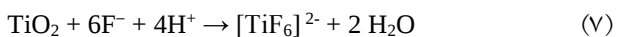
نتایج و بحث

با توجه به کاربرد گسترده فلز تیتانیم در صنایع گوناگون، از کاربرد آن در پزشکی تا انرژی های تجدیدپذیر، پوشش دهی آن برای دستیابی به ساختارها و خواص گوناگون بسیار مورد توجه است. همان گونه که پیش تر نیز ذکر شد، پوشش دهی فلز تیتانیوم خالص با پوشش های اکسیدی تیتانیم طی فرایند آندایز الکتروشیمیایی امکان پذیر است [27]. به منظور مشخصه یابی اولیه و دستیابی به مورفولوژی زیر لایه تیتانیم مورد استفاده از تصویربرداری به کمک میکروسکوپ FESEM استفاده شد. شکل (۲- الف - ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به زیر لایه تیتانیمی را نشان می دهد.



شکل ۲ (الف، ب و ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM مربوط به زیر لایه تیتانیم گرید ۲ (خالص) پیش از فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی

موجود در الکترولیت نیز قادر به انحلال شیمیایی پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم هستند. پوشش تشکیل شده همواره تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمال شده هست و یون‌های فلوراید نیز دائماً در الکترولیت در حال حرکت هستند. لذا اعمال میدان الکتریکی سبب تضعیف پیوند میان Ti و O در دی‌اکسیدتیتانیوم سطحی شده است. همچنین حضور یون‌های فلوراید نیز سبب وقوع انحلال شیمیایی در سطح دی‌اکسیدتیتانیوم شده و در نهایت طی واکنش با Ti^{4+} ، کمپلکس فلورید تشکیل شده است. کمپلکس پایدار $[TiF_6]^{2-}$ به دلیل انرژی آزاد گیبس بسیار منفی در حدود ($\Delta G^\circ \sim -2118.4 \text{ kJ/mol}$) در مقایسه با TiO_2 ، از پایداری بالاتری برخوردار است. این ویژگی سبب تسهیل انحلال دی‌اکسیدتیتانیوم می‌گردد. همان طور که گفته شد، حضور یون‌های فلوراید در کنار میدان الکتریکی اعمال شده سبب تضعیف پیوندهای Ti-O و ایجاد مکان‌های فعال سطحی برای شروع فرایند حفزه‌زایی می‌شود. در نتیجه، یک رقابت پویا میان رشد پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم و انحلال شیمیایی - الکتریکی آن برقرار می‌گردد. این امر نقش تعیین‌کننده‌ای در مورفولوژی نهایی ساختارهای حاصل از آندایزینگ، شامل نانولوله‌ها یا نانوحفره‌ها ایفا می‌کند. این واکنش‌ها را می‌توان با معادلات شیمیایی زیر توصیف کرد [29,30]. واکنش (۷)، (۸)، (۹) و (۱۰):



در واقع می‌توان گفت مکانیزم تشکیل نانولوله‌ها، خوردگی و تشکیل حفره‌ها بر سطح لایه دی‌اکسیدتیتانیوم شکل گرفته بر زیرلایه تیتانیوم در زمان‌های ابتدایی آندایز به کمک میدان الکتریکی است. یون‌های F^- عامل اصلی تشکیل منافذ هستند. این منافذ با گذشت زمان از شروع فرایند به نانولوله‌های استوانه‌ای تبدیل می‌شود. ساختار و رشد نانولوله‌ها از سطح اکسید به سمت زیرلایه با انحلال در اثر میدان الکتریکی در قسمت پایین نانولوله‌ها و سپس اکسیداسیون در بالای آن رخ داده است. شکل‌گیری ساختار نانولوله‌ای در فرایند آندایز، ناشی از دو مرحله (الف) شروع منافذ و (ب) انتشار و رشد منافذ است. شکل (۳ - الف و ب) مورفولوژی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم حاصل از

تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم در شکل (۳)، بر پایه انحلال و تشکیل حفرات بر سطح پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم تشکیل شده بر زیر لایه تیتانیوم در زمان‌های ابتدایی آندایزینگ به کمک میدان الکتریکی استوار است. در کنار میدان الکتریکی اعمالی، حضور یون‌های F^- از عوامل مهم در تشکیل این حفرات بر سطح اکسید است. با گذر زمان از شروع فرایند آندایزینگ حفرات شش وجهی ایجاد شده بر سطح پوشش رشد می‌کنند و به نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم تبدیل می‌شود [17-19]. ساختار و رشد نانولوله‌ها از سطح اکسید به سمت زیرلایه با انحلال در اثر میدان الکتریکی در قسمت پایین نانولوله‌ها و اکسیداسیون در بالای آن رخ داده است. شکل‌گیری ساختار نانولوله‌ای در فرایند آندایزینگ، ناشی از دو مرحله شروع تشکیل منافذ بر سطح اکسید، انتشار و رشد آن‌ها با افزایش زمان آندایزینگ است. در مرحله اول، تشکیل پوششی نازک از دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) بر سطح زیرلایه رخ می‌دهد. تشکیل این پوشش اکسیدی نامتخلخل سبب غیر فعال شدن سطح زیرلایه و عدم عبور جریان الکتریکی از آن می‌شود، لذا کاهش جریان گذرنده از سطح رخ می‌دهد [28]. با اعمال پتانسیل الکتریکی، واکنش اکسیداسیون در سطح آند رخ می‌دهد [29,30]. واکنش (۱):



یون‌های Ti^{4+} در محیط الکترولیت با OH^- و O^{2-} واکنش می‌دهند و ابتدا ترکیب $Ti(OH)_4$ را تشکیل می‌دهند که در ادامه به TiO_2 تبدیل می‌شود [29]. واکنش (۲)، (۳) و (۴):



واکنش‌های (۲)، (۳) و (۴) فرایند اکسیداسیون در اثر اعمال میدان الکتریکی را نشان داده است. همچنین در این حین در سطح کاتد نیز، تصاعد هیدروژن رخ می‌دهد [24,29]. واکنش (۵):



از مجموع واکنش‌های بالا می‌توان واکنش کلی فرایند تشکیل دی‌اکسیدتیتانیوم را به صورت زیر نشان داد [29]. واکنش (۶):



علاوه بر اثر میدان الکتریکی ناشی از ولتاژ، یون‌های فلوراید

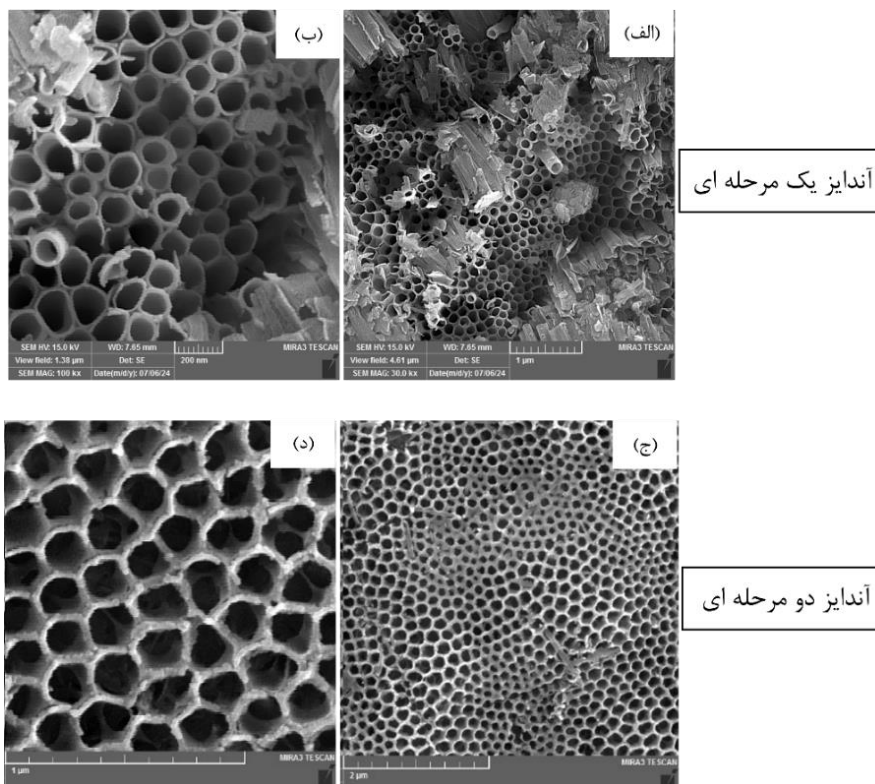
پوشش‌هایی با نانولوله‌های بسیار منظم، هم‌جهت، و دارای قابلیت عملکردی بهبودیافته تولید کند که برای کاربردهای زیست‌سازگاری، سطوح کاشتنی، بهبود چسبندگی بیومولکول‌ها، فوتوکاتالیز و حسگرهای زیستی بسیار مطلوب خواهد بود.

علاوه بر بررسی سطح، به منظور ارزیابی دقیق‌تر ساختار نانولوله‌ها و تعیین کیفیت رشد آن‌ها، تصویربرداری از مقطع جانبی (cross-section) نیز انجام شد. تصاویر ثبت شده در شکل (۴) نشان دهنده تفاوت آشکار در مورفولوژی نانولوله‌های تشکیل شده در دو فرایند متفاوت آندایزینگ هستند. شکل (۴) قسمت (الف) مقطع جانبی پوشش حاصل از فرایند آندایز یک مرحله‌ای را نمایش می‌دهد، در حالی که شکل (۴) قسمت (ب) مربوط به نمونه‌ای است که تحت فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای تهیه شده است. با مقایسه این دو تصویر کاملاً مشهود است که در نمونه حاصل از آندایز یک مرحله‌ای، نانولوله‌ها از نظر ابعاد، طول، تراکم و نظم هندسی، یکنواختی قابل توجهی ندارند. این ناهمگنی ناشی از عدم تکامل مناسب لایه اکسیدی اولیه و نبود فرصت کافی برای حذف نانوالگوهای سطحی تشکیل شده در لحظات ابتدایی فرایند است. به همین دلیل، رشد لوله‌ها در ادامه فرایند با سرعت‌های متفاوتی انجام گرفته و مورفولوژی نسبتاً نامنظم و غیر ستونی ایجاد شده است. در مقابل، در نمونه آندایز شده به وسیله فرایند دومرحله‌ای، ساختار نانولوله‌ها بلندتر، یکنواخت‌تر و دارای آرایش منظم و همراستا است. این نظم ساختاری ناشی از مرحله اول آندایز است که موجب تشکیل لایه اولیه با الگوی مناسب حفره‌ها شده است و در مرحله دوم، این الگو به صورت کنترل شده و پیوسته توسعه یافته است و به رشد یکنواخت و همزمان نانولوله‌ها منجر شده است. در نتیجه، می‌توان گفت که فرایند دومرحله‌ای با فراهم آوردن شرایط تعادلی‌تر برای حل شدن و رشد مجدد اکسید، باعث تولید نانولوله‌هایی منظم، با سطح مقطع کاملاً عمودی و طول بیشتر می‌شود. افزون بر این، طبق نتایج نرم‌افزار Image J بر روی شکل‌های (۳) و (۴)، اندازه طول نانولوله‌ها (Length of Nanotubes) پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با 9.1 ± 0.24 میکرون و اندازه قطر آن‌ها (Diameter of Nanotubes) برابر با 0.25 ± 0.006 میکرومتر است. بنابراین، طراحی صحیح فرایند آندایز در قالب یک روش دومرحله‌ای، نقش مهمی در بهبود کیفیت، افزایش یکنواختی و

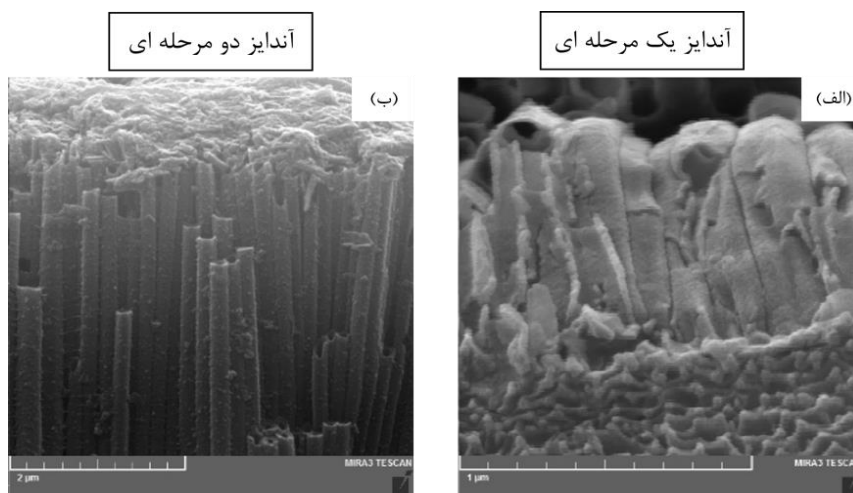
فرایند آندایز یک مرحله‌ای را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، اگر چه فرایند آندایز تک مرحله‌ای قادر به رشد ساختار لوله‌ای شکل بوده و تشکیل نانولوله‌ها به طور کلی با موفقیت انجام شده است، اما آرایش آن‌ها بسیار نامنظم و تصادفی به نظر می‌رسد. این نامنظمی به صورت تغییرات قابل توجه در جهت‌گیری، زاویه قرارگیری و اشکال هندسی لوله‌ها قابل تشخیص است و بیانگر آن است که رشد نانولوله‌ها در غیاب هر گونه الگوی اولیه قابل پیش‌بینی، به صورت خودبه‌خودی و غیر کنترل شده انجام می‌شود. علاوه بر این، در برخی نواحی، به دلیل رشد ناهمزمان و برخورد عرضی نانولوله‌ها طی فرایند توسعه دیواره‌ها، شکستگی موضعی و لب‌پریدگی در لبه‌ها مشاهده شده است. این پدیده معمولاً در پوشش‌های فاقد الگوی اولیه رخ داده و ناشی از عدم تعادل میان نرخ حل شدن و نرخ رشد لایه اکسیدی در سطح زیرلایه است. به منظور غلبه بر این محدودیت‌ها و دستیابی به ساختارهای منظم‌تر، فرایند آندایز دومرحله‌ای به کار گرفته شد. در این روش، پس از پایان مرحله اول آندایز، پوشش نانولوله‌ای تشکیل شده به وسیله حمام اولتراسونیک جداسازی شد. در اثر این جداسازی، اگر چه دیواره‌ها و بدنه نانولوله‌ها تخریب شدند، اما جای خالی و حفرات اولیه‌ای که محل شروع رشد لوله‌ها بوده‌اند، همچنان به صورت الگوهای منظم و باقی مانده روی سطح زیرلایه حفظ شدند. این الگوی باقی مانده نقش نوعی قالب یا نانوالگو (Nano-Template) را ایفا کرده و مسیر رشد لوله‌ها را برای مرحله دوم تعیین می‌کند. در واقع، الگوهای ناشی از مرحله اول باعث می‌شوند که در مرحله دوم آندایز، تشکیل و رشد نانولوله‌ها به صورت همزمان و از نقاط مشخص و تکرار شونده انجام گیرد. نتیجه این فرایند، ایجاد نظم فضایی قابل توجه، افزایش یکنواختی قطر و طول، و کاهش اختلالات ساختاری در نانولوله‌های TiO_2 است. شکل (۳- ج و د) به وضوح رشد نانولوله‌های حاصل از مرحله دوم آندایز را نشان می‌دهد. مطابق این تصاویر، نانولوله‌ها نه تنها دارای شکل لوله‌ای مشخص و دیواره‌های سالم‌تر هستند، بلکه به صورت کاملاً موازی، همراستا و با چیدمانی منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. این افزایش نظم مورفولوژیکی همچنین نشان دهنده کنترل بهتر تعادل میان انحلال فیزیکی و رشد الکتروشیمیایی اکسید در مرحله دوم است. بنابراین، آندایز دومرحله‌ای به عنوان روشی مؤثر و قابل اعتماد، قادر است

فعالیت فوتوکاتالیستی، زیست‌فعالی و توانایی ایجاد پیوندهای شیمیایی در کاربردهای مهندسی سطح و پزشکی تأثیرگذار است.

جهت‌گیری رشد نانولوله‌های TiO_2 دارد. این نتیجه از دیدگاه کاربردی نیز بسیار مهم است؛ چرا که نظم مورفولوژیکی و افزایش طول نانولوله‌ها مستقیماً بر خواص عملکردی همچون



شکل ۳ (الف و ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM از نانولوله‌های تشکیل شده پس از فرایند آندایز یک مرحله‌ای، (ج و د) نانولوله‌های تشکیل شده پس از فرایند آندایز دو مرحله‌ای در دو بزرگ‌نمایی مختلف



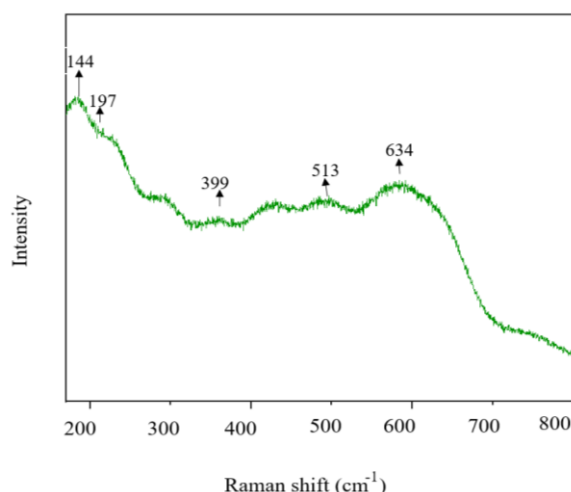
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM از سطح مقطع جانبی نمونه آندایز شده: (الف) یک مرحله‌ای (ب) دو مرحله‌ای

جدول ۲ نتایج آنالیز EDX مربوط به زیرلایه و نمونه‌های آندایزینگ شده

نمونه	درصد وزنی اکسیژن O(wt%)	درصد وزنی تیتانیوم O(wt%)	نسبت درصد وزنی تیتانیوم به اکسیژن Ti/O(wt%)
زیرلایه تیتانیوم	9.27 ± 0.15	90.37 ± 0.15	۰.۱۰۳
پوشش اکسیدی تشکیل شده طی آندایز یک مرحله‌ای	36.83 ± 0.35	63.13 ± 0.25	۰.۵۸۳
پوشش اکسیدی تشکیل شده طی آندایز دو مرحله‌ای	33.60 ± 0.20	66.20 ± 0.20	۰.۵۰۷

بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها به کمک آنالیز نیمه‌کمی EDX نیز انجام شد. نتایج حاصل از بررسی یاد شده در جدول (۲) آمده است. همان گونه که قابل مشاهده است، درصد وزنی قابل توجهی از زیرلایه تیتانیوم مربوط به عنصر تیتانیوم است که کاملاً قابل انتظار است. با انجام فرایند پوشش دهی، درصد وزنی تیتانیوم کاهش و درصد وزنی اکسیژن افزایش یافته است که به دلیل تشکیل پوشش اکسیدی است. همچنین مقایسه نتایج حاصل از آنالیز EDX مربوط به نمونه‌های آندایز شده یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای، تفاوت زیادی را نشان نمی‌دهد. با توجه به اینکه نحوه انجام مرحله دوم آندایز مشابه به مرحله اول است و نیز اینکه پوشش مرحله اول، جدا شده و پوشش نهایی، مجدد تشکیل می‌شود، این مشاهده نیز قابل انتظار و توجیه‌پذیر است.

پس از بررسی‌های میکروسکوپی، به منظور شناسایی ساختار فازی و ارزیابی بلورینگی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TiO_2) تشکیل شده روی زیرلایه‌های تیتانیومی، آنیل نشده/ آنیل شده (در صورت وجود)، از طیف‌سنجی رامان استفاده شد. طیف رامان به دست آمده در شکل (۵) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، حضور اکسید تیتانیوم به طور واضح در نمونه تأیید شده و پیک‌های شاخص فاز آاناتاز در این طیف قابل مشاهده هستند. چندین پیک مشخص با شدت مناسب در نواحی ۱۹۷، ۱۴۴، ۳۹۹، ۵۱۳ و 639cm^{-1} ثبت گردیده‌اند که همگی مربوط به مدهای ارتعاشی فاز آاناتاز TiO_2 هستند و با داده‌های گزارش شده در منابع معتبر مطابقت کامل دارند. پیک غالب در حوالی 144cm^{-1} که به عنوان مشخصه اصلی ارتعاشی فاز آاناتاز شناخته می‌شود، دارای شدت بالا و پهنای کم است. باریک بودن این پیک نشان دهنده بلورینگی بالا، نظم شبکه‌ای مناسب و کیفیت مطلوب ساختار نانولوله‌ها است. این ویژگی تأیید می‌کند که فرایند آندایز



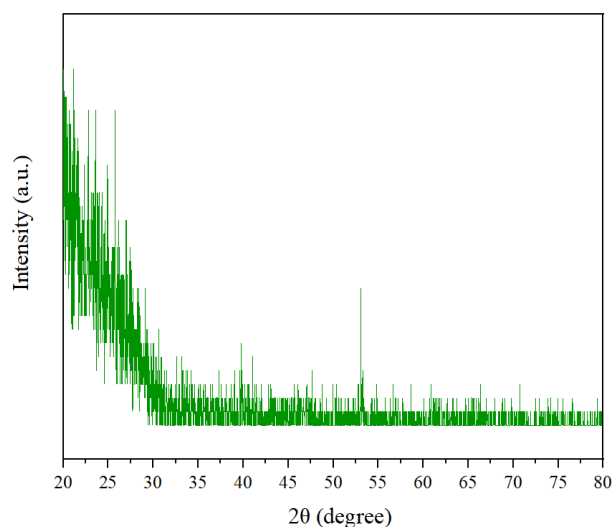
شکل ۵ آنالیز رامان مربوط به نمونه فرآوری شده به کمک فرایند آندایزینگ الکتروشیمیایی دو مرحله‌ای

به منظور شناسایی فازهای موجود در سطح نانولوله‌های اکسید تیتانیوم که به روش آندایزینگ الکتروشیمیایی بر روی بستر

بررسی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها به کمک آنالیز نیمه‌کمی EDX نیز انجام شد. نتایج حاصل از بررسی یاد شده در جدول (۲) آمده است. همان گونه که قابل مشاهده است، درصد وزنی قابل توجهی از زیرلایه تیتانیوم مربوط به عنصر تیتانیوم است که کاملاً قابل انتظار است. با انجام فرایند پوشش دهی، درصد وزنی تیتانیوم کاهش و درصد وزنی اکسیژن افزایش یافته است که به دلیل تشکیل پوشش اکسیدی است. همچنین مقایسه نتایج حاصل از آنالیز EDX مربوط به نمونه‌های آندایز شده یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای، تفاوت زیادی را نشان نمی‌دهد. با توجه به اینکه نحوه انجام مرحله دوم آندایز مشابه به مرحله اول است و نیز اینکه پوشش مرحله اول، جدا شده و پوشش نهایی، مجدد تشکیل می‌شود، این مشاهده نیز قابل انتظار و توجیه‌پذیر است.

پس از بررسی‌های میکروسکوپی، به منظور شناسایی ساختار فازی و ارزیابی بلورینگی نانولوله‌های اکسید تیتانیوم (TiO_2) تشکیل شده روی زیرلایه‌های تیتانیومی، آنیل نشده/ آنیل شده (در صورت وجود)، از طیف‌سنجی رامان استفاده شد. طیف رامان به دست آمده در شکل (۵) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، حضور اکسید تیتانیوم به طور واضح در نمونه تأیید شده و پیک‌های شاخص فاز آاناتاز در این طیف قابل مشاهده هستند. چندین پیک مشخص با شدت مناسب در نواحی ۱۹۷، ۱۴۴، ۳۹۹، ۵۱۳ و 639cm^{-1} ثبت گردیده‌اند که همگی مربوط به مدهای ارتعاشی فاز آاناتاز TiO_2 هستند و با داده‌های گزارش شده در منابع معتبر مطابقت کامل دارند. پیک غالب در حوالی 144cm^{-1} که به عنوان مشخصه اصلی ارتعاشی فاز آاناتاز شناخته می‌شود، دارای شدت بالا و پهنای کم است. باریک بودن این پیک نشان دهنده بلورینگی بالا، نظم شبکه‌ای مناسب و کیفیت مطلوب ساختار نانولوله‌ها است. این ویژگی تأیید می‌کند که فرایند آندایز

الکترولیت کاملاً مورد انتظار است. با این حال، شدت پایین پیک‌ها و پهنای زیاد آن‌ها نشان از بلورینگی ناقص دارد که در بسیاری از نانولوله‌های TiO_2 آندایز شده بدون عملیات حرارتی مشاهده می‌شود. در چنین شرایطی معمولاً ساختار نهایی در مرز بین آمورف و کریستالی قرار دارد. حضور پیک‌های مربوط به فلز تیتانیوم نیز مؤید نفوذپذیری نسبی روش GIXRD به لایه‌های زیرین و ساختار چندلایه نانولوله‌ها است.



شکل ۶ نمودار آنالیز پراش پرتو ایکس (Grazing XRD) مربوط به نمونه آندایز دومرحله‌ای شده

به منظور بررسی تأثیر فرایند آندایز الکتروشیمیایی روی زیرلایه تیتانیوم آنالیز زاویه تماس (Contact Angle) انجام گرفت. اطلاع از خواص فیزیکی سطح آندایز شده به ویژه میزان آب‌دوستی یا آب‌گریزی آن برای کاربردهایی از جمله پوشش‌دهی ایمپلنت‌های تیتانیومی در زمینه پزشکی ضروری است [26]. بدین منظور دو نمونه مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه اول مربوط به زیرلایه تیتانیومی است که فرایند آندایز الکتروشیمیایی روی آن انجام نشده و نمونه دوم، نمونه‌ای است که تحت آندایز دومرحله‌ای قرار گرفته است. شکل (۷ - الف و ب) تصاویر مربوط به آنالیز زاویه تماس دو نمونه یاد شده را نشان می‌دهد. همان گونه که از مقایسه نتایج حاصل برای دو نمونه قابل مشاهده است، زبری نانومقیاس، تخلخل مناسب و ساختار نانومتخلخل یکنواختی که در فرایند آندایز دومرحله‌ای ایجاد شده، به شکل قابل توجهی زاویه تماس را از 98 ± 0.5 به 60 ± 2 درجه کاهش

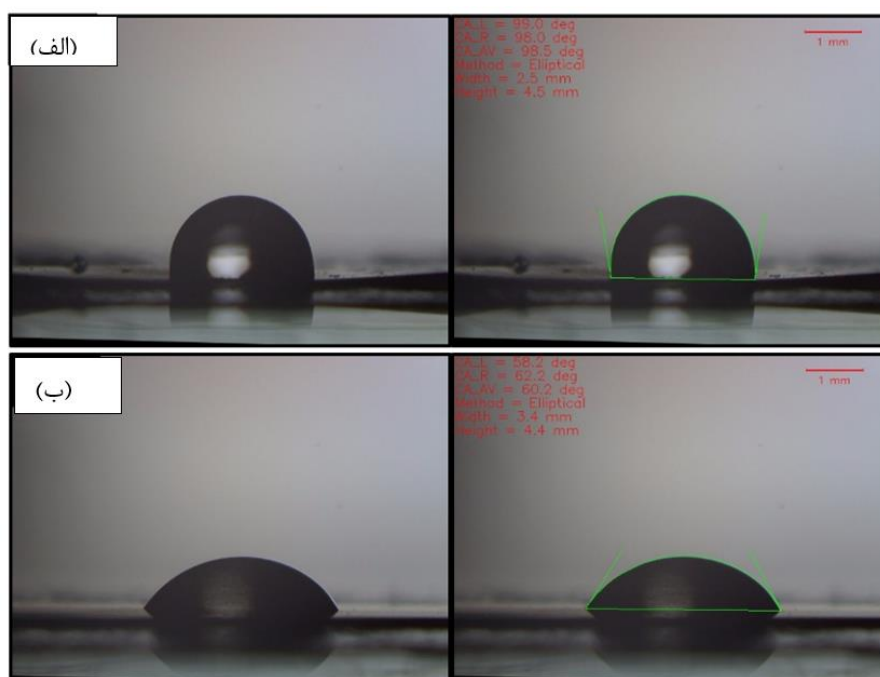
فلزی تیتانیوم تهیه شده‌اند، آنالیز پراش پرتو ایکس به روش Grazing انجام گرفت. زاویه تابش کم به منظور بررسی دقیق‌تر لایه‌های سطحی و نانوساختارهای تشکیل شده به کار گرفته شد. شکل (۶) نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه آندایز شده دومرحله‌ای را نشان می‌دهد. در الگوی پراش، یک پیک نسبتاً پهن و کم‌شدت در زاویه 2θ برابر با 25.3° درجه مشاهده گردید که با صفحه (۱۰۱) فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم تطابق دارد و با کارت استاندارد PDF# 21-1272 هم‌خوانی کامل دارد. پهنای زیاد این پیک نشانه‌ای از اندازه بسیار کوچک بلورک‌ها (nanocrystallites) و کاهش درجه بلورینگی در لایه اکسیدی است. چنین پهن‌شدگی‌هایی معمولاً حاصل رشد محدود بلورها در حین آندایز، حضور تنش‌های شبکه‌ای و وجود مرزدانه‌های نانومتری در ساختار نانولوله‌ها است. در برخی موارد، این پهن‌شدگی می‌تواند ناشی از ایجاد نانولایه‌های آمورف - کریستالی در مرز داخلی و خارجی نانولوله‌ها باشد که در نمونه حاضر نیز قابل برداشت است. در بازه 10° تا 30° درجه، حضور پیک‌های کم‌شدت و نسبتاً نامنظم مشاهده می‌شود که به طور معمول به فازهای با کریستالینیتی پایین یا پراکندگی‌های سطحی شبه‌آمورف نسبت داده می‌شود. این ویژگی از نظر ساختاری بیانگر آن است که نانولوله‌های TiO_2 تشکیل شده در فرایند آندایز دومرحله‌ای، گرچه نسبت به حالت آمورف کامل پیشرفت ساختاری داشته‌اند، اما همچنان در مرحله‌ای بین «آمورف پایدار» و «بلورینگی کامل» قرار دارند.

افزون بر پیک آناتاز، یک پیک کم‌شدت در حدود 35.3° درجه نیز مشاهده شد که با صفحه (۱۰۰) فلز تیتانیوم مطابقت دارد و با کارت استاندارد PDF# 44-1294 برای فلزی Ti همخوانی دارد. حضور چنین پیکی در داده‌های GIXRD می‌تواند به چند دلیل باشد. دلیل اول اینکه نفوذ پرتو X به لایه‌های زیرین در نقاطی که ضخامت لایه اکسیدی کمتر است. وجود Ti فلزی در زیرساخت نانولوله‌ها به دلیل ماهیت فرایند آندایز و اتصال مستقیم نانولوله‌ها به بستر که در آنالیز اثرگذار است. افزون بر این، شفافیت نسبی لایه TiO_2 نانومتری نسبت به پرتو X در زوایای کم نیز از دیگر دلایل محسوب می‌گردد. به طور کلی، نتایج XRD نشان می‌دهد که نانولوله‌های TiO_2 به صورت نانوبلوری با فاز غالب آناتاز شکل گرفته‌اند. تشکیل فاز آناتاز در آندایزینگ دومرحله‌ای با توجه به ولتاژ اعمالی، زمان فرایند و شرایط

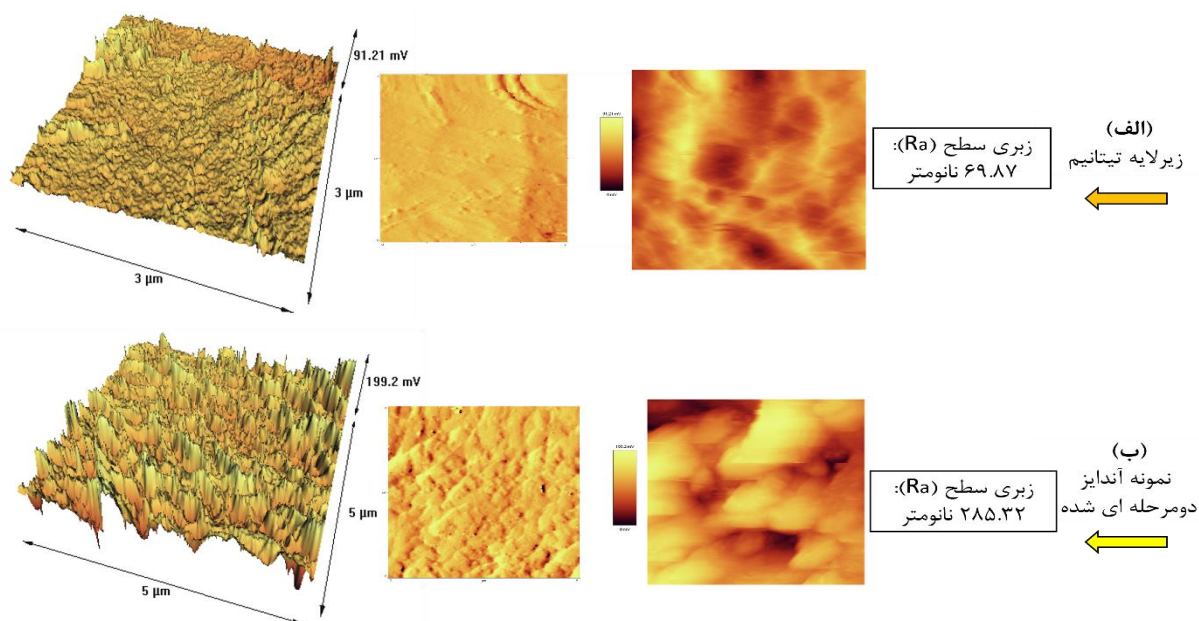
دومرحله‌ای انجام شده، آمده است. بررسی نتایج حاصل نشان می‌دهد که انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی به میزان قابل توجهی میزان زبری سطحی را افزایش داده است. این پدیده با نتایج حاصل از آنالیز اندازه‌گیری زاویه تماس دو سطح مذکور نیز کاملاً همپوشانی و تطابق دارد. افزایش میزان زبری سطح از $4,1 \pm 69,8$ نانومتر به $12,5 \pm 285,3$ نانومتر طی انجام آندایز الکتروشیمیایی، دلیلی بر افزایش میزان آب‌دوستی سطح پوشانده شده توسط نانولوله‌های اکسیدی نیز هست. طبق نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپی به کمک میکروسکوپ AFM، درصد افزایش زبری سطح زیرلایه تیتانیم پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با $308,36$ درصد است که برای کاربردهای گوناگون از جمله استفاده از ساختار یاد شده در ایمپلنت‌های پزشکی بسیار قابل توجه است. افزایش زبری سطح در کاربرد یاد شده می‌تواند سبب بهبود فعالیت‌های بیولوژیکی از جمله چسبندگی سلولی گردد.

داده و بیش‌ترین آب‌دوستی را در نتایج تست زاویه تماس به وجود آورده است. در واقع زاویه تماس به میزان $38,78$ درصد کاهش یافته که می‌تواند معیار مطلوبی برای افزایش میزان آب‌دوستی سطح پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای اطلاق شود. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت که انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی، با تغییر مورفولوژی سطح و کنترل نانوزبری، تأثیر قابل توجهی بر رفتار ترشوندگی سطح دارد. به طوری که می‌توان گفت فرایند آندایز دومرحله‌ای شرایطی بهینه برای ایجاد سطحی آب‌دوست روی سطح تیتانیم ایجاد کرده است. نتایج حاصل برای طراحی سطوحی با خواص ترشوندگی قابل کنترل در زمینه مهندسی سطوح و نیز زیست‌پزشکی از اهمیت بالایی برخوردار است [28-35].

به منظور تخمین میزان زبری سطحی، آنالیز میکروسکوپی AFM نیز انجام شد. در شکل (۸ - الف و ب) تصاویر آنالیز یاد شده از زیرلایه تیتانیم خالص و نمونه‌ای که تحت فرایند آندایز



شکل ۷ تصاویر حاصل از آنالیز زاویه تماس (Contact Angle): (الف) زیرلایه تیتانیم (ب) نمونه پوشش‌دهی شده طی فرایند آندایز دومرحله‌ای



شکل ۸. نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ AFM: (الف) زیرلایه تیتانیمی، (ب) نمونه پوشش‌دهی شده طی فرایند آندایز دومرحله‌ای

درصد افزایش زبری سطح زیرلایه تیتانیم پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با ۳۰۸,۳۶ درصد است که برای کاربردهای گوناگون از جمله استفاده از ساختار یاد شده در ایمپلنت‌های پزشکی بسیار قابل توجه است. افزایش زبری سطح در کاربرد یاد شده می‌تواند سبب بهبود فعالیت‌های بیولوژیکی از جمله چسبندگی سلولی گردد.

۵. نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس نیز نشان داد که زاویه تماس قطره آب پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای به میزان ۳۸,۷۸ درصد کاهش یافته که می‌تواند معیار مطلوبی برای افزایش میزان آب‌دوستی سطح اطلاق شود.

۶. به عنوان نتیجه‌گیری کلی می‌توان ادعا کرد که آندایز دومرحله‌ای می‌تواند به عنوان یک فرایند کلیدی در مهندسی سطح زیرلایه‌های تیتانیمی به ویژه برای اصلاح سطح ایمپلنت‌های پزشکی تیتانیمی استفاده گردد.

پیشنهادات

در راستای گسترش نتایج این پژوهش، انجام مطالعات آینده می‌تواند بر بررسی اثر پارامترهای فرایند آندایز دومرحله‌ای از جمله ولتاژ، زمان، نوع الکترولیت و دمای فرایند بر ابعاد، مورفولوژی و میزان بلورینگی نانولوله‌ها متمرکز شود. علاوه بر این، انجام عملیات حرارتی پس از آندایز و مطالعه تغییرات

جمع‌بندی

۱. در پژوهش حاضر، نانولوله‌های اکسید تیتانیم روی زیرلایه فلزی تیتانیم به روش آندایز الکتروشیمیایی پوشش‌دهی شد. هدف از انجام پژوهش حاضر، بررسی تأثیر آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای بر خواص فیزیکی و شیمیایی نانولوله‌های اکسید تیتانیم بود.

۲. نتایج حاصل از آنالیز رامان پوشش ایجاد شده، پیک‌های مشخصه فاز آناتاز را نشان داد که حاکی از نظم شبکه‌ای مناسب در ساختار نانولوله‌ها است. آنالیز فازبندی پراش پرتو ایکس (XRD) نیز اثبات کرد که نانولوله‌های TiO_2 به صورت نانوبلورهای اولیه با فاز غالب آناتاز تشکیل شده‌اند.

۳. مشاهدات میکروسکوپی انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نشان داد که انجام فرایند آندایز دومرحله‌ای در مقایسه با یک‌مرحله‌ای، به میزان قابل توجهی نظم ریزساختاری را افزایش داده است. بدین معنا که نانولوله‌های کاملاً موازی و منظم در مقایسه با انجام تنها یک مرحله از فرایند آندایز ایجاد شده است. افزون بر این، طبق نتایج نرم‌افزار ImageJ، اندازه طول نانولوله‌ها پس از انجام فرایند آندایز الکتروشیمیایی دومرحله‌ای برابر با $9,1 \pm 0,24$ میکرون و اندازه قطر آن‌ها برابر با $0,25 \pm 0,006$ میکرومتر است.

۴. طبق بررسی‌های انجام شده توسط آنالیز میکروسکوپی AFM،

شیمیایی ساختار نانوکامپوزیتی نیز در تحقیقات آینده مد نظر قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله، گروه نویسندگان مراتب سپاس خود را از تمامی اساتید، همکاران و نهادهای همکار که در انجام این پژوهش یاریرسان بودند، ابراز می‌دارد.

ساختاری و فازی نانولوله‌ها می‌تواند اطلاعات ارزشمندی درباره پایداری حرارتی و رفتار بلورینگی آن‌ها ارائه دهد. بررسی خواص عملکردی همچون رفتار خوردگی، زیست‌سازگاری، رهایش دارو، و توانایی چسبندگی سلولی نیز از جمله موضوعات کاربردی است که می‌تواند مسیرهای جدیدی را برای توسعه سطوح تیتانیومی اصلاح شده با نانولوله‌های TiO_2 فراهم سازد. همچنین پیشنهاد می‌شود که ترکیب‌سازی نانولوله‌ها با نانوذرات فلزی یا اکسیدی و ارزیابی تأثیر آن‌ها بر عملکرد مکانیکی و

مراجع

- [1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
- [2] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, et al., "TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1–2, pp. 3–18, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.03.001>
- [3] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: synthesis and applications," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [4] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [5] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–9454, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr5000891>
- [6] G. Li, H. Haneda, S. Hishita, and N. Ohashi, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of various crystalline TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 438–444, 2003. <https://doi.org/10.1021/jp0269009>
- [7] A. Ghicov and P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ nanotube arrays: synthesis and applications," *Chemical Communications*, vol. 20, pp. 2791–2808, 2009. <https://doi.org/10.1039/b822556h>
- [8] H. Zhang and J. F. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 15, pp. 3481–3487, 2000. <https://doi.org/10.1021/jp9938823>
- [9] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and A. Ghicov, "Self-organized nanotubular oxide layers on Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 18–19, pp. 3679–3684, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.019>
- [10] K. C. Popat, L. Leoni, C. A. Grimes, and T. A. Desai, "Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells," *Biomaterials*, vol. 28, no. 21, pp. 3188–3197, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.003>
- [11] Y. Yang, Y. Chen, and L. Shi, "Titanium dioxide nanotubes as selective photocatalysts for oxidative degradation of

- organic pollutants,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 1, pp. 487–493, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp9092106>
- [12] Y. Choi, H. Yang, and Y. Kim, “Effect of electrolyte composition on the formation of self-organized TiO₂ nanotube arrays via anodization,” *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 250–257, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.004>
- [13] Z. Huang, N. Geyer, and P. Werner, “TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties, and applications,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>
- [14] K. Shankar, D. Bera, and H. Y. Kim, “Growth and characterization of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by single-step and two-step anodization,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, no. 2–3, pp. 658–666. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.026>
- [15] H. Masuda and K. Fukuda, “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina,” *Science*, vol. 268, no. 5216, pp. 1466–1468, 1995. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
- [16] S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, et al., “Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4135–4139, 2008. <https://doi.org/10.1002/adma.200801308>
- [17] J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, “Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts,” *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 300–304, 2007. <https://doi.org/10.1002/sml.200600574>
- [18] Das, S. Dasgupta, and R. Maric, “Characterization and properties of anodic titanium oxide nanotube arrays prepared by one-step and two-step anodization processes,” *Electrochimica Acta*, vol. 245, pp. 473–485, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.019>
- [19] P. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes, “Toward solar fuels: photocatalytic hydrogen generation using titania nanotube arrays,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1259–1279, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn901525r>
- [20] H. Tsuchiya, A. Ghicov, and J. M. Macak, “Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 429, nos. 4–6, pp. 606–610, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.014>
- [21] H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, “Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 6, pp. 851–853, 1999. <https://doi.org/10.1063/1.123507>
- [22] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, “High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 14, pp. 2100–2102, 2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200462132>
- [23] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and A. Ghicov, “Self-organized titanium oxide nanotube arrays as highly efficient photocatalysts,” *Small*, vol. 1, no. 8–9, pp. 1088–1092, 2005. <https://doi.org/10.1002/sml.200500100>
- [24] Z. Zhang, W. Shen, and W. Chu, “Photocatalytic activity and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 9, pp. 5443–5450, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp211344k>
- [25] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, “TiO₂ nanotubes: synthesis and applications,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011. <https://doi.org/10.1002/anie.201001374>

- [26] K. C. Popat, M. L. Eltgroth, T. J. LaTempa, et al., "Titania nanotubes: A novel platform for drug-eluting coatings for medical implants?," *Small*, vol. 3, no. 11, pp. 1878–1881, 2007. <https://doi.org/10.1002/sml.200700261>
- [27] C. M. Taylor, D. Mattia, and J. Wenk, "Photocatalytic immobilised TiO₂ nanostructures via fluoride-free anodization," *Environmental Chemistry Engineering*, vol. 8, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103876>
- [28] M. Sarraf, E. Rezvani Ghomi, S. Alipour, et al., "A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications," *Bio-Design and Manufacturing*, vol. 5, pp. 1–23, 2022. <https://doi.org/10.1007/s42242-021-00170-2>
- [29] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworarluck, and R. Stevens, "A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 74, pp. 377–406, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001>
- [30] X. Zhou, N. T. Nguyen, S. Özkan, and P. Schmuki, "Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur—A mini review," *Electrochemistry Communications*, vol. 46, pp. 157–161, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.003>
- [31] C. Adán, J. Marugán, and E. Sánchez, "Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO₂ nanotube array electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 546–553, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.092>
- [32] P. Nakpan and A. Aeimbhu, "Fabrication of titanium dioxide nanotubes by difference the anodization voltage and time," *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, pp. 1834–1838, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.682>
- [33] V. Sivaprakash and R. Narayanan, "Synthesis of TiO₂ nanotubes via electrochemical anodization with different water content," *Materials Today: Proceedings*, vol. 33, pp. 3206–3210, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.514>
- [34] V. Galstyan, A. Vomiero, and E. Comini, "TiO₂ nanotubular and nanoporous arrays by electrochemical anodization on different substrates," *RSC Advances*, vol. 1, pp. 1038–1046, 2011. <https://doi.org/10.1039/c1ra00413a>
- [35] S. Berger, J. Kunze, and P. Schmuki, "Influence of water content on the growth of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, pp. E18–E23, 2010. <https://doi.org/10.1149/1.3254167>

