

# Metoda zol-żel w zastosowaniu do wytwarzania i modyfikacji powłok biomedycznych

B. Burnat\*, A. Leniart, M. Brycht, S. Skrzypek

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź

\*e-mail: barbara.burnat@chemia.uni.lodz.pl

WYDZIAŁ  
CHEMII  
Uniwersytet Łódzki

## WPROWADZENIE

Głównym celem pracy było zastosowanie metody zol-żel do otrzymywania ochronnych powłok ceramicznych ditlenku tytanu oraz ich modyfikacji poprzez domieszkowanie czynnikami o potencjalnym działaniu antybakteryjnym: jonami srebra, miedzi(II), cynku i galu(III). Zawartość domieszkowanych jonów w powłoce była taka sama i wynosiła 5%. Powłoki zol-żelowe na bazie  $\text{TiO}_2$  wytworzono na powierzchni podłoża ze stopu biomedycznego M30NW. Otrzymane powłoki scharakteryzowano pod względem morfologii powierzchni oraz odporności na korozję w symulowanym roztworze fizjologicznym.

## Modyfikacja powierzchni

1. roztwór zolu:

- prekursor – butoksytan tytanu(IV) (7 mL),
- rozpuszczalnik – etanol (20 mL),
- katalizator – kwas azotowy(V) (0.64 mL),
- dodatki – woda / azotan(V) srebra / azotan(V) miedzi(II) / azotan(V) cynku / azotan(V) galu(III) (0.5 mL);

2. technika dip-coating:

- czas zanurzenia (30 s),
- wynurzanie ( $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ );

3. suszenie ( $100^\circ\text{C}$ , 2h);

4. wypalanie ( $450^\circ\text{C}$ , 1h).



Dip-coater DC Mono 75

## Metodologia

- **Topografia powierzchni** – mikroskop sił atomowych AFM (Dimension Icon, Bruker)
- **Właściwości korozyjne** – metody elektrochemiczne (potencjostat-galwanostat Autolab PGSTAT30 w zestawie z szafą termostatyczną ST4 POL-EKO):
  - metoda Stern-Geary'ego dla wyznaczenia szybkości korozji,
  - polaryzacja potencjodynamiczna dla określenia odporności na korozję wżerową.



Aparatura do pomiarów elektrochemicznych

## Naczynko korozyjne

Trójelektrodowe naczynko szklane zawierające:

- próbkę jako elektrodę roboczą  $E_w$  (powierzchnia aktywna  $0.64 \text{ cm}^2$ ),
- siatka platynowa jako elektroda pomocnicza  $E_c$ ,
- nasycona elektroda kalomelowa jako elektroda odniesienia  $E_{ref}$ .

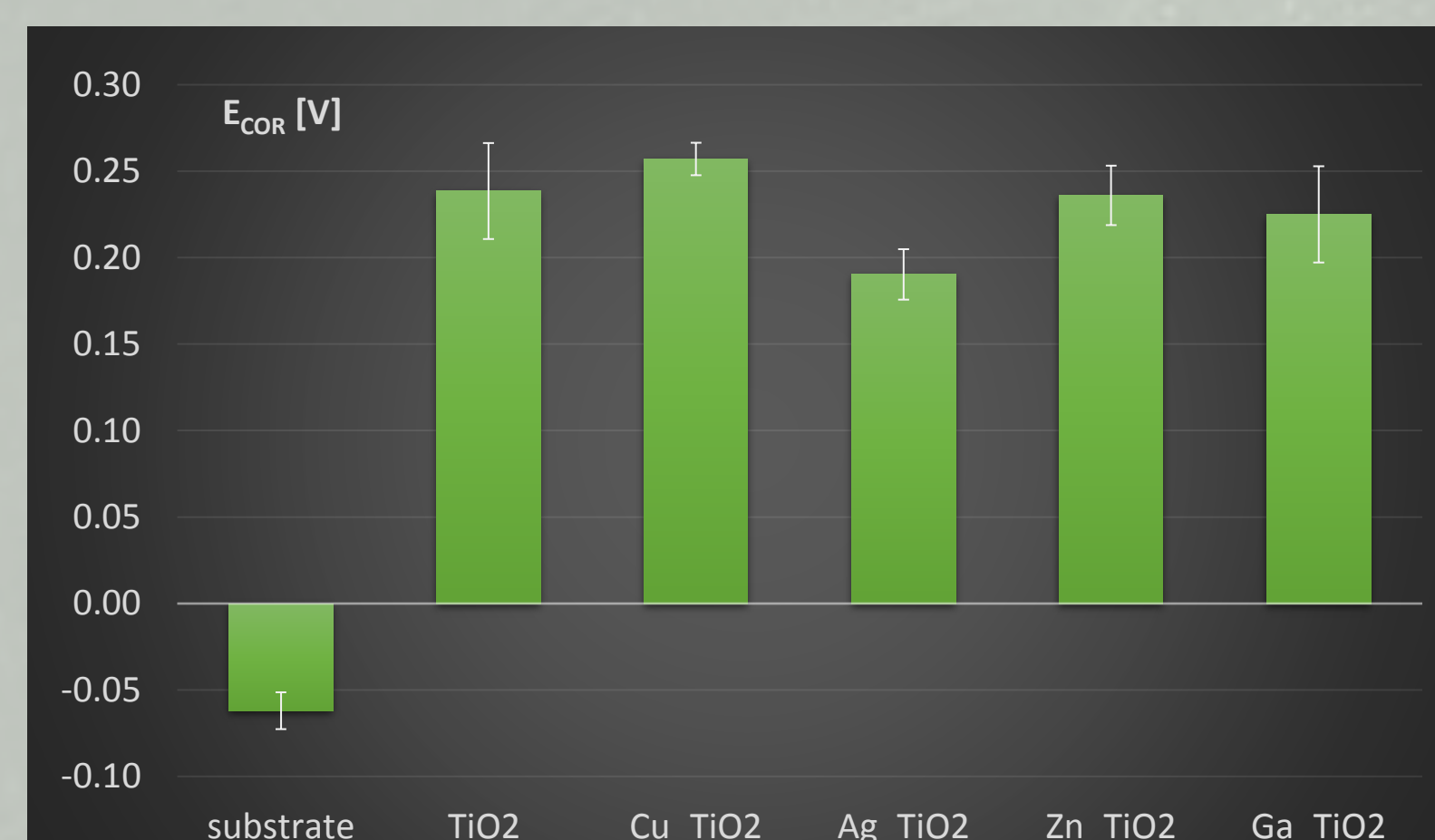
## Roztwór korozyjny

- **roztwór PBS** (Phosphate Buffered Saline):  $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl,  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl,  $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $2.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- **pH 7.4**
- **temperatura  $37^\circ\text{C}$**

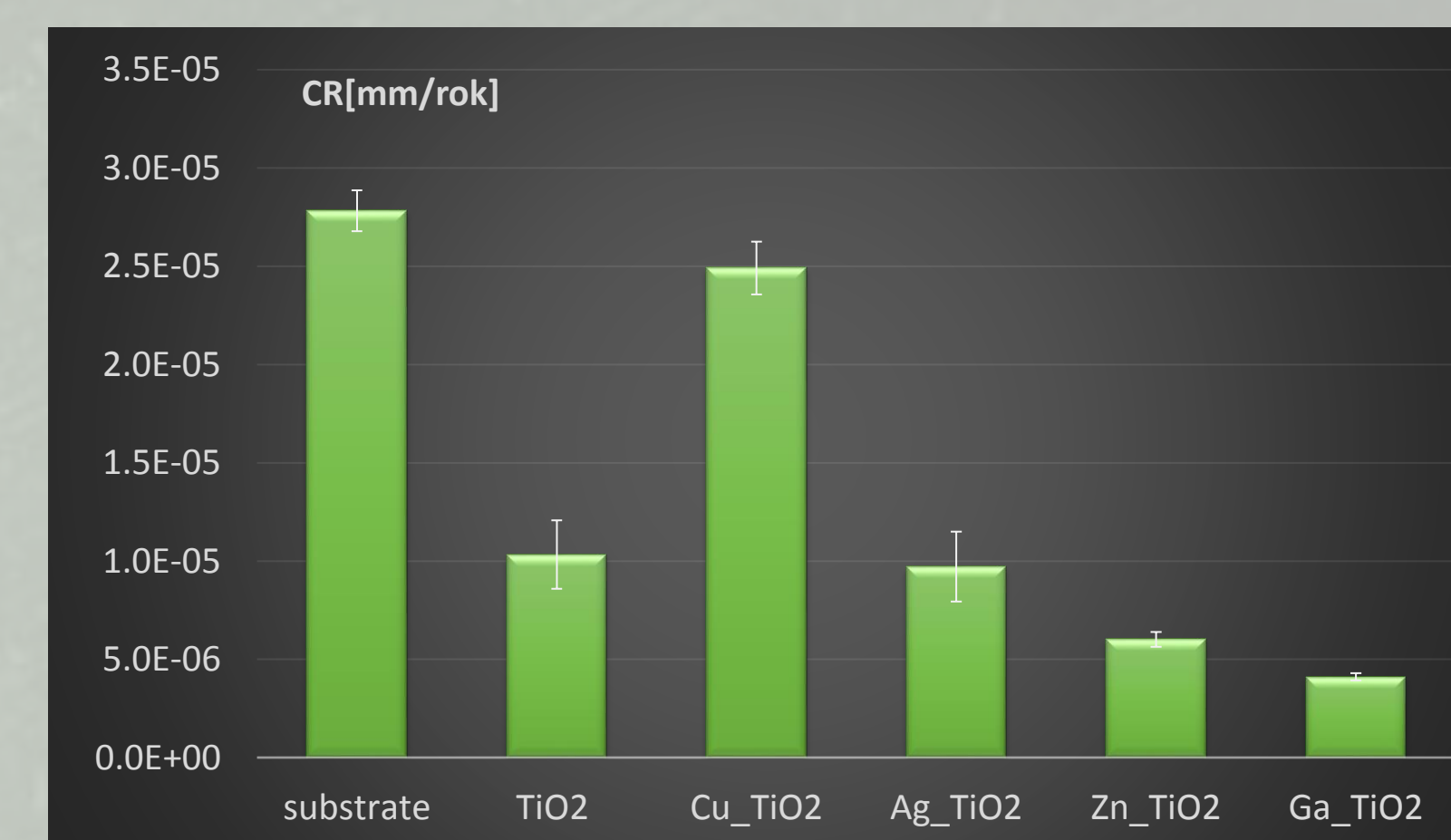
## MORFOLOGIA POWIERZCHNI

| PRÓBKKA                   | ZDJĘCIE PRÓBKKI | OBRAZ AFM | RMS     |
|---------------------------|-----------------|-----------|---------|
| $\text{TiO}_2$            |                 |           | 0.55 nm |
| $\text{Cu}_2\text{TiO}_2$ |                 |           | 0.57 nm |
| $\text{Ag}_2\text{TiO}_2$ |                 |           | 1.29 nm |
| $\text{Zn}_2\text{TiO}_2$ |                 |           | 0.77 nm |
| $\text{Ga}_2\text{TiO}_2$ |                 |           | 0.54 nm |

## ODPORNOŚĆ KOROZYJNA W SYMULOWANYM ROZTWORZE FIZJOLOGICZNYM PBS

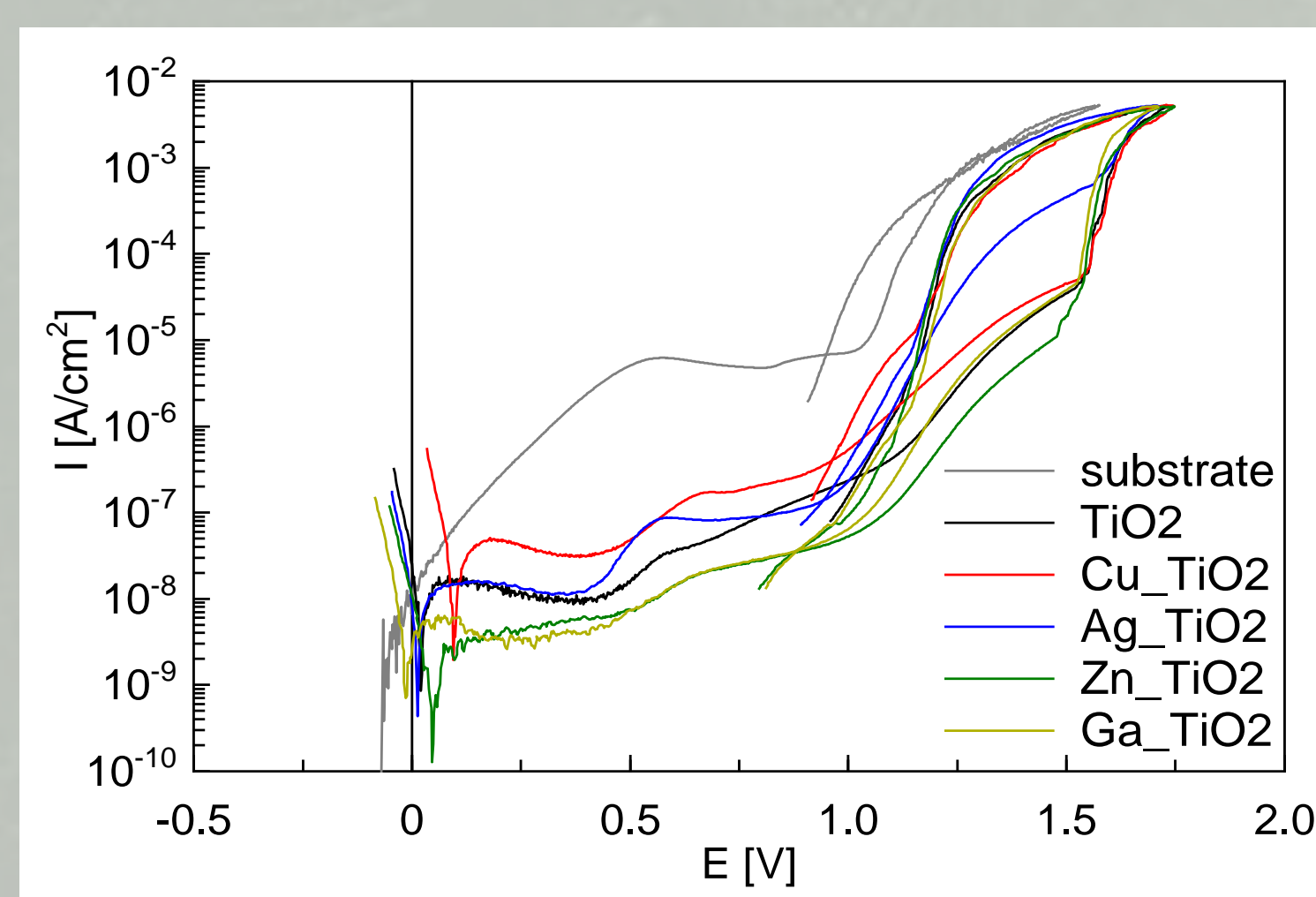


Wartości potencjału korozyjnego  $E_{cor}$  w roztworze PBS

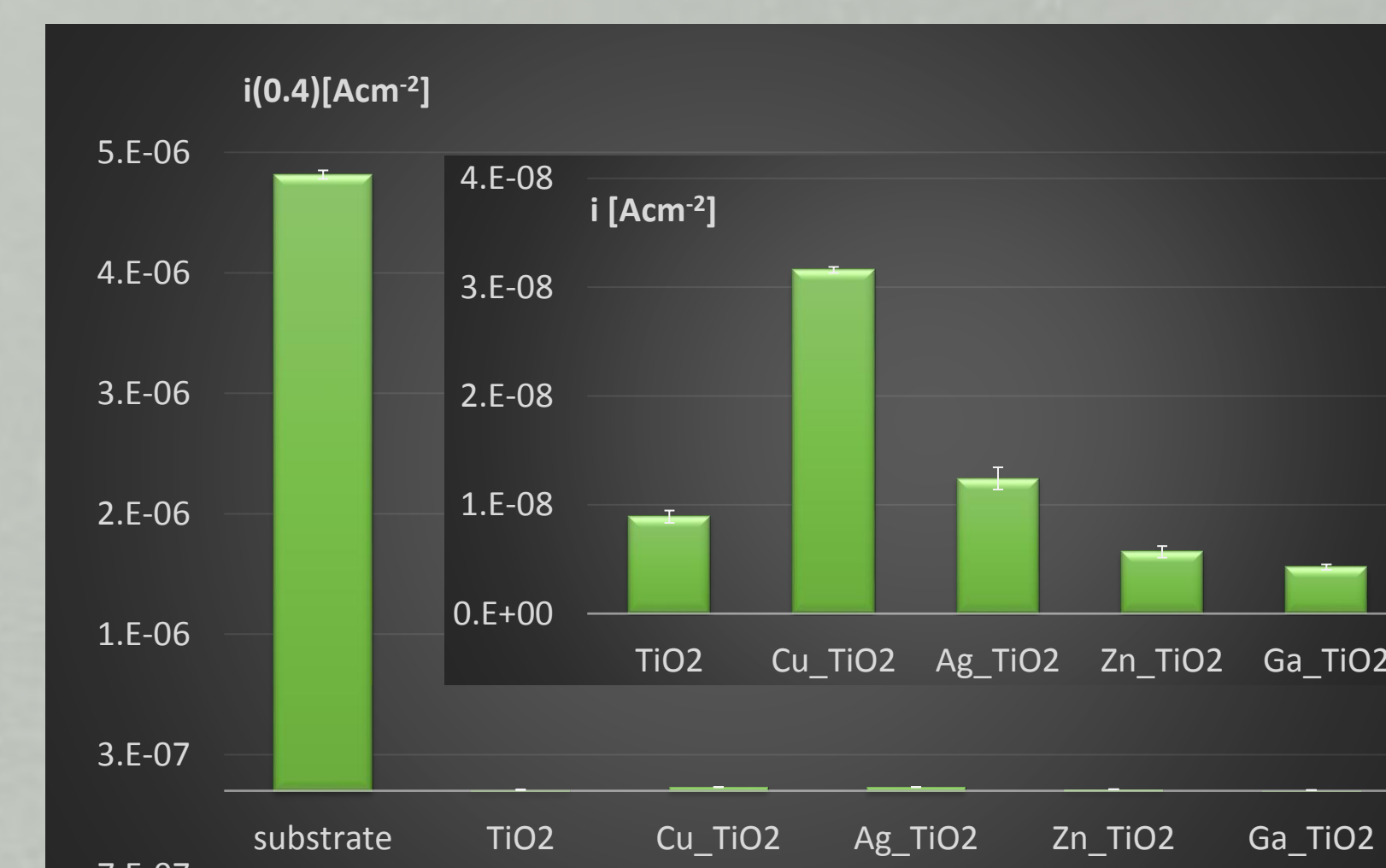


Wartości szybkości korozji CR w roztworze PBS

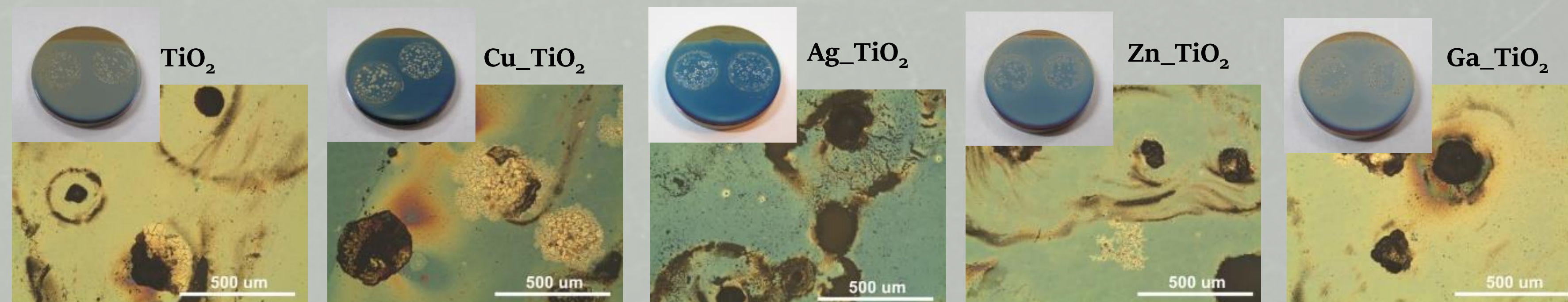
## ODPORNOŚĆ NA KOROZJĘ WŻEROWĄ W ROZTWORZE PBS



Charakterystyki potencjodynamiczne w roztworze PBS (szybkość skanowania  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )



Wartości gęstości prądu przy potencjale  $0.4 \text{ V}$



Obrazy mikroskopowe zniszczeń korozyjnych po polaryzacji anodowej w roztworze PBS

## PODSUMOWANIE

1. Zastosowanie metody zol-żel umożliwiło uzyskanie ochronnej powłoki ceramicznej ditlenku tytanu oraz jej modyfikację poprzez domieszkowanie jonami metali ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ).
2. Obróbka termiczna w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  pozwoliła na otrzymanie powłok  $\text{TiO}_2$  o strukturze krystalicznej anatazu i grubości ok. 70 nm.
3. Wpływ domieszkowania na morfologię powłoki  $\text{TiO}_2$  jest zależny od rodzaju domieszkowanego jonu. Stwierdzono, że dodatek jonów miedzi(II) i galu(III) nie wpływa na chropowatość powierzchni, natomiast domieszkowanie jonami srebra i cynku zwiększa rozwinięcie powierzchni.
4. Wyniki badań korozyjnych w roztworze PBS potwierdziły właściwości antykorozyjne wszystkich powłok na bazie  $\text{TiO}_2$ . Antykorozyjny charakter powłok  $\text{TiO}_2$  domieszkowanych jonami o działaniu antybakteryjnym można uszeregować następująco:  $\text{Cu}_2\text{TiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{Ag}_2\text{TiO}_2 < \text{Zn}_2\text{TiO}_2 < \text{Ga}_2\text{TiO}_2$ .

Część badań zrealizowano w ramach grantu IDUB UŁ, umowa nr 10/IDUB/DOS/2021.