



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Cinética del crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 mediante procesos de anodización usando EG: Estudio de la Estructura y Estabilidad Térmica

Henry Mauricio Mateus Pinzón

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2017

Cinética del crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 mediante procesos de anodización usando EG: Estudio de la Estructura y Estabilidad Térmica

Henry Mauricio Mateus Pinzón

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Física Investigación

Director (a):
Ph.D. Miryam Rincón Joya

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia

2017

A mi madre

*Con su mirada llena de esperanza y sus
palabras de aliento me mantuvo con vida para seguir
soñando.*

*"La irregularidad, es decir, lo inesperado, la
sorpresa o el estupor son elementos esenciales y
característicos de la belleza".*

Charles Baudelaire

Agradecimientos

Quiero agradecer a la Dra Miryam Rincón Joya quién me ha dirigido esta tesis, por sus reflexiones y diferentes sugerencias al presente documento, su contribución ha permitido en mi un crecimiento a nivel profesional y personal. También agradezco al Dr Jorge Bautista por su amabilidad y acogida en su laboratorio, y al Dr Jose Barba por su interés y ayuda incondicional.

Doy un inmenso agradecimiento a todas las personas que de una u otra manera estuvieron apoyándome para llegar a un feliz término de este trabajo y de antemano a la Universidad Francisco de Paula Santander y la Universidad Nacional de Colombia donde he crecido.

Resumen

En este trabajo se estudia la cinética de crecimiento de nano estructuras tubulares de dióxido de Titanio (TiO_2) obtenida por el método físico-químico de electroposición en condiciones potencioestáticas. Utilizando un volumen constante de 150 ml de solución electrolítica orgánica compuesta con agua/ácido fluorhídrico/fluoruro de amonio/etilenglicol ($H_2O/HF/NH_4F/EG$) se establecieron los parámetros óptimos de crecimiento de TiO_2 mediante dos etapas de fabricación.

En la primera etapa de fabricación se estableció la mayor longitud de los nanotubos expuestos a un tiempo máximo de 60 min de anodización. Se varió la concentración química modificando la cantidad de HF y NH_4F a diferentes tiempos de anodización manteniendo un voltaje de anodizado constante de 20 V.

La segunda etapa de fabricación parte de los resultados de la primera etapa, se estableció la cinética de crecimiento variando en un amplio rango los parámetros de anodización y de la solución química. En la solución anódica se modificó, químicamente, el valor del pH entre 4,8 y 5,1 variando las cantidades de fluoruro de amonio y agua. Con este procedimiento se logró la conformación de nanotubos abiertos con paredes lisas.

La caracterización morfológica de los nanotubos se desarrolla mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); con la ayuda del software Imagej se determinaron los diferentes parámetros micrográficos de las distintas series de ensayos. Se encontraron nanotubos con los siguientes valores promedio: longitud, L_{tubo} , de 1,90 μm ; grosor de la pared, G_p , de 0,027 μm ; diámetro interior, D_{int} , de 0,050 μm ; diámetro exterior, D_{ext} , de 0,112 μm . También se estudió el impacto del tratamiento térmico sobre las características estructurales finales de los nanotubos de TiO_2 mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX). Adicionalmente y para complementar la caracterización se determinó, a través de Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis), que la banda de energía prohibida (gap) varía entre 3,67 eV y 2,60 eV. Mediante las curvas de densidad de corriente en función del tiempo (J vs t) se distinguen las diferentes etapas de crecimiento de los nanotubos y las regiones que estas etapas delimitan. Enfocado a establecer la acción de los iones de F^- en la solución química se hizo un análisis de Fluorescencia de rayos x (XRF) a algunas pruebas.

Abstract

The kinetics of growth of tubular nanostructures of titanium dioxide (TiO_2) obtained by means of the physico-chemical method of electroposition under potentiostatic conditions is studied. Using a constant volume of 150 ml of organic electrolytic solution composed with water/hydrofluoric acid/ammonium fluoride/ethylene glycol ($H_2O/HF/NH_4F/EG$) the optimal growth parameters of TiO_2 were established through two stages of production.

In the first stage of manufacture, the longest length of nanotubes exposed to a maximum time of 60 min of anodization was established. The chemical concentration was varied by modifying the amount of HF and NH_4F at different anodization times while maintaining a constant anodizing voltage of 20 V.

The second stage of production starts from the results of the first stage, the growth kinetics was established, varying the anodization parameters in a wide range and the chemical solution. In the anodic solution the pH value was chemically modified between 4,8 y 5,1 varying the ammonium fluoride and water amounts. With this procedure, the conformation of open nanotubes with smooth walls was achieved.

The morphological characterization of nanotubes is developed through Scanning Electron Microscopy (SEM); with the help of the Imagej software, the different micrographic parameters of the different series of trials were determined. Nanotubes were found with the following average values: Length, L_{tube} , 1,9 μm ; wall thickness, G_p , 0,027 μm ; Inner diameter, D_{int} , 0,050 μm ; outer diameter, D_{ext} of 0,112 μm . The impact of the heat treatment on the final structural characteristics of the TiO_2 nanotubes was also studied through the X-Ray diffraction technique (XRD). Additionally to complement the characterization was determined through ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, that the band of banned energy (gap) varies between 3,67 eV y 2,60 eV. Through current density curves as a function of time (J vs t) the different stages of growth of the nanotubes and the regions that these stages delimit are distinguished. Focusing on establishing the action of the ions of F^- in the chemical solution some tests and an analysis of X-ray fluorescence (XRF) were made.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de tablas.....	XVI
1. Introducción.....	19
2. Estado del Arte.....	21
2.1 Generalidades de las Películas de <i>TiO₂</i>	21
2.2 Estructura Cristalina de <i>TiO₂</i>	29
2.3 Aplicaciones de los nanotubos de <i>TiO₂</i>	31
2.4 Métodos de Preparación de <i>TiO₂</i>	31
2.4.1 Métodos Físicos.....	32
2.4.2 Métodos Fisicoquímicos.....	33
2.4.3 Métodos Químicos.....	33
3. Marco Conceptual.....	35
3.1 Fundamentos Generales de las Películas de óxido Pasivadas.....	35
3.2 Etapas de Crecimiento de nanotubos <i>TiO₂</i>	37
3.3 Química del Proceso de Anodización <i>TiO₂</i>	46
3.4 Modelo de Doble Capa Eléctrica.....	51
4. Aspectos Experimentales y Técnicas de Caracterización.....	53
4.1 Montaje Experimental.....	53
4.2 Preparación de las Muestras.....	54
4.3 Técnicas Experimentales utilizadas.....	55
4.3.1 Caracterización Morfológica.....	55
4.3.2 Caracterización Estructural.....	56
4.3.3 Caracterización Óptica.....	58
4.3.4 Caracterización Elemental.....	61
5. Resultados y análisis (Parte I).....	62
5.1 Análisis Morfológico.....	62
5.1.1 Tamaño de los Nanotubos de <i>TiO₂</i>	63
5.1.2 Diámetro promedio interior y exterior de los nanotubos - Grosor promedio de pared.....	66
5.1.3 Diámetro promedio de la parte inferior de los nanotubos.....	67
5.2 Evolución de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado ..	68
5.3 Análisis Óptico.....	70
5.4 Análisis Estructural.....	71
5.5 Resultados y análisis (Parte II).....	73

5.5.1	Tamaño longitudinal de los Nanotubos de TiO₂	73
5.5.2	Evolución de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado.	76
5.5.3	Análisis Óptico	80
5.5.4	Análisis Estructural.....	82
5.5.5	Análisis Elemental.....	84
6.	Conclusiones y recomendaciones.....	87
6.1	Conclusiones	87
6.2	Recomendaciones	88
	Bibliografía	89

Lista de figuras

Figura. 2.1 Características morfológicas de los nanotubos de TiO_2 [59].	24
Figura. 2.2 Cadenas de Octaedros de las fases cristalinas de dióxido de Titanio.	30
Figura. 2.3 Métodos de deposición con algunas técnicas de síntesis para obtener nanoestructuras.	32
Figura. 3.1. Diagrama de Pourbaix para el Ti empleando un electrodo estándar de hidrógeno [147].	37
Figura. 3.2 Curvas características de las diferentes etapas de crecimiento del TiO_2 . a. Condiciones potencioestáticas. b. Condiciones galvanostáticas.	39
Figura. 3.3 Esquema de crecimiento de TiO_2 en las diferentes etapas de anodización.	42
Figura. 3.4 Dibujo esquemático que ilustra el procedimiento de adelgazamiento del óxido en la parte inferior de los nano tubos: a). Baja concentración de iones de fluoruro. b). Exceso de iones de fluoruro.	49
Figura. 3.5 Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfaz electrodo solución	51
Figura. 4.1 Diagrama del montaje experimental (celda electrolítica).	54
Figura. 4.2 Diagrama esquemático de los pasos para la fabricación de nanotubos de TiO_2 .	54
Figura. 4.3 Esquema de difracción de rayos x.	57
Figura. 4.4 Representación de los fenómenos de reflexión y transmisión [151].	58
Figura. 5.1 Micrografías tomadas a pruebas fabricadas en un tiempo de anodización de 60 min. (a) Serie 1. (b) Serie 2. (c) Serie 3.	64
Figura. 5.2 Micrografías tomadas a pruebas fabricadas en un tiempo de anodización de 25 y 30 min. (a) Serie 1 a 25min. (b) Serie 2 a 30 min. (c) Serie 3 a 30 min.	64
Figura. 5.3 Micrografías tomadas a pruebas fabricadas en un tiempo de anodización de 15 y 10 min. (a) serie 1 a 15 min. (b) serie 2 a 10 min. (c) serie 3 a 10 min.	65
Figura. 5.4 Micrografías tomadas a una prueba fabricada en un tiempo de anodización de 40 min, Serie 1. (a) Perspectiva frontal de la superficie de los nanotubos abiertos. (b) Perspectiva transversal de los nanotubos. (c) Superficie inferior de los nanotubos abiertos.	65
Figura. 5.5 (a) Micrografía donde se demarcada la región a estudio (recuadro). (b) Proceso de filtrado. (c) Conteo de datos de área a la región estudiada.	66

Figura. 5.6 Histograma y polígono de frecuencia del diámetro interior de los nanotubos.	67
Figura. 5.7 (a) Micrografía de la perspectiva inferior de los nanotubos. (b) Ampliación de la región demarcada en la micrografía (a).	67
Figura. 5.8 Histograma y polígono de frecuencia del diámetro interior de los nanotubos.	68
Figura. 5.9 a). Gráfica de densidad de corriente (J) en función del tiempo (t) (serie 1). b).Región ampliada a 600 minutos. c) Delimitación de las etapas de crecimiento.	69
Figura. 5.10 a). Gráfica de densidad de corriente (J) en función el tiempo (t). b) Gráfica log J en función de log t para las series 2 y 3.....	70
Figura. 5.11 Espectros de reflectancia difusa UV-visible en función de la longitud de onda en el eje de las abscisas obtenidos para las series 1-2-3.	70
Figura. 5.12 Energía de Banda prohibida (gap) de las series 1-2-3.	71
Figura. 5.13 Difractogramas para las series 1-2-3 a un tiempo de 60 min de anodización.	71
Figura. 5.14 (a) Micrografía obtenida de la prueba empleando un tiempo de anodizado de 215 min (serie 4). (b) Región de los nanotubos ampliada. (c) Superficie de los nanotubos ampliada.	74
Figura. 5.15 Micrografías de la morfología del proceso de anodización de la serie 5.....	75
Figura. 5.16 Parámetros en la solución química de las series 6-7 y tamaño de los nanotubos.	76
Figura. 5.17 Comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado para la serie 5.	77
Figura. 5.18 (a) Curvas de densidad de corriente en función del tiempo de anodización para la serie 6. (b) Curvas $\log J$ vs $\log t$ con las etapas I, II, III de crecimiento de TiO_2 delimitadas.	78
Figura. 5.19 Curvas de densidad de corriente anódica en función del tiempo de anodización para la serie 7.....	79
Figura. 5.20 (a) y (c) Espectros de reflectancia para la serie 6 y 7 respectivamente. (b) y (d) Cálculo de la energía de banda prohibida (gap) para la serie 6 y 7 respectivamente.	81
Figura. 5.21 Difractogramas para series 6 y 7 con y sin un proceso térmico a 450 °C...	83
Figura. 5.22 (a) Estructura cristalina. (b) cadena de octaedros de la fase Ti_4O_8	84

Lista de tablas

Tabla 2.1 Generaciones de nanoestructuras tubulares de TiO_2 obtenidos por la técnica de anodización.....	24
Tabla 2.2 Parámetros y dimensiones de nanoestructuras tubulares utilizando EG como electrolito.	27
Tabla 2.3 Comparación de las propiedades físicas y termodinámicas de las fases cristalinas de TiO_2	30
Tabla 3.1 Datos típicos para diferentes películas pasivadas.....	36
Tabla 3.2 Diferentes morfologías de óxido de Titanio obtenidas por anodización.	43
Tabla 3.3 Datos característicos de radio atómico, radio iónico y número de transporte del oxígeno y Titanio.....	44
Tabla 3.4 Reacciones químicas involucradas en el proceso de anodización de Ti	47
Tabla 3.5 Propiedades de algunos solventes usados en electroquímica.	50
Tabla 5.1 Valores obtenidos de la longitud promedio de los nanotubos (L_{tubo}) en determinados tiempos de anodización (t_{anod}).....	63
Tabla 5.2 Cálculos promedios del diámetro externo (D_{ext}), interno (D_{int}) y el grosor de las paredes (Gp).	67
Tabla 5.3 Parámetros de anodización para las series 4-5 y tamaño de los nanotubos. ..	73
Tabla 5.4 Parámetros en la solución química de las series 6-7 y tamaño de los nanotubos.	75
Tabla 5.5 Energía de banda prohibida (Eg) para las series 6 y 7.	81
Tabla 5.6 Parámetros cristalográficos para la fase anatasa con fórmula química Ti_4O_8 .	84
Tabla 5.7 Resultados del análisis de fluorescencia.....	85

1. Introducción

Las estructuras de TiO_2 nano tubular, han llamado mucho la atención a la comunidad científica porque son materiales funcionales que presentan propiedades mecánicas interesantes y una excelente biocompatibilidad.

Generalmente, la estructura de las películas tubulares de TiO_2 formadas por anodización a bajos potenciales se encuentran en una estructura amorfa o cristalina en las fases anatasa o rutilo. Sin embargo, en la literatura hay una gran cantidad de discrepancias en cuanto a las condiciones experimentales que conducen a la obtención de TiO_2 razón por la que se pueden encontrar diferentes resultados, que dependen fuertemente de los parámetros del anodizado y del contenido electrolítico utilizado.

Son numerosas las investigaciones que se centran en desarrollar materiales de TiO_2 que cumplan con características de elevada área superficial, distribución uniforme de tamaño de poro y estabilidad térmica adecuada, esta última característica es difícil de encontrar, cruciales para la efectividad de sus aplicaciones.

Se catalogan estas investigaciones en cuatro generaciones que se caracterizan por la utilización de diversas mezclas electrolíticas, se destaca la generación donde se utiliza un electrolito orgánico logrando nanotubos con una área superficial grande empleando amplios tiempos de anodizado. Teniendo en cuenta la extensa literatura sobre la obtención de nanotubos de TiO_2 empleando electrolitos orgánicos, sobresalen dos mezclas utilizando etilenglicol (EG).

El interés del presente trabajo se basa en establecer el crecimiento de nanotubos de TiO_2 , con una geometría tubular y una prolongada longitud de los nanotubos en un tiempo reducido de anodización. Se utiliza una solución química basada en una mezcla de etilenglicol y agua (EG/H_2O), con el fin de acelerar el proceso de crecimiento de los nanotubos se usa como fuente de iones, ácido fluorhídrico y fluoruro de amonio (HF/NH_4F). Esta solución química no ha sido referenciada por otros autores lo que convierte a este estudio como un trabajo novedoso.

Para establecer los parámetros de síntesis de crecimiento de los nanotubos con esta mezcla, se tiene en cuenta los datos reportados para las dos mezclas individuales mencionadas anteriormente.

Este trabajo está dividido en dos partes. La primera parte se estableció, mediante varias series de pruebas, los parámetros idóneos de crecimiento donde se varían las condiciones

en la solución química manteniendo constante el tiempo de anodizado. La segunda parte del trabajo, basado en los resultados en la primera parte, se evaluó la cinética de crecimiento de los nanotubos de TiO_2 , variando en un amplio rango los parámetros tanto en la solución química como en la anodización a través de varias series de ensayos, obteniendo los parámetros óptimos de crecimiento.

Se hace los análisis correspondientes a la caracterización morfológica utilizando un microscopio electrónico de barrido, se registró la evolución de la corriente en función del tiempo de anodizado donde se evidenció el crecimiento de los nanotubos y se delimitó las diferentes etapas de crecimiento, a través de medidas de difracción se caracterizó estructuralmente las películas anódicas, mediante la caracterización óptica se calculó la energía de banda prohibida (gap) y se hace una caracterización elemental a algunas pruebas.

2. Estado del Arte

2.1 Generalidades de las Películas de TiO_2

En esta sección se hace énfasis inicialmente en las películas nano estructuras de óxido de Aluminio anodizado (AAO) (por sus siglas en inglés—anodic aluminium oxide) o alúmina (Al_2O_3), ya que es uno de los materiales auto organizados de nanoestructuras más estudiados en la historia; según el vasto número de publicaciones que se encuentra sobre este tema, donde atribuyen su crecimiento a ciertos parámetros de síntesis que se toman en cuenta en la cinética de crecimiento del óxido de Titanio o Titania (TiO_2). Se finaliza esta sección con algunos detalles generales de las distintas películas pasivas de TiO_2 y se hace énfasis particular en las películas anodizadas en un baño electrolítico compuesto de etilenglicol/Fluoruro del amonio (EG/NH_4F).

En general, la anodización electroquímica es una técnica sencilla de bajo costo con una aplicabilidad directa en la industria, se usa ampliamente para proteger el metal de la corrosión provocada por el medio ambiente, proporcionar un acabado decorativo, reducir la fricción mecánica en las superficies de deslizamiento y para prevenir la excoiación física entre otras aplicaciones [1-4].

El desarrollo de las capas de óxido anódico poroso se remonta al año de 1857 donde se obtuvo por primera vez un registro de una capa de espesor considerable de varios nanómetros de alúmina. A través de numerosos reportes concluyó que el baño electrolítico influye significativamente en la estructura a formar del óxido, en un medio electrolítico ácido la morfología de la capa anódica presenta una formación porosa en comparación con el uso de electrolitos neutros; que conduce al crecimiento de películas de óxido compacto libre de poros llamado tipo barrera [5-9].

Con el avance de técnicas de investigación, como microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) en la década de 1980 [8,10,11], se logró establecer una mayor comprensión sobre los mecanismos de crecimiento de las capas óxidas de alúmina que permitieron establecer modelos de crecimiento que describen

su morfología. Estas técnicas permitieron ahondar más en las investigaciones que describen su morfología.

En el caso de la capa porosa de Al_2O_3 , muestra una estructura hexagonal en contraste a una película tipo barrera (sin poros) que fueron anodizados en un electrolito ácido y neutro respectivamente. Sólo fue hacia el año de 1995, cuando en condiciones altamente definidas (electrolito, tensión de anodización, etc) se obtuvo por anodizado poros dispuestos en una red hexagonal con un tamaño de poro de aproximadamente 150 nm, que evolucionó a un crecimiento auto organizado altamente ordenado de capas porosas hexagonales de alúmina (tipo panal) [6]. La formación de patrones altamente ordenados a menudo puede ser mejorada por un pretratamiento o sensibilización del sustrato a anodizar por diversas técnicas litográficas o de grabado [12-14].

El mecanismo de crecimiento de la alúmina anódica porosa es un proceso complejo que involucra tasas de formación de óxido y de disolución.

La formación de grupos o matrices de diferentes geometrías como poros/estructuras nanotubulares están sujetas a los factores anteriormente mencionados y está relacionada directamente a la composición química del electrolito. Se obtiene alúmina porosa en varios electrolitos que contiene ácido como fosfórico, oxálico, crómico y ácido sulfúrico en condiciones de voltaje y temperatura constantes [6-8,10-13,15-20].

En general la estructura de óxido poroso no se forma de manera inmediata, es decir, que sigue diferentes etapas de crecimiento donde se ven involucradas diferentes reacciones químicas tanto en la superficie del metal como en el electrolito.

La evolución de la morfología del óxido puede ser registrado como la respuesta de la corriente en el sistema (electrolito, electrodo) en un determinado tiempo de anodización. En el caso particular del óxido poroso de alúmina se divide en cuatro etapas diferentes, la primera etapa es la formación de óxido tipo barrera sobre la superficie del aluminio (Al) [21]; las tres etapas siguientes tienen relación a la evolución de los poros a estructuras más complejas, dando lugar a nanotubos de geometría hexagonal o circulares [12, 22, 23].

Desde el año de 2006 los investigadores se inclinaron por establecer los parámetros apropiados para obtener nanotubos con diversas morfologías y diámetros de poro [17-20,12]. Hoy en día, la alúmina porosa se utiliza en una amplia gama de aplicaciones como aislante térmico, absorción de gases, incluyendo numerosos enfoques en la nanotecnología moderna como microchips de ordenadores [24-31].

No sólo el aluminio anodizado en electrolitos acuosos ha sido utilizado para formar recubrimientos protectores o decorativos. Las investigaciones de diversos elementos por medio de la anodización electroquímica proporcionaron una serie de aplicaciones nuevas en diferentes campos de la ciencia como catálisis en fisicoquímica hasta implantes en medicina y odontología.

La síntesis de estructuras porosas tubulares por anodización química se ha extendido a elementos de transición ubicados en los grupos IVB y VB de la tabla periódica llamados "valve metal", tales como Zr , W , Nb , Ta , Hf , V , así como a varias aleaciones de estos

metales [32-42]. Se destaca el sistema auto organizado de nanotubos de dióxido de Titanio nano poroso por ser un material que presenta propiedades mecánicas interesantes y una excelente biocompatibilidad. Incluso la geometría de crecimiento vertical desde el sustrato permite una mayor percolación electrónica, necesaria para la transferencia de cargas entre las diferentes interfaz del sistema y el medio circundante proporcionándole propiedades únicas para la aplicación en fotólisis del agua y sensores de hidrógeno.

El descubrimiento de nanotubos auto organizados de TiO_2 se remonta entre los años 1978 y 1984 donde se utilizó un electrolito en presencia de iones de fluoruro y de ácido crómico respectivamente [43,44]. Se destacó el periodo comprendido entre los años de 1999 y 2007 donde se establecieron importantes contribuciones en relación a la síntesis de los nanotubos, donde juega un papel importante el contenido electrolítico, lo que ha dado lugar a diversas generaciones de nanotubos con diversas geometrías y tamaños.

Varias décadas de investigación han llevado a establecer algunos parámetros fundamentales en el crecimiento óptimo de nanoestructuras de TiO_2 según las características requeridas tanto en la geometría de la estructura (circular, hexagonal, paredes lisas o estriadas), como en las dimensiones de los nanotubos (diámetro, longitud, grosor de las paredes). Es importante obtener un crecimiento en un tiempo prudente con un máximo de aplicabilidad y mínimo costo desde el punto de vista industrial. Estas investigaciones permitieron clasificar las nanoestructuras según su contenido electrolítico en cuatro generaciones como se resumen en la tabla 2.1.

La literatura reporta nanotubos de TiO_2 con longitudes en 500-600 nm utilizando una solución electrolítica acuosa en presencia de ácido fluorhídrico (HF), constituyendo la primera generación [45-47]. La segunda generación tuvo como objetivo ajustar el pH del electrolito acuoso y el tiempo de anodización, que es crucial para la obtención de tubos con longitudes mayores [48,49]; en presencia de sales de fluoruro tales como fluoruro de potasio (KF), fluoruro de sodio (NaF), (NH_4F); incrementando la longitud del nanotubo en varios micrómetros con una tasa de crecimiento aproximadamente de 0,25 $\mu m/h$ [48-53]. La tercera generación se distingue por la utilizando de electrolitos orgánicos tales como etilenglicol (EG), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido ($DMSO$), formamida (FA) entre otros; y algunas pequeñas cantidades de agua, se obtienen estructuras de TiO_2 hasta varios cientos de nanómetros de longitud con diámetros pequeños, así como geometrías hexagonales [54,55]. Por último se presenta la cuarta generación donde la solución está libre de iones de fluoruro y se utiliza ácido clorhídrico (HCl) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [56-58].

TiO_2	Electrolito	Características
1ra generación [45-47]	Solución acuosa en presencia de HF	<ul style="list-style-type: none"> • 0,5 μm de longitud • Baja auto organización • Estrías en las paredes
2da generación [48-53]	Solución acuosa de sales de fluoruro (0,1-0,5 wt%)	<ul style="list-style-type: none"> • 5 μm de longitud • Auto organizado • Estrías en las paredes
3ra generación [54,55]	Solución orgánica con sales de fluoruro (0,1-0,5 wt%) y en presencia de agua (0,1-5wt%)	<ul style="list-style-type: none"> • 100-1000 μm de longitud • Auto organizado • Paredes lisas
4ta generación [56-58]	Soluciones libres de iones de fluoruro, utilizando HCl, H_2O_2	<ul style="list-style-type: none"> • Longitud de unos pocos cientos de nm • Nanotubos organizados

Tabla 2.1 Generaciones de nanoestructuras tubulares de TiO_2 obtenidos por la técnica de anodización.

Se puede apreciar que la utilización de electrolitos (acuoso, orgánico) promueve ciertas características tanto en la geometría de la estructura así como las dimensiones del óxido crecido. La 3ra generación llama mucho la atención ya que ofrece un conjunto de características muy útiles, rangos amplios de longitudes con diferentes geometrías tubulares, nanoestructuras auto organizadas con un crecimiento homogéneo y al utilizar algunos electrolitos orgánicos permite generar nanotubos hexagonales con paredes lisas, dependiendo del contenido de agua en la solución [59], en contraste de la 1ra y 2da generación con paredes de superficies estriadas.

Morfológicamente los nanotubos adquieren un tamaño longitudinal (L) desde el sustrato con diversas geometrías donde se puede medir el diámetro exterior (D_{ext}) e inferior (D_{int}) así como el grosor (G) de la pared del nanotubo, estos constituyen los parámetros micrográficos, como se muestra en la figura 2.1.

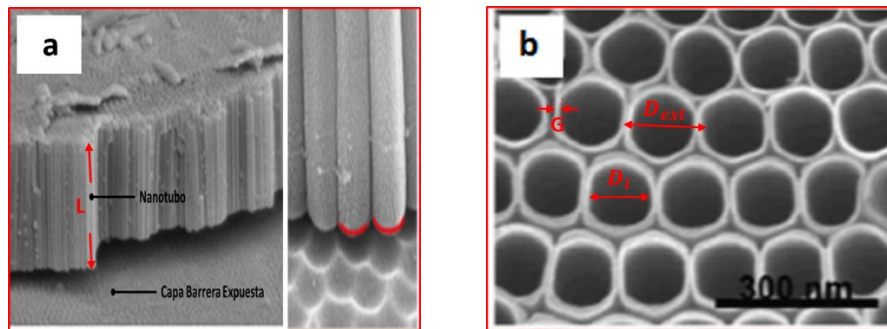


Figura. 2.1 Características morfológicas de los nanotubos de TiO_2 [59].

A continuación se hace mención de algunos estudios sobresalientes donde se utiliza electrolitos orgánicos para obtener nanotubos de TiO_2 . En el primer estudio se utilizan algunas especies catiónicas que contienen iones de F^- empleando FA , se mencionan en un segundo estudio algunos resultados del efecto de la variación de las dimensiones de los nanotubos con el voltaje; utilizando electrolitos orgánicos polares como $DMSO$.

Se finaliza este informe con la utilización de un electrolito orgánico del grupo de los dioles llamado Etilinglicol (*EG*) en mezcla de NH_4F , donde se presenta una descripción más precisa y detallada de los parámetros y dimensiones de las nano estructuras tubulares (tabla 2.2).

Usando el tiempo aproximado de anodización requerido para obtener la máxima longitud del tubo, se hizo un estudio del efecto con diferentes especies catiónicas (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , Bu_4N^+) sobre la formación de matrices de nanotubos de TiO_2 , utilizando como electrolito base FA/F^- en mezcla de 5% de H_2O , a una temperatura de 22 °C y un voltaje de anodización entre 15–35 V [60].

Este estudio arrojó que el fluoruro de tetrabutilamonio (Bu_4NF) produjo tubos de mayor longitud alrededor de 94 μm en contraste con los nanotubos más cortos con 2,9 μm usando HF a 20 V. Esta diferencia de longitud se atribuye al efecto inhibitor de los iones de amonio cuaternario, la reestructuración del disolvente y las reacciones de complejacion que se llevan a cabo en la capa difusa y por lo tanto a una disminución de la movilidad de los iones hidronio en la capa cercana obedeciendo al modelo de la doble capa eléctrica [61]. Este comportamiento restringe el espesor de la capa de óxido tipo barrera; una capa de óxido en la interfaz metal-óxido más delgada facilita el transporte iónico y por lo tanto aumenta el crecimiento de los nanotubos, también se aprecia una tendencia a la disminución del espesor de pared en concentraciones más altas F^- , ya que a más contenido de F^- mayor es el ataque químico.

M Paulose [62,63], encontró importantes resultados sobre el efecto de la variación de las dimensiones de los nanotubos con el voltaje. Utilizando variaciones de voltaje entre 10 a 70 V y de la concentración de HF (1 a 6%) en una solución que contiene DMSO, se obtienen nanoestructuras tubulares de TiO_2 con un tiempo de anodización entre 20 y 90 h a una temperatura aproximada de 22°C. Este autor llegó a la conclusión que la alineación vertical de los nanotubos y la morfología son independientes del voltaje. Encontró que cuando se incrementa el voltaje de anodización de 40 V a 60 V se incrementan las dimensiones del tubo como longitud, área superficial, tamaño del poro, grosor de las paredes, pero se destaca el aumento de la longitud de 45 nm a 93 nm y el aumento del área superficial de 1800 a 3200 nm^2 , esto se atribuye a fluctuaciones de disolución del metal (*Ti*).

Mediante muestras tratadas pre anodizado, en 0,5% de HF en agua a 20 V durante 20 minutos, seguido de la anodización en HF que contiene 2,0% de DMSO a 60 V durante 70 h se obtuvieron nanotubos con una longitud de 101 μm ; este aumento en el crecimiento es atribuido a el pre anodizado. También se pueden obtener nanotubos altamente ordenados utilizando de base el electrolito DMSO con una mezcla de iones de fluoruro y etanol, esta configuración de mezclas no arrojaron buenos resultados en cuanto a la longitud en comparación a los datos suministrados anteriormente, el crecimiento de los nanotubos tuvo una longitud de 2,3 μm [64].

Es a menudo común utilizar otros electrolitos orgánicos basados en la familia de las amidas como Formamida (*FA*), Dimetilformamida (*DFM*), entre otros, para crecer nanotubos. El

uso de estos electrolitos presenta un comportamiento inestable causando fluctuaciones en la corriente cuando se alimenta el sistema con 60 V causando problemas en el crecimiento. Pero empleando potenciales de anodización comprendidos entre de 10 a 50 V se obtienen matrices de nanotubos, en comparación con los electrolitos acuosos como KF o NaF que poseen un rango de voltaje entre 10 a 29 V lo cual es un limitante a la hora de utilizar potenciales más grandes. El uso de algunos electrolitos orgánicos permite disminuir el tiempo de anodizado a expensas del potencial.

Utilizando un potencial de 35 V en presencia de FA se obtuvo nanotubos con una longitud máxima de 70 μm con un tiempo de anodización de 48 h. Estas estructuras estaban caracterizadas por presentar un diámetro exterior medio de 180 nm y una pared de aproximadamente 24 nm de grosor [65]. Este estudio también mostró que después de establecer la longitud máxima de los nanotubos estos podrían disminuir su tamaño longitudinal al incrementar un tiempo de anodización prolongado, después de 88 h los nanotubos presentaban una longitud disminuida en 40 μm y al cabo de 164 h su longitud era de 10 μm [65]; este comportamiento podría ser atribuido a que la velocidad de disolución de los nanotubos en la solución es mayor que la tasa de crecimiento.

Actualmente diversos informes de la literatura, muestran que la utilización de electrolitos orgánicos en mezcla con otras soluciones lleva a mejores resultados en cuanto a la rapidez de formación de los nanotubos así como una longitud extensa con diversas geometrías como hexagonal o circular.

En la tabla 2.2, se cita algunos resultados de la literatura, utilizando un electrolito orgánico llamado Etilenglicol en mezcla con fluoruro del amonio (NH_4F) y otra mezcla de Etilenglicol con ácido fluorhídrico (HF). Se destaca el Etilenglicol, en comparación con otros electrolitos orgánicos, por tener un buen comportamiento a fluctuaciones de corriente y por establecer nanotubos con grandes longitudes y pequeños diámetros con un tiempo máximo de anodización (96 h). Se encuentra que utilizando una mezcla que consta de ($EG/NH_4F/H_2O$) se obtienen nanoestructuras con una longitud de 360 μm a expensas de los parámetros de anodización con un voltaje de anodización comprendido entre 20 V y 65 V, con un contenido de agua que oscila entre 1 a 4% y un rango de concentración de NH_4F entre 0,1 a 0,5 wt% (porcentaje en peso) [62,66]. Estas soluciones de anodización pueden ser reutilizadas por segunda vez como solución de anodización permitiendo mejoras sobre el crecimiento del óxido de TiO_2 .

En la misma tabla se reportan parámetros de concentración entre 0,1 a 0,5 wt% de NH_4F en EG , con un contenido de agua entre 1 a 3 vol% (porcentaje en volumen) durante 17 h de anodización con un voltaje constante de 60 V [57], se reportan las siguientes conclusiones:

- La longitud aumenta al aumentar la concentración de NH_4F hasta el 0,3% en peso.
- Para concentraciones de NH_4F hasta 0,3% en peso, la longitud de nanotubos aumenta al aumentar la concentración de H_2O hasta 2% en volumen.

- Entre 0,1 y 0,3% en peso de NH_4F y 1-2% en volumen de H_2O en la solución, en comparación con el uso de una solución fresca (sin ser utilizada), exhibió un aumento de la longitud de nanotubos que van desde 15 a 70 μm para el mismo potencial aplicado y duración.

Con una mezcla constituida de ($EG/HF/H_2O$) se destaca los nanotubos con una longitud de 15 μm , empleando un potencial de 60 V con las concentraciones y tiempo de anodizado indicadas en la tabla 2.2 [67]. Este estudio no muestra una longitud amplia de los nanotubos en comparación a los anteriores resultados utilizando ($EG/NH_4F/H_2O$).

En la tabla 2.2 se adjunta de forma resumida los parámetros y las dimensiones que adquieren las estructuras tubulares como longitud (L), diámetro interior (D_{int}) y exterior (D_{ext}), citando algunos estudios sobresalientes utilizando como electrolito EG y variaciones en la solución química y parámetros de anodizado.

Mezcla electrolítica	H ₂ O % volumen	Voltaje (V)	Tiempo (h)	NH ₄ F %wt			Morfología de la película	
				0,1	0,3	0,5		
				Longitud L (μm)				
EG / H ₂ O/ NH ₄ F [57,66]	1	60	17	54-70	67	47	Estructura tubular hexagonal	
	2			85-70	165	10		
	3			---	136	18		
	1*			70	156	115		
	2*			70	220	45		
	3*			---	100	66		
	H ₂ O 2% vol NH ₄ F 0,3 %wt	Voltaje \neq cte		20	d_{int} (nm)	d_{ext} (nm)		L (μm)
				40	45	65		5
				50	70	155		30
				60	90	140		45
				65	105	155		165
				80	135	185		105
				---	---	---	Corrosión del sustrato	
			60	Variando t (h)	Longitud L (μm)			
				4	58			
				17	160			
				21	188			
				40	289			
		96		360				
EG / H ₂ O/ HF [67]	H ₂ O %	HF%	60	24	Longitud L (μm)			
	10	0.5			15			

Tabla 2.2 Parámetros y dimensiones de nanoestructuras tubulares utilizando EG como electrolito.

En la mayoría de los procesos de anodizado electroquímico, la oxidación óptima se lleva a cabo con la adición de pequeñas cantidades de agua, degradamiento del electrolito de trabajo o simplemente por la absorción de humedad del medio ambiente. Este parámetro, entre otros, es clave para obtener una reacción de oxidación en poco tiempo ya que permite tener una fuente de oxígeno extra además del electrolito base. Utilizando un electrolito orgánico, la fuente de oxígeno es limitada ya que este está ligado fuertemente a las moléculas constitutivas del electrolítico [68], por lo tanto, es benéfico agregar la cantidad apropiada de agua para obtener formación de óxido.

Cuando el electrolito orgánico no posee la cantidad apropiada de agua en la solución química y cuenta con las condiciones ideales de voltaje, se presentan rupturas heterolíticas que permite la inyección de iones hidróxilo (OH^-) en las regiones no estequiométricas (regiones con deficiencia de oxígeno) dentro de la película debido a la limitada provisión de oxígeno. La incorporación de OH^- afecta negativamente a el transporte de iones a través de la película de óxido lo cual afecta su crecimiento, mientras que una pequeña cantidad incorporada de iones de OH^- y oxígeno conduce a una subestequiometría (vacancias de oxígeno) del óxido y conduce a una mejora del transporte iónico a través de la capa barrera [69-71].

Estudios que se enfocan en la influencia del contenido de agua en un electrolito orgánico reportan una cantidad mínima de agua de 0,18 % wt para la formación de óxido [72]. Pero no solo la cantidad de agua apropiada incide en la formación de las nanoestructuras tubulares de TiO_2 , también la presencia de iones de fluoruro (F^-) en la solución juega un papel importante ya que estos iones contribuye a la formación de los nanotubos a través del ataque químico.

Para optimizar el proceso de anodización no solo es necesario emplear un electrolito con las cantidades apropiadas de iones de fluoruro y agua sino también es necesario ajustar otros parámetros particulares del sistema (pH, voltaje y tiempo de anodización, estequiometría de los electrones, temperatura de la solución entre otras) que permiten un crecimiento del óxido según los fines del investigador. La mayoría de las anodizaciones están provistas por el crecimiento limitado de una capa de óxido que se caracteriza por la ausencia de formación de poros o nanotubos (capa tipo barrera); el crecimiento de esta capa anódica se detiene cuando adquiere un espesor crítico que incide en la migración iónica, con el ajuste preciso de iones de fluoruro permite la formación de nano estructuras tubulares y en principio extiende el grosor de la película anódica. Con un contenido elevado de F^- la formación de la capa anódica se extingue causando la disolución completa o parcial del mismo (fenómeno de electro pulido), típicamente se utiliza una concentración de iones de fluoruro entre 0,1-0,5 % wt [64,73-79].

De manera general, a la formación de los nanotubos se llega a través de un proceso de ataque químico y disolución, donde están involucrados fenómenos de transporte de masa a través de varias interfaz en el sistema. La clave para hacer crecer con éxito conjuntos de nanotubos largos, desde el punto de vista del contenido del baño químico, es mantener el contenido de agua del baño de anodizado por debajo del 5%. Con electrolitos orgánicos, en comparación con el agua, la disponibilidad de oxígeno es reducida y esto reduce la formación de óxido, se reporta nanotubos altamente ordenados con longitudes de más de 200 μm empleando electrolitos orgánicos polares como *DMSO*, *EG*, *FA* y N-metilformamida en presencia de iones de fluoruro [75-77,80].

Un contenido reducido de agua disminuye la disolución química del óxido en electrolitos que contienen flúor, ayudando así a la formación de los nanotubos más largos. El aumento de la longitud de los nanotubos puede establecerse por el aumento del voltaje de anodización ya que este contribuye al aumento de la fuerza de conducción para el transporte iónico a través de la capa tipo barrera en la parte inferior del poro, a su vez

resulta en un movimiento iónico más rápido de la interfaz de Ti/TiO_2 ; para bajos voltajes de anodización generalmente da como resultado nanotubos más cortos con diámetros más pequeños. La duración de la anodización también es importante ya que las longitudes aumentan con el tiempo hasta una longitud máxima de equilibrio, más allá del cual se acortan, presumiblemente debido a la disolución de ruptura inducida de los tubos. El tiempo de anodización, campo eléctrico en el óxido, pH y temperatura de la solución o baño químico, factores de estrés, procesos químicos locales y la presencia de ciertos iones inciden fuertemente en el crecimiento del óxido y futura evolución a nanotubos.

Posteriormente en esta tesis se hace un estudio de la cinética de crecimiento de nanotubos de TiO_2 basado en la 3ra generación, esta generación se destaca por establecer nanoestructuras con una amplia longitud y una aplicabilidad directa a la catálisis. Teniendo en cuenta los reportes anteriormente mencionados, se emplea una mezcla electrolítica constituida por las especies HF y NH_4F en conjunto de EG/H_2O con el fin de establecer nanotubos de TiO_2 con un tiempo mínimo de anodización y una máxima longitud de los nanotubos, utilizando el método fisicoquímico de electroposición (anodización) en condiciones potencioestáticas.

En este trabajo se estableció los parámetros óptimos de crecimiento de TiO_2 , en un volumen de 150 ml (constante) de solución electrolítica con un tiempo máximo de anodización de 60 minutos, variando las condiciones de anodización como: tiempo (t_{anod}), voltaje de anodizado (V_{anod}). En la solución anódica se modificó, químicamente, el valor del pH entre 4.8 y 5.1 variando las cantidades de fluoruro de amonio y agua.

2.2 Estructura Cristalina de TiO_2

El dióxido de Titanio es un semiconductor de Gap indirecto que cristaliza en tres estructuras principales diferentes (figura 2.1); rutilo (estructura tetragonal simple) [81], anatasa (estructura tetragonal centrada en el cuerpo) y brookita (estructura ortorrómbica) [82]. Se ha sintetizado otras estructuras, por ejemplo, cotunnita de TiO_2 a altas presiones [83]. Sólo el rutilo y la anatasa desempeñan un papel importante y presentan actividad fotocatalítica [84] entre otras aplicaciones. Las diferencias en su red cristalina dan lugar a distintas densidades y estructuras de bandas electrónicas, siendo las energías de banda prohibida de 3,2 eV para la anatasa y 3,0 eV para el rutilo [85]. De esta forma, el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo para muestras con elevada cristalinidad corresponde a longitudes de onda de 384 y 410 nm, respectivamente [84].

Generalmente no se obtienen fases puras sino algunas mezclas entre las fases de anatasa-rutilo que ofrecen aplicaciones directas a la degradación de contaminantes tanto naturales como sintéticas [86-88], la formación de diodos a escala microscópica que generan transferencia de electrones de la banda de conducción de la anatasa al rutilo, lo que favorece la transferencia de cargas [87].

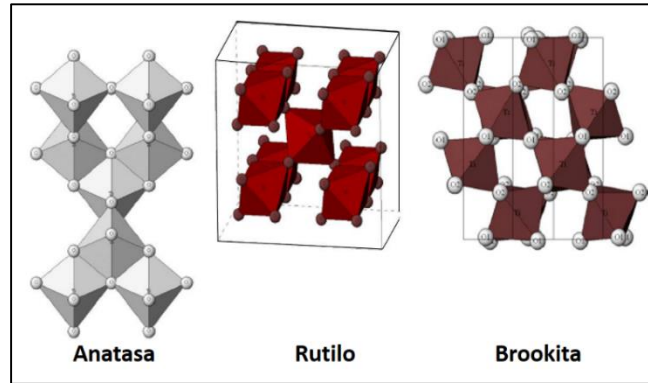


Figura. 2.2 Cadenas de Octaedros de las fases cristalinas de dióxido de Titanio.

La tabla 2.3 resume los parámetros de celda característicos para cada una de las fases cristalinas de TiO_2 , densidad y número de coordinación.

Estructura Cristalina	Sistema	Grupo espacial	Densidad (kgm^{-3})	Número de coordinación	Parámetros reticulares (nm)			
					a	b	c	c/a
Rutilo	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	4240	$[O_2^-]=3$	0.45	--	0.29	0.64
Anatasa	Tetragonal	$D_{4h}^{19} - I4_1/amd$	3830	$[Ti^{4+}]=6$	0.37	--	0.93	2.51
Brookita	Ortorrónica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	4170		0.54	0.91	0.51	0.94

Tabla 2.3 Comparación de las propiedades físicas y termodinámicas de las fases cristalinas de TiO_2 .

La cristalización está determinada por la tasa óptima de migración y transporte iónico en el sistema que favorece el crecimiento del cristal [89-91], esta puede ser inducida en electrolitos orgánicos variando los parámetros de anodizado [92,93], o con el aumento del contenido de agua y tiempo de anodización [94].

El proceso de sinterizado post-crecimiento también es una manera directa de modificar y mejorar las propiedades electrónicas y ópticas, es necesario establecer un análisis sobre la influencia de la morfología y composición de los nanotubos como lo establece Paramasivam et al [95] en sus investigaciones. Según la literatura científica [96,97], las fases Brookita y anatasa son polimorfos metastables y se transforman en rutilo en un intervalo de temperaturas (400 – 1200 °C), estas tres estructuras están formadas por octaedros distorsionados donde cada ion de Ti^{4+} está ubicado en el centro y coordina con seis iones O^{2-} , esta transformación es irreversible y se produce debido a factores como: la presencia de impurezas y el tamaño de las partículas. Las limitaciones impuestas en el proceso de sinterización impiden que haya una transformación de la fase anatasa a otras fases como rutilo [98-100].

Es muy importante conseguir una fase cristalina en los nanotubos de TiO_2 , porque proporciona mejores propiedades térmicas, mecánicas, eléctricas, ópticas y catalíticas en

contraste a fases amorfas [101]. La estabilidad de las diferentes fases de TiO_2 está ligado al método de deposición de las muestras, a las diferentes reacciones químicas que se presentan en la solución química y principalmente a las reacciones que tienen lugar en el electrodo [102].

2.3 Aplicaciones de los nanotubos de TiO_2

Durante los últimos 20 años de estudio sobre el TiO_2 han mostrado un campo muy vasto de aplicaciones, el dióxido de Titanio ha recibido considerable atención debido a sus propiedades funcionales en dispositivos fotovoltaicos [103,104] ya que presenta características semiconductoras con un gap de ≈ 3 eV, dispositivos foto catalíticos [105], sensores de gas [106] y dispositivos electro crómicos [107,108].

También el TiO_2 tiene otras aplicaciones en la rama de la medicina por tener características únicas que lo hacen un material biocompatible que suele ser utilizado como revestimientos biomédicos o recubrimientos superficiales inteligentes [109-121].

La arquitectura de la matriz de nanotubos posee altas relaciones de superficie a volumen, lo que permite tener un área superficial interna grande que permite aplicaciones directas en fotoelectrólisis aparte de tener excelentes propiedades de transferencia de carga [122-124].

Por ser un material fotosensible tiene aplicaciones en celdas solares sensibilizadas con colorante expandiendo el espectro de absorción a la región visible, especialmente la anatasa que presenta absorción a 387,5 nm [125].

El Titanio y sus aleaciones se utilizan ampliamente como implantes debido a su alta resistencia, biocompatibilidad y alto nivel de hemocompatibilidad por esta razón tiene una aplicabilidad en la química para actividad de células y la administración de fármacos [125].

Las películas de TiO_2 también permiten mejores eficiencias en sensores de UV en comparación con los sensores UV de silicio [36,37].

2.4 Métodos de Preparación de TiO_2

Para depositar nanoestructuras de óxido de metal se puede emplear una gran variedad de métodos de deposición que pueden ser físicos, fisicoquímicos y métodos químicos; a continuación en la figura 2.3 se mencionan algunas técnicas de síntesis que se aplican a los diferentes métodos.

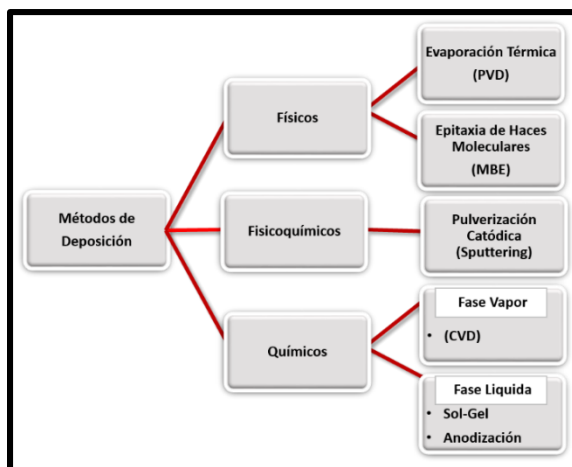


Figura. 2.3 Métodos de deposición con algunas técnicas de síntesis para obtener nanoestructuras.

Teniendo en cuenta que cada método tiene sus propias ventajas y parámetros de síntesis, a continuación se describen brevemente algunas técnicas de deposición más nombradas en la literatura, por ser las más eficientes y prácticas para la obtención de nanoestructuras; haciendo énfasis en el método de deposición química utilizando la técnica de anodización (electrodeposición) que se utiliza en la presente tesis.

2.4.1 Métodos Físicos

Estos métodos están caracterizados por la ausencia de reacciones químicas durante la síntesis de las nanoestructuras de óxido de metal. Se destaca la deposición por evaporación térmica (PVC), método epitaxia de haces moleculares (MBE), técnicas litográficas entre otras [78,79,129].

La técnica PVC es frecuentemente utilizada para depositar capas de diversos tipos de materiales, fundamentalmente de carácter metálico, donde el crecimiento se lleva a cabo a través del cambio de fase de vapor a sólido.

Se utiliza típicamente un horno tubular, el cual debe cumplir con características adecuadas de alto vacío en presencia de un gas inerte y a una temperatura elevada. Cuando el material a depositar se calienta a temperaturas elevadas hasta alcanzar una presión de vapor suficientemente alta, una fracción apreciable de átomos o moléculas escapan de la superficie que subliman en vapor de óxido de metal, este se condensa en forma de nanoestructura de óxido de metal que se deposita sobre un sustrato apropiado.

En técnica MBE se emplean electrones y protones dirigidos con alta energía, que causa que los átomos o moléculas de la superficie del metal de óxido sublimen a una fase de gas y se deposite en un sustrato. Sin embargo, esta la técnica de MBE es principalmente usada para sintetizar nanoestructuras para óxidos no metálicos.

2.4.2 Métodos Físicoquímicos

Entre las técnicas de deposición de carácter fisicoquímico se destaca la pulverización catódica (sputtering) utilizando procesos por plasma (ablación laser), procesos térmicos de formación (Oxidación) [59,68].

La técnica de Pulverización catódica fue desarrollada como una técnica alternativa a la evaporación, esta consiste en el bombardeo intenso de la superficie del óxido de metal con iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material (a través del intercambio del momento cinético) hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase vapor.

2.4.3 Métodos Químicos

Para crecer nanoestructuras de óxido por métodos químicos se destaca la fase en la cual se llevan a cabo las reacciones químicas. Existe varios métodos de deposición química en fase vapor (CVD) como: la técnica microwave-plasma, la técnica hot-filamentchemical vapor deposition (HFCVD), Hot-Filament Metal-Oxide Vapor Deposition (HFMOVD), la técnica metal-organicchemical vapor deposition (MOCVD) entre otras [63,69-75].

Estos métodos tienen en común reacciones químicas de las especies involucradas, donde se utilizan como precursores reactivos en fase de vapor y altamente volátiles, a diferentes presiones o a presión atmosférica y con una tasa específica de flujo. Los compuestos resultantes, a través de las reacciones químicas, se depositan sobre los sustratos obteniéndose la síntesis de nano productos [65,130,131].

En los métodos químicos en fase líquida la presencia del oxígeno desempeña un papel importante en la síntesis de la nanoestructura de óxido de metal, se presentan técnicas como: Solvothermal, hydrothermal, Sol-Gel, Electrodeposición Química [132,133].

La técnica Sol-Gel [134,135], parte de una mezcla de compuestos orgánicos derivados de un alcohol mediante la sustitución de un átomo de hidrógeno con un metal o de otras especies catiónicas (alcóxidos), agua y disolvente a la que se agrega un catalizador de tipo ácido o básico con el objeto de incrementar las constantes de hidrólisis y condensación.

Cuando se desencadena las reacciones de hidrólisis de los grupos alcóxidos y reacciones de condensación, con obtención de agua, da como resultado una suspensión de partículas discretas de muy bajo diámetro (partículas coloidales) (1-100 nm) en una fase líquida llamada Sol. A medida que continúan produciéndose estas reacciones, aumenta la viscosidad de la disolución hasta la formación de una matriz rígida y porosa llamada Gel obtenida después de un proceso de secado.

Las propiedades físicas (tamaño medio de poro, y la superficie específica del gel seco) de los productos finales obtenidos por Sol-Gel dependen fuertemente de las condiciones en que se desarrollan las reacciones químicas características de este proceso. Tales

condiciones están asociadas a la relación molar entre los reactivos, el tipo de disolvente, la naturaleza y concentración de los catalizadores y los alcóxidos precursores; que contribuyen a determinar las propiedades finales del material a preparar [136,137].

La técnica de anodización proporciona una vía muy conveniente para la síntesis de nanoestructuras de óxidos de metal, ya que se lleva a cabo a presión y temperatura ambiente, a través de reacciones electroquímicas.

La electroquímica es la parte de la química que estudia las reacciones de oxidación-reducción (Redox) donde hay transferencias de iones y electrones de las especies químicas involucradas. Esta puede dividirse en dos partes: una es la que estudia las reacciones químicas que se producen a partir de una corriente, conocida como electrólisis y se lleva a cabo en una celda electrolítica (figura 4.1) o reactor electrolítico y la otra, por el contrario, es la que estudia las reacciones químicas que producen una corriente eléctrica, proceso que se verifica en una celda o pila galvánica.

En general, los procesos electroquímicos pueden dividirse en dos grupos:

- Procesos sin cambios en los electrodos: en este caso los materiales que se introducen en el electrolito sirven únicamente como intermediarios para que en su superficie se realice la transferencia de carga y se oxiden o se reduzcan las especies presentes en el electrolito.
- Procesos en que los electrodos participan activamente: En este grupo los electrodos cambian y participan en la reacción oxidándose o reduciéndose.

Al contrario de las técnicas de deposición en alto vacío, tales como evaporación o sputtering, la deposición con anodizado electroquímico (anodizado) tiene atractivas cualidades como la relación efectividad/costo, la simplicidad de operación, y la posibilidad de efectuar el depósito sobre sustratos de geometrías diversas.

3. Marco Conceptual

3.1 Fundamentos Generales de las Películas de óxido Pasivadas

La pasivación es el proceso de formación de una película de óxido o hidróxido que crece espontáneamente por acción del medio ambiente o por medio de procesos electroquímicos, este proceso es conocido desde hace casi 200 años [138]. Se puede estudiar y comprender el proceso de pasivación, estableciendo un sistema donde un material (generalmente un metal) cumple la función de ánodo, sumergido en un medio electrolítico específico, al cual se le aplica una diferencia de voltaje o corriente externa generando una película de óxido relativamente inerte que se adhiere sobre la superficie de este material (protección anódica).

A través del tiempo, se establecieron diferentes técnicas de química analítica como espectrometría potencioestática y coulombimetría las cuales determinan la cantidad de materia transformada durante una reacción química, dicha reacción es provocada por una diferencia de potencial aplicada externamente (electrólisis), al medir la cantidad de electricidad consumida o producida acorde a la ley de Faraday de la electrólisis (ecu 3-1).

$$d = \frac{qM}{ZrF\rho} \quad (3-1)$$

donde M es el peso molecular, q es la carga que circula, r es el factor de rugosidad, ρ es la densidad del óxido, Z número de electrones intercambiados, $F= 1$ Faraday= 96500 c.

A partir de diversos experimentos se han estudiado las propiedades de las diferentes películas pasivas que se pueden fabricar. En el caso de la película pasiva de hierro, Faraday demostró que estas películas poseían una conductividad eléctrica [138,139]. Mientras que otros experimentos demostraron una conductividad iónica en películas pasivas aislantes sobre los llamados valve metals [140,141].

Existen algunos metales no estables que se disuelven por la corrosión en muchas soluciones. Los valve metals se caracterizan por mostrar cierta resistencia a la corrosión y bajo ciertas condiciones el metal reacciona químicamente de manera significativa generando una pasivación. Este comportamiento es debido a la inhibición de la disolución activa por una formación más o menos espontánea de una película pasiva densa de

limitada conductividad iónica, esto se puede estudiar a partir de las propiedades termodinámicas implementando un electrodo estándar de hidrógeno.

A continuación en la tabla 3.1 se muestran algunos datos termodinámicos, en el marco de condiciones estándares (usualmente agua), que solo abarcan el primer rango de la gama de estabilidad de las películas pasivadas [142-144]. Se destaca en esta tabla el espesor (d_o) de las películas pasivadas que consta desde películas monocristalinas en el caso del platino y oro (Au) a películas gruesas en el rango micrométrico. En esta tabla se puede apreciar que el TiO_2 alcanza un espesor máximo de 5,4 nm, convirtiendo al Ti en un candidato idóneo a la hora de formar películas pasivadas.

Metal	Óxido	$\rho(g\ cm^{-3})$	ϵ_r	$E_g(eV)$	$U_{ox}(V)$	$d_o(nm)$
<i>Ti</i>	TiO_2	3.4–4.2	7–114	3.2–3.8	-0.86	1.3–5.4
<i>Al</i>	Al_2O_3	3–3.4	7.5–15	7–9.5	-1.35	2–4.3
<i>Au</i>	$Au_2O_3/Au(OH)_3$	12.7	16–120		1.45	
<i>Ta</i>	Ta_2O_5	8–8.7	12–27	4–4.6	-0.81	1–2
<i>Zr</i>	ZrO_2	5.5–5.8	12–31	4.6–8	-1.43	1.7–5.3
<i>Fe</i>	Fe_2O_3/Fe_3O_4	5.2		1.9	-0.08	
<i>Pt</i>	PtO			1.3	0.98	

Tabla 3.1 Datos típicos para diferentes películas pasivadas.

Densidad ρ , permitividad dieléctrica ϵ , banda energías prohibidas gap E_g , potencial de equilibrio de electrodo de óxido U_{ox} , espesor del óxido d_o .

Pourbaix, por otro lado, contribuyó mucho en el entendimiento del equilibrio estable en las fases de un sistema electroquímico acuoso a través de diagramas, donde se diferencian las regiones de estabilidad termodinámica de un metal en un entorno específico bajo ciertas condiciones estándares. Generalmente para establecer estos diagramas solo se emplean elementos puros en especies como H_2O , oxígeno (O_2), hidróxilo (OH), (ningún otro agente complejante) y bajas concentraciones de las especies iónicas ($<10^{-6}$ mol/l).

Con base en cálculos termodinámicos (productos de solubilidad, ecuación de Nernst, constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos, equilibrio químico y la energía libre de Gibbs) el estado de un metal en la solución (con cierto pH y concentraciones de las especies redox) pueden ser predichas [145]. El resultado de tales cálculos es a menudo presentado en una gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) llamado diagrama de Pourbaix [146].

En estos diagramas se diferencian regiones donde el metal no es atacado o perturbado y es conocido como la región de inmunidad. Las regiones de corrosión, donde el metal sufre un ataque general y zonas donde el metal forma una capa estable de óxido en su superficie, bajo ciertas circunstancias químicas, llamada región de pasividad.

La presencia de aniones o moléculas que se unen a un átomo de un metal para formar un ion complejo (agentes complejantes), por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc, puede modificar apreciablemente los diagramas de Pourbaix de un metal cuando este presenta una reacción química. Cuando un metal o un ion central

se une o “compleja” con sustancias llamadas ligandos se crea un tipo de reacción química llamada reacción de complejación, dichas reacciones se pueden catalogar como complejos fuertes o débiles según su grado de estabilidad en disociación y fundamentalmente a la naturaleza del metal y de los ligandos, dichas reacciones hacen que el diagrama de Pourbaix sea más complejo y difícil de conseguir. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua.

A continuación se presenta el diagrama de Pourbaix para el Titanio [147]. En este diagrama se puede apreciar algunos datos electrónicos de este metal así como las diferentes zonas de estabilidad termodinámica. Llama especial atención la amplia zona de pasividad que constata con el grosor que adquiere el TiO_2 , se diferencia la posición de la banda de valencia y conducción (U_{CB}, U_{VB}), gap de energía ($E_g = 3.2 eV$), caída de potencial en la película de óxido ($\Delta\phi = U - U_{FB}$).

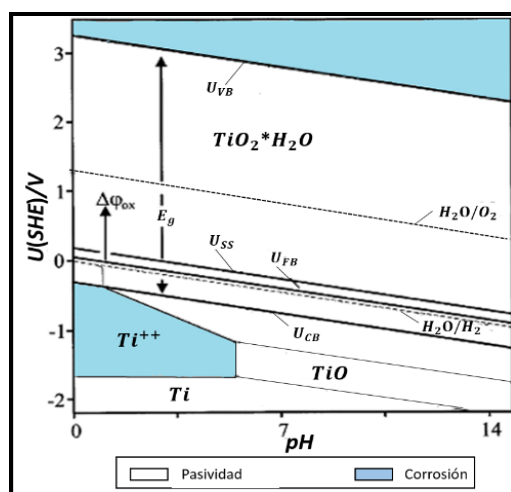


Figura. 3.1. Diagrama de Pourbaix para el Ti empleando un electrodo estándar de hidrógeno [147].

3.2 Etapas de Crecimiento de nanotubos TiO_2

El crecimiento de estructuras de TiO_2 con geometría tubular se lleva a cabo a través de la evolución de las diferentes etapas involucradas en un medio electrolítico, donde las reacciones electroquímicas en el sistema y el transporte de masa (iones) junto a las condiciones de anodización juegan un papel muy importante. Este medio es usualmente un solvente que contiene iones disueltos, que posee la capacidad de soportar un flujo de corriente y establecer una movilidad para dichos iones.

Las propiedades de este medio son críticamente importantes en cualquier experimento electroquímico. Estos experimentos constan de electrodos inmersos en el medio alimentado por una fuente externa de poder controlada (celda electroquímica).

Es necesario establecer un medio con características altas de solvatación para disolver los reactivos y productos de la reacción del electrodo si este no es inerte, con una viscosidad necesaria para permitir el rápido transporte de reactivos y productos hacia y desde los electrodos. Por último, un medio con una reactividad deseada, que sea compatible con fenómenos de oxidación y reducción de los electrodos o de las especies reactivas que pueden ser creados en los electrodos o productos reactivos creados en el electrolito.

Una de las cualidades más importantes que un medio debe poseer es la capacidad para soportar el flujo de corriente. En las reacciones electroquímicas siempre están presentes fenómenos de transporte de masa, y el electrolito proporciona la vía para que estos tengan una movilidad en la celda electroquímica manteniendo el equilibrio de carga.

La capacidad que adquiere el medio, en presencia de un campo eléctrico, para que las partículas cargadas transiten en el seno del electrolito es conocida como conductividad iónica (K). Esta propiedad se define como una sección transversal uniforme de área A y longitud L , cuya resistencia eléctrica es R , como se expresa en la ecuación 3-2.

$$K = \left(\frac{1}{R}\right) \left(\frac{L}{A}\right) \quad (3-2)$$

La conductividad iónica en electrolitos depende de dos factores principales:

- La concentración de los portadores de carga libres (iones).
- La capacidad de los iones para moverse en el campo eléctrico.

También la viscosidad del electrolito es un factor que incide en la conductividad y por ende en la movilidad de los iones.

La conductividad se ve profundamente disminuida por las fuerzas electrostáticas siguiendo la ley de Coulomb. Los iones libres se ven afectados por las fuerzas electrostáticas que los asocian con iones de signo contrario, para formar pares de iones eléctricamente neutros bajando la conductividad del electrolito. Este fenómeno se presenta preferiblemente en una solución que contengan electrolitos fuertes. Mientras que en soluciones con electrolitos débiles implica la formación de enlaces covalentes moleculares que no afecta considerablemente su conductividad.

La capacidad de los iones libres de moverse en un campo eléctrico se describe en términos de la velocidad que alcanza un ion (i) por unidad de campo eléctrico, es decir la movilidad (u_i). Considerando un ion como una esfera cargada y el disolvente como un fluido continuo, la movilidad de iones para un ion (i) está dada por la siguiente ecuación:

$$u_i = \frac{|Z_i|e}{6\pi\eta r_i} \quad (3-3)$$

donde Z es la carga del ion (i), e la carga eléctrica, η la viscosidad del solvente, r el radio iónico.

A partir de la ecuación anterior, se espera que las movilidades de los iones pequeños cargados sean altas en solventes de baja viscosidad y por lo tanto la transferencia de masa cargada sea rápida, causando un incremento de la tasa de crecimiento del TiO_2 .

Una alternativa interesante surge cuando se considera el efecto del tamaño de los iones en la conductividad del electrolito. Para los iones grandes parecerían estar desfavorecido debido a su baja movilidad. Sin embargo, los iones grandes pueden a veces ser más fácilmente solvatados que los iones pequeños, especialmente en solventes de baja polaridad.

En principio la formación y crecimiento de la película pasivada puede ser llevado a cabo bajo condiciones galvanostáticas (corriente de anodización constante), o manteniendo el voltaje de anodización constante es decir condiciones potencioestáticas. Mediante el uso de un potencial anódico (U) la velocidad de pasivación y futuro crecimiento de la película anódica puede aumentar.

Lo que se mide experimentalmente, en esta tesis, es la respuesta de la variación de corriente cuando hay una reacción de electrodo en cierta área de este conocida, esto es la densidad de corriente (J), con ciertos parámetros químicos y de anodización, es decir en condiciones potencioestáticas.

Para evaluar la cinética de las reacciones por métodos electroquímicos tales como procesos de anodización entre un sustrato y un electrolito, es a menudo conveniente utilizar curvas de polarización [2,3,148,149], tales como: curvas de densidad de corriente-tiempo o voltaje, como se aprecia en la Figura 3.2a y 3.2b respectivamente, donde se monitorea el crecimiento del óxido.

Curvas generales características que monitorean el crecimiento del óxido para “Valvemetal y Non Valvemetal”

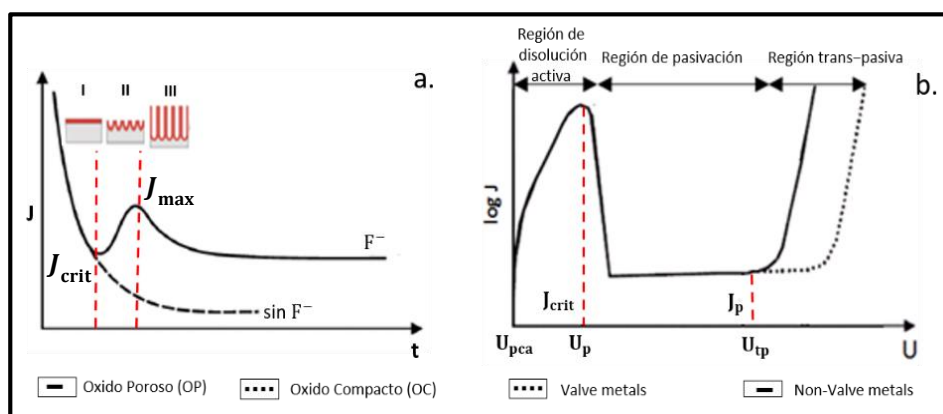


Figura. 3.2 Curvas características de las diferentes etapas de crecimiento del TiO_2 . a. Condiciones potencioestáticas. b. Condiciones galvanostáticas.

En la figura 3.2b se aprecia la curva (semi-logarítmica) de densidad de corriente (J) versus voltaje de anodización (V_{anod}). Se demarcan las diferentes regiones de polarización anódica para un electrodo de metal (Ti), que exhibe pasivación bajo condiciones de formación de óxido y se caracteriza en términos de la ecuación de Tafel [148, 150]. En esta curva se evidencian tres zonas o regiones bien definidas, a saber, una zona de disolución activa, una zona de pasivación y una región llamada Trans-pasiva. A partir del potencial de circuito abierto (U_{pca}) y bajo condiciones de formación de óxido, se alcanza un valor crítico de la densidad corriente (J_{crit}) y tiene lugar la pasivación del metal, donde este (el metal) reacciona de manera significativa creando una película pasiva densa de conducción iónica limitada (Región activa/Región transición pasiva) que varía su ancho bajo ciertas condiciones experimentales. Esta película pasiva es también llamada capa anódica de óxido tipo barrera u óxido compacto.

Para distinguir eficazmente las etapas de crecimiento de TiO_2 se hace uso de una escala $\log t$ - $\log i$ que permite identificar las etapas por el cambio de pendiente en las respectivas gráficas [151].

La formación del óxido se manifiesta por una disminución dramática de la corriente en la curva de polarización en el potencial correspondiente al potencial de pasivación (U_p). La densidad de corriente anódica se baja por varios órdenes de magnitud y se nivela a la densidad de corriente pasiva (J_p). La parte final de la curva de polarización es llamada región trans-pasiva donde la corriente aumenta rápidamente a medida que el potencial crece desde cierto valor (U_{tp}), este comportamiento suele estar conectado con los cambios irreversibles de la morfología de la superficie, el daño del material, la evolución de oxígeno u otras reacciones de descomposición del electrolito [2]. Para los valve metals, como el Titanio, el espesor de óxido aumenta linealmente con el potencial anódico, aumentando así su pasivación en la región de pasividad.

La figura 3.2a muestra la curva característica de las diferentes etapas de crecimiento del TiO_2 , es una gráfica de la densidad de corriente (J) versus tiempo de anodización (t_{anod}) en un baño químico en presencia y ausencia de iones de fluoruro, con las condiciones que produzcan a la formación de nanotubos. En esta gráfica se delimitan las diferentes etapas de crecimiento por la densidad de corriente crítica (J_{crit}) y la densidad de corriente máxima (J_{max}).

Se puede extraer información importante sobre el mecanismo de crecimiento de TiO_2 , mediante la curva de densidad de corriente-tiempo y un análisis de esta, es posible clasificar las diferentes etapas de crecimiento de la película anódica. Para el óxido tipo barrera o óxido compacto, la densidad de corriente simplemente decae a medida que la película adquiere más grosor esto es en ausencia de iones de F^- , sin embargo, para una capa de óxido poroso en presencia de iones de F^- muestra principalmente 3 etapas de crecimiento muy diferenciadas (I, II,III).

Adoptando un modelo donde el potencial de anodización influye de manera significativa, ya que el transporte de los iones a través de la película es controlada por el campo eléctrico

que atraviesa la película donde se distingue dos regímenes de intensidad del campo a saber:

- Un régimen de intensidad de campo bajo ($E_s < 10^5 V/cm$) donde el comportamiento de la película de óxido es óhmico, esto aplica en los primeros instantes de iniciado el anodizado.
- Un régimen de intensidad de campo alto ($10^7 V/cm < E_s < 10^6 V/cm$) donde la película de óxido tiene un comportamiento exponencial, en este, la energía de activación para un ion (o vacancia hopping Ti^{4+}) toma un papel relevante, puede ser o bien entre los sitios de la red de óxido, o entre las interfaces del óxido. Cuando hay un aumento infinitesimal del espesor del óxido resulta en una disminución de la intensidad del campo (ecu (3-6)) y una disminución exponencial de la densidad de corriente (ecu (3-5)).

Para comprender el comportamiento de crecimiento del óxido y su futura evolución en diversas estructuras, después de varias décadas de estudios teóricos y de resultados experimentales se llegó a postular las siguientes hipótesis:

- I. Los iones tienen una movilidad específica dentro de la capa anódica bajo la acción del campo eléctrico y el óxido puede crecer en la interfaz metal/óxido y óxido/electrolito [152].
- II. En forma general la conductividad de las películas del óxido tiene una componente de densidad de corriente iónica y otra electrónica, representadas por ($J_{aniones}, J_{cationes}$) y ($J_{electrónica}$) respectivamente, por lo tanto la densidad de corriente (J) a través del óxido es:

$$J = J_{aniones} + J_{cationes} + J_{electrónica} \quad (3-4)$$

La densidad de corriente se puede calcular de la densidad de corriente anódica o catódica parcial de todos estos procesos, en este caso se hace uso de la corriente anódica.

- III. La densidad de corriente está dada por la siguiente ecuación:

$$J = J_0 \exp(\beta \cdot E_s) \quad (3-5)$$

donde J_0 y β son parámetros constantes que dependen de la temperatura y la naturaleza del metal y E_s es la intensidad de campo eléctrico en el óxido. La expresión anterior se basa en estudios experimentales sobre el crecimiento del óxido en la década de los años 30 [153,154].

- IV. E_s es calculada de la caída de potencial a través del óxido y del espesor d_0 de la capa de óxido de la película o capa barrera (por la migración de los iones) y está expresada por:

$$E_s = \frac{\Delta U}{d_0} = \frac{(U - U_{ox})}{d_0} \quad (3-6)$$

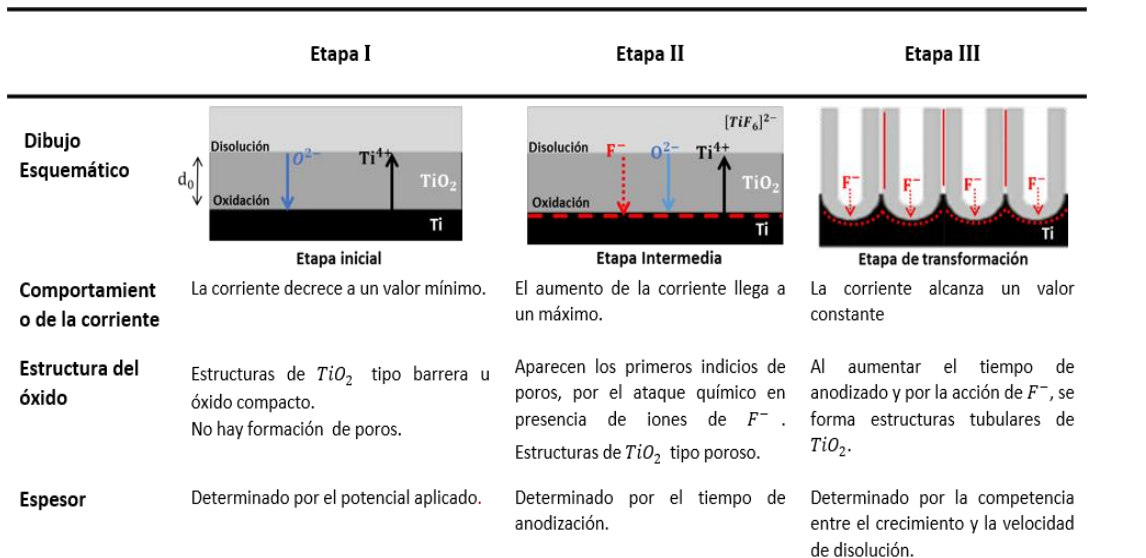
Estas hipótesis y evidencias experimentales se tienen en cuenta en el régimen de intensidad de campo alto, que se aplica a una amplia variedad de óxidos anódicos e incluso al crecimiento anódico de tipo barrera del TiO_2 [155].

Por lo tanto se puede concluir por las ecuaciones (3-5) y (3-6) que el espesor d_0 de la capa barrera es inversamente proporcional al logaritmo de J para un potencial de anodización (U) y en condiciones potenciostáticas.

Para estudiar las diferentes etapas de crecimiento y procesos involucrados en la anodización, se puede dividir por los cambios de morfología superficial y química del sustrato (Ti) a través del tiempo de anodización en condiciones óptimas de formación de nanoestructuras.

Se caracteriza con una etapa inicial (I) donde se forma una película anódica tipo barrera o compacta, una etapa intermedia (II) donde se forma y nuclean los poros y finalmente la etapa de la transformación (III) de poro a una estructura de morfología tubular, donde se establece una situación de equilibrio o estado estacionario de crecimiento.

Como se ilustra en la figura 3.3, son numerosas las características que deben ser cubiertas tanto en los parámetros de anodización como en los parámetros químicos para llegar a la formación de nanoestructuras tubulares de TiO_2 . En esta figura se menciona de una manera somera y resumida las tres etapas básicas crecimiento, haciendo énfasis en el comportamiento de la corriente durante la anodización, la estructura del óxido en las diferentes etapas y las restricciones en cada una de ellas. Posteriormente se ahondará de manera específica en cada etapa de crecimiento.



Convenciones: Metal (Ti) Capa compacta de óxido (TiO_2) Capa rica de fluoruro (F^-) Electrolito

Figura. 3.3 Esquema de crecimiento de TiO_2 en las diferentes etapas de anodización.

- **Etapa I**

Esta es la etapa inicial del proceso de anodización (esto es, a un valor dado de potencial aplicado U), la corriente decrece rápidamente a un valor mínimo debido a la formación de una capa pasivada de óxido compacto con alta resistencia eléctrica llamada capa compacta con un grosor (d_0). Esta capa se presenta sin o con la presencia de iones de F^- , la cual alcanza un espesor de hasta 50 nm en una solución orgánica a 20-25 V.

El crecimiento y formación de dicha película compacta, bajo la acción de un campo eléctrico aplicado, es resultado de una reacción de hidrólisis del metal producto de la difusión o movimiento de los cationes (Ti^{4+}) desde la superficie del Ti y la migración de aniones (O^{2-}) desde el electrolito generando la oxidación del metal.

Como se resume en la tabla 3.2, la naturaleza del electrolito determina el tipo de morfología que eventualmente caracteriza al óxido. Cuando se emplea un electrolito que no contenga iones de fluoruro, perclorato, cloruro o bromuro, eventualmente crece una película de TiO_2 tipo barrera que surge cuando el óxido anódico es insoluble en el electrolito [156,157], en caso contrario cuando el electrolito contiene los iones anteriormente mencionados se genera una morfología porosa/tubular.

Capa tipo barrera	Capa tipo nanoporoso y nanotubular
Estructura: Capa delgada y compacta.	*Se presenta una capa interna en la interfaz Ti/TiO_2 tipo barrera con un espesor menor igual a 50 nm. *Se forma una capa externa en la interfaz $Ti/electrolito$ con una morfología porosa/tubular con un grosor de 1000 μm .
Electrolito: Soluciones de ácidos sulfúrico, fosfórico, acético.	*Soluciones orgánicas acuosas que contienen iones de fluoruro *Soluciones orgánicas acuosas que contienen iones de perclorato, cloruro, bromuro.

Tabla 3.2 Diferentes morfologías de óxido de Titanio obtenidas por anodización.

Cuando avanza el tiempo (t) de anodización la película anódica adquiere más grosor y su resistencia eléctrica en general se incrementa, actuando como una barrera al flujo de iones y electrones causando que el proceso de oxidación sea más lento y eventualmente cesando, generando un equilibrio cuasi estacionario. Sin embargo, una vez formada la película pasiva, no debe ser considerada como una capa rígida, sino como un sistema en equilibrio dinámico entre la disolución de la película y el crecimiento.

Desde un punto de vista del número de transporte (t_i), en los primeros instantes de la anodización y dependiendo de la intensidad del potencial aplicado (primeros segundos hasta unos pocos minutos) la movilidad eléctrica del ion Ti^{4+} es menor que para el O^{2-} debido a su radio iónico, valores consignados en la tabla 3.3 [158-161], por lo tanto hay más movilidad de aniones (O^{2-}) que se depositan y penetran en la superficie del sustrato

formando la película pasivada de TiO_2 tipo barrera por atracción eléctrica, este hecho incide en espesor d_0 de la capa compacta de óxido y restringe el crecimiento al infinito generando un equilibrio eléctrico entre la solución y la película compacta.

	Radio Atómico (nm)	Radio Iónico (nm)	número de transporte de iones (t_i)
O	0.066 (covalente)	O^{2-} 0.14	O^{2-} 0.4
Ti	0.146 (metálico)	Ti^{4+} 0.064	Ti^{4+} 0.6
F	0.051	F^- 0.136	F^- ----

Tabla 3.3 Datos característicos de radio atómico, radio iónico y número de transporte del oxígeno y Titanio.

La presencia de la capa barrera libre de poros limita el espesor final del óxido a unos pocos cientos de nanómetros, algunos de los electrolitos que conducen típicamente a una película tipo barrera de TiO_2 son soluciones acuosas de ácidos sulfúrico, fosfórico o ácido acético entre otros [162].

- **Etapa II**

A fin de mantener el proceso de oxidación, los iones (O^{2-} , OH^- , Ti^{4+} , F^-) pueden moverse a través de la alta resistencia de la capa compacta y en esta etapa la porosidad es inducida por la presencia de F^- . A pesar de la porosidad inducida, la corriente cae a un mínimo debido a que el proceso todavía está dominado por la resistencia de la capa compacta. Esta etapa está acompañada por el progreso de nucleación de los poros conforme aumenta la corriente a un máximo, esto es debido a una disminución en la resistencia de la película anódica.

Los iones de F^- contribuyen con una constante rata de disolución o ataque químico sectorizado sobre la capa compacta, disminuyendo su espesor d_0 y generando la base de poros irregulares que penetran a esta capa, proceso que va acompañado con un incremento en la corriente.

En la formación de poros y su futura transición a tubos inciden diversos factores que deben ser tenidos en cuenta, como los siguientes:

El TiO_2 tipo barrera está sujeto a fenómenos de deformación o distorsión (estrés) que permiten la formación de diversos defectos de tipo superficial como grietas, espesores no uniformes, evolución de O_2 ; y defectos creados por las diferentes reacciones químicas y físicas tales como la cristalización de una película amorfa o la deshidratación de películas hidratadas [163], estos defectos permiten la creación y evolución de los poros.

Se destaca principalmente el estrés que generan expansiones y contracciones de la película de óxido anódico durante su crecimiento, ya que en estas zonas con defectos tiene lugar el primer ataque químico localizado, realizado por aniones de fluoruro que inducen a la formación de poros. También el estrés generado por fenómenos de electrostricción, defectos inducidos por los aniones móviles a través de la película (número de transporte)

[158], características del electrolito como viscosidad, conductividad y a la concentración de los iones de fluoruro en la disolución.

Para resumir, los modelos que tratan de proporcionar un razonamiento mecanicista de la aparición de los poros en general es atribuido a:

- El estrés en la interfaz del metal-óxido (volumen de expansión/electrostricción) [164,165].
- Repulsión de campos eléctricos [166].
- El establecimiento máximo de flujo de corriente [15,167].

La formación de TiO_2 auto organizado con geometría nanotubular no se obtiene de forma inmediata, para llegar a este arreglo geométrico es necesario que ocurra un cambio aleatorio a partir de una estructura porosa, donde hay una competencia entre poros fuertes (canales en el que el paso de la corriente y iones se ve favorecido) y poro débiles (canales donde el paso de corriente y iones es difícil) [168].

• Etapa III

Finalmente cuando la corriente alcanza un valor constante, se adquiere un estado de equilibrio, que se manifiesta por la formación del TiO_2 presentando una geometría tubular. La interpretación clásica de la etapa III, basado sobre un potencial de oxidación y el modelo de disolución, sería que se alcanza el estado de equilibrio debido a que la tasa de óxido en la interfaz de metal/óxido y la velocidad de disolución en la interfaz óxido /electrolito son iguales.

Dependiendo de la concentración de fluoruro se obtienen tres características electroquímicas:

- Si el contenido de fluoruro es muy bajo ($\leq 0,05$ wt%).

A un potencial U_p se forma una película anódica de óxido compacto con un grosor d_0 limitado donde no hay formación de poros en la superficie del óxido.

- Para una concentración intermedia de fluoruro.

Se presenta una competencia entre la formación del óxido y la solvatación del Ti^{4+} toma lugar, y la formación del óxido poroso o nanotubos puede ser observada.

- Para concentraciones altas de Fluoruro (1 wt%).

No se puede observar formación de óxido ya que todo el Ti^{4+} formado reacciona inmediatamente con el abundante fluoruro para formar $[TiF_6]^{2-}$ soluble (la reacción puede entonces ser controlada por difusión de $[TiF_6]^{2-}$ desde la superficie, y el electropulido de la muestra puede ocurrir).

Con base en reportes, la tasa de migración de F^- a través de la película anódica de TiO_2 es el doble de los iones de O^{2-} y por lo tanto se crea una capa rica en fluoruro en la interfaz

metal/ óxido. Se cree que esta capa provoca en ocasiones la separación de las películas anódicas de TiO_2 del sustrato, de una manera similar a la película de Tántalo en electrolitos acuosos y orgánicos [75,169-174], no obstante, estas pruebas muestran buena adherencia del óxido de Titanio al sustrato de Ti .

3.3 Química del Proceso de Anodización TiO_2 .

La electroquímica y más específicamente la electroquímica molecular o dinámica electroquímica [175,176], estudia los mecanismos de reacción en o cerca de un electrodo en un nivel molecular, tales mecanismos dependen de las condiciones experimentales particulares del sistema (electrodo/electrolito). El modelo de doble capa eléctrica permite dar una explicación de estas reacciones que se producen en los electrodos, a través de algunos mecanismos y propiedades de transporte de las especies cargadas implicadas dependiendo de los parámetros de anodización utilizados.

En general, la formación de matrices de nanotubos en electrolitos que contienen fluoruro es el resultado de tres procesos electroquímicos, que ocurren simultáneamente mediante la aplicación de un campo eléctrico externo donde se presentan fenómenos de electrólisis:

- I. Campo asistido de oxidación de Ti para formar TiO_2 .
- II. Campo asistido para la disolución química de iones metálicos de Ti en el electrolito.
- III. Disolución química de Ti y TiO_2 debido al ataque químico por iones de fluoruro.

Con parámetros de anodización adecuados, esencialmente existen tres posibilidades de reacción donde el ion de Ti^{4+} participa activamente y se enuncian a continuación:

- Los iones metálicos Ti^{4+} son solvatados en el electrolito, es decir que estos se unen o complejan con las moléculas del electrolito, donde podrían presentarse diferentes tipos de interacciones moleculares según el tipo de solvente.

Para solventes polares se presentan interacciones de tipo ion-dipolo, puente de hidrógeno, atracción dipolo-dipolo o fuerzas de London. Para el caso de solventes iónicos solo está presente la interacción ion-ion.

Cuando los iones Ti^{4+} son solvatados, el metal está continuamente disuelto y pueden presentarse fenómenos de corrosión o electropulido de este.

- Los iones de Ti^{4+} reacciona con los iones de oxígeno O^{2-} , (proporcionado por el solvente o por el contenido de H_2O presente); y formando una capa compacta de TiO_2 siempre y cuando TiO_2 no sea soluble en el electrolito.
- Bajo ciertas condiciones electroquímicas, se establece la competencia entre la solvatación y la formación de óxido (conduciendo a una capa porosa de TiO_2). Bajo condiciones experimentales aún más específicas, tiene lugar el crecimiento del óxido poroso y se establece su auto organización.

Tomando en cuenta un esquema de anodización clásico (figura 4.1) para una lámina de metal (*Ti*) como ánodo se forma un sistema de celda electrolítica. Con la aplicación del potencial mínimo de descomposición sobre el sistema (electrodos-electrolito) se establece la velocidad mínima de reacción en el sistema que incide fuertemente en la reacción de electrodo, además del fenómeno de electrólisis.

En toda electrólisis de disoluciones acuosas de ácidos, bases o sales tiene lugar una conducción iónica. Los iones positivos (cationes) se mueven hacia el cátodo (negativo) y los negativos (aniones) lo hacen hacia el ánodo. Este movimiento de iones constituye la corriente eléctrica en el seno del electrolito. Esta conducción eléctrica causa la ruptura heterolítica de las especies químicas presentes causando una serie de reacciones generales electroquímicas como: disociación, recombinación, hidratación, oxidación, reducción, condensación e hidrólisis; que tienen lugar en las diferentes interfaz del sistema y va acompañada de reacciones químicas en los electrodos.

En el caso de la anodización para valve metals, se han publicado varios modelos que consideran diferentes procesos de crecimiento de óxido en la reacción de electrodo, esta formación de óxido se puede interpretar como una respuesta del electrodo dependiendo de ciertas circunstancias y parámetros. En el caso puntual del electrodo de *Ti*, se forma o crece nanoestructuras auto organizadas de TiO_2 como respuesta.

En la tabla 3.4 se citan las reacciones más importantes que se llevan a cabo en la anodización de *Ti*, utilizando una disolución compuesta de (EG, NH_4F, HF, H_2O) en un proceso de electrólisis. En la primera parte se hace mención de las reacciones de Ti^{4+} con O^{2-} y OH^- , terminando con las reacciones donde están involucrados los iones de fluoruro.

Nombre de la reacción	Ecuación #	Reacción
Semi-reacción de oxidación	(1)	$Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4e^-$
Recombinación, hidratación	(2)	$Ti^{4+} + 4OH^- \rightarrow Ti(OH)_4$
	(3)	$Ti^{4+} + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2$
Reacción de condensación	(4)	$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$
Hidrólisis asistida por campo	(5)	$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$
Reacción de complejacion	(6)	$Ti^{4+} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-}$
Ataque químico	(7)	$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + H_2O$
	(8)	$Ti(OH)_4 + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 4OH^-$
Reacción general	(9)	$TiO_2 + 6NH_4F + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O + 6NH_4^+$
Reacción secundaria	(10)	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Tabla 3.4 Reacciones químicas involucradas en el proceso de anodización de *Ti*.

Teniendo en cuenta que la diferencia de voltaje produce una disociación sobre el electrolito en los primeros instantes de anodización, donde las moléculas del electrolito orgánico sufren una ruptura (fisión) heterolítica producto del campo eléctrico, creando iones de O^{2-} , OH^- y F^- . También se lleva a cabo una semireacción de oxidación provocando la

disolución del electrodo dando lugar a iones metálicos de Ti^{4+} (ecu 1). La recombinación de los iones de Ti^{4+} con O^{2-} y OH^- da como resultado reacciones de estados de hidratación que permite la formación de un óxido hidratado, que se produce en varias etapas y por simplicidad se resume en las ecuaciones 2 y 3.

Además el óxido se produce posteriormente cuando la capa anódica hidratada sufre una reacción de condensación (ecu 4), el crecimiento de la capa anódica de óxido es determinado por el campo aplicado, la movilidad y transporte de los iones a través del óxido.

Dependiendo de la tasa de migración de las especies iónicas involucradas (Ti^{4+} , O^{2-} , F^-), el incremento de nuevo óxido procede de la interfaz entre el metal y el óxido (metal/ óxido) o de la interfaz entre el óxido y el electrolito (óxido /electrolito).

En general la reacción detallada en el ánodo, conocido como hidrólisis asistida por campo, se lleva a cabo mediante la formación de una capa inicial de óxido sobre la superficie del Ti como resultado de la ecuación 5.

La presencia y el grado de concentración de F^- en el electrolito afecta fuertemente el proceso de anodización, los iones Ti^{4+} que son expulsados a la interfaz óxido/electrolito (después de la migración a través de la película de óxido), sufren una reacción de complejación del tipo ion-ion con los iones de fluoruros, que son solubles en agua, y se forma una especie estable termodinámicamente llamada hexafluoruro de Titanio $[TiF_6]^{2-}$ siguiendo la ecuación 6. Por otra parte, la presencia de fluoruros también contribuye con el ataque químico (ecu 7) a la formación de TiO_2 con estructura tubular.

Utilizando los parámetros químicos idóneos con la concentración de F^- y la cantidad de agua presente en el electrolito es posible construir nanoestructuras tubulares de TiO_2 siguiendo la reacción 9 También se presenta una reacción secundaria (ecu 10) que incide notablemente en la estructura del óxido y es la evolución de oxígeno que afecta a la eficiencia de crecimiento del TiO_2 , aparte de que juega un papel decisivo en la determinación de la estructura porosa o tubular [177,178].

La utilización de algunos electrolitos orgánicos permite la formación de nanoestructuras tubulares de amplias dimensiones por medio de los parámetros óptimos tanto químicos como de anodización. Con electrolitos orgánicos la donación de oxígeno es más difícil, el O^{2-} está fuertemente enlazado al carbono ya sea por un enlace simple ($C - OH$) o un enlace doble ($C = O$) [68], y da como resultado una tendencia reducida a formar óxido [179] en comparación con un medio acuoso [180,181]; sin embargo hay pocos estudios que indican que esto es posible [180]. Durante la anodización en un electrolito orgánico, el agua residual o deliberadamente añadida es generalmente la fuente de oxígeno en el proceso anódico [69,182].

Dentro de los nanotubos, la disolución química puede ocurrir debido a los iones de H^+ y F^- . Siempre que se produzca la oxidación se libera H^+ y es seguido por un aumento de

la acidificación local en la parte inferior de los nanotubos, esta acidificación acelera el proceso de disolución química.

Como se ve en la ecuación 9, la formación de los nanotubos está relacionado con la difusión de iones F^- a través de la capa de óxido y la formación de $[TiF_6]^{2-}$ que se extiende en el volumen del electrolito. Cuanto mayor sea el contenido de F^- , sin llegar a electropulido, más rápida es la tasa de ataque químico de la capa de óxido tipo barrera. Si la capa de óxido es lo suficientemente delgada, el transporte de iones de Titanio y oxígeno se produce fácilmente y ayuda adicionalmente en la reacción de oxidación anódica. El ritmo acelerado de ataque químico sobre la capa tipo barrera induce un crecimiento más rápido hacia el interior del nanotubo (figura 3.4).

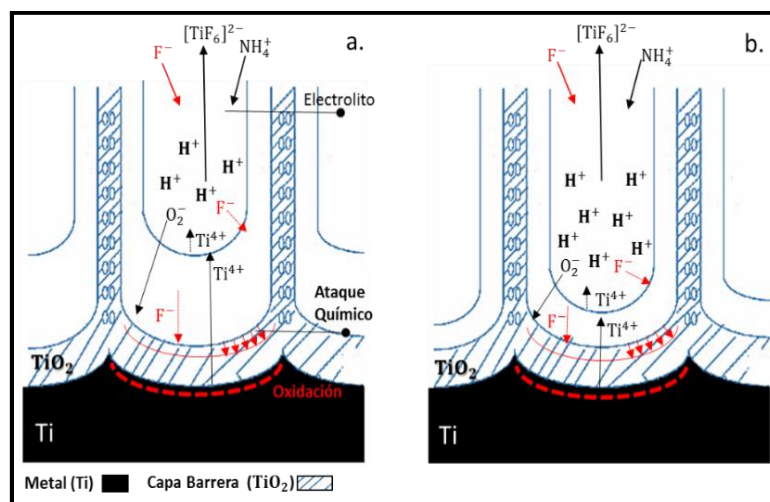


Figura. 3.4 Dibujo esquemático que ilustra el procedimiento de adelgazamiento del óxido en la parte inferior de los nano tubos: a). Baja concentración de iones de fluoruro. b). Exceso de iones de fluoruro.

Con una baja concentración de iones de fluoruro da como resultado una capa de óxido de un espesor considerable, la cual suprime el transporte de los iones de Titanio, oxígeno y flúor. Utilizando una concentración alta de iones de fluoruro surge una capa delgada de óxido que mejora el transporte de iones de Titanio, oxígeno y flúor, induciendo así el ataque químico en el interior generando un crecimiento más rápido de la nanoestructura.

Desde un punto de vista físico, en una reacción de electrodo en condiciones experimentales idóneas están involucrados principalmente fenómenos de transporte de masa en un medio electrolítico, antes de llegar a una estabilidad termodinámica; estos fenómenos se catalogan como la transferencia de electrones e iones, el transporte del producto de la reacción redox al volumen del electrolito.

La implementación de componentes orgánicos del electrolito en la película de óxido anódico contribuye en bajar la permitividad relativa de la película y aumentar su potencial

de ruptura dieléctrica [183]. El potencial de ruptura superior del óxido en electrolitos no acuosos permite una gama más amplia de posibilidades de anodización en el que se pueden conseguir matrices de nanotubos con grandes dimensiones.

La alta polaridad de los electrolitos orgánicos y la constante dieléctrica (K) tiene un papel importante en el crecimiento del óxido anódico. Para una diferencia de voltaje dado, la alta capacitancia electrolítica induce la formación de más iones metálicos (Ti^{4+}) mejorando la tasa de oxidación anódica, mientras la alta polaridad del electrolito permite una fácil disolución de las especies que contienen los iones de fluoruro, facilitando la disponibilidad en la interfaz TiO_2 /electrolito.

Las características de las paredes (rugosas, lisas o suaves) que conforma las estructuras de los nanotubos, pueden controlarse a través del uso de diferentes electrolitos y la movilidad que tienen las diferentes partículas (iones, electrones) en el medio electrolítico (viscosidad). Los disolventes de alta viscosidad reducen la movilidad de los iones de fluoruro y otras especies cargadas, reduciendo la tasa de crecimiento.

En la tabla 3.5 se comparan los datos correspondientes de viscosidad y constante dieléctrica a algunos electrolitos que se utilizan habitualmente para obtener nanotubos de TiO_2 [6,18,184-186].

Electrolito	Viscosidad (η) (cP)	Constante dieléctrica (K)
Glicerol	934	-----
Etilinglicol (EG)	16,1	37,7
Formamida (FA)	3,34	111
DMSO	1,99	47,2
Agua	0,89	78,39
<i>N</i> -methylformamide (NMF)	-----	182,4
(DMF)	0,79	38,3

Tabla 3.5 Propiedades de algunos solventes usados en electroquímica.

También la alta viscosidad contribuye a la reducción de las fluctuaciones de corriente y por lo tanto la formación de nanotubos de paredes suaves [73,187-189]. Las fluctuaciones de corriente durante la anodización resultan de las inhomogeneidades locales de la concentración de las especies iónicas, que causan que las paredes de los nanotubos presenten estrías o superficies rugosas [49,190].

De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein la difusión a través de un fluido es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \quad (3-7)$$

donde D es el coeficiente de difusión de una partícula con el radio (r), en un fluido con viscosidad (η), a una temperatura (T) y K_B es la constante de Boltzmann [187,191].

Se espera una tasa alta de crecimiento de los nanotubos en *EG*, ya que este presenta una viscosidad menor ($\eta = 16.1$ cP a 25°C) y un buen comportamiento frente a las fluctuaciones de corriente durante la anodización, permitiendo obtener nanotubos más largos [192].

3.4 Modelo de Doble Capa Eléctrica

Es de gran importancia el estudio de los procesos que ocurren a nivel de la zona de interfaz en un sistema que se compone de un electrolito y un electrodo, puesto que de esta manera se tendrá una mejor comprensión del comportamiento macroscópico del sistema y su cinética.

En todos los procesos de electrodo, es decir en aquellos donde el proceso electroquímico se establece en la región que incluye la interfaz electrodo-solución, se genera una distribución de cargas generando una capa de carga espacial en el sólido (electrodo) (incluso cuando no se aplique un potencial al electrodo) y una zona conocida como doble capa eléctrica (figura 3.5) [193].

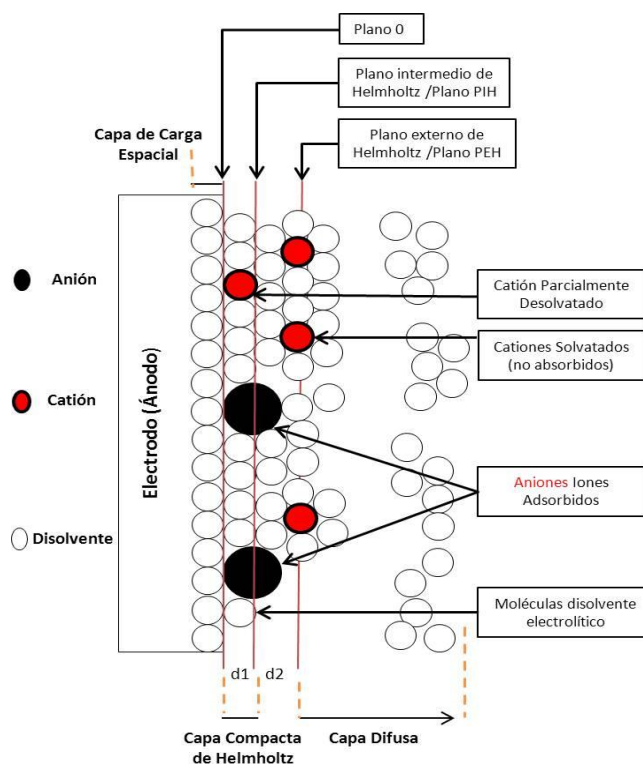


Figura. 3.5 Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfaz electrodo solución

La doble capa eléctrica es la estructura que comprende la región de la interfaz entre dos fases. Contiene una distribución compleja de carga eléctrica que proviene de la transferencia de carga (control de transporte de masas) entre fases como adsorción de los

iones positivos y negativos, orientación de las moléculas con momento dipolar y polarización de la carga eléctrica con las moléculas entre otros fenómenos de transporte.

La región de la doble capa está dividida a su vez en subregiones o capas más delgadas que se separan a través de planos situados entre la interfaz, plano intermedio de Helmholtz (PIH) ubicada a una distancia d_1 y es la zona en donde se encuentran los centros de los iones adsorbidos, plano externo de Helmholtz (PEH) es la zona donde se encuentran los centros eléctricos de los iones solvatados más cercanos ubicada a una distancia d_2 . La capa más cercana al electrodo es llamada capa interna y está integrada de moléculas de solvente y otras especies que se denominan adsorbidas, esta capa es también llamada como capa compacta de Helmholtz o de Stern; también se diferencia la capa difusa donde los iones no adsorbidos (debido a la agitación térmica en la solución) se distribuyen en una región tridimensional que va desde el PHE hasta el volumen de la solución.

4. Aspectos Experimentales y Técnicas de Caracterización.

4.1 Montaje Experimental

Para llevar a cabo la síntesis y el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 por la técnica de anodización se hace uso de una celda electrolítica. La figura 4.1 es el diagrama del montaje experimental utilizado en esta tesis, este montaje cuenta con dos electrodos de Titanio posicionados paralelamente y separados 2 cm, que participan activamente conectados en serie a una diferencia de potencial eléctrico controlado, en condiciones potencioestáticas (voltaje cte) e inmersos en un baño electrolítico. En este montaje también está conectado un multímetro (marca Tech TM-105) el cual registra la respuesta de la corriente en el sistema (electrolito-electrodo) durante el tiempo de anodización, estos datos son guardados automáticamente mediante una interfaz al computador. El comportamiento de estos datos permite establecer las diferentes etapas de crecimiento y la evolución de la morfología del óxido crecido.

La diferencia de potencial aplicado es con el fin de acelerar las semi-reacciones químicas de Redox en las superficies de cada electrodo de dicha celda, y establecer un fenómeno de electrólisis. También el potencial eléctrico brinda la energía de disociación heterolítica de enlace para que las moléculas presentes en el electrolito sufran una ruptura de los enlaces químicos generando iones mediante reacciones electroquímicas estableciendo una conducción electrolítica.

Por otro lado el efecto del potencial sobre el ánodo de Titanio hace que este se polarice generando una migración de iones de Ti^{4+} a la interfaz electrodo/electrolito creando una capa de carga espacial, en el lado del metal producto de la reorganización de los electrones que han quedado tras la migración de dichos iones.

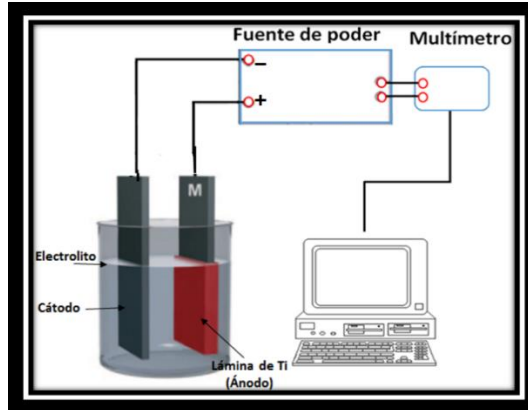


Figura. 4.1 Diagrama del montaje experimental (celda electrolítica).

4.2 Preparación de las Muestras

Se utiliza como ánodo una lámina de Titanio (*Ti*) con un área de exposición de $2,5 \text{ cm}^2$ y $0,03 \text{ mm}$ de espesor con una pureza de $99,6 \%$ (grado 2). En presencia de ultrasonido, durante 15 min , las láminas se esterilizan utilizando alcohol isopropílico y se secan a temperatura ambiente en una cámara con el fin de evitar impurezas en el proceso de anodización.

En la figura 4.2 se resumen los pasos para el crecimiento de nanotubos de TiO_2 .

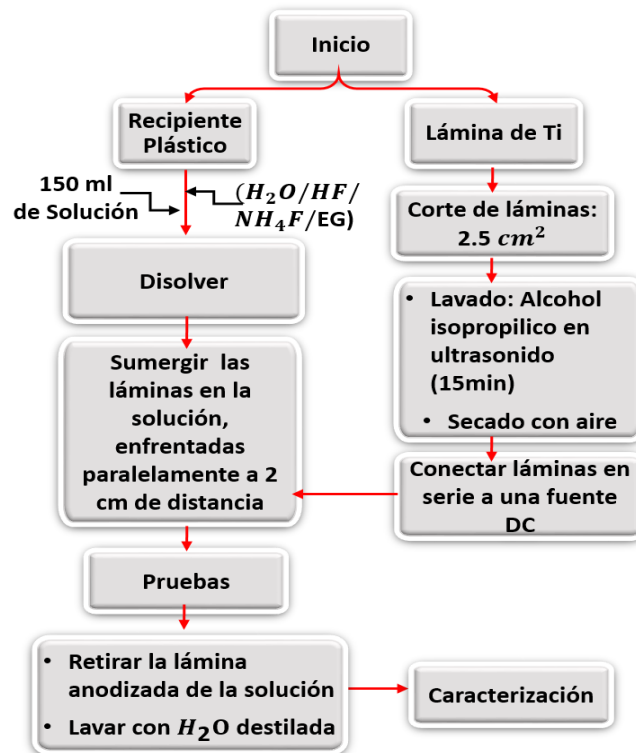


Figura. 4.2 Diagrama esquemático de los pasos para la fabricación de nanotubos de TiO_2 .

Teniendo en cuenta la información suministrada en el capítulo 2 (tabla 4.1), se establecen nanotubos de TiO_2 en un tiempo de anodización reducido, utilizando una mezcla electrolítica constituida por etilenglicol (EG) como solvente orgánico marca sigma, ácido fluorhídrico al 40%, fluoruro de amonio marca panreac (HF/NH_4F) y agua destilada (H_2O).

La primera etapa de fabricación consiste de varias series de pruebas para establecer la mayor longitud de los nanotubos expuestos, es decir sin ninguna capa superficial en los nanotubos.

Se varía la concentración en volumen de HF y la concentración en peso de NH_4F , manteniendo constante el contenido de H_2O y el voltaje de anodización con 20 V y 2 ml respectivamente, y completando un volumen de 150 ml con EG a diferentes tiempos de anodización.

La segunda etapa de fabricación, parte de los resultados obtenidos en la primera etapa, en la cual se evalúa la cinética de crecimiento.

Se varía en un amplio rango los parámetros de anodizado como tiempo y voltaje a través de algunas series de pruebas. También se varía los parámetros en la solución química como la concentración de agua y cantidad de fluoruro de amonio.

4.3 Técnicas Experimentales utilizadas

En este estudio se hace uso de algunas técnicas de caracterización como son: microscopía electrónica de barrido, espectroscopía ultravioleta-visible y difracción de rayos x.

Se estudia la evolución de la densidad de corriente en función del tiempo (J vs t) que permite establecer las etapas de crecimiento de los nanotubos de TiO_2 , para finalizar se utiliza fluorescencia (XRF) que permite el análisis elemental de los nanotubos.

4.3.1 Caracterización Morfológica

La caracterización morfológica de los nanotubos de las pruebas de TiO_2 se realizaron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (VEGA3 SB) (SEM por sus siglas en inglés) en la modalidad de emisión de campo con electrones secundarios (SE). Se analizan las micrografías, (imagen suministrada por SEM), mediante un software de procesamiento de imagen digital desarrollado en el National Institutes of Health llamado ImageJ [194] con el objetivo de conocer los parámetros micrográficos como el diámetro de poro, longitud tubular.

El método se basa en impactar y perturbar electrónicamente un material por un haz de electrones de alta energía, (electrones incidentes EI), utilizando un sistema de lentes y un campo eléctrico generado por unas placas para focalizar este y condensarlo. El haz puede ser direccionado a un punto sobre la muestra mediante el uso de bobinas integradas en el equipo.

El material impactado produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo cada una de dichas señales ofrece información independientemente acerca de la topografía, composición entre otras características del material. Se generan 2 tipos de señales: los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE).

En este estudio se hace uso de la señal de los electrones secundarios, producto de la colisión de los electrones incidentes con los átomos superficiales de la muestra (los primeros cristales), ya que son electrones (de baja energía entre 10-50 eV) que proveen información de la superficie del material y por ende se pueden utilizar para analizar la morfología superficial de las pruebas [195]. El equipo SEM registra la respuesta del material, producto del impacto electrónico, que produce un flujo de electrones (SE) que salen de la muestra y que son detectados.

El equipo está provisto con dispositivos de detección que registran la cantidad de electrones y la convierte en una señal digital que puede ser interpretada como intensidad de color para construir una imagen (imagen SEM) [195]. La calidad de la micrografía, en términos del contraste, puede ser afectada por el número atómico y por las características superficiales de la muestra generando un contraste por diferente elemento químico o un contraste topográfico respectivamente.

4.3.2 Caracterización Estructural

Las medidas de difracción, obtenidas por el uso de un difractómetro, permiten obtener información de las propiedades estructurales del material como lo son la identificación de los planos cristalinos, la presencia de fases, el tamaño del cristal, entre otros.

El método de difracción de rayos x se basa en la interferencia de una onda electromagnética (onda plana) que interactúa con los átomos de un material en estudio (Figura 4.3), esta onda puede ser absorbida o dispersada generando una interferencia constructiva o destructiva.

Cuando el frente de onda del rayo x incide en un átomo en forma especular, este proceso se garantiza si la longitud de la onda plana es del orden de la magnitud de las distancias interplanares, comúnmente del orden de 10^{-10} m (Å), este sufre un proceso de difracción que cumple la condición de Bragg. Los ángulos de dispersión específicos, denotados θ_{hkl} , contienen la información del ordenamiento de los átomos y la intensidad contiene la información de la ubicación de los electrones dentro del ordenamiento atómico.

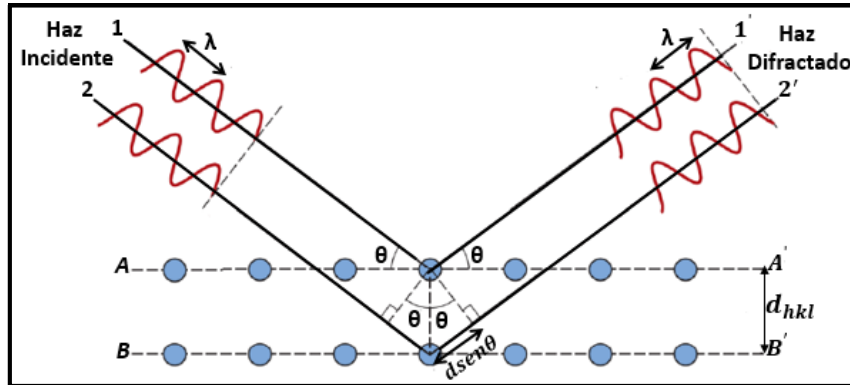


Figura. 4.3 Esquema de difracción de rayos x.

Como se puede ver la figura 4.3, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d \sin(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así, obtenemos la condición para la difracción de Bragg (ecuación 4-1). Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$. Esta es la razón de porque no podemos usar luz visible ($400 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$).

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (4-1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es el espaciado de los planos atómicos hkl y θ es el ángulo de difracción con respecto al plano y en donde se tiene una interferencia de tipo constructivo. La magnitud de la distancia entre dos planos adyacentes y paralelos entre sí está en función de los índices de Miller, los cuales representan la orientación de los planos de la estructura cristalina derivado de un sistema coordenado que contiene 3 ejes.

El difractómetro puede configurarse en dos modos de operación, Bragg-Brentano y Haz rasante. La configuración θ - 2θ o Bragg-Brentano es más utilizada para muestras policristalinas en forma de polvo, película delgada o multicapa. En esta configuración el ángulo de incidencia y de detección son iguales y ambos varían simultáneamente manteniendo la condición de reflexión (ecuación 4-1). La configuración de incidencia rasante es más utilizada a estructuras que tienen una orientación preferencial donde el sustrato no contribuye de manera significativa, en esta configuración el haz incide en un ángulo muy pequeño y el detector barre la muestra [196].

La caracterización estructural de las pruebas experimentales permitió establecer los parámetros de red y su estructura teórica. Mediante el método Rietveld [197] se ajustó los parámetros al perfil experimental mediante el software Fullpro [198], y se identificó la estructura cristalina utilizando software VESTA [199].

4.3.3 Caracterización Óptica

La caracterización óptica de las muestras obtenidas de TiO_2 se lleva a cabo mediante el uso de un espectrofotómetro (Cary 5000 UV-vis), en la modalidad de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés) (Diffuse Reflectance Apectroscopy), y programado en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 2500 nm con una resolución espectral de 1 nm.

El espectrofotómetro está provisto de un accesorio llamado esfera integradora, consiste en un cuerpo esférico hueco recubierto en su interior de un material altamente reflectante que envía la luz reflejada por la muestra al detector, previamente calibrada con un espectro de referencia.

En general la luz interacciona fundamentalmente con las vibraciones moleculares y los electrones menos ligados de los átomos. En el caso de una capa delgada los principales efectos del material sobre la luz se traducen en fenómenos de emisión, reflexión y refracción, interferencia y difracción, absorción y esparcimiento.

Particularmente en esta sección se enfatizara en los efectos de reflexión, refracción y absorción. Teniendo en cuenta que la cantidad de luz reflejada por una superficie es la reflectancia, esta se refiere a la relación entre la potencia electromagnética incidente con respecto a la potencia que es reflejada en una interfaz, cuya magnitud (número real positivo) es el cuadrado de la magnitud de la reflectividad (número complejo) demostrado por las ecuaciones de Fresnel para una capa simple.

Definiendo I_0 como la intensidad incidente de la superficie con un espesor t y r_1, r_2, r_3 los coeficientes de reflexión en la cara frontal, interior y posterior (trasera) de una película. Como se muestra en el diagrama 4 un haz de luz incide sobre una película y parte de este se refleja en el mismo medio (aire) y otra parte se refracta dentro de la película [151].

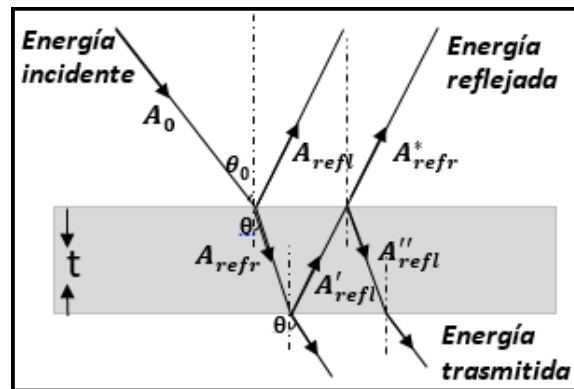


Figura. 4.4 Representación de los fenómenos de reflexión y trasmisión [151].

Donde se hace referencia a la amplitud del haz incidente, reflejado y refractado: (A_0), (A_{refl}) y (A_{ref}) respectivamente.

Tomando como A_0 la amplitud del haz incidente, la amplitud del haz reflejado y refractado en la superficie está dado por:

$$A_{refl} = A_0 r_1 \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right) \quad (4-2)$$

$$A_{ref} = A_0(1 - r_1) \exp[-(\alpha + j\beta)t] \quad (4-3)$$

α constante de atenuación, β factor de fase y t el espesor de la película. Este haz refractado es nuevamente reflejado en el interior de la superficie de la película. La amplitud de la onda reflejada en la cara interior de la interfaz del medio *I* y *III* está dado por:

$$A_{refl}^I = A_0(1 - r_1)r_2 \exp[-(\alpha + j\beta)t] \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right) \quad (4-4)$$

Este haz se refleja y refracta en el lado posterior de la cara incidente (interfaz del medio *II* y *I*). La amplitud del haz reflejado y refractado es:

$$\begin{aligned} A_{refl}^{II} &= A_0(1 - r_1)r_2r_3 \exp[-2(\alpha + j\beta)t] \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right) \\ A_{refr}^{II} &= A_0(1 - r_1)r_2(1 - r_3) \exp[-2(\alpha + j\beta)t] \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (4-5)$$

Y la amplitud resultante del haz reflejado:

$$A = A_{refl} + A_{refr}^{II} \quad (4-6)$$

$$\begin{aligned} A &= A_0 \exp\left(\frac{-j\pi}{2}\right) [r_1 + (1 - r_1)r_2(1 - r_3) \exp(-2(\alpha + j\beta)t)] \\ A^* &= A_0 \exp\left(\frac{+j\pi}{2}\right) [r_1 + (1 - r_1)r_2(1 - r_3) \exp(-2(\alpha - j\beta)t)] \end{aligned} \quad (4-7)$$

Por lo tanto, la intensidad (*I*) del haz reflejado es:

$$I = AA^* \quad (4-8)$$

$$I = I_1 + I_2 \exp(-2\alpha t) + I_3 \exp(-4\alpha t)$$

$$I_1 = I_0 r_1^2; I_2 = 2I_0 r_1(1 - r_1)(r_2)(1 - r_3) \cos(2\beta t); I_3 = I_0(1 - r_1)^2 r_2^2(1 - r_3)^2. \quad (4-9)$$

El término $\cos(2\beta t)$ es igual a 1, teniendo en cuenta que el espesor de la película es muy grande comparado con la longitud de onda. Tomando I_2 como constante, I_3 se ignora debido a una alta absorción comparado con I_2 y $I_1 = I_{m \text{ in}}$

$$I = I_{min} + I_2 \exp(-2\alpha t) \quad (4-10)$$

donde I_{min} es la reflexión de la parte superior de la película y $I_2 \exp(-2\alpha t)$ es la reflexión desde el interior de la superficie. Considerando $I = I_{max}$ se llega a:

$$2\alpha t = \ln\left(\frac{(I_{max}-I_{min})}{(I-I_{min})}\right) = \ln\left(\frac{(R_{max}-R_{min})}{(R-R_{min})}\right) \quad (4-11)$$

la reflectancia R está dado por $R = \frac{I}{I_0}$.

La absorción se produce cuando el material disipa la energía, este fenómeno está dado por la excitación de un electrón de un estado menor de energía a un estado mayor, dependiendo de las transiciones de estados posibles.

Estas transiciones ocurren de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción mediante la absorción de un fotón, la transición a estados posibles está sujeta a la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el punto más alto de la banda de valencia es decir al gap (E_g) del material [200].

$$E_{fotón} = h\nu \geq E_g \quad (4-12)$$

En caso de transiciones directas para un semiconductor la banda de valencia y la banda de conducción están posicionados paralelamente, es decir, las bandas están en un punto central de la zona de Brillouin ($K = 0$) [201].

- Transición directa (bandas parabólicas; $K = 0$) el coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4-13)$$

los términos de la (4-13) corresponden a : Coeficiente de absorción (α), Energía absorbida ($h\nu$), Constante de absorción (A), Energía de banda prohibida (E_g), el término $1/2$ corresponde a la transición directa.

donde $A = \frac{q\left(\frac{2m_h m_e}{m_h + m_e}\right)}{nch^2 m_e}$; siendo m_h y m_e la masa efectiva del hueco y electrón respectivamente, n es el índice de refracción y q es la carga del electrón [202].

- Transición indirecta: ocurre cuando el momento no se conserva con la absorción de un fotón, para conservar el momento es necesario absorber o emitir un fonón.

Por conservación de energía se tiene que:

$$h\nu = E_c - E_v \pm E_p \quad (4-14)$$

El electrón excitado del borde de la banda de valencia (E_v) hacia el borde de la banda de conducción (E_c) tiene el mismo valor k , y adicionalmente realiza una segunda transición cuando emite un fotón para alcanzar el nivel más bajo de energía de la banda de conducción [203].

Para este caso, el coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (4-15)$$

Se estima el E_g (gap) del material mediante una gráfica de las energías del fotón incidente ($h\nu$) (abscisa) y la teoría expuesta en el artículo de [151] que es similar al modelo de Tauc o el modelo de Kubelka-Munk. El valor de E_g se obtiene en el punto de intersección en el eje de las abscisas por medio de la línea tangente a la gráfica.

4.3.4 Caracterización Elemental

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos x, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos x interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo [204].

En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos x es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado.

Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenaran el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos x. Precisamente, este proceso de emitir rayos x es conocido como fluorescencia de rayos x. El fotón de rayos x emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento [205].

Para este estudio se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos x, MagixPro PW-2440 Philips (WDXRF), equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4 KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 100 ppm (0,01 %) en la detección de elementos pesados metálicos.

5. Resultados y análisis (Parte I)

Se presentan los resultados de la primera etapa de fabricación de nanotubos de TiO_2 , utilizando una solución química basada en $(EG/HF/NH_4F/H_2O)$, con el fin de determinar los parámetros idóneos de creciendo. Se llevó a cabo 10 series de pruebas donde se varió la concentración de la solución química a diferentes tiempos de anodizado hasta 60 min manteniendo un voltaje de 20 V constante para todas las series. Solo en 3 series de ensayos se evidencia el crecimiento de nanotubos de TiO_2 con los parámetros de anodización y solución química consignados en la tabla 5.1.

Con los mejores resultados de la primera etapa de fabricación, se estimó la mejor serie en cuanto a las características morfológicas y se estableció la cinética de crecimiento de los nanotubos por medio de variaciones en sus parámetros, constituyendo la segunda etapa de fabricación.

5.1 Análisis Morfológico

Todas las pruebas fueron manipuladas mediante un esfuerzo mecánico que fractura la película de óxido, permitiendo que el microscopio explore las diferentes características de los nanotubos y las capas que se formaron en el crecimiento. Se analizan las micrografías en varias perspectivas, frontal, lateral e inferior de los nanotubos en las diferentes series.

Mediante un protocolo de pasos del programa ImageJ, las imágenes SEM fueron alteradas a una imagen de 8 bits (256 colores en un umbral blanco/negro) permitiendo establecer un patrón de medida basado en un factor de conversión $\text{pixel}/\mu\text{m}$. Se mide el tamaño longitudinal promedio de los nanotubos, diámetro promedio interior y exterior del nanotubo constituyendo estos como datos micrográficos, y se calcula el grosor promedio de la pared que los componen, también se estima el valor del diámetro promedio de la parte inferior de los nanotubos.

5.1.1 Tamaño de los Nanotubos de TiO_2

En la tabla 5.1 se consignan los parámetros de síntesis y los valores promedio del tamaño longitudinal de los nanotubos a diferentes tiempos de anodización.

Teniendo en cuenta que en algunas pruebas de las series no fue posible medir el tamaño longitudinal de los nanotubos en algunos tiempos de anodizado, debido a razones netamente de la muestra ó a factores técnicos del equipo.

Serie	Solución Química			Condiciones de anodización		
	H_2O (ml)	HF (ml)	NH_4F (g)	V_{anod} (V)	t_{anod} (min)	L_{tubo} (nm)
1	2	3	0,30	20	15	270
					25	281
					40	980
2	2	0,75	0,15	20	10	435
					30	560
					60	890
3	2	0,5	0,10	20	10	172
					60	420

Tabla 5.1 Valores obtenidos de la longitud promedio de los nanotubos (L_{tubo}) en determinados tiempos de anodización (t_{anod}).

A continuación se hace un análisis de las micrografías obtenidas, donde se compara la morfología de las pruebas en diferentes tiempos de anodizado comprendido entre 60 min y 10 min.

En un tiempo de anodización de 60 min (figura 5.1), se obtienen en todas las series un crecimiento vertical desde el sustrato (Ti) de nanoestructuras tubulares.

La micrografía de la serie 1, con un tiempo de 60 min, muestra una perspectiva frontal que corresponde a la figura 5.1a, con una magnificación de un $1 \mu m$, donde el crecimiento de los nanotubos se extiende homogéneamente sobre la superficie del Titanio, sin embargo no fue posible medir los nanotubos para esta prueba dada la calidad de la micrografía. En la serie 2, figura 5.1b, se observa un crecimiento de nanotubos que alcanza una longitud promedio de 890 nm con una capa (capa remanente) que permanece adherida a la parte superior de los nanotubos, esta capa no permite observar definitivamente la boca de los nanotubos a una magnificación de $2 \mu m$. En la serie 3, figura 5.1c, se obtienen nanotubos que alcanzan una longitud promedio de 420 nm y tampoco se puede diferenciar la boca de los nanotubos.

Teniendo en cuenta algunos reportes [206], esta capa remanente puede ser retirada por algunos procesos físicos y químicos.

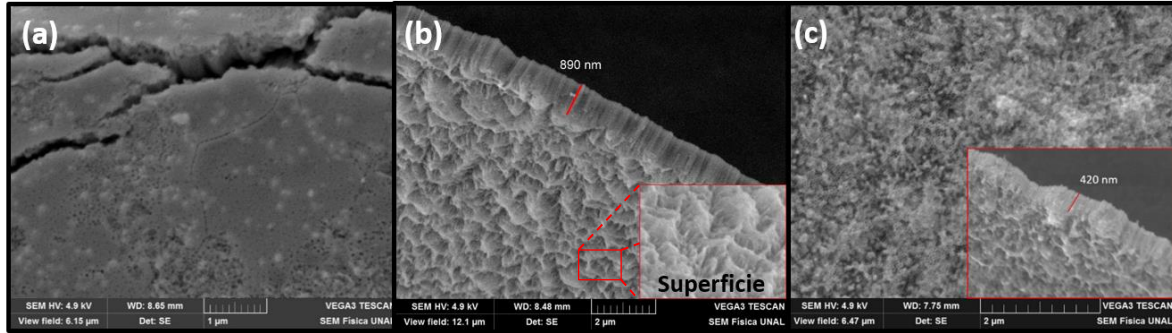


Figura. 5.1 Micrografías tomadas a pruebas fabricadas en un tiempo de anodización de 60 min. (a) Serie 1. (b) Serie 2. (c) Serie 3.

En la figura 5.2 se presentan tres micrografías; la primera micrografía se obtiene de una prueba fabricada en un tiempo de anodización de 25 min que corresponde a la serie 1 (figura 5.2a). La segunda y tercer micrografía se obtiene de pruebas fabricadas en un tiempo de anodización de 30 min que corresponde a la serie 2 (figura 5.2b) y serie 3 (figura 5.2c) respectivamente.

En la figura 5.2a se aprecia nanotubos ordenados con una longitud promedio de 281 nm y una superficie homogénea que permite distinguir la boca de los nanotubos. Se puede observar una región de la micrografía donde se han desprendido los nanotubos de la superficie del *Ti*, dejando expuesto los poros que fueron creados por el ataque químico de los iones de F^- en la segunda etapa de crecimiento de TiO_2 . En la micrografía de la figura 5.2b los nanotubos adquieren una longitud promedio de 560 nm, pero con una superficie que no permite distinguir de uno u otro nanotubo como consecuencia de una capa remanente presente, en contraste con la micrografía de la figura 5.2a. La figura 5.2c no cuenta con una superficie homogénea que se caracteriza por tener altibajos, el crecimiento de los nanotubos fue sectorizado creando cúmulos de nanotubos. En esta micrografía no se puede apreciar claramente la presencia o no de la capa remanente a esta magnificación.

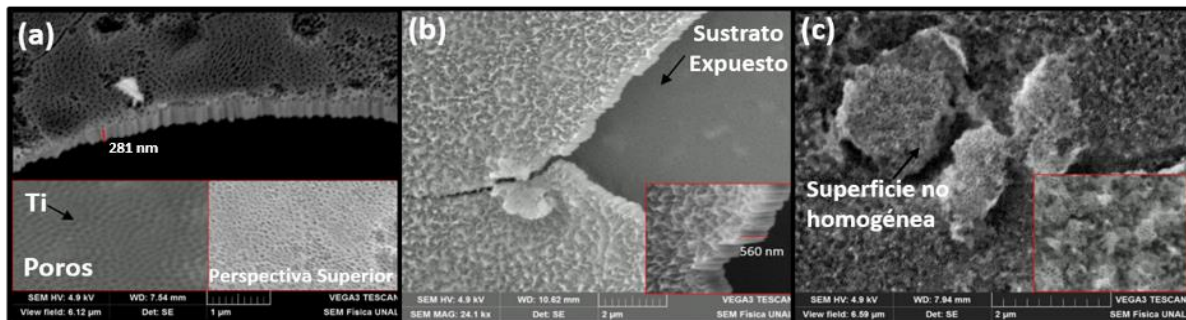


Figura. 5.2 Micrografías tomadas a pruebas fabricadas en un tiempo de anodización de 25 y 30 min. (a) Serie 1 a 25min. (b) Serie 2 a 30 min. (c) Serie 3 a 30 min.

En la micrografía de la figura 5.3a se puede apreciar que, a un tiempo de 15 min de anodización, hay formación de nanotubos con una longitud de 270 nm para la serie 1, mientras que se obtiene una longitud promedio de nanotubos de 435 nm para la serie 2

con tiempo de 10 min de anodizado. En la figura 5.3c, serie 3, los nanotubos alcanzan una longitud de 172 nm a 10 min de anodizado.



Figura. 5.3 Micrografías tomadas a pruebas fabricadas en un tiempo de anodización de 15 y 10 min. (a) serie 1 a 15 min. (b) serie 2 a 10 min. (c) serie 3 a 10 min.

Finalmente, en la figura 5.4 se obtienen micrografías en varias perspectivas para la serie 1 en una prueba fabricada a 40 min de anodización. En una perspectiva frontal se puede evidenciar el crecimiento de TiO_2 sin capa remanente lo cual permite distinguir los nanotubos. En una perspectiva transversal se midió la longitud promedio de los nanotubos con un valor de 980 nm. La figura 5.4c permite ver la parte inferior de los nanotubos y los poros que se forman en la segunda etapa de crecimiento.

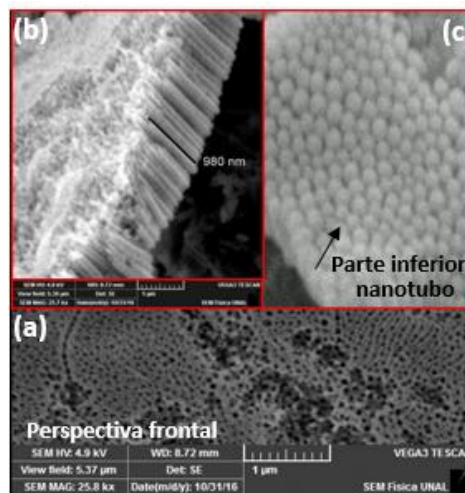


Figura. 5.4 Micrografías tomadas a una prueba fabricada en un tiempo de anodización de 40 min, Serie 1. (a) Perspectiva frontal de la superficie de los nanotubos abiertos. (b) Perspectiva transversal de los nanotubos. (c) Superficie inferior de los nanotubos abiertos.

En síntesis se obtuvo nanoestructuras tubulares de TiO_2 con paredes lisas, pero con una disminución de la uniformidad en la parte superior de los mismos debido a una capa porosa remanente de la capa barrera inicial formada en las primeras etapas de anodización. Se alcanzó a medir longitudes promedio que varían desde 172 nm en 10 minutos de

anodización (serie 3), hasta 980 nm en un tiempo de anodización de 40 min con la síntesis de la serie 1.

5.1.2 Diámetro promedio interior y exterior de los nanotubos - Grosor promedio de pared

Se calculó el diámetro promedio interior y exterior de los nanotubos y grosor promedio de pared de los nanotubos, utilizando el programa ImageJ en el modo de análisis de partícula con un perfil circular obedeciendo los siguientes pasos:

- Calibración de escala
- Selección de zona a estudio
- Proceso de filtrado
- Ajuste de imagen
- Análisis de partícula
- Conteo de datos

A partir de estos pasos se construye un histograma y polígono de frecuencia del diámetro de los nanotubos.

El análisis del diámetro de los nanotubos se llevó a cabo a través de una micrografía de la serie 1 con un tiempo de anodización de 15 min. Esta micrografía se aprecia en la figura 5.5a con una superficie superior de los nanotubos abiertos con una geometría circular, sin capa remante, en comparación a las micrografías de las demás series.

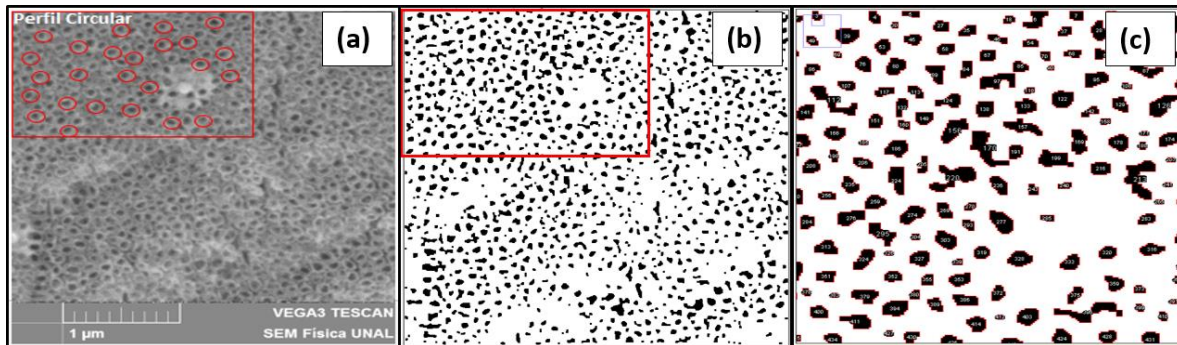


Figura. 5.5 (a) Micrografía donde se demarcada la región a estudio (recuadro). (b) Proceso de filtrado. (c) Conteo de datos de área a la región estudiada.

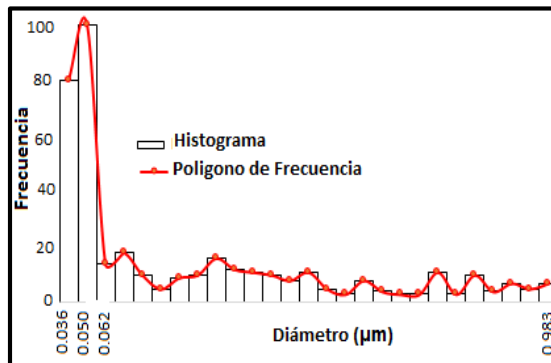


Figura. 5.6 Histograma y polígono de frecuencia del diámetro interior de los nanotubos.

En la figura 5.6 se presentan el histograma y el polígono de frecuencia del diámetro interior de los poros. Se tomó alrededor de 387 registros de datos con los cuales se hace el histograma. En esta figura se aprecia que los diámetros más significativos son 0,050 y 0,036 μm con una frecuencia de 100 y 80 respectivamente ocupando el 46,5% de los datos y 53,5% que corresponden a diámetros entre 0,062 y 0,98 μm . De igual manera se calcula el diámetro exterior. Se reportan los valores máximos calculados del diámetro interior (D_{int}), exterior (D_{ext}) y grosor de las paredes (G_p) del nanotubo en la tabla 5.2.

$D_{ext}(\mu\text{m})$	$D_{int}(\mu\text{m})$	$G_p(\mu\text{m})$
0.112	0.050	0.027

Tabla 5.2 Cálculos promedios del diámetro externo (D_{ext}), interno (D_{int}) y el grosor de las paredes (G_p).

5.1.3 Diámetro promedio de la parte inferior de los nanotubos

La micrografía de la figura 5.7 representa la parte inferior de los nanotubos, esta micrografía corresponde a la serie 1 con un tiempo de anodización de 40 min. En esta micrografía se puede apreciar la parte inferior de los nanotubos totalmente cerrada y con una geometría circular.

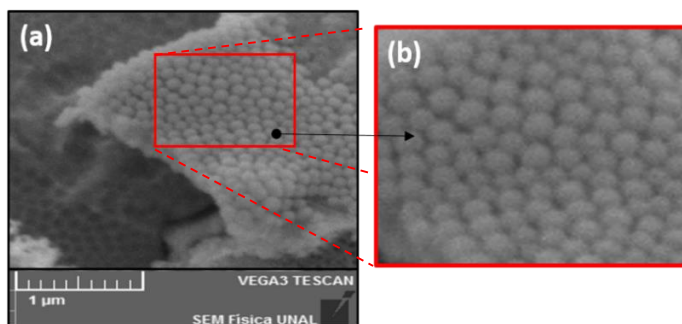


Figura. 5.7 (a) Micrografía de la perspectiva inferior de los nanotubos. (b) Ampliación de la región demarcada en la micrografía (a).

Utilizando el programa ImageJ y los pasos expuestos en la sección 5.1.2 se estableció el histograma y polígono de frecuencia del diámetro de la parte inferior de los nanotubos en la figura 5.8.

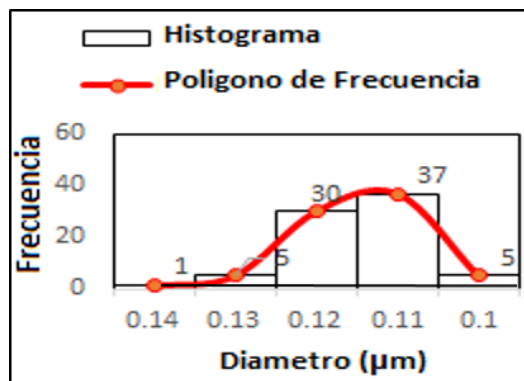


Figura. 5.8 Histograma y polígono de frecuencia del diámetro inferior de los nanotubos.

En el histograma y polígono de frecuencia se calculó el diámetro inferior de los nanotubos cerrados considerándolos con una geometría circular. Se puede evidenciar que se obtienen diferentes diámetros entre 0,10-0,14 μm y con mayor frecuencia diámetros de 0,11-0,12 μm, estos diámetros ocupan el 86% de la región seleccionada.

5.2 Evolución de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado

A continuación se analiza la evolución de la densidad de corriente en función del tiempo para las series 1, 2, 3 con un tiempo de anodización de 60 min. Se registra el cambio de corriente en las distintas etapas de crecimiento de las pruebas (sección 3.2) y se atribuyen estos cambios a ciertos factores químicos como reacciones de complejación, solvatación entre otras.

En la figura 5.9a el comportamiento de la densidad de corriente desciende de 20,9 mA/cm² a 5,36 mA/cm² en un tiempo de 60 min para a serie 1, en esta figura se aprecia una fluctuación de la densidad de corriente (J) en los primeros minutos de anodizado. La figura 5.9b es una ampliación a los primeros 600 segundos de anodizado donde se aprecia más claramente la fluctuación de la densidad de corriente y se amplifica esta región en la figura 5.9c donde se delimitan las etapas de crecimiento I, II y III.

La primera etapa de crecimiento se lleva a cabo en los primeros 10 s de anodizado donde se obtuvo una J_{crit} con 11,8 mA/cm², posteriormente (etapa II) se alcanza una densidad máxima J_{max} con 12,2 mA/cm². En esta serie no fue posible obtener la medida de los nanotubos pero por medio del comportamiento de J vs t se evidencia el crecimiento de nanotubos.

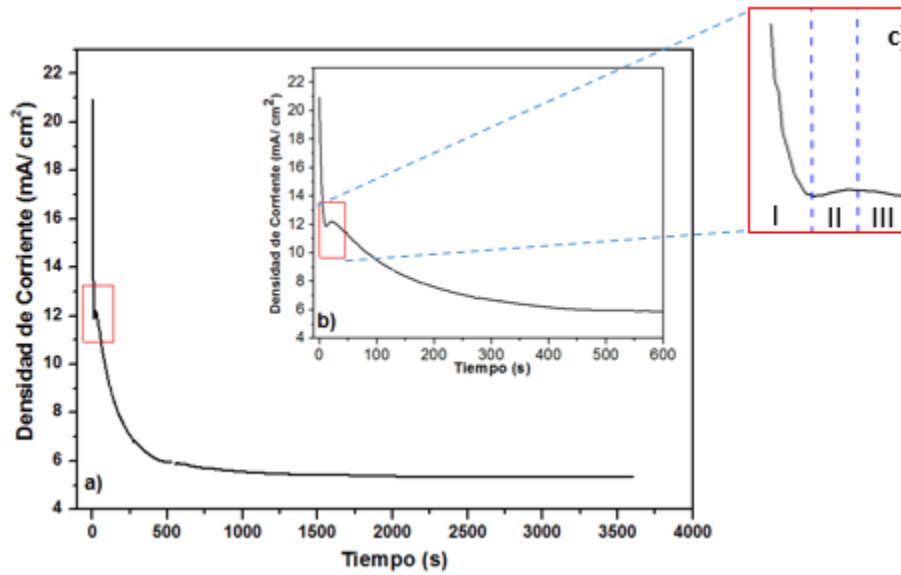


Figura. 5.9 a). Gráfica de densidad de corriente (J) en función del tiempo (t) (serie 1). b). Región ampliada a 600 minutos. c) Delimitación de las etapas de crecimiento.

La figura 5.10a representa el comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo de anodización durante 60 min para las series 2 y 3. Estas pruebas mantienen la proporción en el contenido de HF/NH_4F en la solución química (tabla 5.1). Se identifica en la figura 5.10b tres pendientes en la escala log-log.

- La etapa I para la serie 2, corresponde a la zona de disolución activa que abarca hasta un tiempo de 70 segundos de anodizado con una densidad de corriente de anodizado de aproximadamente 8,9 mA. La poca profundidad de esta etapa sugiere una cinética más rápida de la formación de la capa barrera resistente a la corrosión. Mientras que la zona de disolución activa para la serie 3 está limitada en el mismo tiempo con 10,9 mA.
- Etapa II: Corresponde a la zona de pasivación, en esta zona la superficie de TiO_2 evoluciona creando formaciones de poros sectorizados. Esta zona está delimitada entre 70 a 400 s con una disminución de la densidad de corriente de 3,3 mA para la serie 2. Esta disminución en la corriente está relacionada con la superficie barrera presente aún (capa remanente). La serie 3 está limitada en el mismo rango de tiempo que la prueba 2 y el crecimiento del TiO_2 se extiende a una mayor área.
- La etapa III es la llamada zona trans-pasiva, abarca desde un tiempo de 400 s con un cambio de la densidad de corriente de 5,6 mA a 4,0 mA donde se alcanza longitudes 890 nm a 1h de anodización para la serie 2, mientras que en la serie 3 se obtienen nanotubos hasta de 420 nm en el mismo tiempo de anodización.

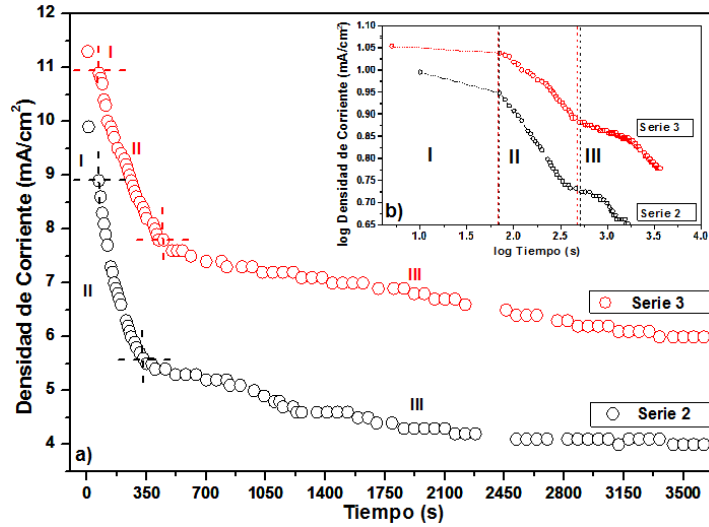


Figura. 5.10 a). Gráfica de densidad de corriente (J) en función el tiempo (t).
b) Gráfica log J en función de log t para las series 2 y 3.

5.3 Análisis Óptico

En la figura 5.11 se presenta los espectros de reflectancia como función de la longitud de onda para las series 1-2-3 con un tiempo de anodización de 60 min.

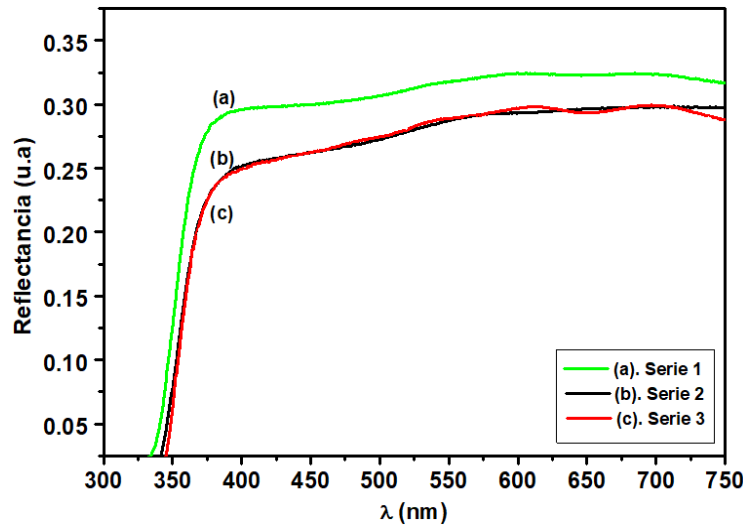


Figura. 5.11 Espectros de reflectancia difusa UV-visible en función de la longitud de onda en el eje de las abscisas obtenidos para las series 1-2-3.

A partir de la figura 5.11, se puede observar que la reflectancia de la prueba (a) (serie 1) es mayor en comparación a las demás pruebas, esto está relacionado con las condiciones en la solución química, la usencia de la capa remanente, la morfología y el tamaño de las estructuras de TiO_2 .

La figura 5.12 representa el cálculo de E_g de las series 1-2-3 a 60 min de anodización. Las series 1 y 2 constan de un gap similar con 3,56 eV y 3,54 eV respectivamente, mientras que en la serie 3 se calculó un gap con 3,67 eV.

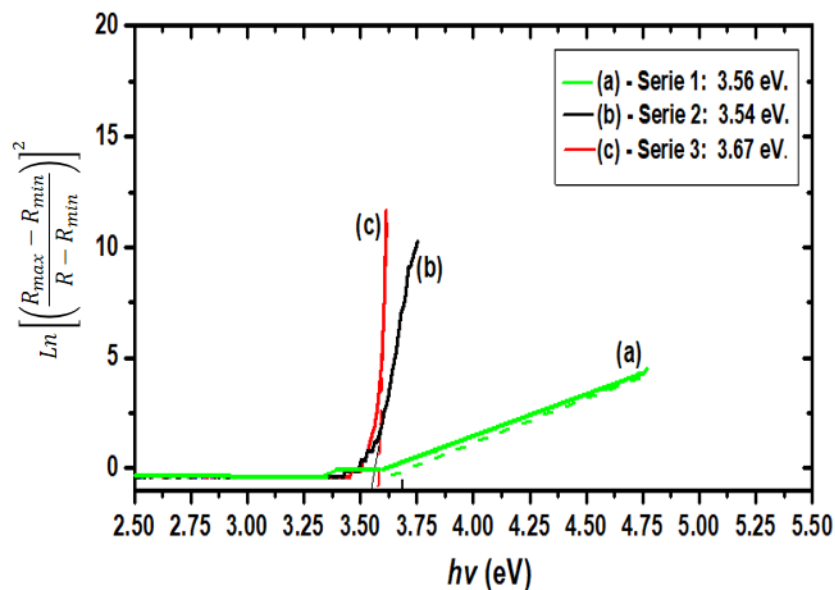


Figura. 5.12 Energía de Banda prohibida (gap) de las series 1-2-3.

5.4 Análisis Estructural

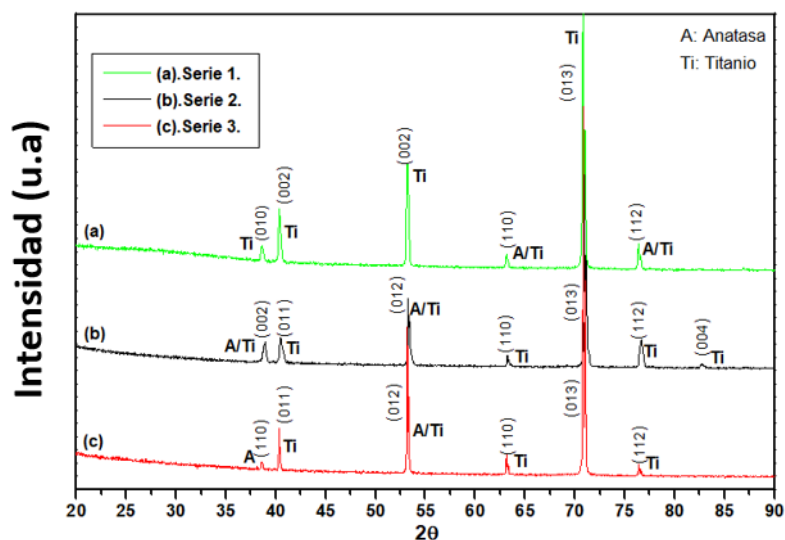


Figura. 5.13 Difractogramas para las series 1-2-3 a un tiempo de 60 min de anodización.

En la figura 5.13 se presentan los espectros de rayos x para las series anodizadas 1-2-3, donde se diferencian las fases presentes como: Anatasa (A) con fórmula química Ti_4O_8 y Titanio (Ti), según la carta PDF (Powder Diffraction Patterns) (96-901-6191).

En el difractograma (a) de la serie 1 se evidencia la presencia de la fase de *Ti*, los picos ubicados en $2\theta=63^\circ$ y $2\theta=76^\circ$ comparten fases entre Titanio (*Ti*) y anatasa (A). En el difractograma (b), serie 2, se aprecia la aparición de una fase de (*Ti*) con una pequeña intensidad en $2\theta= 87$, en contraste con la serie 1 la cual no presenta este pico.

En el difractograma (c) de la serie 3; la intensidad del pico situado en $2\theta=39^\circ$ se encuentra disminuido y hay un corrimiento del pico situado a $2\theta=71^\circ$, con una fase mayoritaria de (A), en comparación con la serie 2, este puede ser debido a las diferencias en la solución química ya que la serie 2 contribuye con más iones de F^- que la serie 3.

5.5 Resultados y análisis (Parte II)

A partir de los resultados obtenidos en la primera etapa de crecimiento de nanotubos de TiO_2 , se destacó la serie 1 por establecer nanotubos con una superficie libre de capa remanente y una amplia longitud en comparación con las otras series.

Utilizando los parámetros de síntesis de la serie 1 (tabla 5.1) se estableció la cinética de crecimiento variando en un amplio rango los parámetros de anodizado con un tiempo mayor de 60 min y menor voltaje respecto a la series 1, 2 y 3 (ver tabla 5.3), a través de algunas series de ensayos, también se varió los parámetros en la solución química como la concentración de agua (H_2O) y cantidad de fluoruro de amonio (NH_4F) (ver tabla 5.4), se somete algunas pruebas a procesos de sinterización.

A continuación se exponen las mejores micrografías donde se registra el tamaño promedio de los nanotubos.

5.5.1 Tamaño longitudinal de los Nanotubos de TiO_2

En la tabla 5.3 se resumen los valores obtenidos del tamaño longitudinal de los nanotubos manteniendo constante el pH de la solución química. En la serie 4 se incrementó el tiempo de anodización hasta 215 min, la serie 5 se varió el voltaje de anodización.

Parámetros de Anodización				
(2ml H_2O /3 ml HF /0.30 g NH_4F /EG)				
Series	pH	$V_{anod}(V)$	$t_{anod}(min)$	$L_{tubo}(\mu m)$
4	4,5	20	215	1,90
5		15	60	-----
		10		
		5		

Tabla 5.3 Parámetros de anodización para las series 4-5 y tamaño de los nanotubos.

En la figura 5.14 y 5.15 se evidencia el estudio morfológico, por microscopía electrónica de barrido (MEB), de las muestras anodizadas de las series 4 y 5.

En la figura 5.14a, se visualiza la micrografía de la muestra correspondiente a la serie 4 con un tiempo de anodización de 215 min, donde se distingue el crecimiento de los nanotubos con una longitud de 1,90 μm . La figura 5.14b y 5.14c son las zonas ampliadas de la micrografía las cuales permiten observar los nanotubos abiertos formados con paredes lisas. Esta micrografía da evidencia que el tiempo de anodización incrementa la longitud de los nanotubos en esta solución química y a 215 min no hay un colapso de las nanoestructuras.

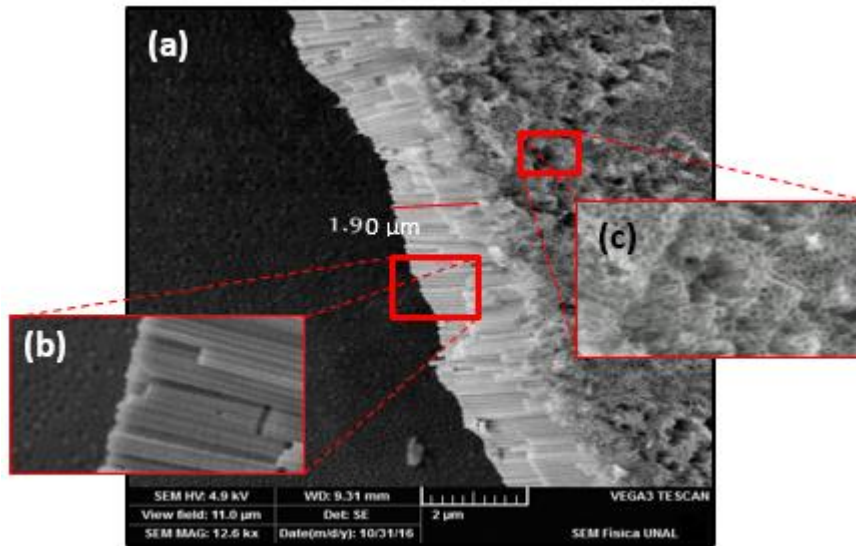


Figura. 5.14 (a) Micrografía obtenida de la prueba empleando un tiempo de anodizado de 215 min (serie 4). (b) Región de los nanotubos ampliada. (c) Superficie de los nanotubos ampliada.

La figura 5.15 representa las micrografías de las muestras donde se varió el voltaje aplicado entre 5 V y 15 V, con un proceso de anodizado en un tiempo de 60 minutos que corresponde a la serie 5.

En la figura 5.15a, se observa la micrografía resultado de la aplicación de 15 V a una magnificación de 2 μm . Se aprecia la formación de una capa anódica de TiO_2 tipo barrera; no se detectan regiones de crecimiento tubular y se evidencian zonas craqueladas donde la capa anódica presenta grietas. En la micrografía de la figura 5.15b se exhibe una superficie anodizada con un voltaje de 10 V, la topografía de la película muestra un desgaste homogéneo. Adicionalmente, se observan algunos poros y grietas pero no se observa la formación de la capa anódica. Con respecto a la micrografía 5.15c, se distingue una zona que ha sufrido ataque químico sectorizado sobre la superficie del sustrato cuando se aplicó un voltaje de anodización de 5 V y no se aprecia presencia de nanoestructuras.

De la serie 5 se infiere que a un voltaje inferior de 20 V y empleando 60 min de anodizado no generan un crecimiento de nanotubos. Esto se debe a que no hay la fuerza motriz suficiente para que se establezca el transporte iónico a través de la capa barrera en la parte inferior del poro, dando como resultado un movimiento más lento entre la interfaz de Ti/TiO_2 , el crecimiento de las nanoestructuras podría establecerse a tiempos superiores de 60 minutos.

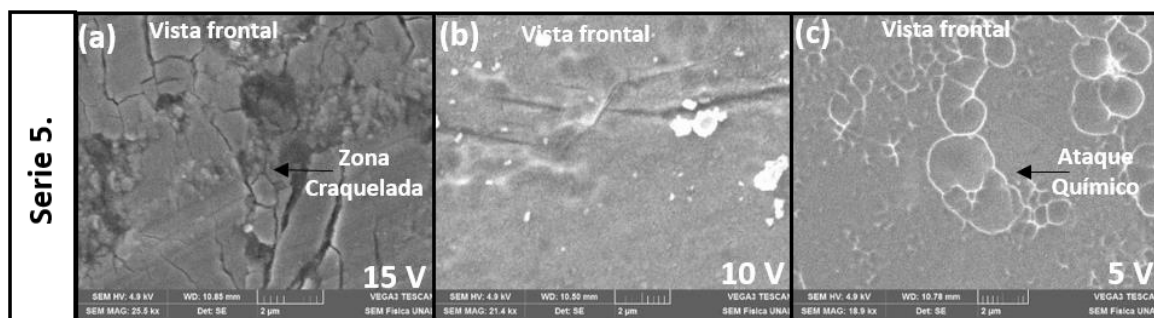


Figura. 5.15 Micrografías de la morfología del proceso de anodización de la serie 5.

La tabla 5.4 consigna el tamaño longitudinal de los nanotubos de las series 6 y 7 manteniendo constante el contenido de HF con 3 ml, voltaje de 20 V en un tiempo de anodización de 60 min. Se registra el pH de la solución química en la serie 6, donde se varió el contenido de agua entre 0,0 ml y 1,5 ml. La serie 7 se varió la concentración de NH_4F utilizando un volumen constante de agua con 2,0 ml. En términos generales se evidenció el crecimiento de nanoestructuras tubulares autoorganizadas, relacionadas con el pH de la solución de anodización.

Parámetros en la Solución Química				
$(V_{anod}=20\text{ V}, t_{anod}=60\text{ min}, HF=3\text{ ml})$				
Serie	H_2O (ml)	NH_4F (g)	L_{tubo} (μm)	pH
6	1,5	0,30	0,10	5,1
	1,0		0,20	5,0
	0,5		0,85	4,9
	0,0		0,22	4,8
7	2,0	0,05	0,26	---
		0,0	0,84	---

Tabla 5.4 Parámetros en la solución química de las series 6-7 y tamaño de los nanotubos.

El análisis topográfico de los anodizados de TiO_2 para las series 6 y 7 se recopila en la figura 5.16. En la micrografía de la figura 5.16a se estableció la longitud promedio de los nanotubos con un valor de 0,10 μm como resultado de emplear un volumen de 1,5 ml de agua. Para la prueba con 1,0 ml de agua, (micrografía 5.16b), se obtuvo nanotubos con una longitud promedio de 0,20 μm . Se observa en la micrografía 5.16c que la longitud promedio máxima de nanotubos se obtuvo con un contenido mínimo de 0,5 ml de agua con un valor de 0,85 μm y una longitud de 0,22 μm sin adición de agua.

Cuando el electrolito no tiene una fuente de oxígeno añadido a la solución química, el solvente orgánico (EG) tiene la propiedad de higroscopia, es decir, absorbe el oxígeno de la humedad del medio ambiente. Esto explica el crecimiento de los nanotubos sin contenido de agua.

En los análisis topográficos, a partir de las micrografías de la figura 5.16, no fue posible visualizar nanotubos abiertos debido a que su diámetro es muy pequeño y a la presencia de la capa remanente en algunas zonas de las películas anodizadas.

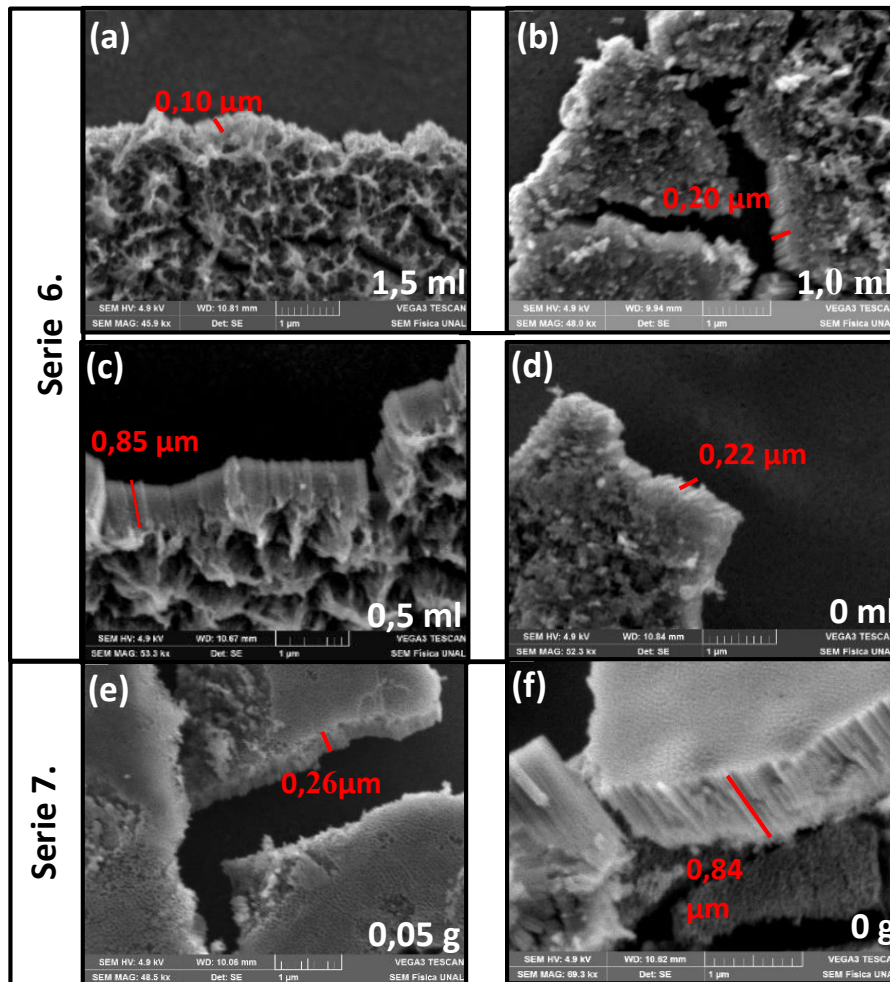


Figura. 5.16 Parámetros en la solución química de las series 6-7 y tamaño de los nanotubos.

5.5.2 Evolución de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado.

En general, las gráficas de densidad de corriente en función del tiempo permiten monitorear el crecimiento de los nanotubos, en presencia de iones de F^- estas gráficas presentan una zona de fluctuación donde se presentan dos puntos de inflexión, J_{crit} y J_{max} , que evidencia el crecimiento de nanotubos de TiO_2 (sección 3.2).

A continuación se presenta la densidad de corriente en función del tiempo para las series 5, 6 y 7 y se compara con la serie 1 (figura 5.9). En estas series se empleó un tiempo de

anodizado de 60 min y para fines prácticos de visualización solo se presenta en las gráficas la región de interés en los primeros minutos de anodizado, ya que en ésta región se presentan las diferentes etapas de crecimiento.

En la figura 5.17 se registra el comportamiento de la densidad de corriente para la serie 5 donde se empleó diferentes voltajes de anodización (tabla 5.3) y se utilizó como referencia el comportamiento de la densidad de corriente para la serie 1. En ésta figura la curva (a) corresponde a un voltaje de 20 V (serie 1), la serie 5 presenta la curva (b) a un voltaje de 15 V, la curva (c) a 10 V y la curva (d) a 5 V de anodización.

Al cabo de 600 s el registro de densidad de corriente se estabiliza a un valor constante con un valor de 5,3 mA/cm² para la curva (a), 4,2 mA/cm² para la curva (b), 3,2 y 2,4 mA/cm² respectivamente para las curvas (c) y (d).

Las curvas (a)-(b)-(c)-(d) de la figura 5.17, presentan un fuerte descenso de la densidad de corriente en los primeros segundos de anodización, este descenso no garantiza de ninguna manera el crecimiento de nanotubos. Se destaca la curva (a) por la fluctuación de la densidad de corriente en los primeros 50 s, esta fluctuación es característica del crecimiento de nanotubos, las curvas (b)-(c)-(d) no presentan fluctuaciones lo cual es congruente con las micrografías de la figura 5.15 donde no se encontró evidencia de crecimiento de nanotubos.

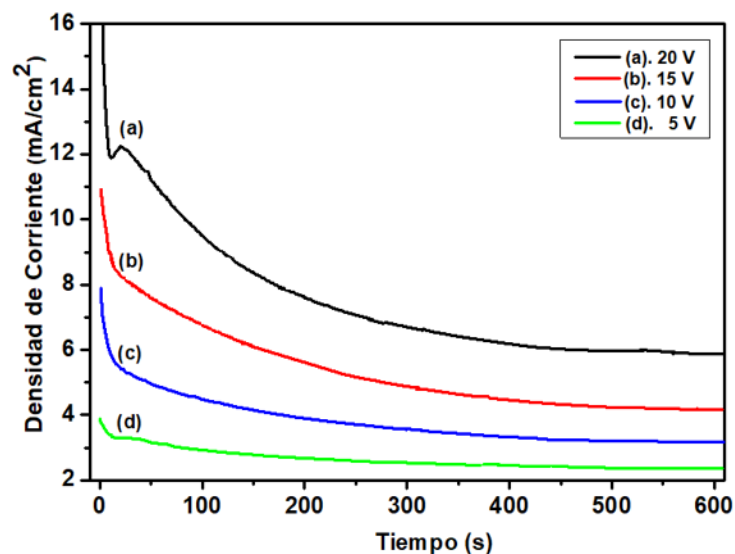


Figura. 5.17 Comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo de anodizado para la serie 5.

La figura 5.18 representa el comportamiento de la densidad de corriente (J) en función del tiempo cuando se altera la concentración de la solución química variando el volumen de agua de 0 ml con incrementos de 0,5 ml hasta 2,0 ml.

Se puede observar en la figura 5.18a que la densidad de corriente (J) desciende en todas las muestras, y se mantiene constante entre 5,3 y 5,1 mA/cm² a partir de 550 s para las

curvas (c)-(d)-(e) con un volumen de 2 ml que corresponde a la serie 1, 0,5 ml y 1,0 ml respectivamente; sin embargo las curvas (a) con un contenido de H_2O de 1,5 ml y (b) con 0 ml de H_2O mantiene una densidad de corriente constante de $6,9 \text{ mA/cm}^2$ en el mismo intervalo de tiempo.

En esta figura se puede apreciar la fluctuación de las curvas en los primeros 100 segundos de anodización, se presenta dos puntos de inflexión para todas las curvas exceptuando la curva (a) donde no se observa ningún punto de inflexión.

Estos puntos de inflexión determinan las diferentes etapas de crecimiento de TiO_2 , como ya se mencionó anteriormente (sección 3.2), estas curvas se encuentran desplazadas tanto en el tiempo como en la densidad de corriente.

En la figura 5.18b presenta las diferentes curvas, (c)-(d)-(e)-(b), en una escala logarítmica, la cual permite identificar claramente las etapas de crecimiento. Se puede observar que la corriente decae presentando tres pendientes y cada una de estas está asociada a las etapas del crecimiento de TiO_2 .

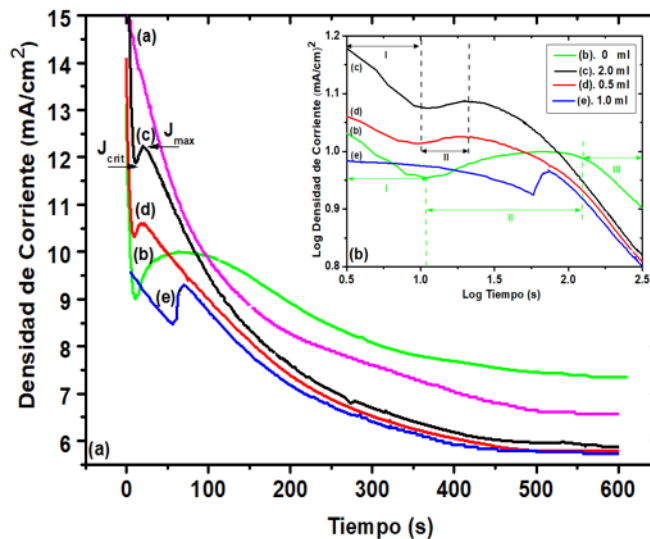


Figura. 5.18 (a) Curvas de densidad de corriente en función del tiempo de anodización para la serie 6. (b) Curvas $\log J$ vs $\log t$ con las etapas I, II, III de crecimiento de TiO_2 delimitadas.

En la figura 5.19 se observa el comportamiento de la densidad de corriente anódica para la serie 7, donde se varió el contenido en gramos de NH_4F con 0,30 g para la curva (a) (serie 1), 0,05 g para la curva (b) y 0,0 g para la curva (c).

Mediante la figura 5.19 se aprecia que la densidad de corriente inicial de la curva (a), desciende desde $20,8 \text{ mA/cm}^2$ al iniciar la anodización hasta $5,3 \text{ mA/cm}^2$ al terminar en un tiempo de 1 hora; mientras que la variación de la densidad de corriente en el mismo instante de tiempo de las curvas (b) y (c) fue menor. La curva (b) presenta $10,8 \text{ mA/cm}^2$

inicial y desciende en una hora hasta llegar a una densidad final de $2,0 \text{ mA/cm}^2$, la curva (c) presenta una densidad inicial $7,8 \text{ mA/cm}^2$ y llega hasta $1,3 \text{ mA/cm}^2$.

En las curvas (b) y (c) (figura 5.19) se puede apreciar una pequeña fluctuación de la densidad de corriente donde se encuentra dos puntos de inflexión tribuidos a J_{crit} y J_{max} pero en un tiempo más prolongado en comparación a la curva (a).

La longitud máxima de los nanotubos para esta serie se obtuvo con una menor cantidad de NH_4F con $0,84 \mu\text{m}$ (figura 5.16f) y $0,26 \mu\text{m}$ (figura 5.16e). Este crecimiento en los nanotubos es atribuido a la solución química donde ésta tuvo una rápida reestructuración, modificando rápidamente la viscosidad del medio y por tanto alterando la difusión de los iones de F^- presentes en el ácido fluorhídrico reduciendo las reacciones de complejacion entre otras.

Teniendo en cuenta que la ruptura heterolítica es más rápida en el HF en comparación con el NH_4F , los iones de F^- procedentes del HF poseen mayor movilidad en el medio para difundir en el ánodo y acelerar el ataque químico cuando la conductividad del medio es adecuada. La conductividad iónica se ve favorecida cuando la densidad de corriente aumenta lo que da como resultado un mayor crecimiento de los nanotubos.

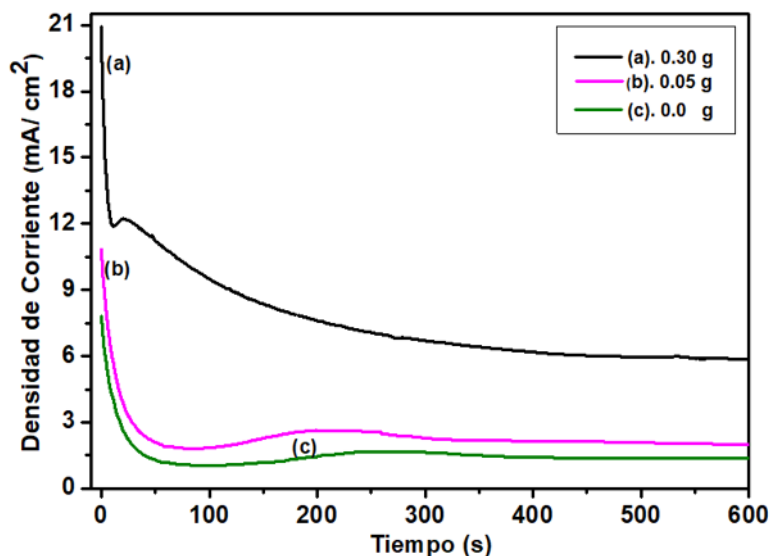


Figura. 5.19 Curvas de densidad de corriente anódica en función del tiempo de anodización para la serie 7.

A través del análisis morfológico de las series 4-5-6-7 se encontró que los nanotubos no colapsan a un tiempo de 215 min y se destacó la serie 6 y 7 por establecer nanotubos con diámetros pequeños y un tamaño longitudinal de $0,85 \mu\text{m}$ que corresponde a la serie 6 y $0,84 \mu\text{m}$ para la serie 7. Teniendo en cuenta el comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo de anodización sobresale la serie 6 ya que permite establecer claramente las etapas de crecimiento.

5.5.3 Análisis Óptico

El cálculo de la energía de Banda prohibida (E_g) se lleva a cabo mediante los espectros de reflectancia en la modalidad de reflectancia difusa UV-visible. En la figura 5.20 se puede apreciar el espectro de reflectancia para las series series 6 y 7, tomando una longitud de onda alrededor de los 750 nm, de interés para determinar el gap correspondiente.

En los espectros de las figuras 5.20, se presta especialmente atención a la banda prohibida a las series donde se evidenció, mediante microscopía electrónica de barrido, el crecimiento de nanotubos de TiO_2 . En la tabla 5.5 se registran los valores de energía de banda prohibida (E_g), se aprecia que las condiciones experimentales de anodizado influyen en su valor final. Así, se obtienen valores máximos de E_g de 3,45 eV y mínimos de 2,60 eV para muestras anodizadas en un tiempo de 60 minutos a diferentes condiciones de la solución química. Los nanotubos que fueron crecidos según las condiciones experimentales de la serie 7, muestran valores de energía de banda entre 3,29 eV y 2,60 eV cuando se varía la concentración fluoruro de amonio entre 0,05 g a 0,0 g respectivamente (figura 5.20d) calculados mediante la ecuación 4-15 (sección 4.3.3).

Con respecto a la serie 6, la variación en el contenido de agua modifica significativamente los valores de energía de banda prohibida (figura 5.20b). Estos valores van desde 3,15 eV en ausencia de agua, condición que permite obtener nanotubos de 0,22 μm , hasta 3,42 eV cuando se agrega 0,5 ml de agua en la solución química llegando a crecer nanotubos de 0,85 μm de longitud.

La energía de banda prohibida podría ser influenciada por la presencia sectorizada de una capa remanente. Esta capa está en contacto con los nanotubos de TiO_2 creando una hetero-unión de tipo semiconductor-semiconductor alterando los valores energéticos. Teniendo en cuenta algunos reportes científicos [207], esta capa remanente puede ser retirada por algunos procesos físicos y químicos, generando así valores de energía que corresponden solo a las fases constitutivas de la prueba en estudio ya que no hay intercambio electrónico entre la capa remanente y los nanotubos.

La energía de banda prohibida es afectada por la ausencia de agua en el electrolito, ya que pueden ser inyectados iones de OH^- en la estructura cristalina del TiO_2 generando cambios electrónicos. Se aprecia que la energía de banda prohibida se altera por la incorporación de especies iónicas de fluoruro, a mayor concentración de estas especies mayor reflectancia. También es alterada por el potencial de anodización, ya que este proporciona la energía necesaria para que los iones transiten en el seno del material y produzcan un ataque químico que no incurra en electropulido.

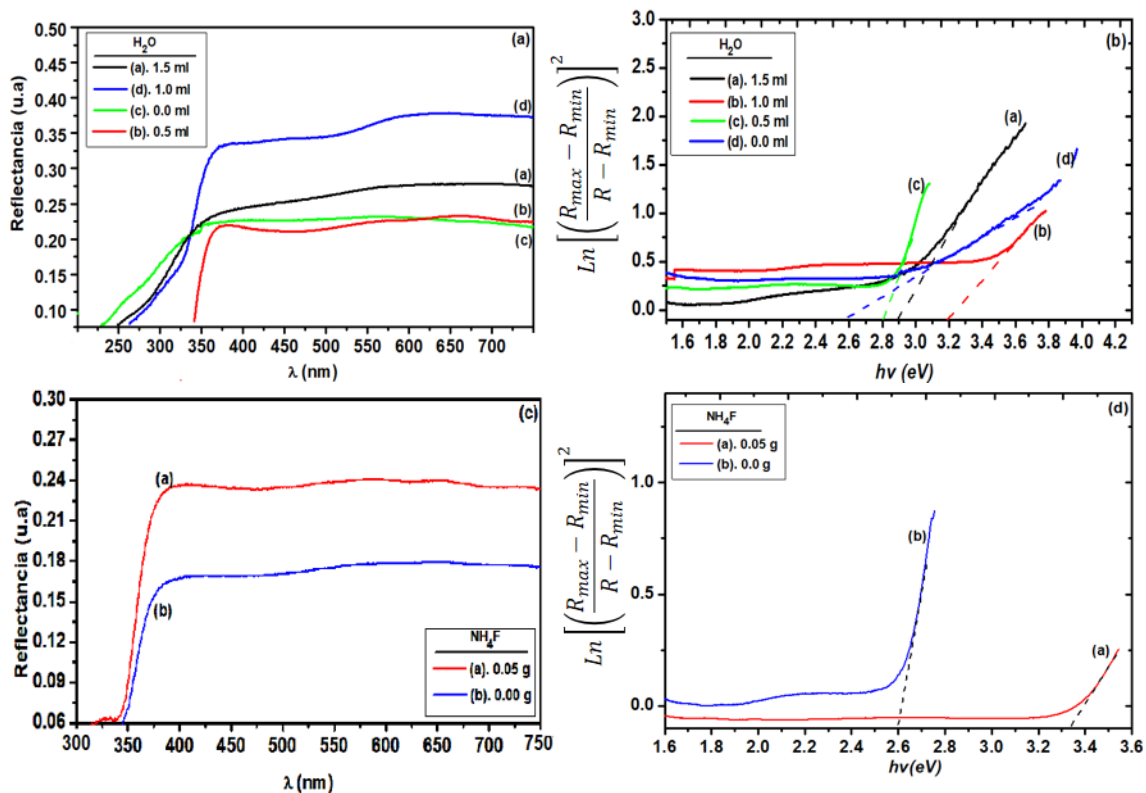


Figura. 5.20 (a) y (c) Espectros de reflectancia para la serie 6 y 7 respectivamente. (b) y (d) Cálculo de la energía de banda prohibida (gap) para la serie 6 y 7 respectivamente.

	H_2O (ml)	NH_4F (g)	E_g (eV)
Serie 6	1,5		3,45
	1,0		3,03
	0,5	0,30	3,42
	0,0		3,15
Serie 7	2	0,05	3, 29
		0,0	2,60

Tabla 5.5 Energía de banda prohibida (E_g) para las series 6 y 7.

5.5.4 Análisis Estructural

En la figura 5.21 se comparan los diferentes patrones de difracción de los ensayos de las series 6 y 7, con y sin tratamiento térmico.

El proceso de tratamiento térmico o sinterizado post-crecimiento de las muestras se desarrolló en una mufla marca VULCAN 3-1750 en condiciones ambiente, a una velocidad de calentamiento de 2°C/min hasta alcanzar una temperatura de 450°C y se mantuvo constante por 3 horas, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Los resultados de difracción de rayos x, establecen una fase cristalina en las muestras de nanotubos a las cuales no se les aplicó un proceso de sinterización, (figura 5.21), este resultado está directamente relacionado con los parámetros de anodización y solución química utilizados.

En las series experimentales 6 y 7 se evidenciaron, solamente, la fase anatasa caracterizada por presentar un sistema cristalino tetragonal para todas las series. Mediante la comparación de los diversos patrones de difracción, se encontró que las nanoestructuras son estables a temperaturas de 450°C. Sin embargo, se aprecia que las intensidades de los picos característicos de la anatasa aumentan con la temperatura. No obstante, es conocido que el tamaño del cristalito en la fase anatasa aumenta con la temperatura y por lo tanto es muy útil en aplicaciones como celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSC) y en fotocatalisis.

Este estudio también establece que la intensidad de la fase anatasa ($2\theta=25,3^\circ$) aumenta proporcionalmente a la concentración de fluoruro de amonio entre 0,0 g a 0,05 g (serie 7) y aplicando el proceso de sinterizado, como se aprecia en los difractogramas (c) y (d) de la figura 5.21.

Al comparar los difractogramas de la figura 5.21a, correspondientes a los resultados de la serie 6 sin tratamiento térmico con los patrones de difracción de la pruebas recocidas (figura 5.21b), se observa poca diferencia salvo la formación de un pico a $2\theta=38,3^\circ$ correspondiente a la fase anatasa.

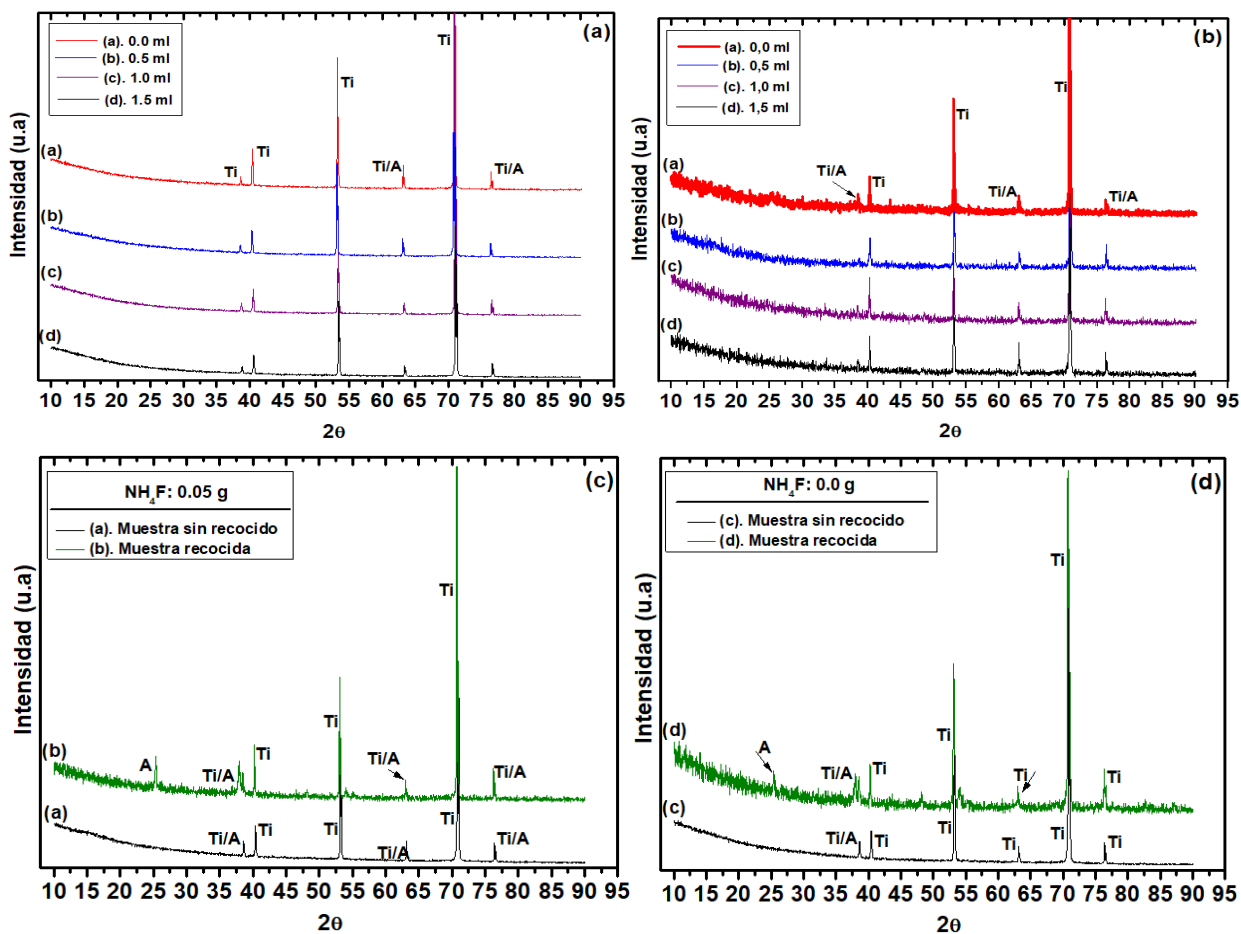


Figura. 5.21 Difractogramas para series 6 y 7 con y sin un proceso térmico a 450 °C.

En la figura 5.22 se simula la estructura cristalina de la fase anatasa con fórmula química Ti_4O_8 , la cual permite observar las posiciones de los átomos de Titanio y oxígeno. Se encontró que la estructura de anatasa posee una estructura cristalina tetragonal, para todas las series de muestras con crecimiento de nanoestructuras tubulares, pero difieren en sus parámetros de red y por lo tanto sus posiciones atómicas como se registra en la tabla 5.6.

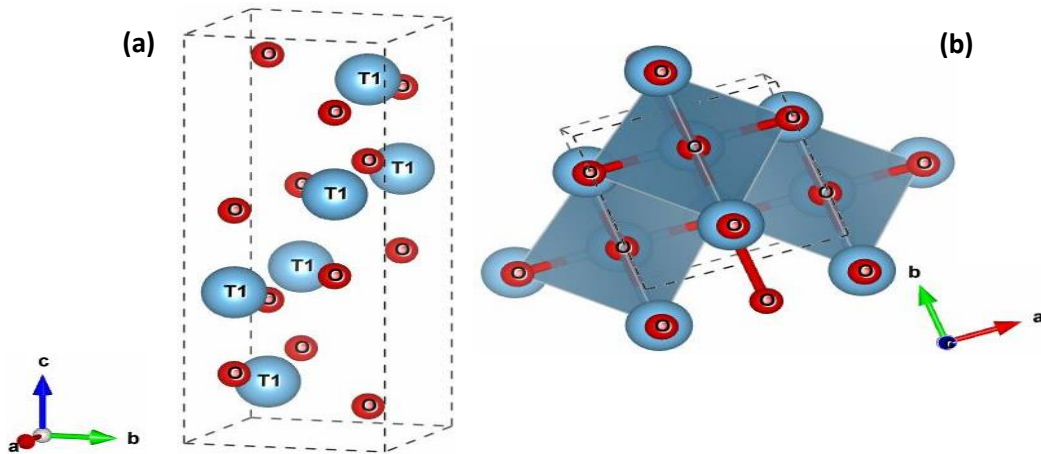


Figura. 5.22 (a) Estructura cristalina. (b) cadena de octaedros de la fase Ti_4O_8 .

La estabilidad de las diferentes fases de TiO_2 está ligado al método de deposición de las muestras, a las diferentes reacciones químicas que se presentan en la solución química y principalmente a las reacciones que tienen lugar en el electrodo.

Parámetros Cristalográficos Carta PDF (96-901-9161; 96-101-0943)					
Sistema Cristalino	Tetragonal	Parámetros de Red			
		N_0	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Grupo Espacial	I41/a m d	1	3,730	3,730	9,37
		2	3,804	3,804	9,64
Número de grupo espacial	141	3	3,785	3,785	9,52
		4	3,785	3,785	9,54

Tabla 5.6 Parámetros cristalográficos para la fase anatasa con fórmula química Ti_4O_8 .

5.5.5 Análisis Elemental

Mediante el análisis de Fluorescencia se estableció la comparación entre la prueba de menor tamaño longitudinal de los nanotubos y la prueba de mayor tamaño para la serie 6. Este estudio fue enfocado a establecer la acción de los iones de F^- en la solución química.

La primera muestra (A) se caracteriza por poseer un contenido de agua de 1,5 ml en la solución anódica lo cual permitió obtener nanotubos de 0,10 μm de longitud. La segunda muestra, etiquetada como (B), son nanotubos con un tamaño de 0,85 μm de longitud en condiciones de anodizado con 0,5 ml de agua.

Según la información de la tabla 5.7, se puede observar que la lámina de Titanio sin anodizar presenta una pureza de 99,59%. La muestra (A) indica un porcentaje de flúor de 0,61 en comparación con la muestra (B) con 1,23%. Estas cantidades de flúor son provenientes de la ruptura heterolítica de las moléculas de HF y NH_4F . Se puede afirmar, a partir de este estudio, que los iones de flúor pueden transitar o difundirse más fácil en soluciones con un volúmenes de agua de 0,5 ml y por tanto pueden ejercer un ataque químico más acelerado generando un rápido crecimiento de las diferentes etapas, llevando a la obtención de nanotubos con mayor longitud.

Fluorescencia de rayos X					
Lámina (Ti)		Muestra (A)		Muestra (B)	
Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
Ti	99,59	Ti	98,87	Ti	98,16
V	0,38	F	0,61	F	1,23
Na	0,02	V	0,38	V	0,40
Cl	50 ppm	Si	0,13	Na	0,13
S	32ppm	S	51 ppm	Cl	0,06
P	29ppm			S	0,01

Tabla 5.7 Resultados del análisis de fluorescencia.

Se evidencia que a mayor proporción de iones fluoruro se forman nanotubos con una mayor longitud de hasta del 52,8%. Esto es consecuencia de un ataque químico de iones fluoruro más intenso.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

Este estudio permitió establecer los parámetros óptimos de síntesis para el crecimiento de nanotubos de TiO_2 , con una solución química que consta de (0,5 ml H_2O /0,30 g NH_4F /3 ml HF/EG) empleando un voltaje de anodización de 20 V (serie 6). Se logró el rápido crecimiento de nanotubos con un tamaño longitudinal de 0,85 μm en un tiempo de 60 min y un pH de 4,9. Los nanotubos se caracterizaron por tener paredes lisas y una superficie libre de capa remanente en muchas zonas de la película. Se observa que el tiempo de anodización incrementa la longitud de los nanotubos, empleando un tiempo de 215 min se obtienen nanotubos con una longitud de 1,90 μm , sin colapso de las nanoestructuras.

Mediante el monitoreo de la corriente en función del tiempo se evidenció las etapas de crecimiento del TiO_2 . Se observó que para voltajes comprendidos entre 5 V y 15 V no hay formación de nanotubos, esto se constató mediante las micrografías obtenidas y el comportamiento de las curvas de densidad de corriente en función del tiempo, este resultado concuerda con lo reportado en la literatura.

La reflectancia y en consecuencia la energía de banda prohibida se ven afectadas por las condiciones en la solución química, esta contribuye significativamente en la morfología de los nanoestructuras. Observando las micrografías de las todas las series, se aprecia una capa remanente que se extiende sobre algunas regiones de la superficie de los nanotubos. Esta capa afecta negativamente en las aplicaciones, ya que obstruye la cavidad de los nanotubos y también genera cambios electrónicos. La prueba con parámetros óptimos se destacó por presentar una menor reflectancia y por presentar una superficie más amplia sin capa remanente.

A través de difracción de rayos x se evidenció fases mezcladas de anatasa y Titanio a las diferentes pruebas. Se encontró, a partir del tratamiento térmico a 450°C post-crecimiento de las pruebas, que el proceso de sinterizado no afecta la morfología de los nanotubos. Sin embargo, se aprecia que las intensidades de los picos característicos de la anatasa aumentan con la temperatura.

El análisis de fluorescencia permitió discernir la composición elemental del TiO_2 , se encontró que la cantidad de flúor presente influye en la longitud de los nanotubos dependiendo de la concentración de agua presente en la solución química.

6.2 Recomendaciones

A continuación se presentan algunos de los estudios adicionales que podrían considerarse a futuro:

Para mejorar la calidad de las películas anódicas de TiO_2 se puede remover la capa remanente de óxido por procedimientos de ultrasonido, que permite establecer los nanotubos expuestos y mejorar su aplicabilidad.

Para mejorar el estudio morfológico y estructural de las películas TiO_2 se puede utilizar espectros de Raman, que revelan información sobre tensiones presentes en la muestra, variaciones en su cristalinidad, cambios en la uniformidad (homogeneidad) del material.

Utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) se puede ampliar el estudio morfológico de los nanotubos de TiO_2 , permitiendo establecer tamaño de grano, composición, etc.

Para establecer cambios en la estructura de los nanotubos de TiO_2 , por tratamientos de sinterizado, se puede someter las películas a un rango de temperaturas superiores a 450°C con el fin de establecer la estabilidad térmica máxima.

Bibliografía

- [1] J.W. Schultze, M.M. Lohrengen, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2499.
- [2] L. Young, *Anodic Oxide Films*. Academic Press, New York (1961).
- [3] D. A. Vermilyea, *Anodic Films*, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, Interscience, New York (1963) 248.
- [4] A.K. Sharma, *Thin Solid Films*, 208 (1992) 48.
- [5] H. Buff, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 102 (1857) 269.
- [6] F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, 100 (1953) 411.
- [7] J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Couling, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 365.
- [8] J. P. O' Sullivan, G. C. Wood, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A.*, 317 (1970) 511.
- [9] G. E. Thompson, G. C. Wood, *Anodic Films on Aluminum*, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 23, Academic Press, New York (1983) 205.
- [10] G. E. Thompson, G.C. Wood, *Nature*, 290 (1981) 230.
- [11] G.E Thompson, G. C. Wood, *Treatise on materials science and technology*, Vol. 23, Academic Press, New York (1983) 205.
- [12] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 2770.
- [13] O. Jessensky, F. Müller and U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3735.
- [14] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura and H. Masuda, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B152.
- [15] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268 (1995) 1466.
- [16] G. E. Thompson, *Thin Solid Films*, 297 (1997) 192.
- [17] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro and H. Asoh, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) B473.
- [18] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 827.
- [19] S.Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai and A. Yasumori, *Adv. Mater.*, 17 (2005) 2115.
- [20] W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Nat. Mater.*, 5 (2006) 741.
- [21] G. C. Wood, P. Skeldon, G. E. Thompson and K. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 74.
- [22] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *J. Physics D – Appl. Phys.*, 25 (1992) 1258.
- [23] J. Choi, Y. Luo, R.B. Wehrspohn, R. Hillebrand, J. Schilling and U. Gösele, *J. Phys. Chem.*, 94 (2003) 4757
- [24] H. Masuda, M. Ohya, H. Asoh, M. Nakao, M. Nohtomi and T. Tamamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1997) L1403.
- [25] D. Al Mawlawi, N. Coombs and M. Moskovits, *J. Appl. Phys.*, 70 (1991) 4421.
- [26] C. R. Martin, *Science*, 266 (1994) 1961.

- [27] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi and U. Gösele, *Science*, 296 (2002) 1997.
- [28] R. C. Furneaux, W. R. Rigby and A. P. Davidson, *Nature*, 337 (1989) 147.
- [29] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele, *Adv. Mater.*, 11 (1999) 483.
- [30] H. Aso, S. Ono, in: *Electrocrystallization in Nanotechnology*, edited by G. T. Staikov (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2007).
- [31] W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Nature Mater.*, 5 (2006) 741.
- [32] H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 1131.
- [33] W. Lee, W.H. Smyrl, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) B7.
- [34] H. Tsuchiya, J.M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 295.
- [35] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, G. Yogeewaran, A. Watcharenwong, R.S. de Zoysa, N.A. Basit and K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 25347.
- [36] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005).
- [37] K.L. Robert, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 1190.
- [38] I. Sieber, B. Kannan and P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) J10.
- [39] H. El-Sayed, S. Singh, M.T. Greiner and P. Kruse, *Nano Lett.*, 6 (2006) 2995–2999.
- [40] H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 49.
- [41] Y. Yang, S.P. Albu, D. Kim and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50 (2011) 9071.
- [42] P. Roy, S. Berger and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50 (2011) 2904.
- [43] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos and E.H. Andrews, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984) 3626.
- [44] J. J. Kelly, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 1273.
- [45] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W.C. Hu, R.S. Singh, Z. Chen and C.D. Elizabarth, *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 3331.
- [46] R. Beranek, H. Hildebrand and P. Schmuki, *Electrochem. Solid State Lett.*, 6 (2003).
- [47] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin and M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.*, 2 (1999) 629.
- [48] J. M. Macak, K. Sirotna and P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3679.
- [49] J. M. Macak, H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2100.
- [50] H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose and C.A. Grimes, *J. Phys. Chem C*, 111 (2007) 7235.
- [51] S.P. Albu, J.M. Macak, P. Schmuki, *Physica Status Solidi*, 1 (2007) R65.
- [52] L.V. Taveira, J.M. Macak, H. Tsuchiya, L.F. Dick and P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) B405.
- [53] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005).
- [54] J. M. Macak, S. P. Albu and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi (RRL)*, 1 (2007) 181.
- [55] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 576.
- [56] N.K. Allam, C.A. Grimes, *J Phys Chem C*, 111 (2007) 13028.
- [57] X. Chen, M. Schriver, T. Suen and S.S. Mao, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8511.
- [58] N.K. Allam, K. S Shankar and C.A. Grimes, *J Mat Chem.*, 18 (2008)2341.
- [59] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7463.
- [60] K. Shankar, G.K. Mor, A. Fitzgerald and C.A. Grimes, *J Phys Chem C*, 111 (2007) 21.

- [61] M.A. Pletnev, I.B. Shirobokov, O.E. Ovechkina and S.M. Reshetnikov, *Prot. Met.*, 31 (1995) 317
- [62] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald and C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 16179–16184.
- [63] S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese and C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13770.
- [64] C. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 15754.
- [65] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, *Science*, 291 (2001) 1947.
- [66] Prakasam HE, Shankar K, Paulose M, Grimes CA (2007) A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *J Phys Chem C* 111:7235–7241
- [67] Mohapatra S K, Misra M, Mahajan V K and Raja K S 2007 *J. Phys. Chem. C* 111 8677
- [68] R.G. Kelly, P.J. Moran and J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 3262.
- [69] B. Melody, T. Kinard and P. Lessner, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1 (1998) 126.
- [70] Y.M. Li, L. Young, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B337.
- [71] Q. Lu, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki and K. Shimizu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) B17.
- [72] K.S. Raja, T. Gandhi and M. Misra, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1069.
- [73] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 44 (2005) 7463.
- [74] J. Macak, P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1258.
- [75] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, G.K. Mor, T.A. Latempa, A. Fitzgerald and C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 16179.
- [76] S. Yoriya, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, K. Shankar, M. Paulose, G.K. Mor, T.A. Latempa and C.A. Grimes, *Sens. Lett.*, 4 (2006) 334.
- [77] K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese and C.A. Grimes, *Nanotechnology*, 18 (2007) 65707.
- [78] H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese and C.G. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 7235.
- [79] M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Popat, G.K. Mor, T.A. Desai and C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 14992.
- [80] M. Christophersen, J. Carstensen, K. Voigt and H Föll, *Phys Status Solidi A*, 197 (2003)34.
- [81] F.A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* 31 (1959) 646.
- [82] G.V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [83] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *Nature* 410 (2001) 653.
- [84] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Editorial BKC Inc. (1999).
- [85] A. Sclafani, JM. Hermann. *Journal Physical Chemistry* 100(1996) 13655-13661.
- [86] C.Y. Wu, Y. H. Yue, X. Y. Deng, W. M. Hua, Z. Gao. 93 (2004) 863-869.
- [87] R.I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley. *Journal of Solid State Chemistry* 92 (1991) 178-190.
- [88] T. Van Der Meulen, A. Mattson, L. Osterlund. *Journal of Catalysis* 251 (2007) 131-144.

- [89] Habazaki H, Shimizu K, Nagata S, Skeldon P, Thompson GE, Wood GC (2002). *Sci* 44:1047–1055
- [90] Habazaki H, Shimizu K, Nagata S, Skeldon P, Thompson GE (2007). *Electrochem Commun* 9:1222–1227
- [91] Yu T, Bu H, Chen J (1986). *Macromol Chem* 187:2697–2709
- [92] S. Yoriya, G.K. Mor, S. Sharma, C.A. Grimes, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 3332–3336.
- [93] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266.
- [94] C. Cao, G. Zhang, X. Song, Z. Sun, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 64–68.
- [95] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, P. Schmuki, *Small* 8 (2012) 3073–3103.
- [96] K.-N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1141–1149.
- [97] K.-N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, *J. Mater. Chem.* 3 (1993) 1151–1159.
- [98] Cai Q, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA (2005). *J Mater Res* 20:230–236.
- [99] Varghese OK, Paulose M, Shankar K, Mor GK, Grimes CA (2005). *J Nanosci Nanotechnol* 5:1158–1165.
- [100] Ohya Y, Saiki H, Tanaka T, Takahashi Y (1996). *Soc* 79:825–830.
- [101] J.N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* 20 (2007) 835–847.
- [102] D Reyes-Coronado, G Rodríguez-Gattorno, M E Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R de Coss, G Oskam, *Nanotechnology*, Vol. 19, p.p 145605, (2008).
- [103] G. K. Mor , K. Shankar , M. Paulose , O. K. Varghese , C. A. Grimes , *Nano Lett.* 2006 , 6 , 215 – 218 .
- [104] M. Paulose , K. Shankar , O. K. Varghese , G. K. Mor , C. A. Grimes , *J.Phys. D-Appl. Phys.* 2006 , 39 , 2498 – 2503
- [105] A. Wolcott , W. A. Smith , T. R. Kuykendall , Y. P. Zhao , J. Z. Zhang , *Small* 2009 , 5 , 104 – 111
- [106] M. H. Seo , M. Yuasa , T. Kida , J. S. Huh , K. Shimano , N. Yamazoe , *Sens. Actuators B* 2009 , 137 , 513 – 520 .
- [107] A. Ghicov , H. Tsuchiya , R. Hahn , J. M. Macak , A. G. Munoz , P. Schmuki , *Electrochem. Commun.* 2006 , 8 , 528 – 532 .
- [108] S. Berger , A. Ghicov , Y. C. Nah , P. Schmuki , *Langmuir* 2009 , 25 , 4841 – 4844
- [109] J. Huusko, V. Lantto, H. Torvela, *Sens. Actuators B* 1993, 16,245.
- [110] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 1995, 95, 735.
- [111] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, *J. Electrochem.Soc.* 1995, 142, L142.
- [112] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 1997, 388,431.
- [113] K. Satake, A. Katayama, H. Ohkoshi, T. Nakahara, T. Takeuchi, *Sens. Actuators B* 1994, 20, 111.
- [114] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* 1995, 40, 1277.
- [115] M. Wagemaker, D. Lutzenkirchen-Hecht, A. A. van Well, R. Frahm, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 12456.
- [116] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, P. G. Bruce, *Adv. Mater.* 2005, 17, 862.
- [117] P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker, P. Schmuki, *Nanoscale* 2010, 2, 45.
- [118] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.* 2009, 2791.

- [119] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2007, 11,3.
- [120] I. Paramasivam, H. Jha, P. Schmuki, unpublished results.
- [121] S. Bauer, P. Schmuki, J. Park, K. von der Mark, C. von Wilmowsky, K. A. Schlegel, F.W. Neukam, unpublished results
- [122] Grimes CA, Varghese OK, Ranjan S (2008) *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. Springer, New York
- [123] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, Prakasham HE, Varghese OK, Mor GK, Latempa TA, Fitzgerald A, Grimes CA (2006). *J Phys Chem B* 110:16179–16184.
- [124] Prakasham HE, Shankar K, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA (2007). *J Phys Chem C* 111:7235–7241.
- [125] Junfeng Yan, Feng Zhou, Vol. 21, pp. 9406-9418, (2011).
- [126] Craig A. Grimes, Gopal K. Mor, , Springer, ISBN 978-1-4419-0065-5, (2009).
- [127] FU Yao, CAO Wanghe, Preparation of transparent TiO₂ nanocrystalline film for UV sensor, *Chinese Science Bulletin*, Vol. 51, Issue 14, pp. 1657-1661, (2006).
- [128] Huey-Jiuan Lin, Tien-Syh Yang, Chi-Shiung Hsi, Moo-Chin Wang, Kuen-Chan Lee, Vol. 40 Issue 7, pp. 10633-10640, (2014).
- [129] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes and E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 156
- [130] J.M. Macak, P. Schmuki, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1258.
- [131] Z. W. Pan, Z. R. Dai and Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 309.
- [132] C. Li, G. Fang, S. Xu, D. Zhao and X. Zhao, *Nanotechnology*, 17 (2006) 5367.
- [133] H. Zheng, J. Zhong, W. Wang, Y. Zheng and C. Ma, *Thin Solid Films*, 516 (2008).
- [134] K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007).
- [135] Y.R. Ma, C.M. Lin, C.L. Yeh and R.T. Huang, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23 (2005).
- [136] Y.R. Ma, C.C. Tsai, S.F. Lee, K.W. Chen, Y. Liou and Y.D. Yao, *J. Magn. Magn. Mater.*, 304 (2006) E13.
- [137] R.S. Devan, W.D. Ho, J.H. Lin, S.Y. W, Y.R. Ma, P.C. Lee and Y. Liou, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 4465.
- [138] L. Kumari, Y.R. Ma, C.C. Tsai, Y.W. Lin, S.Y. Wu, K.W. Cheng and Y. Liou, *Nanotechnology*, 18 (2007) 115717.
- [139] L. Kumari, J.H. Lin and Y.R. Ma, *J. Phys.-Condens. Matter*, 19 (2007) 406204.
- [140] L. Kumari, J.H. Lin and Y.R. Ma, *Nanotechnology*, 18 (2007) 295605.
- [141] R.S. Devan, W.D. Ho, S.Y. Wu and Y.R. Ma, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 498
- [142] R.S. Devan, J.H. Lin, W.D. Ho, S.Y. Wu, Y. Liou and Y.R. Ma, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 1062.
- [143] W.I. Park, D.H. Kim and S.W. Jung and G.C. Yi, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 4232.
- [144] C.N.R. Rao, S.R.C. Vivekchand, K. Biswasa and A. Govindaraj, *Dalton Trans.*, (2007).
- [145] J.Z. Su, X.J. Feng, J.D. Sloppy, L.J. Guo and C. A. Grimes, *Nano Lett.* 11 (2011) 203.
- [146] Y.C. Choi, J. Kim and S. D. Bu, *Mater. Sci. Eng. B*, 133 (2006) 245.
- [147] S.J. Limmer, G. Cao, *Adv. Mater.*, 15 (2003) 427.
- [148] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science. The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [149] L.L. Hench, J.K. West. *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33.
- [150] H. Uhlig, in: R.P. Frankenthal, J. Kruger (Eds.), *Passivity of Metals*, The Electrochemistry Society, The Corrosion Monograph Series, Princeton, NJ, (1978).
- [151] K. Vipin, Kr. Sharma and T.P Sharma, *Opt. Mater.*, 12 (1999) 115.

- [152] M. Faraday, Experimental Researches, in: Electricity, Vol. 2, Dover, New York, (1965)
- [153] A. Güntherschulze, H. Betz, Z. Phys. 68 (1931) 145; Z. Elektrochem. 37 (1931) 726; Z. Phys. 92 (1934) 367.
- [154] E.J.W. Verwey, Physika 2 (1935) 1059.
- [155] W. Schmickler, J.W. Schultze, in: J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 17, Plenum, New York, (1986)
- [156] M.M. Lohrengel, Mater. Sci. Eng., R11 (1993) 243.
- [157] J.P.S. Pringle, Electrochim. Acta, 25 (1979) 1423.
- [158] K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [159] D.D. DeFord, Anal. Chem., 32 (1960) 31R.
- [160] C. Vanleughenage, J. Van Muylder, N. De Zoubov, M. Pourbaix, J. Besson, W. Kunz and K. Schwabe, Electrochim. Acta, 1 (1959) 349.
- [161] C.G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, Las Cruces (2007).
- [162] M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Électrochimiques, Paris (Gautier-Villars), 1963, p 213.
- [163] J.W. Schultze, B. Davepon, in preparation, The 8th International Symposium on Passivity of Metals and Semiconductors, Jasper, Canada (1999)
- [164] P. Schmuki, J. Solid State Electrochem., 6 (2002) 145.
- [165] E. Horwood, Instrumental Methods in Electrochemistry, Halsted Press, (1985).
- [166] J. Tafel, Z. Physik. Chem., 50 (1905) 641.
- [167] N. Khalil, J.S. Leach, Electrochim. Acta, 31 (1986) 1279.
- [168] K. Yasuda, J.M. Macak, S. Berger, A. Ghicov and P. Schmuki, J. Electrochem. Soc., 154 (2007) C472.
- [169] H. Habazaki, K. Fushimi, K. Shimizu, P. Skeldon and G.E. Thompson, Electrochem. Commun., 9 (2007) 1222.
- [170] S. P. Albu, A. Ghicov, S. Aldabergenova, P. Drechsel, D. LeClere, G. E. Thompson, J. M. Macak and P. Schmuki, Adv.Mater., 20 (2000) 4135.
- [171] K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 418.
- [172] K. Shimizu, K. Kobayashi, G. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, Philos. Mag., B 73 (1996) 461.
- [173] L.V. Taveira, J.M. Macak, K. Sirotna, L.F.P. Dick and P. Schmuki, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) B137.
- [174] D. Regonini, A. Satka, D. Allsopp, A. Jaroenworuluck, R. Stevens, C.R. Bowen and J. Nanosci. Nanotechnol., 9 (2009) 4410.
- [175] J.M. Savéant, Pure Appl. Chem., 69 (1997) 269.
- [176] P. R. Unwin, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998) 3183.
- [177] Y. Sul, C.B Johansson, Y. Jeong and T. Albrektsson, Med. Eng. Phys., 23 (2001) 329.
- [178] M.A.A. Rahim, J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 881.
- [179] Foll H, Langa S, Carstensen J, Christophersen M and Tiginyanu, semiconductors Adv. Mater., 15 (2003) 183.
- [180] A. Jaroenworuluck, D. Regonini, C.R. Bowen and R. Stevens, J. Mater. Res., 23 (2008) 2116.
- [181] A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vincenzo, P. Skeldon and G.E. Thompson, Electrochim. Acta, 75 (2012) 288.

- [182] G.M. Krembs, *J. Electrochem. Soc.*, 110 (1963) 938.
- [183] M. Ue, H. Takaha, S. Takeuchi, K. Sugiyama, T. Nishiwaki and N. Sato, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 217.
- [184] K. Raja, M. Misra, K. Paramguru, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 154.
- [185] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Florida (2004).
- [186] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, New York (2002)
- [187] V. Galstyan, A. Vomiero, E. Comini, G. Faglia and G. Sverveglieri, *RSC Adv.*, 1 (2011).
- [188] S. Yoriya, G. Mor, S. Sharma and C. Grimes, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 3332.
- [189] S. Sreekantan, K.A. Saharudin, Z. Lockman and T.W. Tzu, *Nanotechnology*, 21 (2010) 1.
- [190] E. Balaur, J. Macak, H. Tsuchiya and P. Schmuki, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 4488.
- [191] M. Sturgeon, P. Lai and M. Hu, *J. Mater. Res.*, 26 (2011) 2612.
- [192] H. Yin, H. Liu and W. Shen, *Nanotechnology* 21 (2010) 35601
- [193] Levine, Ira N. (2004). *Fisicoquímica 2 (5ª edición)*. Madrid: McGrawRAW-Hill/Interamericana de España, S.A.U. p. 558.
- [194] T.J. Collins, *BioTechniques*, 43 (2007) 25.
- [195] R. Marassi, F. Nobili, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier (2009) 758.
- [196] José M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones*, ISBN 84-00-08166-8, Editorial CSIC, España, (2003).
- [197] R. A. Young, *The Rietveld Method*, International union of crystallography, Oxford Science Publication (1993).
- [198] J. Rodriguez, Recent developments of the program FullPro, Commission on Powder Diffraction, IUCr, (2001).
- [199] K. Momma and F. Izumi. *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [200] Charles Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 3th Edición, Editorial Reverté, España, ISBN 84-291-4317-3, pp. 220, (2003).
- [201] Charles P. Pool Jr, Frank J. Owens, *Introducción a la Nanotecnología*, Editorial Reverté, España, ISBN 978-84-291-7971-2, pp. 26-27, (2007).
- [202] Mark Fox, *Optical Properties of Solids*, Second Edition, ISBN-10: 0199573360, pp. 50-70, (2001).
- [203] Paul M. Amirtharaj, David G. Seiler, *Optical and Physical Properties of Materials*, Editorial McGraw Hill, New York, Estados Unidos, ISBN 0-07-047974-7, pp.25-36, (2009).
- [204] Tsuji, K.; J Injuk y R.V. Grieken, *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [205] Bichlmeier, S.; K. Janssens; J. Heckel; D. Gibson; P. Hoffmann y H,M Ortner, *X-ray Spectrom*, 2001, pp. 8-14.
- [206] Gui Q, Yu D, Li D, Song Y, Zhu X, Cao L, Zhang S, Ma W, You S (2014). *Applied Surface Science* 314: 505-509.
- [207] Q. Gui, D. Yu, D. Li, Y. Song, X. Zhu, L. Cao, S. Zhang, W. Ma and S. You, *Appl. Surf. Sci.*, 314 (2014) 505.

