



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, MECÁNICA Y  
FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS NANOTUBULARES DE  
TiO<sub>2</sub> FABRICADAS MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA.”**

**TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

**PRESENTA:**

**M.I.C.A. SALOMÓN MEJÍA SINTILLO**

**ASESOR: DRA. CECILIA CUEVAS ARTEAGA**

**CO-ASESOR: DRA. ROSA MA. MELGOZA ALEMÁN**

**CUERNAVACA, MORELOS**

**JUNIO 2018**

## RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis de estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  mediante anodización electroquímica de láminas de Ti sin pulir (SP) y pulidas a espejo (P) en una solución orgánica (50:50 % volumen) glicerol: $\text{H}_2\text{O}$  + 0.27 M  $\text{NH}_4\text{F}$  a alto voltaje (20 V). El análisis microestructural y morfológico mediante microscopio de emisión de campo de microscopía electrónica de barrido (FESEM por sus siglas en ingles) de las láminas anodizadas mostraron que el tiempo óptimo para las sin pulir (SP) fue de 2.5 h y 3.5 h para las láminas pulidas a espejo (P). Una vez formados los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de 940 nm (P) y 1400 nm (SP) de longitud, ambas láminas se cristalizaron a 450 y 600 °C durante 2 h para ser caracterizadas estructural, electroquímica, mecánica y fotocatalíticamente.

El tratamiento térmico favoreció una cristalización monofásica (anatasa) y bifásica (anatasa-rutilo), de acuerdo al análisis cristalográfico mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Algunas láminas de Ti sin pulir y nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  amorfas y cristalizadas se les expuso a dos medios (pH= 3.2 y 6.7) para conocer la estabilidad electroquímica y la resistencia a la corrosión mediante las técnicas electroquímicas de Curvas de Polarización Potenciodinámicas y Resistencia a la Polarización Lineal (CP y Rpl). El mejor comportamiento fue para las muestras cristalizadas a 600 °C que <600 °C, debido a la densidad de átomos, mayor dureza, buena estabilidad electroquímica y mejor resistencia a la corrosión en medio ácido y neutro. Las propiedades mecánicas (modulo elástico de Young y dureza) de las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  se determinaron mediante nanoindentación a través de cargas/descargas de (1, 2.5, 5 y 10 mN). Estas pruebas fueron realizadas a películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  amorfas y recocidas a 450 y 600 °C. El tratamiento térmico de las muestras aumentó la dureza, pero disminuyó la elasticidad. En estas pruebas el efecto de sustrato fue muy notable, cuyo valor excedió el 10% de profundidad de indentación en la mayoría de las estructuras nanotubulares de acuerdo a los datos obtenidos durante las nanoindentaciones. Otras pruebas se llevaron a cabo para que este estudio estuviera completo como, fotocorriente y evaluación de la actividad fotocatalítica únicamente para las

muestras con tratamiento térmico. En la respuesta de fotocorriente se utilizó una solución de 0.5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una lámpara de 100 W de una longitud de onda de 365 nm con intervalos de irradiación intermitente de 1 min (apagado-encendido) durante 10 min. La fotogeneración de corriente fue mejor para las muestras con mayor área específica superficial (SP) y en ambas temperaturas. Por último, durante 8 h fue evaluada la actividad fotocatalítica de las muestras cristalizadas, esto mediante la generación de radicales hidroxilo a través de la degradación fotocatalítica del Naranja de Metilo acuoso (NM= 30 ml de 10 mg/L de concentración) en un vaso de cuarzo bajo irradiación de luz UV de una lámpara de 100 W. Al igual que las pruebas de fotocorriente, las muestras de mayor generación de fotocorriente, tuvieron mayor fotodecoloración del NM, por su mayor densidad y contacto de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, pues su rendimiento de decoloración fue 96 % de NM.

## **ABSTRACT**

In the present work TiO<sub>2</sub> nanotubular films were formed by electrochemical anodization tests. Ti foils were used with a high purity (99.7% and 0.25 mm thickness) in an organic solution (50:50 vol. %) glycerol:H<sub>2</sub>O + 0.27 M NH<sub>4</sub>F applying a voltage of 20V. Electrochemical anodization time for polished and unpolished samples (SP y P) were 2.5 h and 3.5 h, until achieve better uniform array of the TiO<sub>2</sub> nanotubes. The anodic samples were observed in a microscope (FESEM) to see the morphology of the nanotubes as, geometry and pore length, however the porous oxide length was different from 1400 and 940 nm (SP and P). The thermal treatment at 450 and 600 °C for 2 h of both samples favored a monophasic and biphasic crystallization of anatase and rutile according to the crystallographic analysis for the X-Ray Diffraction (XRD) technique. Some films amorphous of TiO<sub>2</sub> nanostructures and crystallized were exposed to two media (pH's = 3.2 and 6.7) to know the electrochemical stability and the corrosion resistance by electrochemical techniques such as Potenciodynamic Polarization Curves and Resistance to Linear Polarization

(CPP and RPL for its acronym in Spanish). The results of the samples crystallized at 600 °C, had better performance than <600 ° C, due to the density of atoms, higher hardness, good electrochemical stability and better resistance to corrosion in acid and neutral medium. While the mechanical properties (Young's elastic modulus and hardness) of the TiO<sub>2</sub> nanotubular structures were determined by nanoindentation tests through (1, 2.5, 5 and 10 mN) loading/disloading. These tests were carried out on amorphous TiO<sub>2</sub> nanotubular films annealed at 450 and 600 °C. The thermal treatment of the samples increased the hardness, but it elasticity decreased. In these tests the effect substrate was very remarkable, whose value exceeds 10% of indentation depth in most of the nanotubular structures according to the data obtained during the nanoindentations. Other tests were carried out in this work such as, photocurrent and evaluation of the photocatalytic activity only for samples with heat treatment. For the photocurrent response a 0.5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and a UV 100 W lamp of 365 nm wavelength and intermittent intervals of 2-min (on-off) were used, current photogeneration was better for samples with greater surface specific area (SP) in both temperatures (450 and 600 °C). Finally, during 8 h the photocatalytic activity of the crystallized samples was evaluated, by oxidation process with hydroxyl radicals (OH), generated by the e-h<sup>+</sup> pairs through the photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange (30 ml from C<sub>0</sub>=10 mg/L) in quartz glass under irradiation of UV light. As with photocurrent tests, higher photocatalytic activity samples had higher photodecoloration of Methyl Orange, due to their higher density and contact of the TiO<sub>2</sub> nanotubular films and their discoloration yield was 96% Methyl Orange.

## *AGRADECIMIENTOS*

A Dios, mis Padres y hermanos agradezco infinitamente por tenerlos, llenando de dicha y amor cada día de mi vida; es por ello que al haber concluido con éxito mi Tesis de Doctorado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, quiero que sepan que es para ustedes y que siempre estarán en mi corazón.

Al CIICAP (Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas) por darme la oportunidad de superación al estudiar y concluir un Doctorado en este centro de investigación.

Al CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría en Ciencias Aplicadas a través de una beca de apoyo acreditable.

A mi asesora la Dr. Cecilia Cuevas por su amistad y amable disposición de tiempo y conocimiento para guiar este trabajo durante estos 4 años, por sus valiosas sugerencias que enriquecieron el escrito final, gracias por su apoyo incondicional.

También agradezco al grupo de investigadores que como comité revisor hicieron observaciones importantes a lo largo y al final de esta investigación: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín, Dr. Rene Guardián Tapia, Dra. Rosa María Melgoza Alemán, Dr. Jesús Castrellón, Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez y María Guadalupe Valladares Cisneros.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a las que me encantaría agradecerles su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos y en mi corazón, sin importar en donde estén quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado y por todas sus bendiciones.

Para ellos: Muchas gracias y que Dios los bendiga.

## ÍNDICE

Listas de Figuras	x
Listas de Tablas	xv
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo general	3
1.2 Objetivo particulares	3
1.3 Alcance	3
1.4 Justificación	3
<b>CAPITULO 2: MARCO TEORICO</b>	
2.1 Antecedentes de los arreglos nanotubulares de TiO <sub>2</sub>	5
2.2 Historia del Ti	6
2.3 El dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	7
2.4 Propiedades y aplicaciones generales del TiO <sub>2</sub>	10
2.5 Métodos para la formación de nanoestructuras de TiO <sub>2</sub>	13
2.5.1 Método solvotermal	13
2.5.2 Método sol-gel	14
2.5.3 Deposición por baño químico (CBD)	14
2.5.4 Anodización electroquímica	17
2.5.5 Mecanismo de crecimiento de la capa anódica sin iones flúor	17

2.5.6 Mecanismo de crecimiento de la capa anódica con iones flúor	19
2.6 Técnicas de caracterización	20
2.6.1 Microscopía electrónica	20
2.6.1.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	21
2.6.2 Difracción de rayos X	22
2.6.3 Curvas de polarización	24
2.6.4 Resistencia a la Polarización Lineal	26
2.6.5 Nanoindentación	28
2.6.5 Fotoelectroquímica	33
2.6.7 Fotocatálisis heterogénea	34

### **CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

3.1 Materiales y equipo	35
3.2 Preparación de muestras de Ti	38
3.3 Arreglo de la celda de teflón	39
3.3.1 Anodización electroquímica	39
3.4 Procedimiento para el análisis morfológico.	40
3.5 Tratamiento térmico y Difracción de rayos x (DRX).	41
3.6 Procedimiento para el análisis Electroquímico	43
3.7 Procedimiento para la caracterización mecánica.	45
3.8 Procedimiento para caracterización fotoelectroquímica	46

3.8.1 Fotocorriente	46
3.8.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica	49

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1 Formación de nanoestructuras nanotubulares de TiO <sub>2</sub> mediante anodización electroquímica.	51
4.2 Análisis mediante FESEM (Vista superficial).	52
4.3 Películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> (Sección transversal y vista inferior).	54
4.3.1 Análisis de curvas de I-t de la formación de los nanotubos de TiO <sub>2</sub>	57
4.3.2 Cálculo de las propiedades físicas de las películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> .	59
4.4 Caracterización estructural (química) mediante DRX	63
4.5 Caracterización Electroquímica	68
4.5.1 Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP) en pH=6.7	68
4.5.2 Comparación de curvas de polarización en medio pH=6.7	72
4.5.3 Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP) en pH=3.2	74
4.5.4 Comparación de curvas de polarización en medio de pH=3.2	79
4.5.5 Resistencia a la polarización lineal (R <sub>pl</sub> ) en medio de pH=6.7	81
4.5.6 Comparación de Resistencias a la polarización lineal en medio de pH=6.7	84
4.5.7 Resistencia a la polarización lineal (R <sub>pl</sub> ) en medio de pH=3.2	85



4.5.8 Comparación de resistencias a la polarización lineal en medio de pH=3.2	88
4.6 Caracterización Mecánica	89
4.6.1 Resultados de indentación instrumentada (1, 2.5, 5 y 10 mN) de las películas crecidas sobre láminas sin pulir y recocidas a 450 y 600 °C.	90
4.6.2 Resultados de indentación instrumentada (1,2.5, 5 y 10 mN) de las películas crecidas sobre láminas pulidas a espejo y recocidas a 450 y 600 °C.	95
4.7 Caracterización fotoelectroquímica	99
4.7.1 Fotocorriente	99
4.7.2 Actividad fotocatalítica	103
4.7.3 Cinética de decoloración de las muestras SP.TiO <sub>2</sub> .450 y SP.TiO <sub>2</sub> .600 en NM.	107
4.7.5 Cinética de decoloración de las muestras P.TiO <sub>2</sub> .450 y P.TiO <sub>2</sub> .600 en NM.	112

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

5.1 Formación de estructuras nanotubulares de TiO <sub>2</sub>	117
5.2 Caracterización estructural	117
5.3 Caracterización electroquímica	118
-Curvas de polarización	
-Resistencia a la polarización lineal	118
5.4 Caracterización mecánica	118
5.4 Caracterización fotoelectroquímica	119

Bibliografía	119
ANEXO A	129

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Estructura de la celda unidad del cristal de $\text{TiO}_2$ en fase. a) anatasa. (b) rutilo.	8
FIGURA 2	Posición relativa de las bandas de conducción y valencia de varios semiconductores.	9
FIGURA 3	Esquema de una celda electroquímica de dos electrodos empleada en los procesos de anodizado.	16
FIGURA 4	Patrón de difracción de un material cristalino. (Wesley L. Holman.).	24
FIGURA 5	Curva anódica y catódica, para obtener la $I_{\text{corr}}$ mediante la extrapolación de las pendientes de Tafel.	25
FIGURA 6	Ilustración para determinar la polarización lineal en los ánodos.	28
FIGURA 7	(a) Curvas típicas carga-descarga. Las curvas se separan cuando el espécimen se deforma plásticamente. (b) Perfil esquemático de indentación.	29 30
FIGURA 8	Variación de la dureza en función del total de la carga.	33
FIGURA 9	Principales procesos que se llevan a cabo en una partícula semiconductor: (a) Pares e-h <sup>+</sup> ; (Oxidación del donante (D)); (c) Reducción del aceptor (A); (d) y (e) Recombinación de e-h <sup>+</sup> sobre la superficie.	36
FIGURA 10	Lámina Ti sin pulir (SP).	39
FIGURA 11	Lámina de Ti pulido a espejo (P).	39
FIGURA 12	Baño ultrasónico.	39
FIGURA 13	Celda de teflón. a) Partes de la celda de teflón. b) Celda armada.	39

FIGURA 14	Representación esquemática de la anodización electroquímica.	40
FIGURA 15	Microscopio FESEM	41
FIGURA 16	Equipo para tratamiento térmico y análisis. a) Mufla felisa. b) Difractómetro de rayos x, D2 Phaser Bruker..	42
FIGURA 17	Celda electroquímica para las pruebas electroquímicas (CP y Rpl).	43
FIGURA 18	Representación esquemática del conjunto de materiales utilizados en experimentos de las técnicas electroquímicas.	44
FIGURA 19	Figura 19 a) Equipo de nanoindentación CSM Instruments. b) Huella de la punta berkovich (65°). c) Huella de la punta Vickers (136°).	46
FIGURA 20	Caja negra donde se monta el arreglo de celda de (fotogeneración de corriente y de la actividad fotocatalítica).	48
FIGURA 21	Fotocorriente. a) Lámpara de 100W de Hg. b) Arreglo experimental de fotogeneración de corriente dentro de caja negra.	48
FIGURA 22	Imágenes de fotocatalisis. a) Esquema de partes que conforman el experimento b) Arreglo fotocatalítico en agitación dentro de la caja negra.	50
FIGURA 23	a) Estructura química de NM. b) Espectrofotómetro UV- Vis.	50
FIGURA 24	Imagen de SEM. Capas de óxido de TiO <sub>2</sub> sobre los nanotubos.	52
FIGURA 25	Imágenes de FESEM de diferente magnitud del crecimiento de películas de TiO <sub>2</sub> sobre láminas SP y P. (a) y b) 20 Kx. (c) y (d) 40 Kx y (e) y (f) 60 Kx.	53
FIGURA 26	Micrografías de sección-transversal y vista inferior de nanotubos de TiO <sub>2</sub> . (a) y (b) Corte-transversal de nanotubos crecidos en láminas SP y P. (c) y (d) Fondo del crecimiento nanotubular de TiO <sub>2</sub> sobre láminas SP y P.	55
FIGURA 27	Curvas de I-t dependiente del tiempo de muestras de Ti (SP y P) anodizadas a 20 V en (50:50 % vol.) glicerol:H <sub>2</sub> O + 0.27 M NH <sub>4</sub> F.	59

FIGURA 28	Representación geométrica de los parámetros morfológicos de los nanotubos crecidos sobre láminas (SP y P) en solución acuosa orgánica semi-viscosa (50:50 % vol.) glicerol:H <sub>2</sub> O + 0.27 M NH <sub>4</sub> F a 20 V.	60
FIGURA 29	Representación esquemática de nanotubos a granel y en volumen total del arreglo de la interfase Ti/TiO <sub>2</sub> poroso.	61
FIGURA 30	Espectro de DRX del Ti prístino (sustrato) y nanotubos de TiO <sub>2</sub> amorfos (SP.TiO <sub>2</sub> , P.TiO <sub>2</sub> ).	63
FIGURA 31	Espectros de DRX de TiO <sub>2</sub> nanotubular recocido a 450 °C durante 2 h.	64
FIGURA 32	Espectros de DRX de TiO <sub>2</sub> nanotubular recocido a 600 °C durante 2 h.	66
FIGURA 33	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=6.7) de láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo.	68
FIGURA 34	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=6.7) de películas amorfas formadas sobre láminas de titanio sin pulir y pulidas a espejo.	69
FIGURA 35	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=6.7) de películas cristalizadas a 450 °C durante 2 h.	70
FIGURA 36	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=6.7) de películas cristalizadas a 600 °C durante 2 h.	71
FIGURA 37	Comparación de curvas de polarización de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> con y sin tratamiento térmico expuestas en 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=6.7.	73
FIGURA 38	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=3.2) de láminas de titanio sin pulir y pulidas a espejo.	75
FIGURA 39	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=3.2) de películas amorfas formadas sobre láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo.	76

FIGURA 40	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=3.2) de películas cristalizadas a 450 °C durante 2 h.	77
FIGURA 41	Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -pH=3.2) de películas cristalizadas a 600 °C durante 2 h.	78
FIGURA 42	Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras expuesta en la solución 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con un pH=3.2.	79
FIGURA 43	Rpl del Ti y las películas amorfas crecidas sobre láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo expuestas en la solución 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH= 6.7.	81
FIGURA 44	Rpl de las películas cristalizadas a 450 y 600 °C crecidas sobre láminas de Ti pulidas y sin pulir expuestas en la solución 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH= 6.7.	83
FIGURA 45	Rpl de las 7 muestras estudiadas y expuestas en la solución 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH= 6.7.	85
FIGURA 46	Rpl del Ti y las películas amorfas crecidas sobre láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo expuestas en la solución 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH=3.2.	86
FIGURA 47	Rpl de las películas cristalizadas a 450 y 600 °C crecidas sobre láminas de Ti pulidas y sin pulir expuestas en la solución 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH=3.2.	87
FIGURA 48	Rpl de las 7 muestras estudiadas y expuestas en la solución 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con pH= 3.2.	88
FIGURA 49	Ejemplo de una típica curva de carga-desplazamiento (F-h) de una muestra con propiedad elástico-plástico durante y después de la indentación.	89
FIGURA 50	Curvas P-h mediante indentación intrumentada de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> obtenidas de láminas de Ti sin pulir (SP): a) 1 mN. b) 2.5mN. c) 5 mN y d) 10 mN.	92
FIGURA 51	Curvas P-h mediante indentación intrumentada de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> obtenidas de láminas de Ti pulido a espejo (P): a) 1 mN. b) 2.5mN. c) 5 mN y d) 10 mN.	97
FIGURA 52	Curvas de fotocorriente-tiempo de estructuras nanotubulares de TiO <sub>2</sub> recocidas a diferente temperatura y expuestas en	101

	solución acuosa 0.5 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bajo irradiación de luz UV a 0 V vs. Ag/AgCl. a) De láminas de Ti-SP. b) De láminas de Ti-P.	
FIGURA 53	Curvas de absorción del barrido de $\lambda=400-500$ nm sobre películas nanotubulares TiO <sub>2</sub> de diferentes concentraciones de NM.	104
FIGURA 54	Regresión lineal de la concentración respecto a la absorbancia	104
FIGURA 55	Curvas de absorbancia del NM luego de la reacción durante 8 h con películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> recocidas a 450 y 600 °C. a) Muestra SP.TiO <sub>2</sub> .450. b) Muestra SP.TiO <sub>2</sub> .600.	106
FIGURA 56	Gráficas de determinación de la constante de velocidad y orden de reacción correspondiente a la decoloración de 30 ml de C <sub>0</sub> =10 mg/L de NM de ambas muestras. a) Muestra SP.TiO <sub>2</sub> .450. b) Muestra SP.TiO <sub>2</sub> .600.	109
FIGURA 57	Eficiencia de fotodecoloración como función del tiempo de irradiación de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> formadas con láminas de titanio sin pulir (SP) y recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h.	109
FIGURA 58	Curvas de absorbancia del NM luego de la reacción durante 8 h con películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> recocidas a 450 y 600 °C. a) Muestra P.TiO <sub>2</sub> .450. b) Muestra P.TiO <sub>2</sub> .600.	112
FIGURA 59	Gráficas de determinación de la constante de velocidad y orden de reacción correspondiente a la decoloración de 30 ml de C <sub>0</sub> =10 mg/L de NM de ambas muestras. a) Muestra P.TiO <sub>2</sub> .450. b) Muestra P.TiO <sub>2</sub> .600.	114
FIGURA 60	Eficiencia de fotodecoloración como función del tiempo de irradiación de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> formadas con láminas de titanio pulido (P) y recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h.	114
FIGURA 61	Gráfica general de eficiencia de fotodecoloración como función del tiempo de irradiación de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> formadas con láminas de titanio pulido (P) y recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h.	116

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1	Propiedades geométricas de los análisis obtenidos mediante FESEM de la síntesis de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .	54
TABLA 2	Mediciones de las propiedades geométricas superficiales obtenidas mediante FESEM de la síntesis de nanotubos de TiO <sub>2</sub> .	62
TABLA 3	Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización en medio acuoso 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a un pH=6.7.	74
TABLA 4	Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización en la solución de 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a un pH=3.2.	80
TABLA 5	Comparación de los potenciales de corrosión y las densidades de corrosión obtenidas de las muestras expuestas en las 2 soluciones corrosivas	81
TABLA 6	Propiedades mecánicas obtenidas a través de indentación instrumentada de diferentes películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> . Sistema SP.	95
TABLA 7	Propiedades mecánicas obtenidas a través de indentación instrumentada de diferentes películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub> . Sistema P.	99
TABLA 8	Valores de absorbancia del AM de películas de TiO <sub>2</sub> .	115

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico y científico en muchas partes del mundo, ha dado pauta para el estudio y la creación de nuevos dispositivos en diferentes áreas de la ciencia como lo es la nanotecnología [1]. Desde que se descubrieron los arreglos nanoestructurados por medio de la anodización electroquímica, varias capas de óxidos metálicos que se forman en su superficie han sido de gran interés de estudio científico.

Los óxidos metálicos nanométricos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  tienen propiedades similares, pues son materiales biocompatibles para el ser humano, el  $\text{TiO}_2$  y el silicio poroso funcionan como semiconductores tipo n, pues estos óxidos tienen un exceso de electrones libres en su última capa de valencia. Se ha encontrado que la estructura nanotubular de  $\text{TiO}_2$  tiene aplicación en dispositivos semiconductores, celdas fotovoltaicas, sensores de gas, materiales autolimpiables, electrocrómicos, fotocatalizadores, biomateriales, entre otros, esto es posible gracias a las propiedades funcionales y estructuras geométricas que son formadas sobre la superficie del área anodizada del material [2,3].

El óxido de titanio se puede encontrar en 3 diferentes fases cristalinas, como es anatasa, rutilo y brookita, esta cristalinidad es importante en diversas aplicaciones, de tal modo que pueda ser eficiente desde el punto de vista biocompatible y fotocatalítica. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , el cual es el semiconductor más utilizado para aplicaciones medioambientales, esta investigación científica fue marcada a finales de los años 60's, con la conversión fotoelectroquímica de la energía solar, para después trasladarse al área de la fotocatalisis ambiental, incluyendo superficies autolimpiables y fotoelectroquímica del agua bajo irradiación con luz UV mediante una irradiación directa al catalizador de  $\text{TiO}_2$ , como lo reportó Fujishima et al, 1971 [4]. Esta tecnología se ha estudiado tanto



para la purificación de aire como del agua. La clave de la actividad fotocatalítica es la fotogeneración de pares de electrones-huecos de energía suficiente para generar radicales con un alto poder oxidante, donde el semiconductor de tipo n ( $\text{TiO}_2$ ) es el más eficiente química y electroquímicamente y donde la única desventaja del  $\text{TiO}_2$  es su banda de energía de 3.2 eV donde solo puede ser excitado o absorber luz UV a longitud de onda inferior a 390nm. En este proceso para que haya un mejor rendimiento las películas deben de ser formadas con un espesor o longitud de tubo adecuado [5,6]. Esto con el propósito de aprovechar la fracción de luz incidente absorbida (la profundidad de penetración de la luz depende de la  $\lambda$ ) y así minimizar las pérdidas debidas a la recombinación de pares  $e^- - h^+$ . Otros materiales como aluminio e indio entre otros, son solamente usados para implantes odontológicos, mientras que el Titanio es utilizado para implantes dentales (odontología) e implante-hueso (ortopedia) debido a sus excelentes propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión controlada que este material presenta en medios ácidos y bases. El rendimiento del Ti como implante permanente es ampliamente conocido en el campo de la odontología y la ortopedia, la liberación lenta de iones y la excelente biocompatibilidad se le atribuye a gran parte a la formación espontánea de una película de  $\text{TiO}_2$  pasiva e inerte en la superficie no estequiometría, de aproximadamente de 4-10 nm de espesor, amorfa y escasamente cristalizada [7-9].

El tratamiento térmico del  $\text{TiO}_2$  proporciona una forma fácil para controlar el tamaño de grano, estructura geométrica, composición de las fases y las propiedades

En 2009 X. Xiao et al. Reportó que la fase de la estructura cristalina anatasa fue utilizada un tinte sensibilizado en celdas solares y catálisis, mientras que la fase cristalina del rutilo se utiliza en el área de dieléctricos y sensores de gas y de oxígeno a altas temperaturas [10,11].

### **1.1 Objetivo general**

Sintetizar películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  mediante anodización electroquímica en solución glicerol- $\text{H}_2\text{O}$ +0.27M  $\text{NH}_4\text{F}$  A 20 V, y realizar su caracterización morfológica, estructural, electroquímica, mecánica y fotocatalítica.

### **1.2 Objetivos particulares**

- Caracterización morfológica y estructural mediante MEB y DRX
- Caracterización electroquímica de las películas nanotubulares mediante las técnicas de Curvas de Polarización Potenciodinámicas y Resistencia a la Polarización Lineal.
- Caracterización mecánica de las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  mediante nanoindentación.
- Caracterización Fotocatalítica utilizando una solución de anaranjado de metilo como muestra de trabajo irradiada mediante luz UV.

### **1.3 Alcance**

Síntesis de películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  y su caracterización desde los puntos de vista mecánica, eléctrica y electroquímica para la determinación de probables aplicaciones tecnológicas.

### **1.4 Justificación**

El  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado juega un papel importante en la fotocatalisis, pues se puede reproducir fácilmente a bajo costo y tiene buen rendimiento catalítico debido a su gran área superficial específica, además el  $\text{TiO}_2$  como desecho no produce efectos secundarios, pues es amigable y bio-inerte para los seres vivos. El buen equilibrio mecánico como, módulo de Young y dureza, proporcionan al material una alta resistencia a la corrosión y a soluciones acidas y básicas. La combinación de estas propiedades hace que sea de gran interés para ser estudiado en varias ramas de la ciencia como la mecánica, odontología, medicina e ingeniería entre otras.

El dióxido de titanio es uno de los materiales semiconductores más estudiados debido a sus diferentes aplicaciones como, dispositivos de sensores de gas, materiales de auto-limpieza y celdas solares.

## CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

### 2.1 Revisión de formación de estructuras nanotubulares mediante Titanio

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los materiales semiconductores más estudiados debido a sus diferentes aplicaciones, como dispositivos de sensores de gas, materiales autolimpiables [4,12-14].

Varios métodos de fabricación de nanotubos se han desarrollado para la formación de  $\text{TiO}_2$  de tamaño nanométrico, como alambres, dots, pilares, etc. Entre estos métodos la oxidación anódica es un proceso relativamente simple y eficiente para fabricar nanoestructuras tubulares o porosas  $\text{TiO}_2$  altamente ordenadas.

A través de los años se han hecho estudios de investigación para que los nanotubos cumplan con ciertos requisitos de acuerdo a su forma y aplicación (M. Nischk et al. 2014), estos poseen una serie de propiedades atractivas como mejorar el flujo de  $e^-$ , conversión de la luz, así como una mejor difusión de iones en la interfaz semiconductor-electrolito [15,16]. Los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , debido a sus características únicas, pueden usarse como material fotocatalítico, en celdas solares, en dispositivos electrocrómicos, como recubrimiento biomédico, cápsula de administración de fármacos y biosensores [17]. La estructura morfológica de la anodización de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  pueden modificarse cambiando las condiciones de preparación como: el tiempo de anodización, el voltaje aplicado, la temperatura, la rugosidad de la lámina de Ti, los parámetros de calcinación y la composición electrolítica, incluida la concentración de fluoruro, el contenido de agua, pH, viscosidad, conductividad y aditivos orgánicos [18-20]. De acuerdo con (Zhang et al. 2010) hay varias generaciones de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  producidos por oxidación anódica. Los nanotubos de primera generación se obtuvieron mediante anodización de titanio en un electrolito acuoso que contenía fluoruros, es decir,  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,15\% \text{ HF}$  o  $0,5 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0,14 \text{ M NaF}$  [21,22]. Los nanotubos

de segunda generación se fabricaron utilizando electrolitos de base orgánica, como etilenglicol + 10% en peso de H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>F de 0,135 M o 55% (v / v) de glicerol + 45% (v / v). H<sub>2</sub>O + 0.27 M NH<sub>4</sub>F [23,24]. En los de tercera generación Macak y Schmuki utilizaron electrolitos de glicerol altamente viscosos que contenían flúor y que solo requerían densidades de corriente mucho más bajas durante la anodización. Estos nanotubos alcanzaron una superficie de pared relativamente lisa y un grado de regularidad y homogeneidad. Por otra parte, Paulose et al. 2007 lograron obtener nanotubos de 1000µm al aumentar la concentración de NH<sub>4</sub>F y H<sub>2</sub>O, donde mencionan que el uso del etilenglicol como electrolito de anodización electroquímica a 60 V proporciona una tasa de crecimiento de TiO<sub>2</sub> de 15 µm/h. Y por último, la cuarta generación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, cuya definición es la más controvertida. Grimes y col. [25] la definen como aquella en la que la fabricación de nanotubos de óxido de titanio se realiza en electrolitos acuosos libres de fluoruros, como ácido oxálico, fórmico, sulfúrico o perclórico [26-28]. Las principales características de estas capas es la formación de nanoestructuras no homogéneas sobre la superficie y espesores de capa que van desde los nanómetros hasta los micrómetros. Sin embargo, Schmuki utiliza el término cuarta generación para referirse más específicamente a las capas anódicas crecidas sobre titanio puro y aleaciones binarias de titanio en estos electrolitos orgánicos con pequeñas cantidades de agua, pero que poseen estructuras auto organizadas y de geometrías avanzadas, como nanotubos tipo bambú, nanotubos de doble pared, sistemas multicapa de nanotubos, nanotubos con diámetro variable [29, 30-32].

## **2.2 Historia del Ti**

El titanio es un elemento químico de símbolo Ti y número atómico 22. Su peso atómico es 47.90. Se trata de un metal de transición de color gris plata. Comparado con el acero, aleación con la que compite en aplicaciones técnicas, es mucho más ligero. El titanio (Ti) está presente alrededor de la

corteza terrestre en un 0,6%, por lo que es el cuarto metal estructural más abundante después del aluminio, hierro y magnesio, este se extrae en primer lugar del rutilo (óxido de titanio), abundante en las arenas costeras. Para ello, el titanio debe someterse antes a un proceso de refinado, para prevenir su reacción con sustancias tales como el nitrógeno, el oxígeno y el hidrógeno. El titanio recibe el nombre de títanos, del griego antiguo tierra blanca (su óxido es de los blancos más puros), no de los titanes como popularmente se cree. Fue descubierto en 1790 por el químico inglés William Gregor, al analizar un material que había encontrado. En 1795, el químico alemán Martin Klaproth, descubridor del uranio, le dio el nombre de titanio. Matthew A. Hunter fue el primero que obtuvo titanio (con una pureza del 99.9%) calentando tetracloruro de titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) con sodio desde 700 hasta 800 °C.

Este metal no se empleó hasta 1946 en que William Justin Kroll desarrolló un método para poder producirlo industrialmente, reduciendo el  $\text{TiCl}_4$  con magnesio. Este método, llamado Método de Kroll, se sigue utilizando actualmente. En este proceso el metal se debe mantener en una atmósfera de gas inerte, como argón o helio, para impedir la reacción con otros elementos.

### **2.3 El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )**

El  $\text{TiO}_2$ , también conocido como Titania, es un compuesto que despierta mucho interés en la comunidad científica, debido a su amplia gama de aplicaciones, incluida la tendencia del uso de los semiconductores en el desarrollo de la nanotecnología. El  $\text{TiO}_2$  se presenta normalmente en tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal,  $a=b=4.584 \text{ \AA}$ ,  $c=2.953 \text{ \AA}$ ), rutilo (tetragonal,  $a=b=3.782 \text{ \AA}$ ,  $c=9.502 \text{ \AA}$ ) y brookita (ortorrómbico,  $a=5.436 \text{ \AA}$ ,  $b=9.166 \text{ \AA}$ ,  $c=5.135 \text{ \AA}$ ) [33]. Sólo las fases rutilo y anatasa desempeñan un papel importante en las aplicaciones de  $\text{TiO}_2$ . En ambas estructuras, el bloque de construcción básico consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración más o menos distorsionada

octaédrica y todos los átomos del mismo elemento son equivalentes por simetría. La celda convencional del rutilo y anatasa se muestran esquemáticamente en la Figura 1.

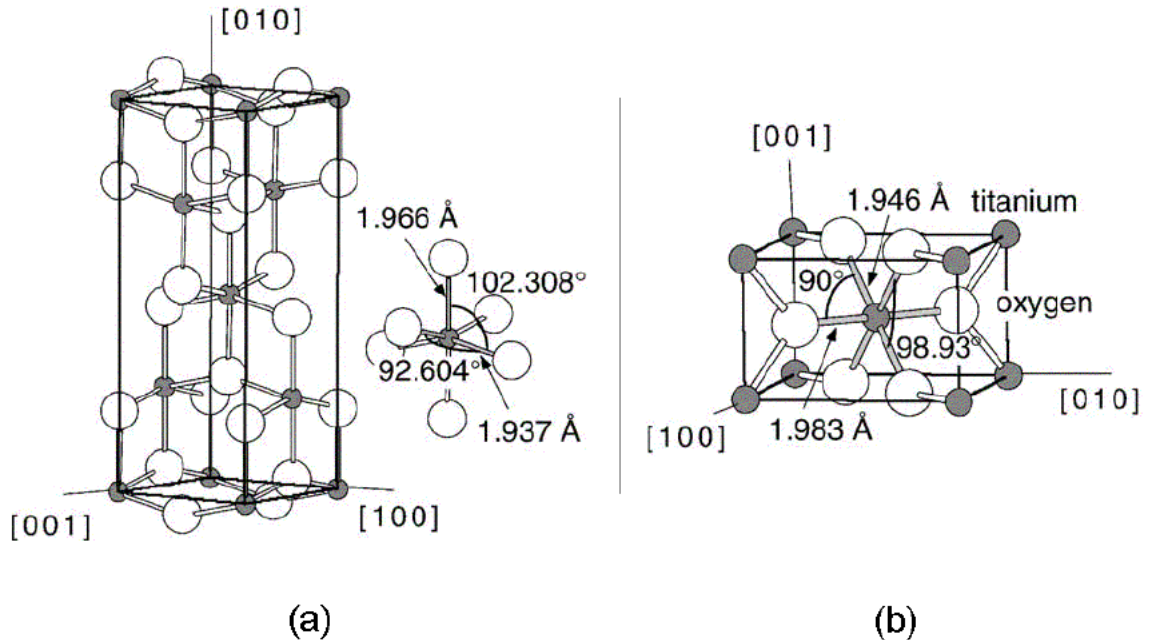


Figura1 Estructura de la celda unidad del cristal de  $\text{TiO}_2$  en fase. a) anatasa. (b) rutilo [U. Diebold 2003].

Así pues el titanio y el oxígeno forman fases no estequiométricas que existen en un intervalo de composiciones centrado aproximadamente en el valor estequiométrico 1:1. El compuesto  $\text{TiO}_x$  es estable con  $x < 2$  y esta falta de estequiometría se asocia a vacantes de oxígeno en la red. Las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. Los iones  $\text{Ti}^{3+}$  actúan como donadores de electrones, y por lo tanto el material es un semiconductor tipo n.

El rutilo es la forma más estable de dióxido de titanio y el principal mineral de titanio, mientras que las fases anatasa y brookita son metaestables y se transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento.

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, donde un gran número de trabajos

han reportado que el  $\text{TiO}_2$  es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida ( $\sim 3.2\text{eV}$ ).

En la Figura 2 aparecen los potenciales correspondientes a las bandas de conducción y valencia para diferentes semiconductores en función de la estructura de bandas correspondiente, expresados en eV o en ENH (potencial redox con respecto al potencial del hidrógeno). Aquellos semiconductores con la banda de valencia por debajo del par redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  son capaces de oxidar al agua bien directamente a través de los huecos generados durante la excitación electrónica o bien indirectamente por la formación de radicales hidroxilo o de otro tipo de radicales. En cambio, aquellos con la banda de conducción por encima de par redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  son capaces de reducir al agua con la formación de  $\text{H}_2$ . Aquellos semiconductores con un potencial de oxidación mayor de 2.0 ENH son potenciales oxidantes de compuestos orgánicos. Por tanto, el óxido de titanio se considera como un óptimo compuesto para dicha aplicación.

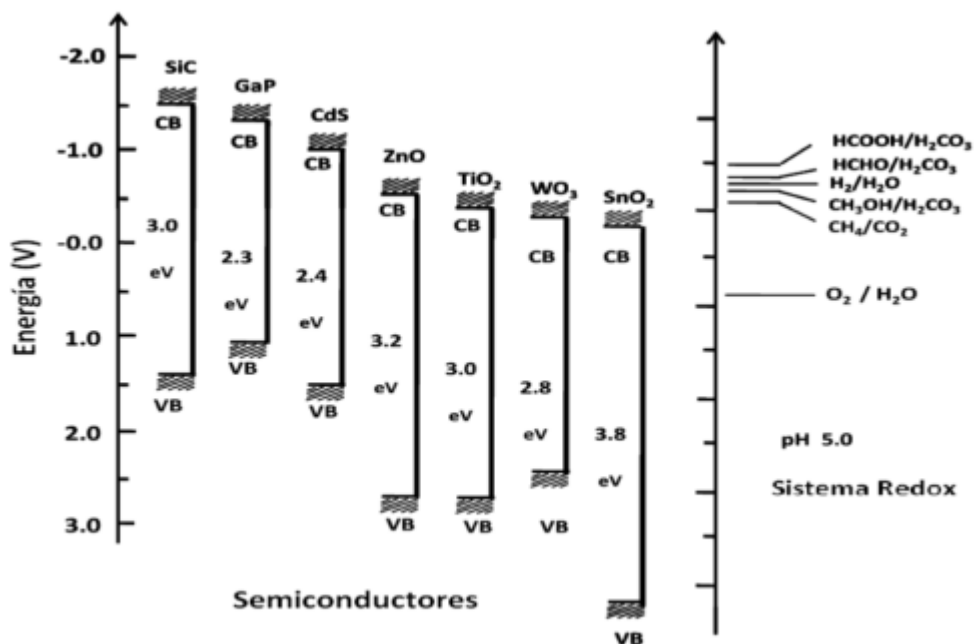


Figura 2 Posición relativa de las bandas de conducción y valencia de varios semiconductores [1].



La estructura de bandas asociada a cada una de estas fases ellas es diferente y por tanto el correspondiente ancho de banda o banda prohibida (band-gap). La fase de mayor interés debido a sus propiedades fotocatalíticas es la anatasa. Presenta un banda prohibida de 3.2 eV a diferencia de la banda prohibida del rutilo algo menor (del orden de los 3.0 eV). Uno de los aspectos más importantes de estos semiconductores es el valor de la banda prohibida, de forma que puedan ser excitados absorbiendo parte de la radiación solar que incide sobre la superficie terrestre (<390 nm).

## **2.4 Propiedades y aplicaciones generales del TiO<sub>2</sub>**

El dióxido de titanio tiene propiedades fundamentales que desde el punto de vista científico y tecnológico lo hacen muy útil como:

- Sustancia química bastante blanca que existe, el cual refleja prácticamente toda la radiación visible, manteniendo su color de forma permanente.
- Tiene un índice de refracción al igual que el diamante, incluso pulverizado, lo que lo hace opaco.
- Es muy fotocatalizador muy eficiente.
- No es tóxico y es muy resistente a la fotocorrosión [34,35].

El dióxido de titanio como estructuras nanotubulares, son materiales estratégicos para aplicaciones en las que se involucran fenómenos de adsorción, ya que incrementan el área de contacto al exponer su superficie interna, externa, de vértices y de regiones interlaminares que componen las paredes. Así mismo, el incremento de la intensidad de los campos de fuerza a causa de la curvatura y confinamiento de los nanotubos, también favorece el incremento de su actividad catalítica. Este óxido se utiliza con éxito como sensor de gas (debido a la dependencia de la conductividad eléctrica de la composición del gas ambiental y se utiliza en la determinación de concentraciones de oxígeno y concentraciones de CO a altas temperaturas (>

600 °C). Debido a su hemocompatibilidad con el cuerpo humano, el TiO<sub>2</sub> se usa como biomaterial (como sustituto óseo y soportes mecánicos de refuerzo) [36,37].

La película de dióxido de titanio y amorfa que se forma sobre placas de Ti tiene típicamente 3 a 10 nm de espesor dependiendo del entorno (densidad de ~3.8 g/cm<sup>3</sup>). Típicamente, la estructura de las películas de TiO<sub>2</sub> formadas por anodizado electroquímico a relativamente bajos potenciales se encuentran en su estructura amorfa, o cristalina en las fases anatasa o rutilo cuando los potenciales son (>60V). Sin embargo, en investigaciones hay muchas diferencias en cuanto a las condiciones experimentales que conducen a la cristalización del TiO<sub>2</sub>, razón por la que se pueden encontrar diferentes resultados, que dependen fuertemente de los parámetros del anodizado. Actualmente dentro de las propiedades eléctricas del TiO<sub>2</sub> se estudia el rutilo como un material de compuerta dieléctrica para los dispositivos de Transistor de Efecto de Campo de Metal-Óxido-Semiconductor (MOSFET por sus siglas en inglés), como resultado de su alta constante dieléctrica ( $\epsilon > 100$ ) y donde las películas dopadas con Co, podrían usarse como un material ferromagnético en la espintrónica (carga del  $e^-$  y su giro) [38,39]. Y la fase cristalina anatasa es usada en baterías como material de ánodo, donde los iones de litio pueden intercalarse reversiblemente, mientras que la estructura de la anatasa en las celdas solares se prefiere sobre la estructura del rutilo, ya que la estructura cristalina de anatasa proporciona una mayor flujo de  $e^-$ , menor ( $\epsilon$ , densidad y temperatura) de deposición. Recientemente nuevos estudios de investigación de este material han demostrado claramente que la nanoestructuración del Ti comercialmente puro, a través de deformación plástica severa, (SPD por sus siglas en inglés), abren nuevas oportunidades para poder mejorar el rendimiento a largo plazo de los implantes médicos. Esta nanoestructuración puede mejorar significativamente la resistencia mecánica debido al endurecimiento del tamaño de grano. También se ha demostrado que el Ti comercialmente puro puede mostrar una gran resistencia mecánica y una mejor resistencia a la fatiga [40]. La textura cristalina desarrollada

durante el procesamiento de SPD da como resultado una anisotropía significativa de las propiedades mecánicas en las nanoestructuras del titanio. Esta tecnología SPD hace posible fabricar dispositivos para odontología como implantes dentales con radios más bajos de aproximadamente 2.2 mm que pueden soportar tensiones idénticas a las que soportan los implantes de diseño convencional, fabricados con un diámetro de 3.5 mm en aleaciones de Ti (Ti-6Al-4V) de grano grueso [41]. Estas nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  han demostrado que al estar en contacto con células madre provenientes de la médula ósea humana favorecen la unión en la superficie del Ti [42].

Por otra parte, las sustancias con alto índice de refracción parecen ser componentes importantes para los cristales fotónicos: materiales con modulación periódica de la constante dieléctrica, que permiten una observación de la banda de separación fotónica, negando la propagación de la luz dentro de una superestructura en un determinado rango de frecuencia. Las propiedades ópticas de los cristales fotónicos dependen de la diferencia entre los índices de refracción de los materiales que forman una estructura ordenada. En el caso de películas porosas, el índice de refracción mínimo para el primer componente está dado por el índice de refracción del aire y el segundo componente es necesario para maximizar. Las propiedades ópticas y estructurales de las películas de titania porosa ordenadas cumplen todos los requisitos para la observación del espacio de banda gap fotónico. Por lo tanto, la preparación de películas de titania mesoestructuradas con una estructura altamente ordenada está emergiendo como una nueva área de gran interés tecnológico y científico. Otras aplicaciones fotoquímicas y fotofísicas incluyen la fotólisis del agua, la decoloración asistida por la luz de los contaminantes, las reacciones catalíticas específicas y la superhidrofobicidad inducida por la luz. Esta lista de aplicaciones está lejos de completarse y han aparecido regularmente nuevas ideas sobre el posible uso de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, con el paso de los años, algunas propiedades y aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado van madurando y otras van apareciendo a través de investigaciones en diferentes áreas de la nanotecnología moderna.

## **2.5 Métodos para la formación de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>**

Para algunas aplicaciones, especialmente la síntesis de películas delgadas, el procesamiento en fase líquida es uno de los métodos de síntesis más convenientes y utilizadas. Este método tiene la ventaja de controlar la estequiometría, producir materiales homogéneos, permitir la formación de formas complejas y la preparación de materiales compuestos. Sin embargo, existen varias desventajas entre las cuales pueden ser: costosos, tiempos de procesamiento largos y la presencia de carbono como impureza. Los métodos más comúnmente utilizados en la síntesis de TiO<sub>2</sub> se presentan a continuación [43].

### **2.5.1 Método solvotermal**

Estos métodos emplean reacciones químicas en agua (método hidrotermal) o medios orgánicos (método solvotermal) como metanol, 1,4 butanol, tolueno bajo presiones de autoproducción a bajas temperaturas (generalmente menos de 250 °C). Generalmente, pero no siempre, se requiere un tratamiento térmico posterior para cristalizar el material final. El tratamiento solvotermal podría ser útil para controlar el tamaño de grano, la morfología de la partícula, la fase cristalina y la química de la superficie al regular la composición de la solución, la temperatura de reacción, la presión, las propiedades del disolvente, los aditivos y el tiempo de envejecimiento. Se presta un alto nivel de atención a los tratamientos hidrotérmico de geles amorfos de TiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O en agua destilada pura o en presencia de diferentes mineralizadores, como hidróxidos, cloruros y fluoruros de metales alcalinos a diferentes valores de pH. Como fuentes de TiO<sub>2</sub>, en síntesis hidrotermal, TiOSO<sub>4</sub> [H<sub>2</sub>TiO (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] son algunos ejemplos reportados [43].

### **2.5.2 Método sol-gel**

Estos métodos se usan para la síntesis de películas delgadas, polvos y membranas. Se conocen dos tipos: método no alcóxido y alcóxido. El método no alcóxido utiliza sales inorgánicas (como nitratos, cloruros, acetatos, carbonatos, acetilacetatos, etc.), que requiere una eliminación adicional del anión inorgánico, mientras que el método alcóxido implica la formación de un sol o gel de  $\text{TiO}_2$  o precipitación por hidrólisis y condensación (con formación de polímero) de alcóxidos de titanio. Para exhibir un mejor control sobre la evolución de la microestructura, es deseable separar y atemperar los pasos de hidrólisis y condensación y darse la precipitación de titania. Calentar y enfriar lentamente es importante para evitar el agrietamiento de la película. En la mayoría de los casos, la película resultante tiene una porosidad del 50%. Las películas delgadas también se pueden hacer del sol mediante recubrimiento por inmersión. Estas reacciones son seguidas por un tratamiento térmico (450-600 °C) para eliminar la parte orgánica y para cristalizar ya sea anatasa o rutilo  $\text{TiO}_2$  [44].

### **2.5.3 Deposición por baño químico (CBD)**

La técnica de deposición por baño químico (CBD por sus siglas en inglés), es una técnica que permite fabricar películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura. Mediante este método se pueden fabricar películas de grandes áreas a un bajo costo, donde también este método se ha utilizado para formas películas delgadas semiconductoras. Para la síntesis de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  por la técnica de CBD utilizan sal de tricloruro de titanio ( $\text{TiCl}_3$ ) diluido en diferentes agentes complejantes como son bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) o incluso amoníaco ( $\text{NH}_3$ ); lo anterior controlando constantemente el pH de la solución (utilizando en algunos casos urea ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) y el tiempo de agitación, donde el espesor de la película depende del tiempo de deposición y

se atribuye a la nucleación y coalescencia (unión de la sal y el complejante), donde después de la síntesis la película de  $\text{TiO}_2$  es depositada por hidrólisis lenta de la solución sobre el sustrato que puede ser de vidrio ITO (óxido de indio estaño) y vidrio FTO (óxido de flúor estaño). En algunos casos la dependencia temporal del proceso de disolución puede ser usada para crear directamente nanotubos o microtubos de óxidos cristalinos [45,46].

#### **2.5.4 Anodización electroquímica**

La anodización consiste en el crecimiento mediante un proceso electroquímico de películas de óxido de espesor controlado y con mejores propiedades protectoras que los óxidos formados de manera natural sobre el metal. Este método de síntesis se ha extendido a varios otros tipos de metales (válvula) y sus aleaciones para formar nanoestructuras altamente auto ordenadas. A pesar de los esfuerzos anteriores, no fue hasta los recientes trabajos de (Hebert et al. 2009) que se había establecido una relación cuantitativa de la disolución de óxido y la formación de película nanoporosa en Al y Ti [47,48]. Estos trabajos se enfocaron en aluminio (Al) y titanio (Ti) pero potencialmente se pueden aplicar a otros metales como, Nb, Ta, Zr, Zn, Mg y sus aleaciones pueden anodizarse mediante la elección de las condiciones adecuadas de anodizado.

La base de la formación de película nanoporosa mediante anodización implica una combinación de migración iónica en el óxido formado y difusión de la interfaz impulsada por el estrés de los átomos metálicos. Una característica diferenciadora entre Al y Ti es que cuando el Al es anodizado generalmente forma una capa de óxido poroso, mientras que la anodización de Ti generalmente forma una capa de óxido nanotubular donde se forman tubos individuales separados [49].

Para que el proceso de anodizado se lleve a cabo, generalmente se emplea una celda electroquímica de dos electrodos, en la que el ánodo es el material en el cual se desea crecer la capa de óxido (metal o aleación) y el cátodo es

una placa o varilla de un material químicamente inerte en el baño de anodizado. Ambos electrodos se conectan a un circuito eléctrico externo para establecer una diferencia de voltaje o corriente entre ellos, Figura 3. Los materiales más empleados como cátodos son el grafito, el acero inoxidable, y el platino. El material elegido como cátodo puede influir en menor o mayor medida en la velocidad de crecimiento de las capas anódicas y así originar una geometría única en la morfología del óxido (espesor de la capa de óxido, diámetro de los poros o nanotubos, etc.) debido a que puede variar la velocidad de algunas reacciones, afectando directamente en la sobretensión producida entre el cátodo y el ánodo [50].

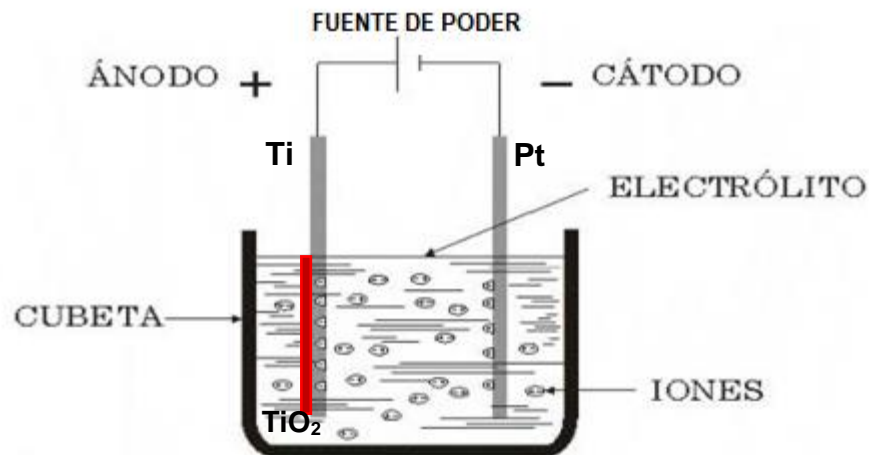


Figura 3 Esquema de una celda electroquímica de dos electrodos empleada en los procesos de anodizado.

Los procesos electroquímicos comúnmente usados en la formación anódica de nanotubos de óxido metálico consisten en una solución inorgánica con iones de flúor (por ejemplo, 0,5 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,14 M NaF) u orgánica (por ejemplo, 0,2-0,5% en peso de  $\text{NH}_4\text{F}$  + 0,2-10% en peso de  $\text{H}_2\text{O}$  en etilenglicol / glicerol) a base de electrolito. Los parámetros importantes para determinar las dimensiones de los arreglos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  incluyen, potencial de anodización (1-150 V), el tiempo de anodización (15 minutos a varias horas), el pH, la temperatura y el contenido de fluoruro. El diámetro de los nanotubos está esencialmente determinado por el potencial de anodización y es una

relación lineal donde un aumento en el potencial da como resultado un aumento en el diámetro. El contenido de flúor y la temperatura de la solución electrolítica son variables de control en el espesor de la pared de los nanotubos. Las temperaturas más bajas normalmente producen nanotubos más gruesos, mientras que un contenido de fluoruro más alto se genera paredes de nanotubos más delgadas. El pH del electrolito influye fuertemente en el crecimiento de los nanotubos. Electrolitos con bajo pH dan como resultado, longitudes de nanotubos cortos, independientemente del tiempo de anodización como resultado del autograbado. Los electrolitos con pH ácidos débiles, como los electrolitos de base orgánica, pueden anodizarse durante más tiempo y generar longitudes de tubos más largos (decenas de micras).

### 2.5.5 Mecanismo de crecimiento de la capa anódica sin iones flúor

Hay tres etapas principales durante el crecimiento de nanotubos de TiO<sub>2</sub> vía anodizado electroquímico. En ausencia de iones fluoruro, las reacciones que se producen puede ser descritas usando las siguientes ecuaciones [51,52].

*Reacciones anódicas:*



*Reacciones catódicas:*



Primero al iniciar la anodización se forman iones de  $Ti^{4+}$  al aplicarse un voltaje sobre la superficie metálica. Las capas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> se forman por



una reacción de oxidación electroquímica de un sustrato de titanio metálico en un conjunto específico de condiciones ambientales. Cuando el titanio o los metales están expuestos a una tensión anódica suficiente para reaccionar electroquímicamente, se iniciará una reacción de oxidación, dependiendo del electrolito, el voltaje aplicado, el material a anodizar y el tiempo de anodizado, como se muestra en la ecuación 1 y Figura 3.

En las siguientes ecuaciones 2, 3, y 4 se puede ver la reacción de Ti con el agua del medio electrolítico para formar  $\text{TiO}_2$  en la presencia del campo eléctrico. Las ecuaciones también representan la migración de iones de  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  que se produce vía la reacción con agua en la interfase metal Ti/electrolito. Por último, la ecuación 5 muestra la reacción que se produce en el contraelectrodo (cátodo) que resulta en la evolución de hidrógeno.

Una vez que se forma una capa fina de  $\text{TiO}_2$  con grosor sub-micrométrico, la reacción debería detenerse ya que esta autoprotege al Ti metálico de los átomos de oxígeno. Sin embargo, debido al campo eléctrico, los iones  $\text{O}^{2-}$  migran en contraflujo a los iones de  $\text{Ti}^{4+}$  a través de la fina capa de  $\text{TiO}_2$  para llegar a la superficie del metal y oxidarlo nuevamente. En consecuencia, la nueva capa de óxido crece en la interfase  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  reduciendo el gradiente que impulsa la migración de iones en la interfase.

Finalmente, se alcanza un espesor finito en el que, el campo eléctrico aplicado no puede seguir promoviendo la migración de iones. El espesor finito de esta capa depende del campo eléctrico aplicado (a mayor campo eléctrico, más gruesa es la capa finita). Del mismo modo, los iones  $\text{Ti}^{4+}$  migran de la superficie del metal (en sentido opuesto a los de  $\text{O}^{2-}$  a través de la capa de óxido presente en la interfase óxido/electrolito para formar  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ). Por lo tanto, el  $\text{TiO}_2$  crece en ambas interfases. Debe tenerse en cuenta que todo el hidróxido no se descompondrá para formar  $\text{TiO}_2$ , y, por lo tanto, el óxido formado en la interfase metal/óxido es más denso y más estable en comparación con el óxido formado en la interfase óxido/electrolito.

### 2.5.6 Mecanismo de crecimiento de la capa anódica con iones flúor

La formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> pueden electroquímicamente ser crecidos utilizando electrolitos que contienen fluoruros, ya sea en medio acuoso u orgánico. Utilizando una lámina de Ti comercialmente puro como ánodo en una celda formada por 2 electrodos, donde se le aplica cierto potencial eléctrico a un tiempo óptimo de anodización electroquímicamente constante, de acuerdo al sistema que se maneje.

En electrolitos acuosos, los tubos normalmente se pueden obtener con longitudes micrométricas o sub-micrométricas y diámetros entre 10 y 150 nm utilizando tensiones de 1-20 V, según la cantidad de agua en el electrolito. En estos electrolitos siempre se obtiene nanotubos con costillas u ondulaciones en la parte exterior del tubo y el tiempo junto con la cantidad de voltaje puede contribuir a una formación uniforme altamente ordenada. Estos nanotubos formados sobre la superficie metálica del titanio poseen gran estabilidad electroquímica y mecánica, tanto que se han utilizado para dispositivos odontológicos y ortopédicos. Actualmente se utilizado para implantes biomédicos, debido a un rápido crecimiento hacia el interior de los implantes biomédicos en el hueso, un factor clave es la rápida cinética de la formación de hidroxiapatita (HAp) en las superficies del implante a partir de los fluidos corporales. Varios estudios han demostrado que la formación de HAp puede acelerarse fuertemente en las superficies de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en comparación con las superficies planas de TiO<sub>2</sub>, y también en este caso se puede observar un efecto de gran tamaño [53-56].

Estos arreglos nanotubulares a cierto tiempo son cubiertos por una capa de óxido superior. Conforme transcurre el tiempo de anodización electroquímica, se forma la geometría de los nanotubos, según la reacción de ataque químico y poco a poco los iones F<sup>-</sup> comienzan a disolver el óxido, según la ecuación 6.



Esto hace que la geometría de los nanotubos se modifique en las paredes interiores, iniciando de forma regular y al final de la anodización el diámetro superior se vuelve más delgado y pequeño que el diámetro inferior, en la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> compacta, según el tiempo de anodización electroquímica. Donde el ataque químico hace que la forma nanotubular comience a desintegrarse de forma aleatoria sobre la estructura tubular.

Las soluciones que contienen iones F<sup>-</sup> presentan desviaciones con respecto a la típica electroquímica del anodizado de metales. Esto es debido al hecho de que el óxido formado es significativamente atacado por vía química (disuelto) y a la formación de complejos de fluoruros solubles que es llevada a cabo, según las ecuaciones 6 y 7.



Sin campo eléctrico, las reacciones representan disolución de la capa óxido de TiO<sub>2</sub>, ya formada al sumergirla en una disolución que contiene fluoruros o al ataque químico del sustrato de Ti vía disolución de especies  $\text{Ti}^{4+}$ . Sin embargo bajo un campo eléctrico, se forma una capa de óxido anódico y se disuelve de manera simultánea, son dos procesos que juegan un papel importante en la formación del óxido y la geometría del tubo mediante la disolución química en el fondo del tubo.

La longitud de los nanotubos se define por el tiempo de anodizado y la velocidad de grabado, mientras que el diámetro es controlado linealmente por el voltaje aplicado y del tiempo de anodizado [57].

## 2.6 Técnicas de caracterización

### 2.6.1 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica constituye una herramienta imprescindible en la caracterización de diversos materiales inertes así como en el análisis de

materiales y procesos biológicos. El límite de aumentos del microscopio óptico es de aproximadamente 2000 diámetros. Algunos elementos estructurales son demasiado finos o pequeños para su observación mediante microscopía óptica. En estas circunstancias se utiliza el microscopio electrónico, capaz de conseguir muchos más aumentos.

La imagen de la estructura investigada se genera utilizando haces de electrones en vez de radiación lumínica. De acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como onda inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones acelerados mediante altos voltajes, pueden conseguir longitudes de onda del orden de 0,003 nm (3 pm). Estos microscopios tienen grandes aumentos y elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta onda del haz de electrones. Lentes magnéticas focalizan el haz de electrones y forman la imagen. La geometría de los componentes del microscopio es, esencialmente, igual que la del óptico. Debido a su alta resolución permite llegar a observar estructuras del orden de los nanómetros, de ahí el amplio rango de aplicaciones que presenta.

#### **2.6.1.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo**

La Microscopía Electrónica de Barrido consiste en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra a analizar. Los electrones son emitidos a través de un cátodo denominado filamento y acelerados por aplicación de un alto potencial. Dependiendo del voltaje aplicado, la resolución será diferente. Se necesita vacío para evitar la dispersión de los electrones. Normalmente los filamentos empleados suelen ser cátodos de wolframio (termoiónicos) pero en un FESEM (por sus siglas en inglés) el filamento empleado consiste en una punta metálica de radio lo suficientemente pequeño como para focalizar el haz de electrones sobre la muestra. Se necesitan potenciales menores y la densidad de electrones emitidos es mayor que en los microscopios electrónicos de barrido convencionales. Esto permite aumentar la resolución espacial y producir menos daños en las muestras.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

Al interaccionar los electrones con la superficie se producen varios fenómenos: emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de Rayos X y emisión de electrones Auger. La emisión de electrones secundarios está fuertemente ligada a la topografía de la superficie por lo que mediante su detección se pueden obtener imágenes de la superficie y de la morfología de la muestra. Por último mediante el análisis de los Rayos X emitidos por la muestra, EDX (Energy Dispersive X-spectromery), se puede estudiar su composición química puesto que depende de la composición elemental [3].

### **2.6.2 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización utilizada ampliamente en el estudio de la materia sólida, aunque también encuentra aplicaciones en análisis de estados desordenados. Sus orígenes se remontan a principios del siglo XX (Laue, 1912, W.H. Bragg y W.L. Bragg, 1915), quienes diseñaron experiencias de difracción y reflexión de rayos X por materia cristalina que permitieron mostrar la naturaleza electromagnética de esta radiación [58,59].

La principal aportación de estos científicos fue la famosa ley de Bragg, como se muestra en la ecuación 8.

$$\lambda = 2d_{nh nk nl} \sin\theta \quad (8)$$

Mediante esta ecuación permite deducir las distancias interplanares ( $d_{hkl}$ ) de los cristales a partir del ángulo ( $\theta$ ) al que reflejan los rayos X de longitud de onda  $\lambda$ . En esta ecuación los planos cristalinos están representados por los índices de Miller ( $hkl$ ) y  $n$  es un número entero que indica el retraso con el que interfieren las ondas reflejadas por planos sucesivos. En general la ecuación 8 se simplifica en la ecuación 9.

$$\lambda = 2d_{HKL} \text{sen}\theta \quad (9)$$

La ecuación 9 indica que los símbolos  $HKL$  ( $H = nh, K = nk, L = nL$ ) pertenecen a los índices de las reflexiones típicas de cada fase cristalina.

El conocimiento actual de las estructuras cristalinas se ha obtenido principalmente por la técnica de difracción de rayos X que utiliza radiación de aproximadamente la misma longitud de onda que la distancia entre los planos de la red cristalina. Los rayos X utilizados en la difracción son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). Para poder comparar, la longitud de onda de la luz visible es del orden de 600 nm (6 000 Å). Para producir rayos X para fines de difracción, se debe aplicar un voltaje de unos 35 kV entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío. Cuando el filamento del cátodo de wolframio se calienta, se liberan electrones por emisión termiónica y se aceleran a través del vacío debido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo aumentando su energía cinética. Cuando los electrones golpean al metal blanco (por ejemplo, molibdeno) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente 98%) se convierte en calor, por lo que el metal blanco debe refrigerarse externamente.

Dado que las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos de los átomos en los sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable que pueden producirse cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino, de acuerdo Wesley L. Holman, (Figura 4). Sin embargo, antes de considerar

la aplicación de las técnicas de difracción de rayos X al análisis de las estructuras cristalinas, deben examinarse las condiciones geométricas necesarias para que se produzcan rayos difractados o reforzados de los rayos X reflejados.

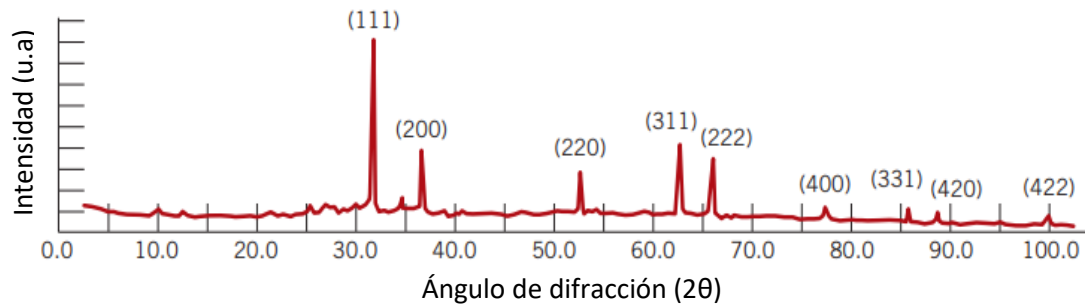


Figura 4 Patrón de difracción de un material cristalino. (Wesley L. Holman.).

### 2.6.3 Curvas de polarización

Dado que las reacciones de corrosión implican la transferencia de electrones e iones entre el metal y la solución, las velocidades son equivalentes a las corrientes eléctricas. Las velocidades de estas reacciones dependen de la diferencia de potencial entre el metal y la solución, es decir, el potencial del metal. A medida que el potencial del metal se vuelve más positivo, las tasas de reacciones anódicas aumentan y las tasas de reacciones catódicas disminuyen. El efecto inverso en las velocidades de reacción ocurre a medida que el potencial del metal se vuelve más negativo. De las relaciones entre el potencial de un metal y las corrientes que fluyen (equivalentes a las velocidades de las reacciones de corrosión), se puede comprender el comportamiento a la corrosión. Las relaciones entre el potencial y la corriente (curvas de polarización) pueden determinarse como se muestra esquemáticamente en la Figura 18 de la sección 3.6.

Este potencial de reposo resulta igual al potencial de corrosión, es decir que aunque no circula corriente neta, existe una corriente de corrosión,  $I_{corr}$  que se puede obtener por extrapolación de las curvas de Tafel mediante un programa

diseñado como se muestra en la Figura 6. Actualmente, las técnicas electroquímicas son de mayor utilización, para quienes estudian los diferentes fenómenos de corrosión de los metales y sus aleaciones.

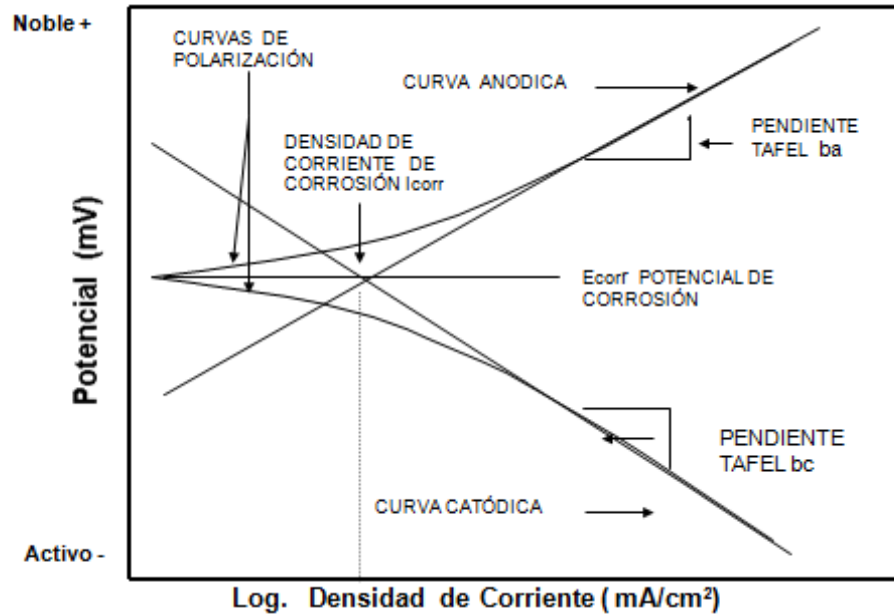


Figura 5 Curva anódica y catódica, para obtener la  $I_{corr}$  mediante la extrapolación de las pendientes Tafel.

En cuanto a la corriente de corrosión, estará limitada por el paso más lento de toda la secuencia de etapas que tienen lugar. Las posibilidades son:

- La transferencia electrónica en el ánodo.
- El transporte de especies a través del electrolito.
- La transferencia electrónica en el cátodo.

En el caso de la corrosión, el área disponible es fundamental. Hay que entender que la corriente neta es cero. Pero se define la corriente de corrosión como la corriente cuando se alcanza un estado estacionario.

La ecuación que relaciona la corriente eléctrica con cambios en el potencial del metal causados por una fuente externa es la ecuación de Butler-Volmer; cuya forma matemática es:



$$i = i_{corr} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\beta n' F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (10)$$

Donde:

R= constante de los gases.

T= temperatura

n= número de electrones en el proceso anódico

n´= número de electrones en el proceso catódico

F= constante de Faraday

i= densidad de corriente que fluye debido a que se aplica un potencial externo.

$i_{corr}$  = densidad de corriente de corrosión

$\alpha$  y  $\beta$ =coeficientes de transferencia

$\eta$ = sobrepotencial.

El término  $\exp - \left(\frac{\beta n' F \eta}{RT}\right)$  corresponde a la corriente catódica y el término  $\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$  para la corriente anódica de la ecuación 10. Donde a partir de la ecuación de Butler-Volmer, se derivan diferentes formas de excitar una interfase, en función de la amplitud de la señal y de las características de la misma (Pérez, 2004; Nace, 1984) [60].

#### 2.6.4 Resistencia a la Polarización Lineal

Un metal inmerso en una solución corrosiva toma un potencial (el potencial de corrosión), tal que la velocidad de la reacción anódica de la disolución del metal es igual a la velocidad de las reacciones catódicas del hidrógeno y/o la reducción del oxígeno. Si el potencial del metal corroído se desplaza ligeramente del potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , ya sea por polarización galvanostática o potencioestática, entonces el potencial E es inicialmente una función lineal de la densidad de corriente i (la corriente por unidad de área). Esta relación lineal se mantiene para un desplazamiento potencial de hasta aproximadamente 10 mV. La pendiente de la curva de polarización lineal

$\Delta E/\Delta i$  se denomina resistencia de polarización  $R_p$ . La resistencia de polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión expresada como la densidad de corriente de corrosión equivalente  $i_{corr}$ , es decir,

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (11)$$

donde  $B$  es una constante. Las mediciones de la resistencia a la polarización proporcionan un medio valioso para determinar rápidamente la tasa instantánea de corrosión de un metal, como se usa en varios instrumentos comerciales. El valor de la constante  $B$  puede determinarse a partir de mediciones de pérdida de peso o datos electroquímicos.

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \quad (12)$$

Donde  $b_a$  es el valor de la pendiente de Tafel anódica y  $b_c$  es el valor de la pendiente de Tafel catódica.

A medida que el desplazamiento del potencial del metal del potencial de corrosión aumenta más allá de aproximadamente 10 mV, la curva de polarización se desvía cada vez más de la relación lineal entre potencial y corriente hasta que se alcanza una región cuando el potencial muestra una dependencia lineal del logaritmo de la densidad de corriente como se muestra en la Figura 6.

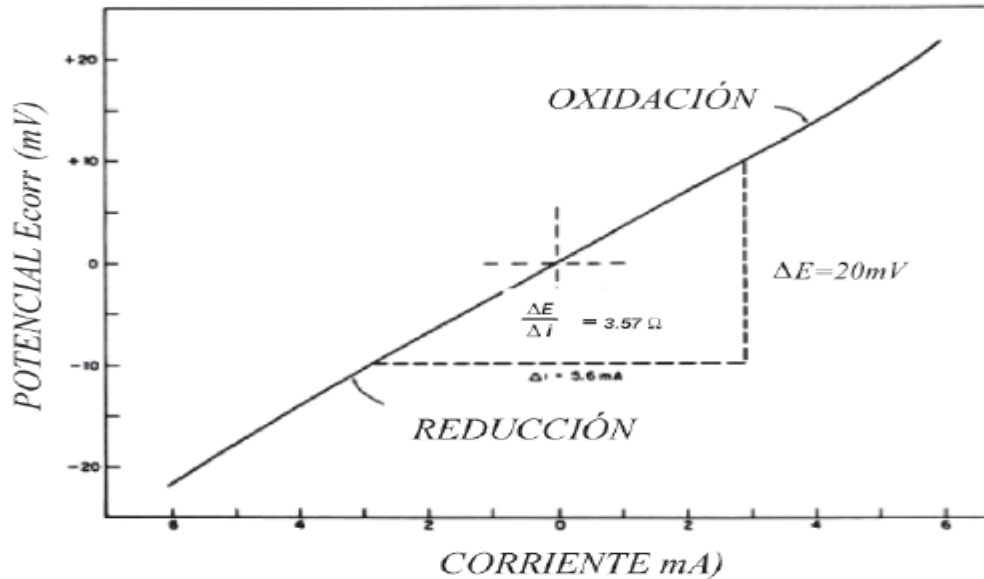


Figura 6 Ilustración para determinar la polarización lineal en los ánodos [60].

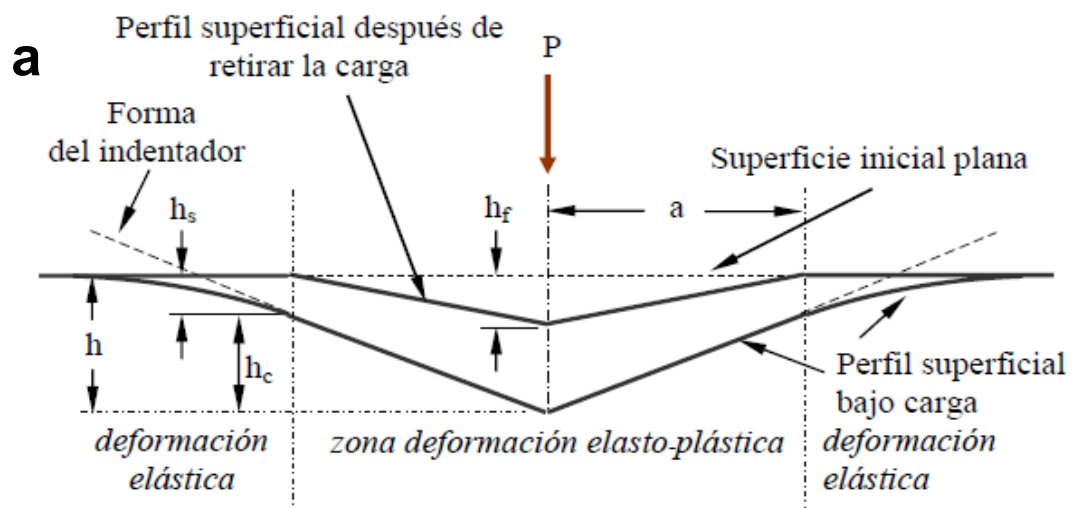
Polarizar el electrodo de trabajo con potenciales muy pequeños, se conoce como la técnica Lpr y/o ( $R_p$ ), de tal manera que la relación entre voltaje de interfase y corriente de interfase es lineal.

Se puede observar un ejemplo de polarización lineal en la siguiente grafica a potenciales pequeños, donde la polarización es casi recta con respecto a la corriente obtenida en el proceso de corrosión. Los rangos de polarización, en el cual garantiza la linealidad en la respuesta oscilan, entre máximos de  $\pm 20$  mV respecto al potencial de equilibrio (de corrosión) del electrodo de trabajo.

### 2.6.5 Nanoindentación

La indentación instrumentada es una técnica que permite monitorear la penetración de una punta en función de la carga. Incluso cuando se utiliza en pruebas de películas finas, las observaciones de indentaciones se vuelven difíciles, que se necesitan utilizar instrumentos como microscopio de fuerza atómica y/o microscopio de emisión de transmisión [61]. Sin embargo, se ha llegado a ser de mucha importancia extraer las propiedades mecánicas desde

las curvas de carga/descarga. En la Figura 7 se puede observar un curva típica de estas pruebas, que consiste en cargar hasta un valor máximo  $F_{max}$  (se puede programar un período de espera) y descargar hasta cero. La mayoría de las máquinas de indentación están controladas por carga. La punta se fija a una bobina fusionada en un campo magnético. Controlar la intensidad de la corriente a través de la bobina permite controlar la fuerza. Las puntas del nanoindentador son clasificadas en agudas y esféricas de acuerdo a su geometría. Las puntas agudas son normalmente Berkovich de 3 caras que permiten una mejor definición al área de contacto  $A_c$  en comparación con una Vickers de cuatro caras. Sin embargo, la proporción de aspecto es la misma para ambas puntas ( $A_c = \frac{1}{4}24.5h_c^2$ , donde  $h_c$  es la profundidad de contacto). Las puntas esféricas permiten determinar las curvas generales de tensión-deformación [62]. Mientras la principal presión bajo carga puede extraerse de las curvas de penetración de carga (Figura 7) empleando los bien conocidos métodos "Oliver y Pharr" y "Field y Swain" según sus respectivos autores [63,64].



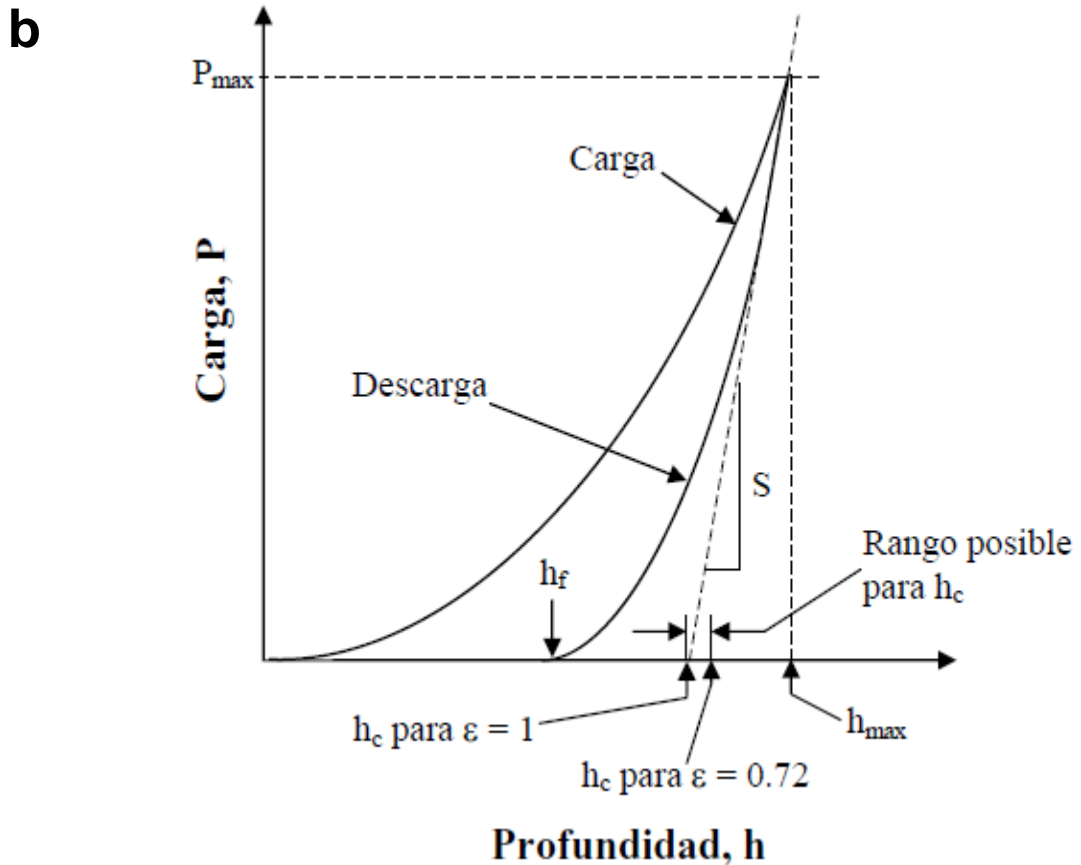


Figura 7 (a) Curvas Típicas carga-descarga. Las curvas se separan cuando el espécimen se deforma plásticamente. (b) Perfil esquemático de indentación [63].

El método Oliver y Pharr es el más utilizado para las pruebas de indentación instrumentada y provee un procedimiento más fácil para determinar la profundidad de indentación plástica, esto es realizado mediante el registro de los datos registrados y analizados en el software del nanoindentador. En la Figura 7(a) muestra un material durante la prueba de carga, donde comportamiento de la muestra es elasto-plástico. Aquí la carga y la profundidad de penetración total  $h$  puede expresarse mediante la siguiente expresión.

$$h = h_c + h_s \quad (13)$$

$h_c$  representa la profundidad de contacto real y  $h_s$  es el hundimiento elástico de la superficie alrededor del contacto. Al hacer el análisis podemos observar

en el diagrama que la profundidad de penetración total es  $h_{max}$ , y el punto final del proceso de carga la penetración y el área de contacto real es  $a$ . sin embargo el área de contacto real a carga máxima  $A_c$  es determinada mediante la geometría del indentador y la profundidad de contacto real,  $h_c$ . Cuando se aplica una carga y en la descarga del indentador se retira, se deja una deformación impresa en la muestra alrededor del contacto real, la penetración del inventador es  $h_f$  como se muestra en la Figura 7 (a).

Por otra parte, la profundidad de contacto real  $h_c$  expresada en la ecuación 13, hay la necesidad de conocer por separado la profundidad de penetración total  $h$  medida experimentalmente y el hundimiento según sea el caso de la superficie alrededor del contacto  $h_s$ , donde se puede ser expresada como:

$$h_s = \varepsilon \frac{F_{max}}{S} \quad (14)$$

Donde  $S$  es la pendiente  $S = F/h$  al momento de iniciar la descarga y  $\varepsilon$  es una constante dependiente de la geometría del indentador, donde es 0.75 normalmente.

Cuando se obtienen  $h_s$  y  $h_{max}$ , la diferencia entre ambas, obtenemos la profundidad de contacto  $h_c$ , según la ecuación 14, al agregar esta cantidad en función del área se obtiene el área de contacto a máxima carga  $A_c$  y a través de ella se puede obtener el módulo de Young  $E$  y la dureza  $H$  con las siguientes ecuaciones:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (15)$$

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (16)$$

Así pues, la dureza  $H$ , y el módulo elástico  $E$ , son las propiedades mecánicas que generalmente se miden mediante los métodos de EIT e HIT. Se ha desarrollado una metodología simple para determinar dichas propiedades para materiales isotrópicos e independientes del tiempo en el comportamiento a la deformación, es decir, para los que no presentan fluencia por deformación (creep) o viscoelasticidad. Para los materiales que no presentan apilamiento, como la mayoría de los cerámicos, metales duros y metales blandos con algo de endurecimiento por deformación,  $H$  y  $E$  pueden determinarse generalmente con un error de  $\pm 10\%$ . En el caso de los recubrimientos con espesores muy finos, es difícil hacer un ajuste de los datos obtenidos para que no afecte o contribuya la dureza del sustrato durante la carga empleada sobre la película. Debido a que los recubrimientos de poco espesor obtienen el efecto de sustrato a pequeñas profundidades de indentación instrumentada, conduce a rebasar el 10% de la profundidad de indentaciones pequeñas, obteniendo como consecuencia una menor confiabilidad en los resultados obtenidos.

Uno de los efectos típicos dentro del mundo de la nanoindentación, es el conocido como efecto del tamaño de la indentación (ETI). Este efecto se caracteriza por un aumento en los valores de dureza a medida que disminuye la profundidad de penetración, es decir, a medida que la carga aplicada disminuye, los valores de dureza aumentan. Este comportamiento dependiente del tamaño es observado cuando la distancia media de las dislocaciones generadas es comparable con el volumen de indentación analizado hasta que se llega a una profundidad determinada en el que la dureza en este caso permanece constante, la cual dependerá del material. Por lo tanto, se puede resumir que los fenómenos dependientes del tamaño aparecen cuando la deformación plástica es controlada por un número limitado de defectos.

Esto se verifica en el intervalo de nanoindentación y microindentación (Figura 8). Dicha variación es un fenómeno descrito ampliamente en la literatura y se conoce como el Efecto de Tamaño de la Huella (*Indentation Size Effect (ISE)*) (Hirao et al, 1987). La existencia del ISE hace difícil evaluar un valor único de

dureza, cuando la dureza es utilizada en la caracterización de un material. Ponton y Rawlings en 1989, examinaron que la dureza ha sido usada casi sin excepción como un parámetro importante en las ecuaciones de tenacidad a la fractura de indentaciones existentes. Por lo tanto, uno puede esperar que la incertidumbre en las medidas de la tenacidad a la fractura resulte del uso de una carga dependiente del valor de la dureza [65,66].

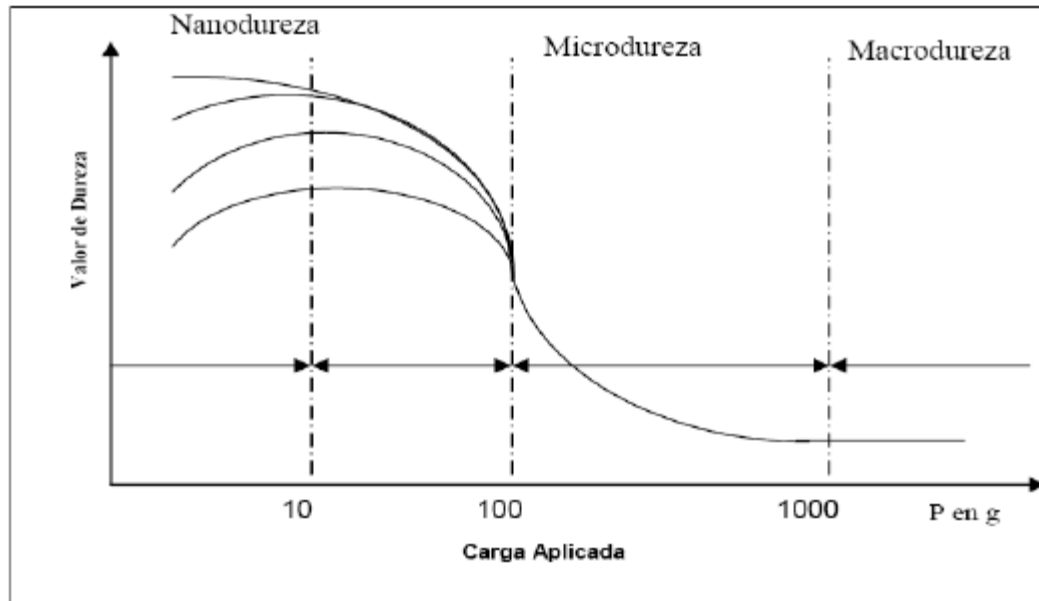


Figura 8 Variación de la dureza en función del total de la carga.

### 2.6.5 Fotoelectroquímica

El primer reporte de Fujishima and Honda en 1972 sobre la utilización de fotoánodos de  $\text{TiO}_2$  para la separación de agua [4]. El  $\text{TiO}_2$  se ha convertido en un excelente fotocatalizador para la descomposición de varios compuestos orgánicos. El mecanismo de la actividad fotocatalítica se basa en la formación de pares  $e^- - h^+$  bajo la iluminación de luz UV, donde los pares  $e^- - h^+$  tienen una energía suficientemente alta para formar radicales de gran poder oxidante [67,68].

En la primera separación del  $\text{H}_2\text{O}$  como la conocemos. Se utilizó un ánodo de titania y un cátodo de platino, y la reacción fue impulsada por una polarización



eléctrica, por lo tanto, el sistema conformaba de una Celda Fotoelectroquímica. En las celdas fotoelectroquímicas modernas (PEC por sus siglas en inglés), hay tres electrodos, sumergidos en un electrolito redox. El fotocatalizador semiconductor actúa como el electrodo de trabajo, y el contraelectrodo es a menudo una malla de platino, que debido al pequeño sobrepotencial es perfecta para reducir protones a combustible de hidrógeno. Actualmente el electrodo de referencia moderno es Ag/AgCl (Cloruro de plata y plata - denominado SSC) o calomelanos saturado (Electrodo de calomelano saturado - SCE), pero históricamente, se usó un electrodo de hidrógeno normal o reversible (NHE / RHE).

Una fotorrespuesta significativa del TiO<sub>2</sub> solo puede generarse con luz UV (longitudes de onda <390 nm) ya que el TiO<sub>2</sub> es un semiconductor de tipo n con una energía de banda prohibida, por ejemplo,  $E_g \approx 3,2$  eV para anatasa y  $E_g \approx 3,0$  eV para la fase de rutilo. Para ampliar su fotoactividad hacia la luz visible, el TiO<sub>2</sub> se ha dopado con diferentes dopantes, como N, P o C [69].

### **2.6.7 Fotocatálisis heterogénea**

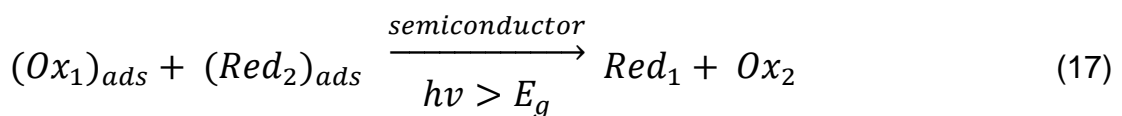
La Fotocatálisis Heterogénea ha experimentado una creciente atención en los últimos años como una alternativa interesante a las tecnologías convencionalmente empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas. El proceso fotocatalítico se basa en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores, generalmente dióxido de titanio, en presencia de las especies contaminantes que se quiere degradar. La gran variedad de contaminantes que pueden ser eliminados mediante este tipo de tratamientos y la posibilidad de utilizar radiación solar hacen de la fotocatalisis heterogénea una técnica de gran potencial para un futuro sostenible

El fundamento de la fotocatalisis se basa en la generación de pares electrón-hueco ( $e^- - h^+$ ) mediante la interacción de radiación de energía suficiente como para producir la excitación de electrones desde la banda de valencia a

la banda de conducción. Este hecho fue descubierto por Fujishima y Honda [4] que observaron la formación de hidrógeno y oxígeno a partir de agua en presencia de un electrodo de óxido de titanio tras hacerle incidir radiación Ultravioleta. De esta manera, se generan huecos en la banda de valencia mediante la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Uno de los aspectos más importantes de la fotocatalisis ambiental es la disponibilidad de un material como es el  $\text{TiO}_2$ , que es un fotocatalizador ideal, relativamente barato, muy estable químicamente y los huecos fotogenerados son altamente oxidantes como para producir radicales superóxido a partir del  $\text{O}_2$ .

A diferencia de los metales, algunos semiconductores, “estabilizan” los pares "electrón-hueco". Esto asegura a los "pares" un tiempo de vida lo suficientemente largo como para permitir que estas especies participen en la transferencia electrónica interfacial.

Además, la fotoexcitación genera usualmente pares  $e^- - h^+$  equilibrados en los bordes de las bandas de conducción y valencia. Los componentes de estos pares activados, cuando son transferidos a través de la interfaz heterogénea, son capaces, respectivamente, de reducir y oxidar a un substrato adsorbido. En general, las reacciones fotocatalíticas se pueden resumir de la siguiente manera:



Depende si el signo del cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) de la reacción (17) es negativo o positivo, la reacción sensibilizada a los semiconductores puede ser un ejemplo de fotocatalisis o fotosíntesis, respectivamente. Para que un fotocatalizador semiconductor sea eficiente, los diferentes procesos electrónicos interfaciales que involucran  $e^-$  y  $h^+$  debe competir eficazmente con los principales procesos de desactivación que

implican la recombinación de  $e^- - h^+$ , que puede tener lugar en el volumen o en la superficie (Figura 9). Un semiconductor fotocatalítico debe ser inerte química y biológicamente, fotocatalíticamente estable, fácil de producir y usar, activado de manera eficiente por la luz solar, capaz de catalizar de manera eficiente las reacciones, barato y sin riesgos para el medio ambiente o los seres humanos. El dióxido de titanio (con tamaños que varían desde clústeres hasta coloides y polvos y cristales individuales grandes) está cerca de ser un fotocatalizador ideal, que muestra casi todas las propiedades anteriores. La única excepción es que no absorbe la luz visible [70].

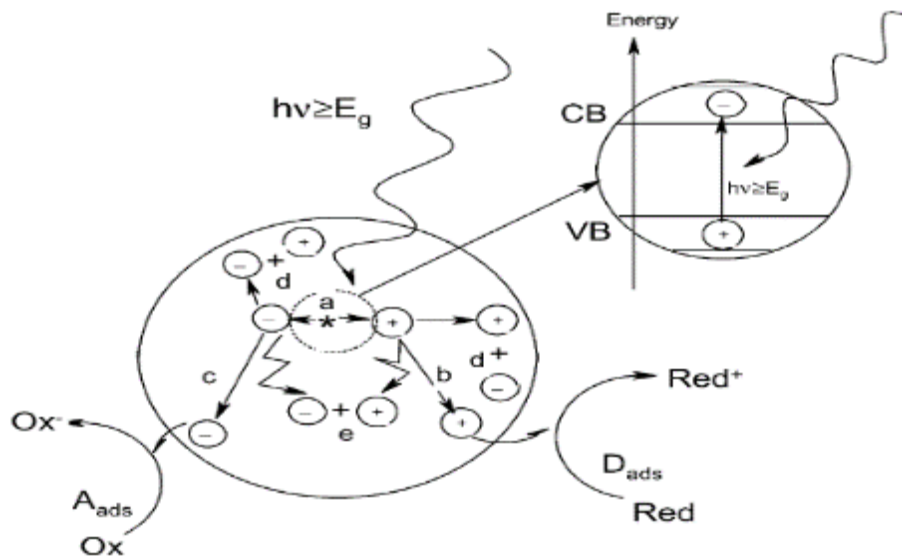


Figura 9 Principales procesos que se llevan a cabo en una partícula semiconductor: (a) Pares  $e^-h^+$ ; (Oxidación del donante (D)); (c) Reducción del aceptor (A); (d) y (e) Recombinación de  $e^-h^+$  sobre la superficie [71].

## CAPÍTULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se realiza una descripción de los equipos y materiales utilizados, así como las técnicas y procedimientos experimentales para síntesis de películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ . Se describe la forma que se realizaron los experimentos para el análisis morfológico, estructural, electroquímico, mecánico de las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente se llevaron a cabo mediciones electroquímicas y la eficiencia fotocatalítica de las películas con tratamiento térmico.

### 3.1 Utilización de equipos y materiales

#### *Materiales*

- ✓ Lámina de Ti (99.7% de pureza y 0.25 mm de espesor). Sigma Aldrich.
- ✓ Contraelectrodo de Pt (CE).
- ✓ Alambre conductor Nicromel.
- ✓ Electrodo de referencia Ag/AgCl, Thermo Scientific.
- ✓ Celda de teflón.
- ✓ Glicerol anhidro ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) pureza 99.9 %, J.T Baker.
- ✓ Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) grado analítico, Golden Bell.
- ✓ Hidróxido de potasio (KOH) pureza de 87 %, J.T Baker
- ✓ Sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pureza 99%, Meyer.
- ✓ Lija de SiC, de grado (600, 1000, 1500 y 2000). FANDELI.
- ✓ Alúmina (1, 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$ ). LECO.
- ✓ Acetona ( $\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , pureza 99.6 %, Fermont.
- ✓ Agua desionizada (DI) Vela Quin.
- ✓ Alcohol Isopropílico ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ ), pureza 99%, J.T Baker.
- ✓ Paño de pulido. LECO
- ✓ Fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) pureza 99.9 %, Aldrich Chemistry.
- ✓ Vaso de cuarzo de 40 ml.
- ✓ Soporte universal
- ✓ Caja negra de madera

- ✓ Nitrógeno líquido, INFRA.

#### *Equipo*

- ✓ Pulidora para metales. LECO
- ✓ PHmetro 8014, HANNA instruments
- ✓ Campana de extracción
- ✓ Limpiador ultrasónico, BRASON
- ✓ Fuente de poder Tektronix PWS 4721
- ✓ Mufla, FELISA FE-361.
- ✓ Potenciostato ACM INSTRUMENTS.
- ✓ Microscopio electrónico de barrido, LEO 1450VP.
- ✓ Microscopio de alta resolución, FE-SEM Tescan.
- ✓ Espectrofotómetro de UV-Vis. Perkin Elmer/Lambda 950.
- ✓ Lámpara UV de 100 W de longitud de onda de 365 nm, Analytik Jena.
- ✓ Difractómetro de rayos x, Buker AXS D8 ( $\lambda_{Co}=1.5406 \text{ \AA}$ ).
- ✓ Evaporador, PALARDON SC7620 SPUTTER COATER de Au Paladio.
- ✓ Nanoindentador durómetro Tester NHT, CSM Instruments.
- ✓ Mototool Dremel 4000.
- ✓ Balanza Ohaus AR2140

### **3.2 Preparación de muestras de Ti**

Se cortaron láminas de Ti de 20 mm x 20 mm (99.7% de pureza Sigma Aldrich y 0.25 mm de espesor), después se procedió al desbaste mecánico que consistió en: lijar las láminas de Ti con papel lija de grado (600, 1000, 1500, 2000) y finalmente se pulieron con alúmina de (1, 0.3 y 0.05)  $\mu\text{m}$ . Las láminas pulidas (P) y sin pulir (SP) fueron lavadas en baño ultrasónico (Ultrasonido Branson modelo 2510) con acetona, alcohol isopropílico y agua desionizada durante 10 minutos con cada reactivo para eliminar alguna impureza superficial (Figuras 10-12).

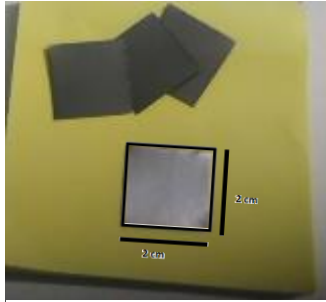


Figura 10 Lámina Ti sin pulir (SP).

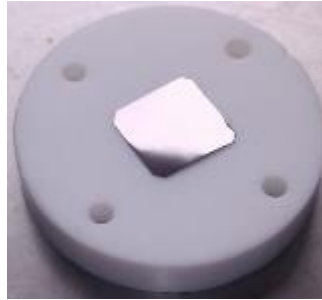


Figura 11 Lámina de Ti pulido a espejo (P).



Figura 12 Baño ultrasónico.

### 3.3 Arreglo de celda de teflón

La celda de teflón está constituida de tres partes, base (parte inferior), soporte y tapa (parte superior). En la base se coloca el electrodo de trabajo que hace contacto con una lámina de cobre y un “o-ring” para que quede totalmente sellado, después el soporte es colocado para cubrir el electrodo de trabajo, donde es agregado el electrolito y finalmente la parte superior sellada con un “o-ring” para que no tenga alguna fuga de solución, figura 13 a y b.

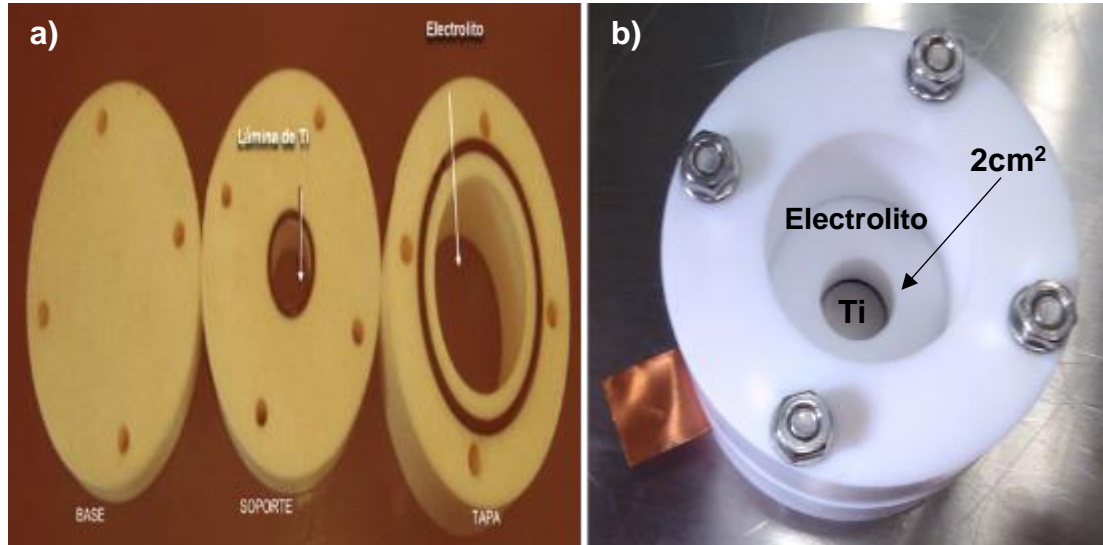


Figura 13 Celda de teflón. a) Partes de la celda de teflón. b) Celda armada.

#### 3.3.1 Anodización electroquímica

Para la síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , se utilizó el arreglo de la celda de teflón que constituía de un electrodo de trabajo (ET) lámina de titanio (pulido y sin

pulir) un contraelectrodo (CE) conformado por una malla de platino, este arreglo fue montado sobre un soporte universal, figura 14.

El electrodo de trabajo (Ti) se empalmo a una lámina de cobre para hacer contacto y ser conectado al polo (+) y el contraelectrodo al polo (-) de la fuente de CD mediante cables conductores de Cu para cerrar el circuito. Durante la anodización electroquímica fue posible realizar mediciones de I-t, mediante el multímetro MUL-600 que fue conectado a los electrodos (CE y ET), cuya información fue registrada en una CPU mediante un software, figura 14.

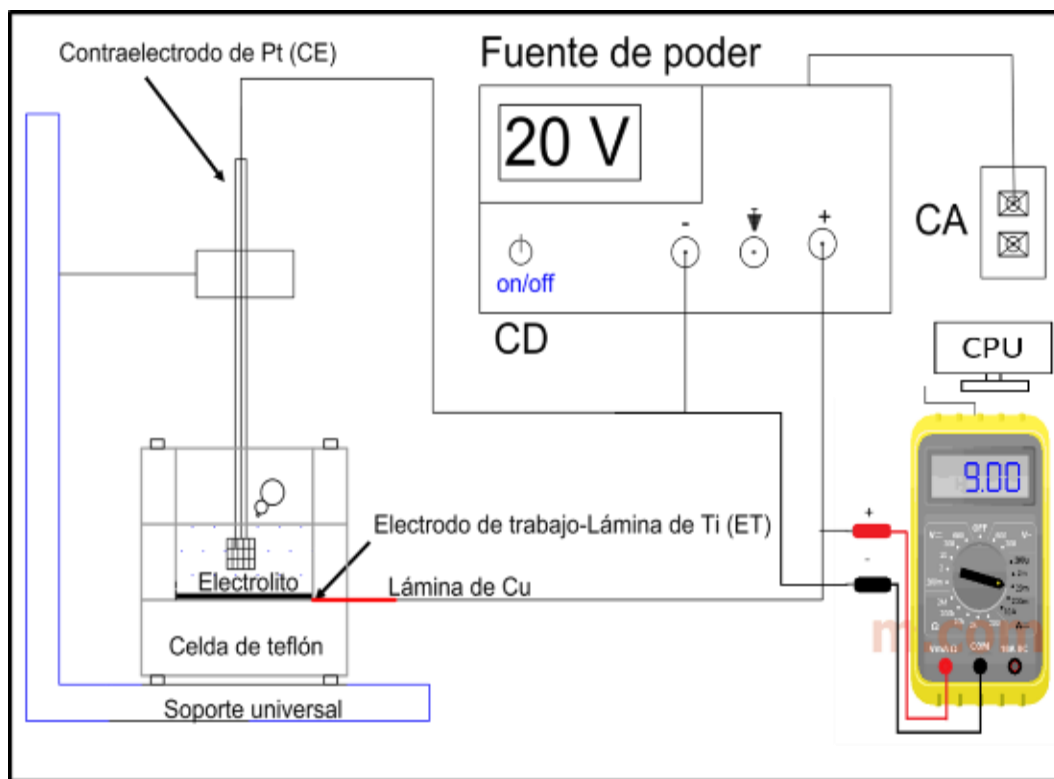


Figura 14 Representación esquemática de la anodización electroquímica.

### 3.4 Procedimiento para el análisis morfológico.

Posterior a la de síntesis de estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  (anodización electroquímica), fue necesario caracterizar las muestras SP y P, para determinar los tiempos óptimos de formación de estructuras porosas de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de las láminas de Ti. Una vez determinado los tiempos óptimos de formación de tubos, las láminas anodizadas electroquímicamente

(SP y P) fueron recubiertas con Au paladio en la película nanotubular de  $\text{TiO}_2$  para su mayor conductividad durante el barrido del haz de  $e^-$  y obtener imágenes con mejor condiciones de contrastes, esto fue mediante un Evaporador, PALARDON SC7620 SPUTTER COATER. La caracterización morfológica superficial y transversal se llevó a cabo primeramente en Microscopio Electrónico de Barrido LEO 1450VP (SEM por sus siglas en inglés) y después fue caracterizado mediante el microscopio de emisión de campo de microscopía electrónica de barrido (FESEM por sus siglas en inglés), figura 15. Donde se observaron y se realizaron diferentes mediciones de las micrografías de la estructura del óxido anódico del Ti formado en la interfase metal/óxido, como: Longitud, diámetro, espesor de pared, de acuerdo a la geometría de los nanotubos formados de  $\text{TiO}_2$  obtenidos en láminas SP y P, respectivamente.

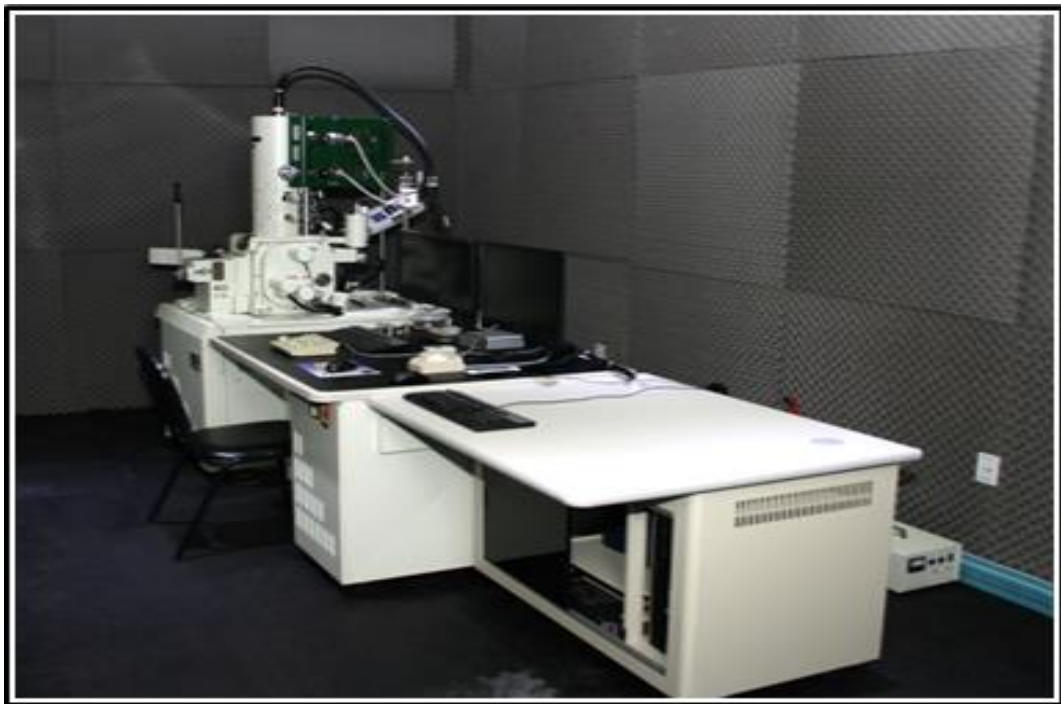


Figura 15 Microscopio FESEM

### **3.5 Tratamiento térmico y Difracción de rayos x (DRX).**

Para obtener posibles fases cristalinas bien definidas como anatasa, rutilo o fases mixtas después de la anodización electroquímica de las láminas SP y P,



4 muestras con estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  amorfas se trataron térmicamente bajo diferentes temperaturas, a 450 y 600 °C en una mufla felisa FE-361 (figura 16 (a)), la temperatura fue constante con ( $\pm 5$  °C) durante 2 horas dentro de la mufla y dejándose enfriar en las misma para evitar choque térmico.

Después del tratamiento térmico, 6 muestras fueron etiquetadas de la siguiente forma para su análisis estructural:

- Lámina de Ti sin ningún tratamiento (Sustrato-Ti) y anodizado electroquímicamente (SP. $\text{TiO}_2$ )
- Lámina de Ti (sin pulir y pulido a espejo) anodizado electroquímicamente y con tratamiento térmico de 450 °C durante 2 h, (SP. $\text{TiO}_2.450$  y P. $\text{TiO}_2.450$ ).
- Lámina de Ti (sin pulir y pulido a espejo), anodizado electroquímicamente y con tratamiento térmico de 600 °C durante 2 h, (SP. $\text{TiO}_2.600$  y P. $\text{TiO}_2.600$ ).

Esto, a fin de identificar fácilmente las muestras y sus tratamientos hechos. Los análisis cristalográficos se llevaron a cabo por Difracción de Rayos X en un difractómetro modelo D2 Phaser Bruker, figura16 (b).

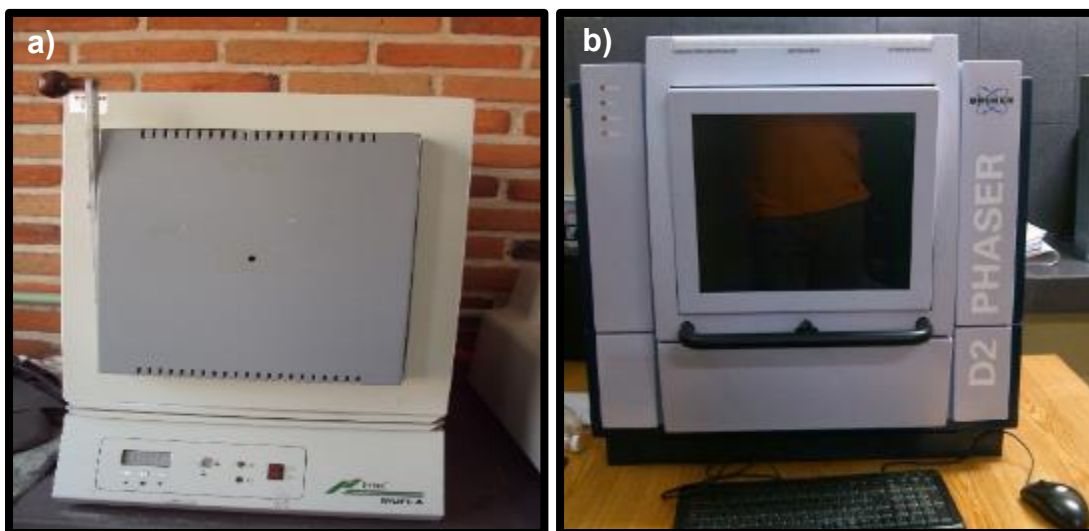


Figura 16 Equipo para tratamiento térmico y análisis. a) Mufla felisa. b) Difractómetro de rayos x, D2 Phaser Bruker.

### 3.6 Procedimiento para el análisis Electroquímico.

Las pruebas electroquímicas CP (curvas de polarización) y Rpl (Resistencia a la polarización lineal) se llevaron a cabo mediante la utilización del software Gill AC- sequencer instalado en una computadora, para registrar y almacenar información de la velocidad de corrosión de cada prueba, esto a través de cables conductores de cada uno de los electrodos al potencióstato ACM Instruments, en estas pruebas electroquímicas fue necesario usar la celda de teflón con un tapón de caucho, a fin de evitar partículas extrañas que pudieran interferir o interrumpir el proceso del experimento, de acuerdo al tiempo estimado de exposición de las muestras en las técnicas electroquímicas, y también se usaron 3 electrodos, es decir, un electrodo de trabajo (ET) lámina de titanio (según la etiqueta) un contraelectrodo (CE) conformado por una malla de platino, un electrodo de referencia Ag/AgCl, Thermo Scientific (ER), figura 17. La figura 18 muestra el arreglo electroquímico montado sobre un soporte universal y conectado al potencióstato ACM Instruments.



Figura 17 Celda electroquímica para las pruebas electroquímicas (CP y Rpl).

Para el análisis de las muestras en estas pruebas electroquímicas, se decidió utilizar 8 muestras en CP y 7 en Rpl con y sin tratamiento térmico, iniciando la exposición desde láminas de Ti hasta láminas de Ti con estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  recocidas en las temperaturas mencionadas en la sesión 3.5.  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  (pH= 6.7) y  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (pH= 3.2) fueron los electrolitos utilizados en estas técnicas electroquímicas.

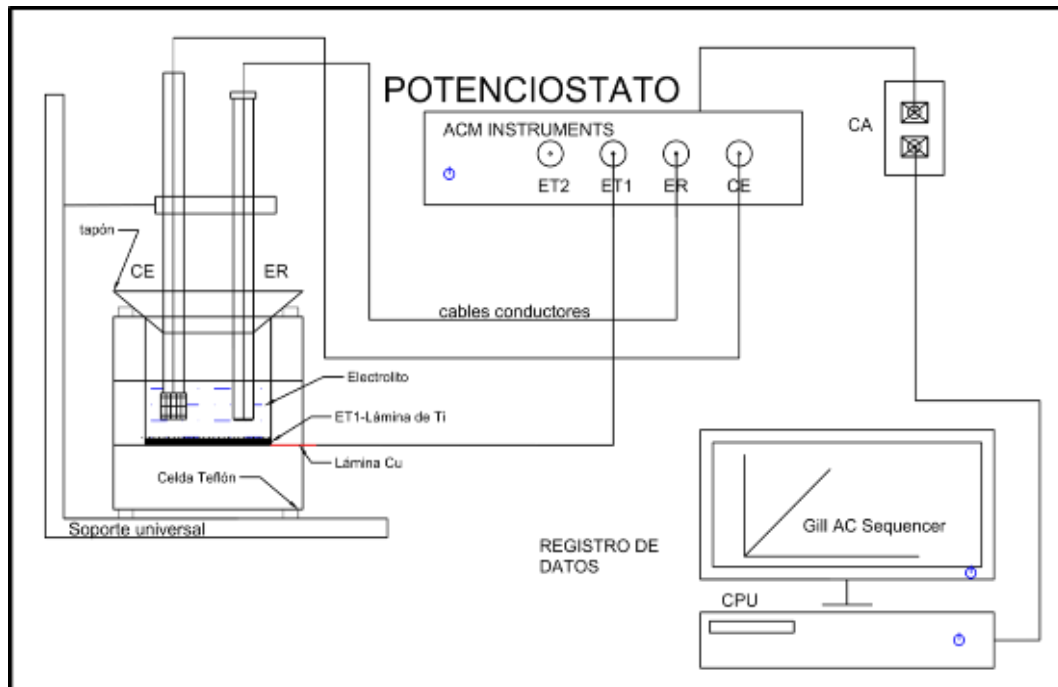


Figura 18 Representación esquemática del conjunto de materiales utilizados en experimentos de las técnicas electroquímicas.

Todos los electrodos de trabajo utilizados en estas técnicas electroquímicas fueron etiquetados de la siguiente forma:

- Lámina de Ti sin pulir y pulido a espejo (SP y P), donde es únicamente el sustrato prístino.
- Anodización electroquímica de la lámina de Ti sin pulir y pulido a espejo, según la sesión 3.3.1 ( $\text{SP.TiO}_2$  y  $\text{P.TiO}_2$ ), cuyas estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  son aun amorfas. 4 muestras tratadas térmicamente a 450 y 600 °C durante 2 h, las cuales fueron

(SP.TiO<sub>2</sub>.450, P.TiO<sub>2</sub>.450, SP.TiO<sub>2</sub>.600 y P.TiO<sub>2</sub>.600) de acuerdo a la sesión 3.5 del procedimiento para DRX.

Estas pruebas de CP y Rpl fueron hechas con el propósito de poder comparar ambas técnicas electroquímicas y así, determinar las muestras de mayor estabilidad electroquímica del Ti y la resistencia a la corrosión de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Los parámetros de la técnica CP fueron, un sobrepotencial aplicado desde -500 hasta 3000 mV y una velocidad de barrido de 60 mV/min.

Las mediciones en la técnica Rpl se realizaron cada 2 h para determinar la resistencia de corrosión en las soluciones de cada muestra expuesta. La prueba abarco 7 muestras, con 64 puntos de Rpl cada una, en un tiempo determinado de 5 días, donde los parámetros experimentales sobre el experimento fueron de  $\pm 10$ mV y velocidad de barrido de 1 mV/s.

### **3.7 Procedimiento para la caracterización mecánica.**

Para la caracterización mecánica se utilizó un nanoindentador CSM INSTRUMENTS, con una punta de diamante, tipo Berkovich y Vickers (figura 19). En la prueba se utilizaron muestras amorfas y cristalizadas a 450 y 600 °C después de la anodización electroquímica. La Dureza y el módulo de Young de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>/sustrato se midieron por indentación instrumentada utilizando una punta Berkovich y Vickers, donde las propiedades mecánicas son el resultado de los análisis de los datos carga/descarga utilizando el método Oliver y Pharr. Estos ensayos mecánicos se llevaron a cabo, a fin de determinar el efecto que tiene al tratamiento térmico de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre las propiedades mecánicas obtenidas.

Las indentaciones de prueba fueron aplicadas a cuatro diferentes magnitudes de fuerza: carga/descarga (1, 2.5, 5 y 5 mN) de cada muestra, respectivamente, y con un tiempo de espera entre indentación de 5 s. Los datos obtenidos de las pruebas se registraron en una computadora y fueron

analizados mediante el software instalado en el equipo mediante el método (O y P). El número de indentaciones de carga/descarga fue de 10 reproducciones en un área de 2 cm<sup>2</sup>, esto fue con el fin de reducir el margen de error (desviación estándar) y para que las mediciones de Elasticidad, Dureza y profundidad de indentación o de penetración sean más confiables.

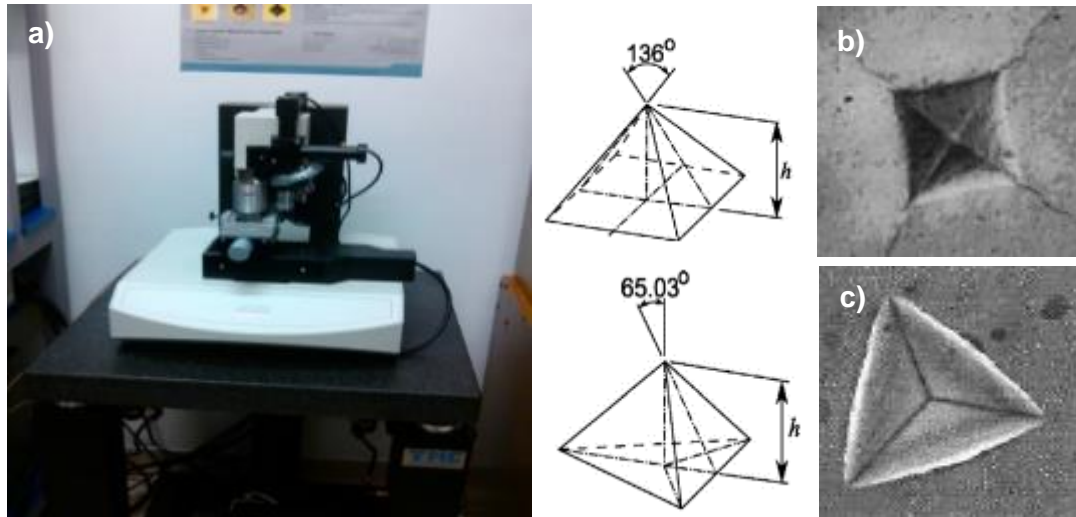


Figura 19 a) Equipo de nanoindentación CSM Instruments. b) Huella de la punta berkovich (65°). c) Huella de la punta Vickers (136°).

### 3.8 Procedimiento para caracterización fotoelectroquímica

#### 3.8.1 Fotocorriente

La respuesta de fotocorriente de las muestras se llevó a cabo mediante el uso de una solución acuosa de 0.5 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y bajo irradiación de luz UV dentro de una caja negra, figura 20, esto con el fin de evitar efectos de reflexión de la luz UV de la lámpara utilizada, la cual fue de Hg de 100W y una longitud de onda de ( $\lambda=365$  nm), figura 21 (a). Para la fotogeneración de corriente solo se utilizaron 4 muestras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> cristalizadas a 450 y 600 °C, donde fueron etiquetadas como, (P.TiO<sub>2</sub>.450, SP.TiO<sub>2</sub>.450, P.TiO<sub>2</sub>.600 y SP.TiO<sub>2</sub>.600). Estas muestras se seleccionaron por su gran capacidad de fotogenerar pares e-h<sup>+</sup>, al producir mayor fotocorriente que las muestras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> amorfas, debido a la cristalinidad de sus fases

polimórficas (monofásicas y bifásicas) de anatasa y anatasa-rutilo. Los intervalos de tiempo de irradiación de luz UV sobre el material fotocatalítico heterogéneo fueron 1 minuto de lámpara apagada y 1 minuto encendida durante 10 minutos. El arreglo experimental utilizado fue idéntico al montado en las pruebas electroquímicas CP y Rpl de acuerdo a la sesión 3.6, cuya celda también se conectó al potencióstato ACM Instruments. Los electrodos de trabajo (ET) fueron las muestras etiquetadas, que fueron estudiadas una por una, una vez colocada en la celda teflón, también se utilizó el electrodo de referencia de Ag/AgCl, Thermo Scientific (ER) y un contraelectrodo de malla de Pt (CE), solo que el arreglo se colocó dentro de una caja negra y una lámpara de luz UV (figura 21(b)), a fin de proteger el experimento de una luz del exterior. En la celda de teflón se agregó aproximadamente 10 mL de solución, lo suficiente para que estuvieran en contacto los electrodos a través del electrolito e iniciara la excitación de las películas mediante los fotones de suficiente longitud de onda provenientes de la irradiación de la luz UV y generar una fotocorriente, mediante el flujo de electrones circulando del ánodo al cátodo. En esta prueba fotoelectroquímica se ocuparon muestras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> con diferente tratamiento térmico y el área superficial anodizadas fue de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.

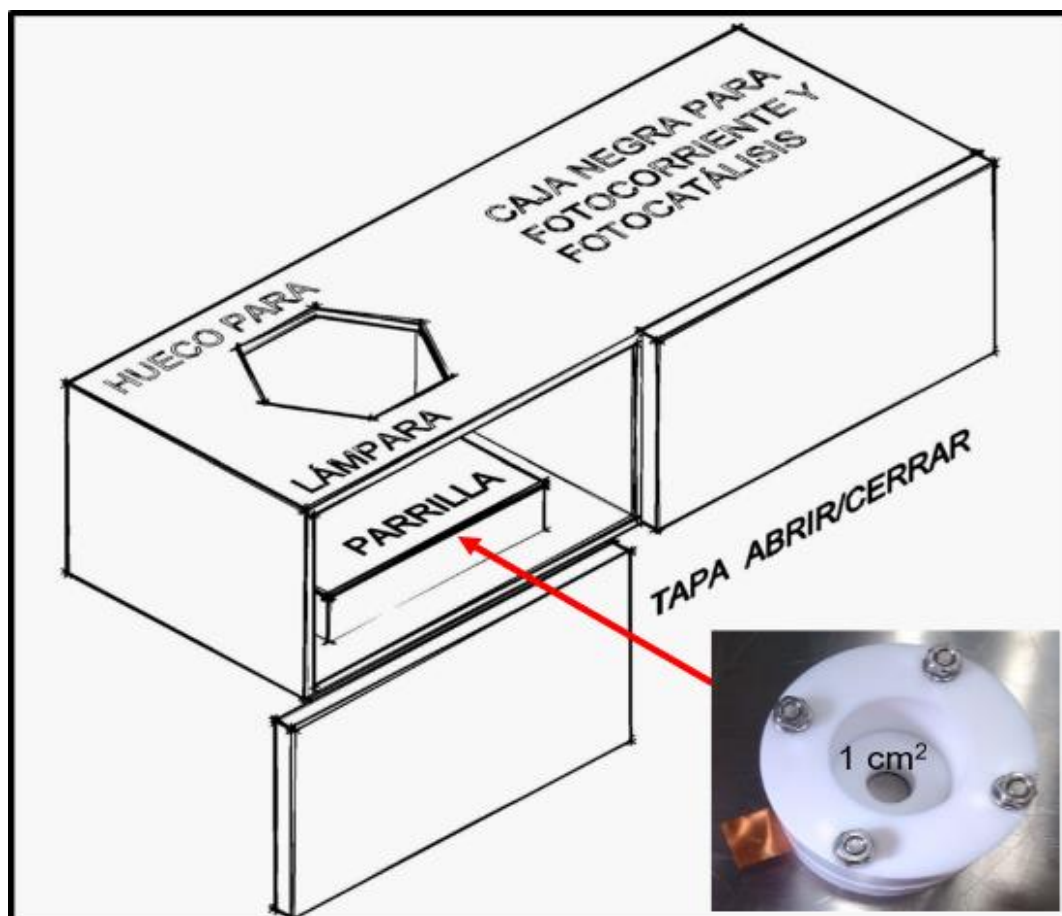


Figura 20 Caja negra donde se monta el arreglo de celda de para fotogeneración de corriente y la actividad fotocatalítica.

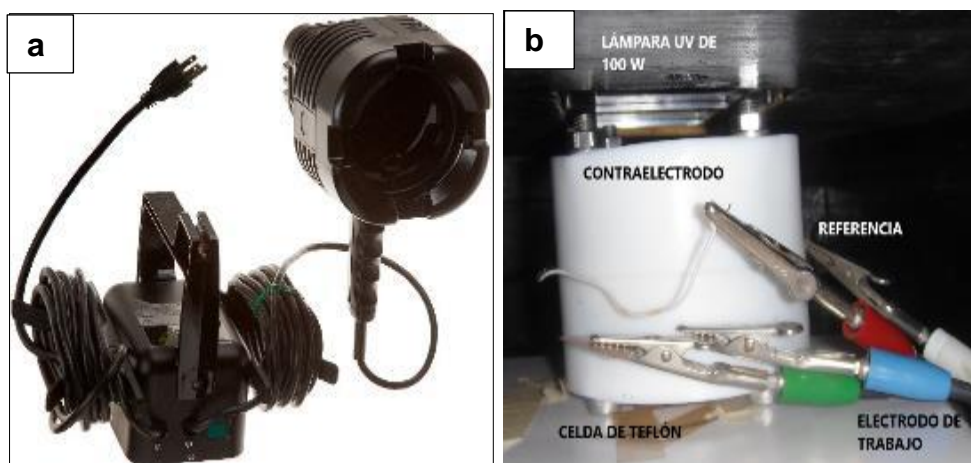


Figura 21 Fotocorriente. a) Lámpara de 100W de Hg. b) Arreglo experimental de fotogeneración de corriente dentro de caja negra.

### 3.8.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica fue realizada a 4 muestras con el fin de determinar la eficiencia fotocatalítica de las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  (P. $\text{TiO}_2$ .450, SP.  $\text{TiO}_2$ .450, P. $\text{TiO}_2$ .600 y SP. $\text{TiO}_2$ .600), estas fueron preparadas y etiquetadas de la misma forma, que la caracterización estructural (DRX), electroquímica (CP y Rpl), mecánica (nanoindentación) y de fotocorriente.

De acuerdo a los resultados durante el análisis de DRX y fotocorriente de las muestras calcinadas a 450 y 600 °C, se decidió probar también el rendimiento de la actividad fotocatalítica en un colorante azoico. Estos experimentos fueron realizados con estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , donde el área superficial de anodización fue  $2\text{cm}^2$ , la eficiencia de la actividad fotocatalítica fue evaluada mediante la decoloración de Naranja de Metilo acuoso (NM). La cantidad de solución a decolorar fue de 30 mL de NM, a una concentración inicial de 10 ppm. Esta solución fue colocada en un vaso de cuarzo junto con la película nanotubular de  $\text{TiO}_2$ , dejándose en agitación durante 30 min, hasta alcanzar un estado de equilibrio de adsorción-desorción entre la película fotocatalítica y la solución acuosa del colorante. La lámpara de 100W de  $\lambda=365\text{ nm}$  fue colocada en un ángulo de  $90^\circ$  dentro del hueco de la caja negra utilizada en la fotocorriente (ver fig. 20), quedando a una distancia de aproximadamente 10 cm de la película sumergida en la solución de  $C_0= 10\text{ mg/L}$  de NM (ver fig. 22 (a y b)), esto con el fin de activar las reacciones fotocatalíticas entre las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  y la solución de trabajo de naranja de metilo. La eficiencia de la fotodecoloración de la solución acuosa de NM sobre las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  cristalizadas a 450 y 600 °C se evaluó durante 8 h. A lo largo del tiempo de decoloración del NM se tomaron 4 alícuotas, 1 cada 2 horas para medir la absorbancia en un espectrofotómetro de UV-Vis., en un intervalo de longitud de onda de 400 a 550 nm. La molécula del naranja de metilo ( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$ ) fue elegida para estudiar su comportamiento ante este catalizador (películas nanotubos de  $\text{TiO}_2$  cristalizadas a 450 y 600 °C) adherido al sustrato de Ti, mediante un proceso de oxidación avanzado



heterogéneo y porque el colorante Naranja de Metilo es químicamente estable (ver fig. 23 (a y b)).

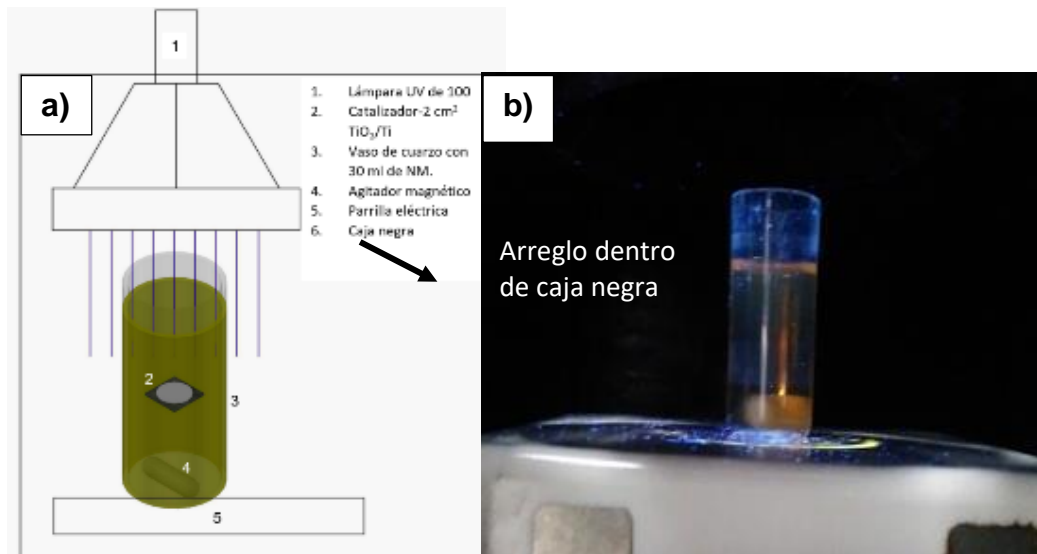


Figura 22 Imágenes de fotocatalisis. a) Esquema de partes que conforman el experimento b) Arreglo fotocatalítico en agitación dentro de la caja negra.

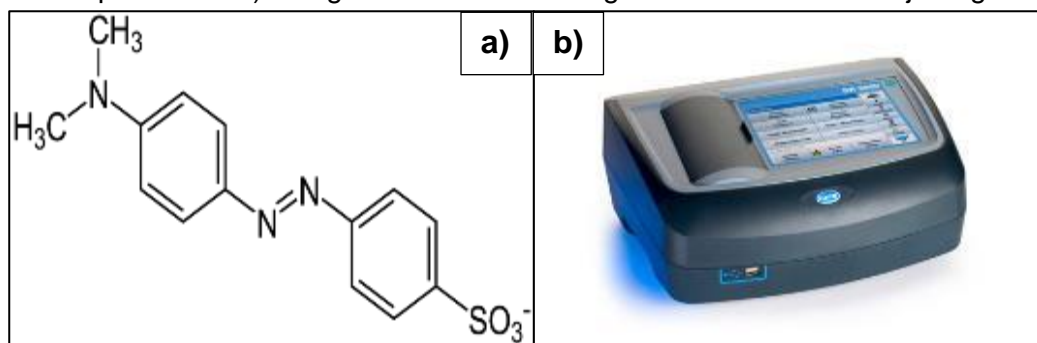


Figura 23 a) Estructura química de NM. b) Espectrofotómetro UV- Vis.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes caracterizaciones que se realizaron en este trabajo a las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , desde la formación de la estructura porosa de  $\text{TiO}_2$ , sus fases cristalinas, la exposición en medios ácidos fuertes-ácidos fuertes, la obtención de las propiedades mecánicas y finalmente el rendimiento en la actividad fotocatalítica como catalizador heterogéneo usando como muestra de trabajo una solución acuosa con un colorante azoico (NM).

### **4.1 Formación de nanoestructuras nanotubulares de $\text{TiO}_2$ mediante anodización electroquímica.**

Para encontrar las condiciones óptimas de la formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  se exploró el uso de láminas de titanio sin pulir (SP) y pulidas a espejo (P) con un área de trabajo de  $2\text{cm}^2$  de acuerdo al orificio de exposición de la celda de teflón utilizada para este fin, ver sesión 3.3 y Figura 13 (b). Las láminas SP y P fueron anodizadas electroquímicamente en una solución orgánica semi-viscosa, (50:50 Vol. %) glicerol: $\text{H}_2\text{O}$  + 0.27 M  $\text{NH}_4\text{F}$  a un voltaje constante de 20 V a temperatura ambiente. Durante el proceso de formación de nanotubos, el tiempo de anodización se incrementó poco a poco hasta lograr tubos verticalmente ordenados de  $\text{TiO}_2$ . Una vez logrados los nanotubos, se ajustó nuevamente el tiempo para evitar la formación de óxido superficial sobre la superficie de los nanotubos, esto fue realizado para ambos sistemas SP y P, apoyándose de las imágenes tomadas mediante el Microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) hasta lograr nanotubos completamente libres de capas de óxidos superficiales, ver fig. 24. Después de varias pruebas de anodización electroquímica y de determinar el tiempo óptimo de formación de estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  orientadas verticalmente, se obtuvieron las imágenes finales mediante el Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM por sus siglas en inglés), estableciendo que al usar láminas de Ti sin pulir el tiempo óptimo en la formación de películas

nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  fue de 2.5 h, mientras que al usar láminas de Ti pulidas a espejo el tiempo en la formación de las películas fue de 3.5 h.

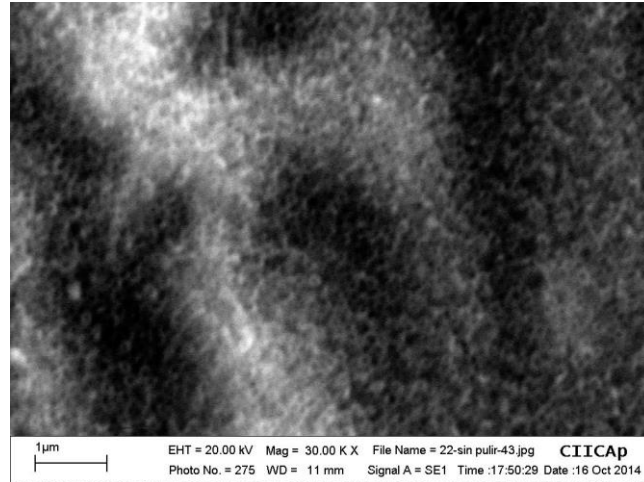


Figura 24 Imagen de SEM. Estructuras nanotubulares con capas de óxido de  $\text{TiO}_2$  sobre su superficie.

#### 4.2 Análisis mediante FESEM (Vista superficial).

El resultado de la formación de estructuras geométricas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  al utilizar láminas de titanio sin pulir y pulidas, a través de anodización electroquímica en la solución orgánica de glicerol durante 2.5 y 3.5 h fueron analizados en un microscopio de alta resolución FESEM.

En la Figura 25 se muestran micrografías tomadas en el FESEM de láminas anodizadas electroquímicamente en un electrolito de (50:50 vol. %) glicerol: $\text{H}_2\text{O}$  + 0.27 M  $\text{NH}_4\text{F}$  a un potencial constante de 20 V.

La porosidad de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante la lámina SP se presenta mediante las imágenes a, c y e de la figura 25, mientras que la porosidad de las películas obtenidas usando una lámina P se muestran en las imágenes b, d y f de la figura 25. Ambas películas fueron tomadas en zona superficial, mostrando la geometría del crecimiento anódico del óxido de Ti, donde se puede observar a simple vista que el arreglo de las 2 estructuras es altamente ordenado y muy poroso [72,73]. Mediante estas imágenes fue posible hacer un análisis geométrico y determinar un promedio aproximado del diámetro de los poros obtenidos para ambas películas. En ambas muestras se realizaron 35 mediciones de diámetro interior y 35 mediciones de espesor de

pared de los poros, con estos datos se obtuvo la media aritmética y la desviación estándar del diámetro interior y el espesor de pared de cada muestra, donde el diámetro exterior, interior y el espesor de pared fueron designados con la siguiente terminología  $D_e$ ,  $D_i$  y  $w$  de acuerdo a la Tabla 1. Estas características indicaron que hubo un comportamiento muy parecido en los procesos de nucleación y formación de los nanotubos de las 2 películas [75, 76].

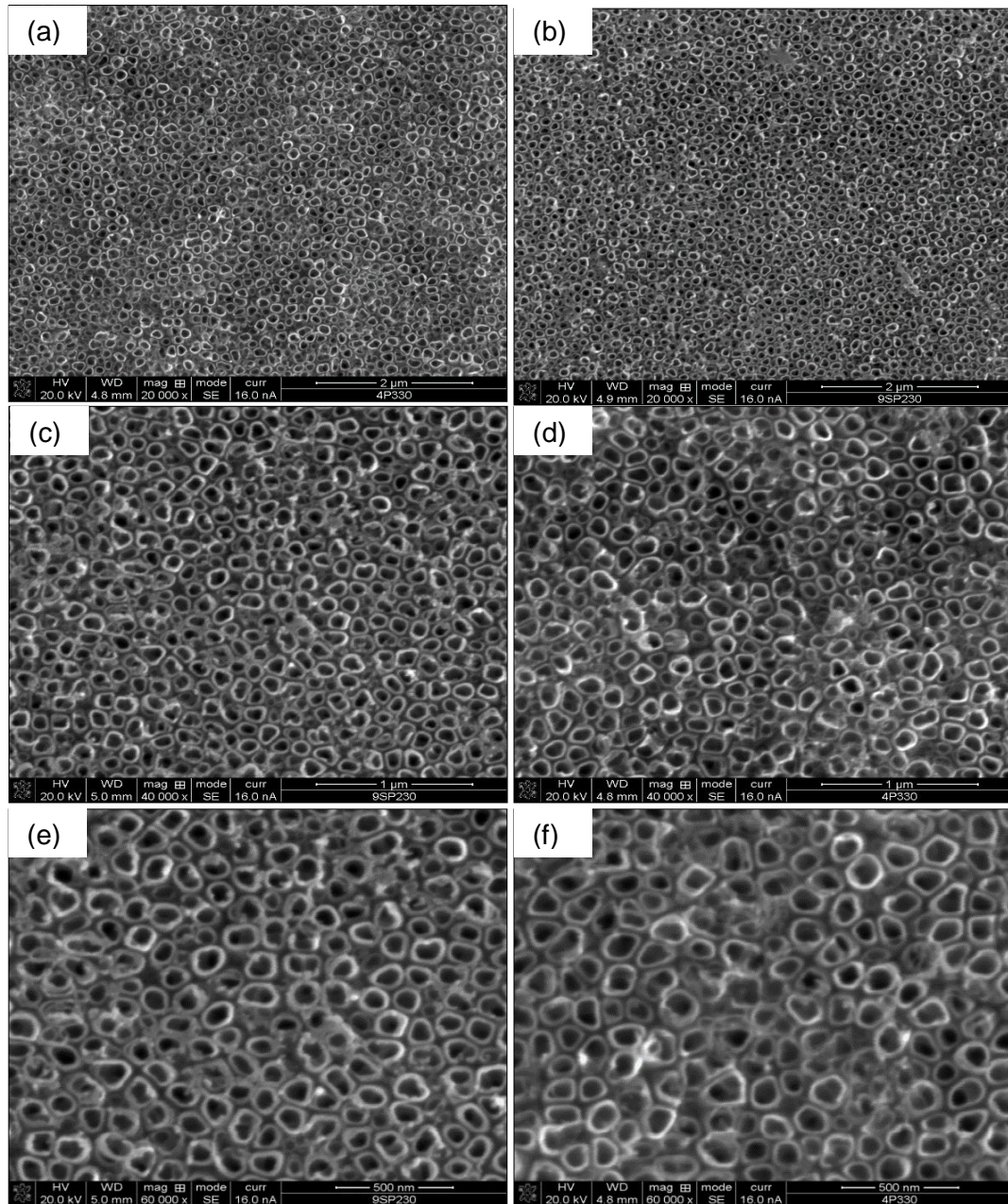


Figura 25 Imágenes de FESEM de diferente magnitud del crecimiento de películas de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas SP y P. (a) y b) 20 Kx. (c) y (d) 40 Kx y (e) y (f) 60 Kx.

Las imágenes de FESEM muestran que la disolución química dentro de los poros se presentó con cierta irregularidad y de manera aleatoria, ya que la forma del poro no es redondo como los formados por electrolitos orgánicos con pequeñas cantidades de agua, por lo tanto estas irregularidades geométricas fueron debidas a la cantidad de agua en el electrolito y el oxígeno que esta aporta para la formación de óxido poroso, según estudios reportados anteriormente por Macak et al. [74-76]. Las rugosidades de ambas laminas fueron notablemente distintas antes y después de la anodización, ya que una lámina fue anodizada sin tratamiento y la otra fue pulida a espejo. Mediante las imágenes fue posible determinar que el pre-tratamiento de pulido no tuvo ningún efecto en la forma geométrica del poro, pero si fue un factor importante en el crecimiento nanotubular de TiO<sub>2</sub> de la película, por lo que el pulido a espejo de la lámina de Ti pudo haber frenado la disolución química en el interior del poro, disminuyendo el crecimiento de los nanotubos. De acuerdo a este razonamiento y a las imágenes de FESEM, se alcanzaron mayores longitudes de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en las muestras de mayor rugosidad y sin tratamiento metalográfico, mientras que las láminas pulidas a espejo la longitud del tubo fue más corto, como se discutirá más adelante [77].

Tabla 1 Propiedades geométricas de los análisis obtenidos mediante FESEM de la síntesis de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Muestra	Voltaje (V)	<i>l</i> ( $\mu\text{m}$ )	<i>D<sub>i</sub></i> (nm)	<i>D<sub>e</sub></i> (nm)	<i>w</i> (nm)	<i>x</i> (nm)
SP	20	1.4	75±10.5	97 ± 10	22±5.1	20
P	20	0.94	77±8.4	97± 8	20±5.4	20

#### 4.3 Películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> (Sección transversal y vista inferior).

En la Figura 26 se presentan las imágenes en su sección transversal de los nanotubos fabricados durante la anodización electroquímica de ambas

muestras de Ti y morfología exterior de la base cerrada de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

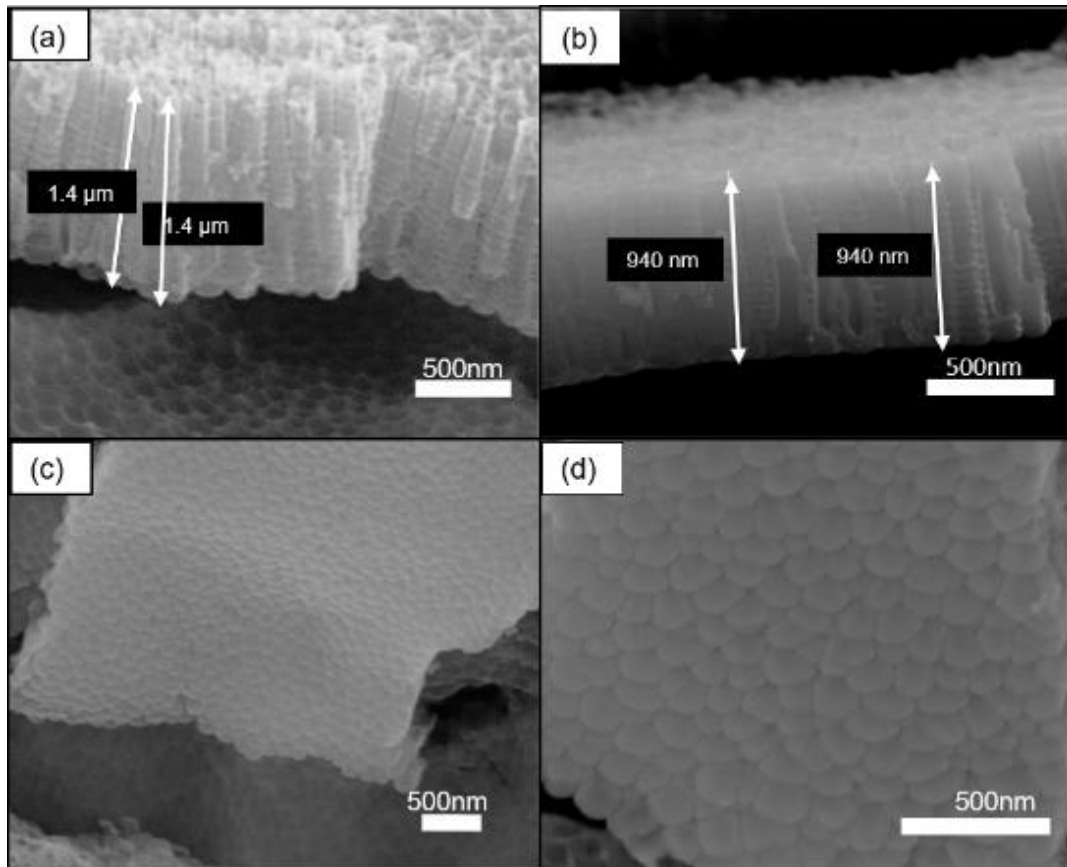


Figura 26 Micrografías de sección-transversal y vista inferior de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . (a) y (b) Corte-transversal de nanotubos crecidos en láminas SP y P. (c) y (d) Fondo del crecimiento nanotubular de  $\text{TiO}_2$  sobre láminas SP y P.

Los nanotubos presentados en las imágenes previas fueron creciendo con el tiempo a través de la disolución química en el fondo del poro provocado por un campo eléctrico entre el electrolito y los electrodos. Este proceso ayudó a incrementar el crecimiento de películas anódicas, saturadas totalmente de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenados como se muestra en la Figura 26. Las imágenes de FESEM fueron tomadas específicamente para lograr medir la longitud de las capas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , que se formaron en láminas SP y P. Las longitudes de estas películas fueron diferentes de acuerdo con las mediciones realizadas, sin importar que fuera la misma solución orgánica y

voltaje aplicado, tal como fue discutido anteriormente en la sesión 4.1 y como se muestra en el esquema de la figura 14.

Otro factor clave que hay que señalar es la duración para alcanzar el equilibrio entre la disolución química y el crecimiento de los poros, para formar estructuras altamente ordenadas como las mostradas en la figura 26. Se puede observar a simple vista que estas estructuras geométricas nanotubulares poseen crestas en formas de espiral, mejor conocidos como rugosidades o costillas externas de la pared de los nanotubos [78]. Tales irregularidades laterales son debidas a los cambios del pH de la solución electrolítica y a las caídas de voltaje en zonas específicas como entre las paredes de los tubos [78,79]. Sin embargo, un proceso diferente se espera en la interfase de la capa barrera formada por  $\text{TiO}_2$  compacto (donde descansa la parte cerrada de los nanotubos) y el sustrato (Ti metálico). Sobre el sustrato se forma una capa de óxido grueso, adherente y compacto, como una respuesta del titanio al ser expuesto en la solución corrosiva glicerol-agua-fluoruro de amonio (figura 26 (c) y (d)). Es bien conocido que un electrolito con estas propiedades químicas y un campo eléctrico aplicado pueden generar iones de  $\text{Ti}^{4+}$  derivadas del sustrato, que difunden hacia la solución electrolítica, donde al combinarse con los iones  $\text{F}^-$  puede resultar en la formación de hexafluoruros de titanio complejos  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , mientras que otros aniones tales como  $\text{O}^{2-}$  y el  $\text{OH}^-$  son originados de la disociación del agua, o pueden provenir directamente del glicerol, ya que el glicerol contiene tres pares de combinaciones OH en su estructura química, todos estas especies pueden participar, pero principalmente el causante de las estructuras nanotubulares es el ion  $\text{F}^-$  que migra hasta la superficie del Ti de trabajo [80].

Por otro parte, las densidades superficiales de poros ( $\rho$ ) fueron calculadas mediante las imágenes de FESEM y con los datos obtenidos mediante el análisis de los espesores del óxido poroso (longitud del tubo " $l$ "), obteniendo también las distancias entre tubo-tubo ( $x$ ), como se muestran en la tabla 1 [81].

#### 4.3.1 Análisis de curvas de $I-t$ en la formación de los nanotubos de $TiO_2$

Durante la anodización electroquímica, fue posible medir la máxima cantidad de densidad de corriente que se generó a lo largo de la formación de la estructura nanotubular de  $TiO_2$ , desde la capa de óxido compacta, nucleación de los poros y la competencia entre la disolución química y formación de la estructura vertical [82,83]. El flujo de la densidad de corriente para los nanotubos formados sobre láminas de Ti sin pulir fue de aproximadamente  $I = 68 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mientras que para las láminas de Ti pulido a espejo fue  $I = 58 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Al analizar los datos obtenidos, se observó que en las láminas SP, se generó una capa de óxido compacto más denso que las láminas P, de acuerdo a estos resultados, podría suponerse que este factor de crecimiento pudo haber contribuido en la formación de nanotubos más largos en muestras sin pulir, que en las láminas pulidas a espejo y que fue suficiente para cambiar las propiedades superficiales de las muestras, principalmente el área específica superficial, conocida como factor de rugosidad y la porosidad, como se discutirá en la sesión 4.3. La Figura 27 presenta las típicas curvas  $I-t$  del crecimiento del óxido poroso en soluciones acuosas con iones flúor sobre las láminas de Ti SP y P, donde las curvas se componen de tres etapas, durante la formación de nanoestructuras tubulares de  $TiO_2$ , que se llevaron a cabo de la siguiente forma:

**Etapas I:** Al inicio de la anodización al aplicar un voltaje de 20 V, se forma una capa de óxido compacta de alta resistencia en millonésimas de segundos en la interfase Ti/electrolito, a fin de mantener este proceso de oxidación, los iones ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $F^-$ ) deben moverse a través de la capa barrera y la porosidad es inducida por la presencia del ion  $F^-$ , este comportamiento es típico del titanio, pues reacciona fácilmente con el oxígeno contenido en el agua y el medio ambiente. Esto provoca drásticamente un aumento y una disminución momentánea en la  $I$  [82].

**Etapas II:** Comienza la nucleación de poros aleatoriamente por la difusión de especies por toda la superficie de la capa de óxido compacto, principalmente



el ion  $F^-$ , ya que sin este halógeno, solo crecería una capa barrera semi-porosa en la interfase Ti/electrolito. Sin embargo, se nota que hay un segundo aumento en la  $I$  en un cierto valor de tiempo, indicando mayor acidez en el fondo, que provoca un aumento en la disolución química, ayudando al alargamiento del poro y las paredes [83].

**Etapa III:** Esta etapa juega un papel importante, ya que aquí se establece la estructura geométrica anódica altamente ordenada, la corriente alcanza un valor constante durante la formación de nanotubos de  $TiO_2$ . El estado estacionario se alcanza porque la velocidad de la formación del óxido en la interfase Ti/ $TiO_2$  y la velocidad de la disolución en la interfase  $TiO_2$ /electrolito son iguales. Por lo tanto, las paredes de los nanotubos pueden engrosar aún más cuando el sustrato metálico se oxida por efecto de los iones fluoruro y la capa barrera se disuelve debido a los mismos iones de flúor, principalmente en el fondo de los poros donde el campo eléctrico es más fuerte [84-88]. Finalmente en este proceso algunos poros se fusionan con los adyacentes, resultando en geometrías irregulares y crestas exteriores de las estructuras nanotubulares de  $TiO_2$ , como los presentados en las micrografías de la figuras 25 y 26.

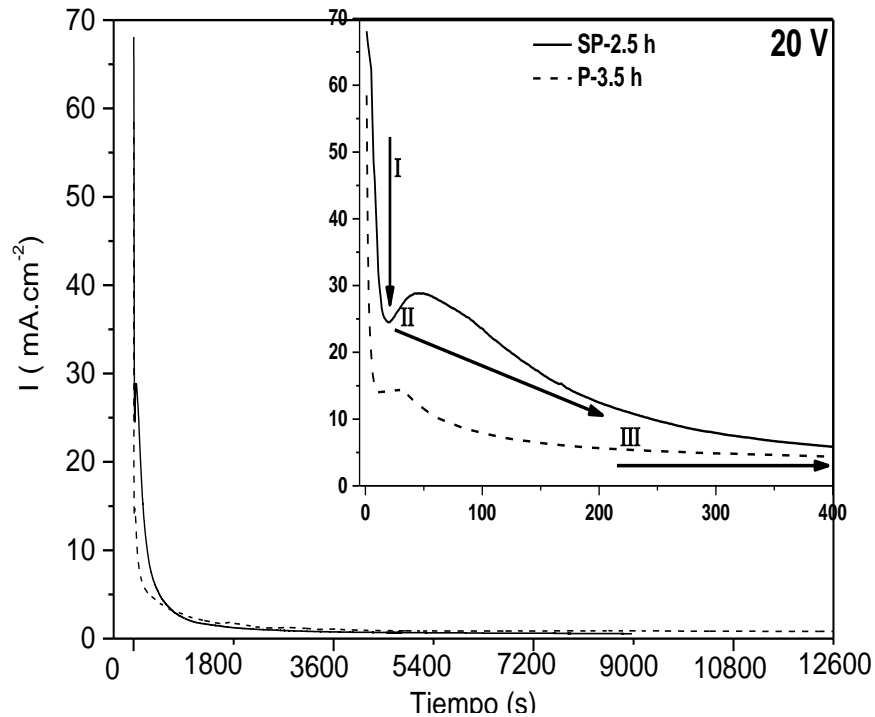


Figura 27 Curvas de  $I-t$  dependiente del tiempo de muestras de Ti (SP y P) anodizadas a 20 V en (50:50 % vol.) glicerol:H<sub>2</sub>O + 0.27 M NH<sub>4</sub>F.

Estas etapas de formación de nanotubos es clásico en óxidos metálicos, principalmente en el Al y Ti en presencia de iones F, que regularmente puede ocurrir en estas tres etapas presentadas.

#### 4.3.2 Cálculo de las propiedades físicas de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>.

Para determinar el área superficial de un solo tubo ( $A_i$ ) de ambas muestras (SP y P), fue considerado el siguiente arreglo propuesto de la Figura 28 y la siguiente ecuación 1, de acuerdo a (G. Kontos et al. (2009.,) L. Aïnouche et al. (2014) [89].

$$A_i = 2\pi(D_e^2 - D_i^2) + 2\pi l(D_e + D_i) \quad (1)$$

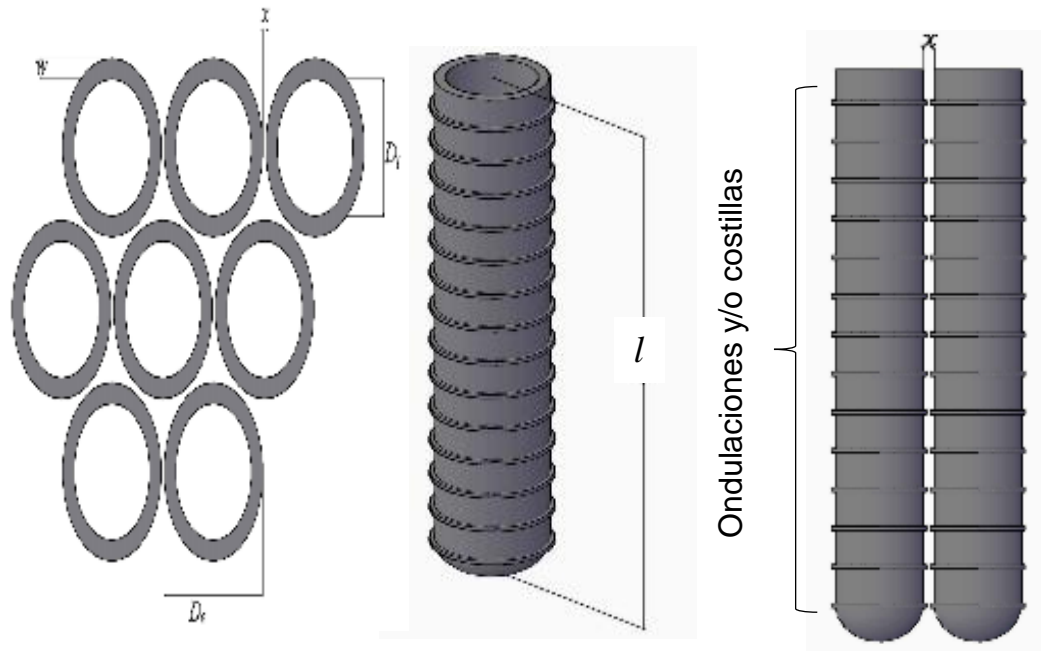


Figura 28 Representación geométrica de los parámetros morfológicos de los nanotubos crecidos sobre laminas (SP y P) en solución acuosa orgánica semi-viscosa (50:50 % vol.) glicerol:H<sub>2</sub>O + 0.27 M NH<sub>4</sub>F a 20 V.

Los parámetros obtenidos mediante FESEM, fueron de gran ayuda para realizar un cálculo aproximado del área superficial de cada uno de los nanotubos. En la representación de la figura 28 y la tabla 1, puede observarse las mediciones realizadas para las muestras pulidas y sin pulir, ya que la geometría obtenida para ambas muestras fue similar, pero el crecimiento de la película nanotubular de TiO<sub>2</sub> (longitud del tubo) fue diferente durante la anodización electroquímica.

Para calcular el área superficial específica total ( $A_T$ ) y la densidad por unidad de área superficial ( $\rho$ ), fue necesario usar el diagrama representativo del arreglo nanotubular de TiO<sub>2</sub>, de la figura 29; donde los 2 cm<sup>2</sup> del área anodizada total de las láminas (SP y P) fueron divididos en pequeñas celdas unitarias o bloques de 1000 nm<sup>2</sup> (1  $\mu$ m<sup>2</sup>) para mejor comprensión y cuantificación [90,91].

$A_T$  = Es el área total que se expone de la lámina SP y P, de acuerdo al tamaño del diámetro de exposición de la celda de teflón de las pruebas de anodización electroquímica, según fig. 29.

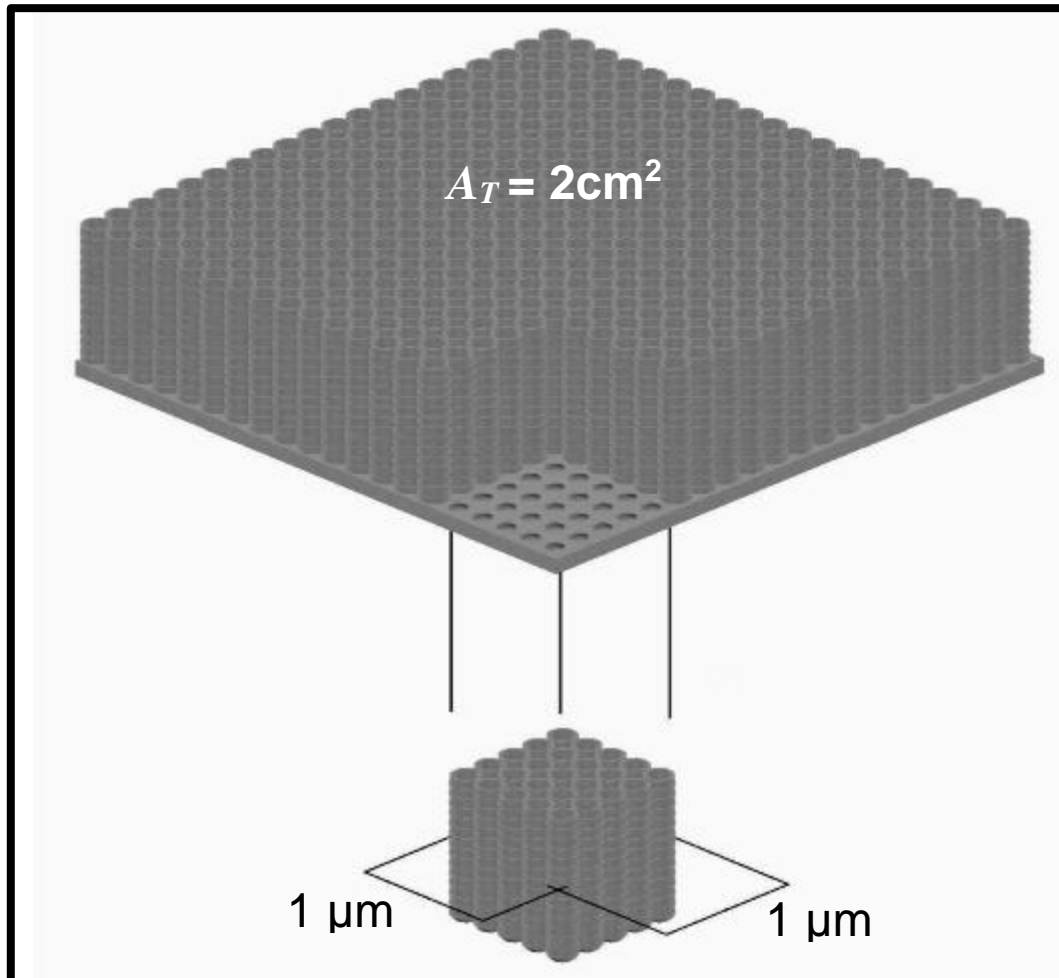


Figura 29. Representación esquemática de nanotubos a granel y en volumen total del arreglo de la interfase Ti/TiO<sub>2</sub> poroso.

En este procedimiento se contaron los nanotubos contenidos en  $1\ \mu\text{m}^2$  ( $\rho$ =*número de tubos en una micra cuadrada*), conocido como densidad de la porosidad superficial y posteriormente se determinó el total de nanotubos formados en un área de  $2\ \text{cm}^2$ . Cuya ecuación utilizada fue la siguiente:

$$A_T = (A_i) \times (\text{número de nanotubos}) \quad (2)$$

Dentro de estos cálculos fue necesario aplicar la siguiente conversión de unidades:  $1\text{cm}^2 = 1 \times 10^{14} \text{nm}^2 = 1 \times 10^8 \mu\text{m}^2$ .

Tabla 2 Mediciones de las propiedades geométricas superficiales obtenidas mediante FESEM de la síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Muestra	$A_i$ ( $\text{nm}^2/\text{tubo}$ )	$A_T$ ( $2 \text{ cm}^2$ ) ( $\text{cm}^2$ )	$\varphi$ (%)	$G$	$\rho$ ( $\mu\text{m}^{-2}$ )
SP	$1.53 \times 10^6$	190.5	40	52	62
P	$1.05 \times 10^6$	117.5	37	37	56

Posteriormente se calculó la porosidad superficial total  $\varphi$  y el factor de rugosidad superficial  $G$ , mediante las propiedades geométricas de la tabla 1 y con la utilización de las ecuaciones específicas 3 y 4, cuyos resultados se muestran en la tabla 2 [92-94].

$$\varphi = \frac{2\pi w(w+D_i)}{\sqrt{3} (D_i+2w+x)^2} \quad (3)$$

$$G = 1 + \frac{4\pi l(w+D_i)}{\sqrt{3} (D_i+2w+x)^2} \quad (4)$$

Las Tablas 1 y 2 resumen los parámetros característicos morfológicos de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  determinados por el análisis FESEM, de acuerdo a estos resultados el área total superficial de la geometría y factor de la fracción sólida superficial fue mayor para las películas nanotubulares obtenidas mediante el sustrato de Ti-SP, arrojando un factor de rugosidad más significativa que aquellas películas obtenidas con el sustrato Ti-P. Mediante estos resultados se esperaba que las muestras con mayor  $A_T$ ,  $\varphi$  y factor de rugosidad presenten mayor respuesta a la fotocorriente y una mejor actividad fotocatalítica, debido a su gran área superficial específica en la interfase  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  [94]. La porosidad obtenida puede contribuir a la generación de sitios más activos, por los defectos en las paredes del tubo, generando mayor especies oxidantes como

los radicales OH. Estudios anteriores han mencionado que estas películas de gran área superficial pueden ser utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorante de óxidos de tipo n, especialmente el óxido de Ti, por ser un semiconductor que puede ser excitado mediante una longitud de onda UV-Vis y por obtener mejores propiedades mecánicas, químicas y fotocatalíticas al tratarse térmicamente, ya que puede alcanzar su transformación cristalina en fase anatasa o fase mixta anatasa-rutilo, de acuerdo a los análisis de DRX.

#### 4.4 Caracterización estructural (química) mediante DRX

En esta sección se presentan los resultados y la discusión de los análisis de los barridos realizados desde  $2\theta/(20-70^\circ)$ , mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). En la figura 30 se presentan los difractogramas de las películas nanotubulares amorfas obtenidas de láminas de Ti sin pulir, Ti pulido a espejo y también el Titanio puro (sin película nanotubular), mientras que en las figuras 31 y 32 se muestran los resultados de DRX de las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h respectivamente, obtenidas de láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo.

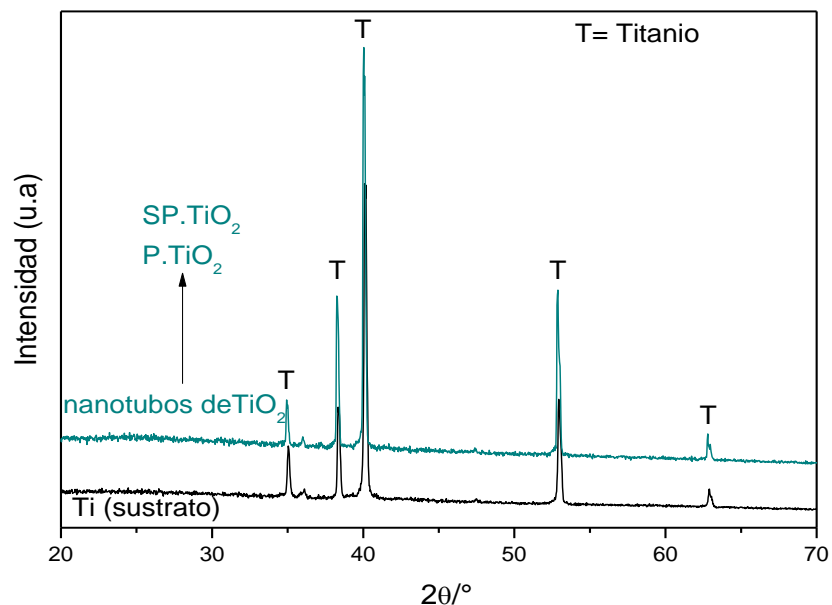


Figura 30 Espectro de DRX del Ti prístino (sustrato) y nanotubos de  $\text{TiO}_2$  amorfos (SP. $\text{TiO}_2$ , P. $\text{TiO}_2$ ).

La Figura 30 muestra el espectro de DRX del sustrato de Ti y una muestra recién anodizada en la solución orgánica de glicerol. Los resultados del espectro del Ti presenta picos de diferente intensidad, los cuales pertenecen a ángulos de reflexión del Ti metálico según su tarjeta correspondiente (JCPDS 44-1294), principalmente los  $2\theta = 40.3^\circ$  y  $53.1^\circ$  respectivamente. En las muestra con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  amorfos se observaron picos correspondientes a la fase metálica del Ti, confirmando que las películas no se cristalizan al aplicar un voltaje de 20 V, como lo hace a 60 V según se ha reportado (Dumitriu et al. 2013), por lo tanto el análisis de DRX indica que el material carece de fases cristalinas (anatasa, brookita y el rutilo), y que aún no se ha llevado a cabo la transformación a fase cristalina [95-97].

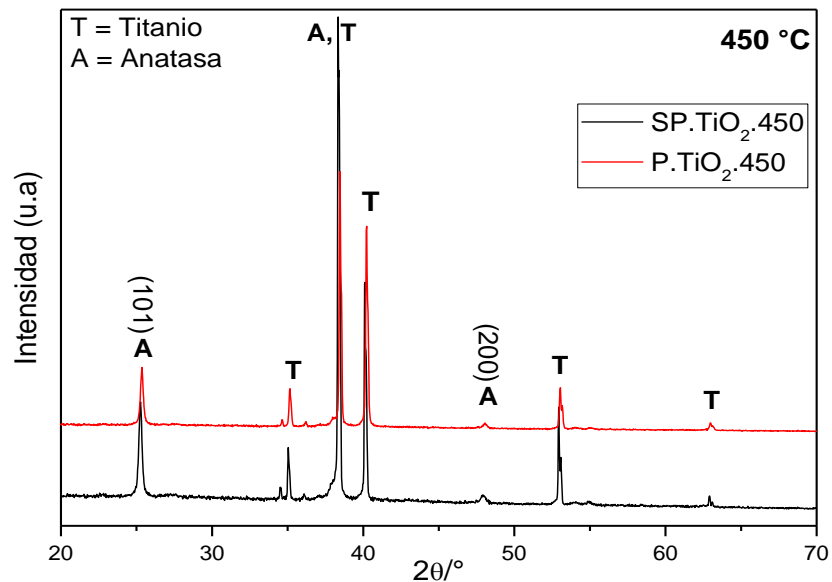


Figura 31 Espectros de DRX de  $\text{TiO}_2$  nanotubular recocido a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 h.

La Figura 31 presenta el resultado de los espectros de las deflexiones de los rayos X incidentes en las muestras nanotubulares ( $\text{SP.TiO}_2.450$  y  $\text{P.TiO}_2.450$ ), donde el espectro obtenido presenta picos propios de la fase cristalina anatasa (101) y (200) identificados con la letra A y sitios aun amorfos del Titanio metálico identificados con la letra T. El tratamiento térmico de ambas muestras preparadas  $\text{SP.TiO}_2$  y  $\text{P.TiO}_2$  a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 h fue muy importante, ya que

se lograron obtener espectros en ángulos correspondientes a la anatasa, principalmente picos de mayor intensidad como ( $2\theta=25.3^\circ$  y  $48.1^\circ$ ), donde los picos de los planos (101) y (200) son más intensos, indicando un dominio en la formación de anatasa (JPCDS 21- 1272) are. Los espectros muestran algunas perturbaciones pequeñas y anchas, esto podría atribuirse a la transformación de la anatasa a rutilo, lo cual puede suceder a temperaturas por encima de los  $400^\circ\text{C}$  en sitios localizados de la interfase  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  [98,99]. Es notable que la intensidad de los picos del Ti difractados, empiezan a disminuir con el aumento de la temperatura de calcinación. Sin embargo en algunos casos hay excepciones, encontrando reportes que han indicado que nanoestructuras de óxido anódico altamente ordenado de  $\text{TiO}_2$  pueden ser amorfas a potenciales menores a 60 V, pero la cristalización puede lograrse a altos voltajes sin ser tratados térmicamente, debido al aumento en la temperatura de las películas anódicas formadas a grandes voltajes, cuya tensión provoca un calentamiento resultante, denominado “efecto de joule” y da lugar a la cristalización en las paredes de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  [38,39,100,101].

La calcinación a  $450^\circ\text{C}$  de las estructuras nanotubulares fueron hechas con el fin de cristalizar el óxido de  $\text{TiO}_2$  amorfo en anatasa policristalino isotrópico. El incremento a esta temperatura de recocido fue para que el crecimiento 1D altamente ordenado se transformara en estructuras mucho más robustas y se adquiriera mayor dureza en cada uno de los arreglos nanotubulares.

Las propiedades resultantes a esta temperatura se determinaron en pruebas posteriores en diferentes soluciones con pH similar al de cuerpo humano y a esfuerzos de tensión y deformación, esto de acuerdo a su alta biocompatibilidad y por tener un óxido vertical de gran área superficial. También con el fin de determinar el rendimiento de la actividad fotocatalítica en colorantes azoicos sintéticos con NM sobre  $\text{TiO}_2$  cristalino, principalmente la fase cristalina de anatasa, isotrópicamente cristalino.



Como hemos observado en los espectros anteriores del recocido del TiO<sub>2</sub> a 450 °C, así también se han calcinado películas nanotubulares a 600 °C, donde se ha logrado obtener diferentes reflexiones angulares de rayos X, respectivamente. Esto con el fin de poder comparar los análisis de las muestras tratadas térmicamente a diferente temperatura, y donde fue necesario hacer el mismo barrido angular sobre 2θ/ (20°-70).

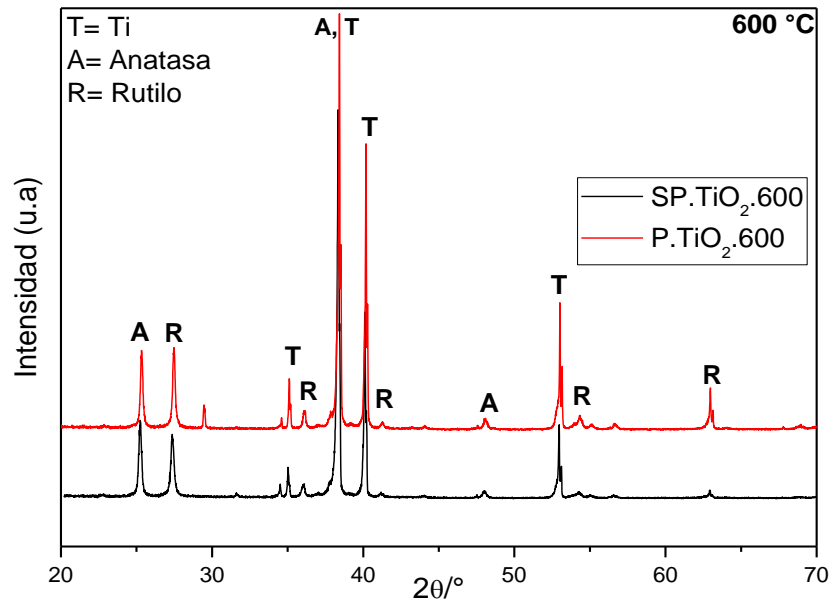


Figura 32 Espectros de DRX de TiO<sub>2</sub> nanotubular recocido a 600 °C durante 2 h.

En la figura 32 se puede observar los espectros de difracción de rayos X obtenidos después del tratamiento térmico de las estructuras nanotubulares (SP.TiO<sub>2</sub>.600 y P.TiO<sub>2</sub>.600) de TiO<sub>2</sub> a 600 °C durante 2 h. Estas películas dieron lugar a la formación de una estructura cristalina con gran porcentaje de rutilo, de acuerdo a la cantidad de picos y a su gran intensidad de cada uno de ellos. Los patrones obtenidos de DRX indicaron que partes del TiO<sub>2</sub> amorfo y anatasa se transformó completamente en rutilo. La gran variedad de picos de alta intensidad demuestran que a esta temperatura los nanotubos son altamente cristalinos, de acuerdo a sus picos bien definidos con respecto al ángulo de deflexión correspondiente, ya sea para la anatasa o para el rutilo. Al

comparar los espectros de las Figuras 30-32 se puede observar que al aumentar la temperatura de recocido de las muestras, aumenta la cristalinidad y el tamaño de cristal como lo ha reportado J. Yu, B. Wang (2010), donde se alcanza un tamaño crítico del cristal de la anatasa y termodinámicamente permite la cristalización de sitios completamente amorfos a fases cristalinas. Por otra parte, otros estudios han reportado que la fase anatasa a 450 °C, al igual que la obtenida en las muestras (SP.TiO<sub>2</sub>.450 y P.TiO<sub>2</sub>.450) presenta menor tamaño de cristal que el rutilo a 600 °C, ya que la proporción de estas fases bifásicas (anatasa-rutilo) pueden ser controladas mediante la temperatura. Por lo tanto, al graficar los datos de las muestras (SP.TiO<sub>2</sub>.600 y P.TiO<sub>2</sub>.600), inmediatamente se observó que presentan picos de rutilo y anatasa, ya que ambas se cristalizaron a 600 °C al mismo tiempo y de la misma forma. Mientras que las cristalizadas a 450 °C contienen anatasa monofásica, este comportamiento es resultado de utilizar temperaturas completamente diferentes sobre nanotubos formados en láminas SP y P, ya que a 450 °C puede favorecer la fase cristalina anatasa y a 600 °C las fases anatasa y rutilo. La diferencia de fases depende de la temperatura, ya que a 450 °C, termodinámicamente se logra formación de cristallitos de anatasa, mientras que a temperatura más elevadas, hay un fenómeno de nucleación y crecimiento en la transformación de anatasa a rutilo (JPCDS 87-920), obviamente la temperatura de calcinación influye en la cristalización y en las estructuras de fase de las muestras nanotubulares de TiO<sub>2</sub>. H.Y. Hwang et al. Ha reportado que las fases que contienen anatasa pueden ser para aplicaciones en celdas solares sensibilizadas por colorante, mientras que el rutilo puede utilizarse en sensores de gas y capas dieléctricas [102, 103]. El resultado obtenido de estas estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> cristalizadas, fue la base para la utilización de estas muestras en pruebas fotocatalíticas como se mostrará en la sección 4.7.

## 4.5 Caracterización Electroquímica

En esta sección se presentan los resultados de la estabilidad electroquímica y la resistencia a la corrosión de las siguientes muestras: Ti, TiO<sub>2</sub> nanotubular amorfo y TiO<sub>2</sub> cristalizado a 450 y 600 °C (todas en su condición de láminas sin pulir y pulidas) expuestas en soluciones con pH=3.2 y pH= 6.7, según se mencionó en la sesión 3.6. La caracterización electroquímica se llevó a cabo usando las técnicas de curvas de polarización potenciodinámicas (CP) y Resistencia a la Polarización Lineal (Rpl).

### 4.5.1 Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP) en pH=6.7

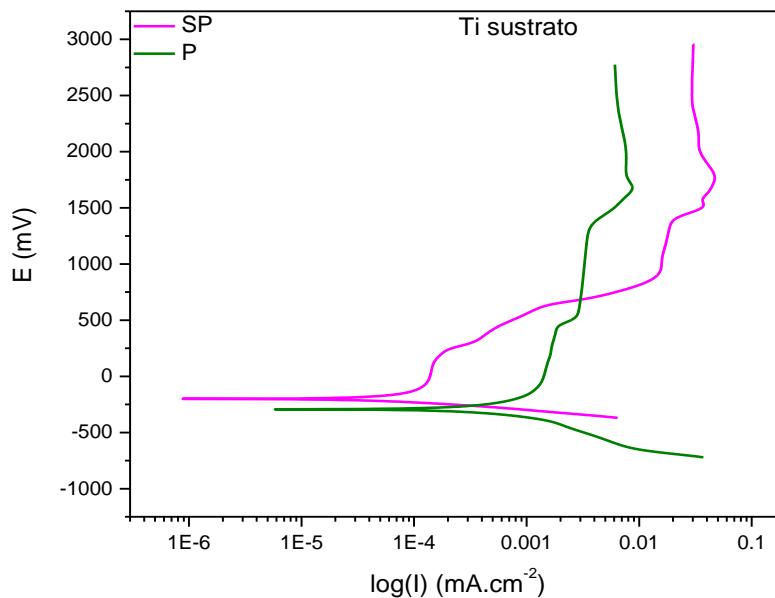


Figura 33 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pH=6.7) de láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo.

En la figura 33 podemos observar las curvas de polarización de titanio SP (curva violeta) y titanio P (curva verde) en la solución 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las curvas indican claramente que los 2 materiales fueron muy activos y rápidamente formaron capas de óxido compacto, especialmente el titanio sin pulir. El titanio

en ambas condiciones metalográficas alcanzó dos zonas de pasividad, mostrando que el titanio es muy resistente a la corrosión. El titanio sin pulir presentó un potencial de corrosión más positivo y una densidad de corriente de corrosión menor, sin embargo a potenciales por arriba de los 700 mV alcanzó densidades de corrosión mayores que aquéllas del titanio pulido, debido a la mayor oxidación y por tanto a la mayor formación de óxido de titanio. Los parámetros obtenidos de estas curvas se muestran en la tabla 3 y 5.

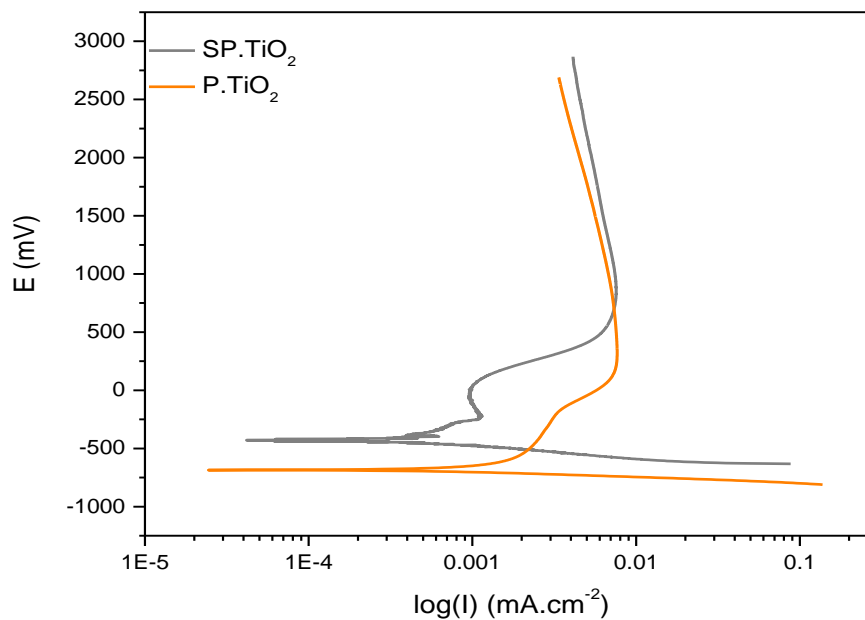


Figura 34 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pH=6.7) de películas amorfas formadas sobre láminas de titanio sin pulir y pulidas a espejo.

La figura 34 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas (CP) de las películas amorfas obtenidas de láminas de titanio sin pulir y pulidas a espejo expuestas en la solución 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un pH=6.7. En este caso, las CP son parecidas, indicando que efectivamente las muestras contienen estructuras nanotubulares porosas de características morfológicas similares. Puede observarse que las películas amorfas obtenidas de la lámina de Ti sin

pulir presentan una potencial de corrosión más noble y una densidad de corrosión más pequeña, además de una pequeña pasivación en un intervalo de potencial de -250 mV a 30 mV. Sin embargo las dos muestras se pasivan a potenciales mayores de 240 mV para el caso de las películas obtenidas con la láminas de Ti pulidas a espejo y a 850 mV para aquéllas obtenidas con la lámina sin pulir. Puede establecerse, que la película amorfa obtenida de la lámina de Ti sin pulir posee mayor estabilidad electroquímica, sin embargo es importante comentar la importante pasivación de ambas películas amorfas, comportamiento muy peculiar de los óxidos metálicos amorfos. El resto de los parámetros electroquímicos se presentan en la tabla 3 y 5.

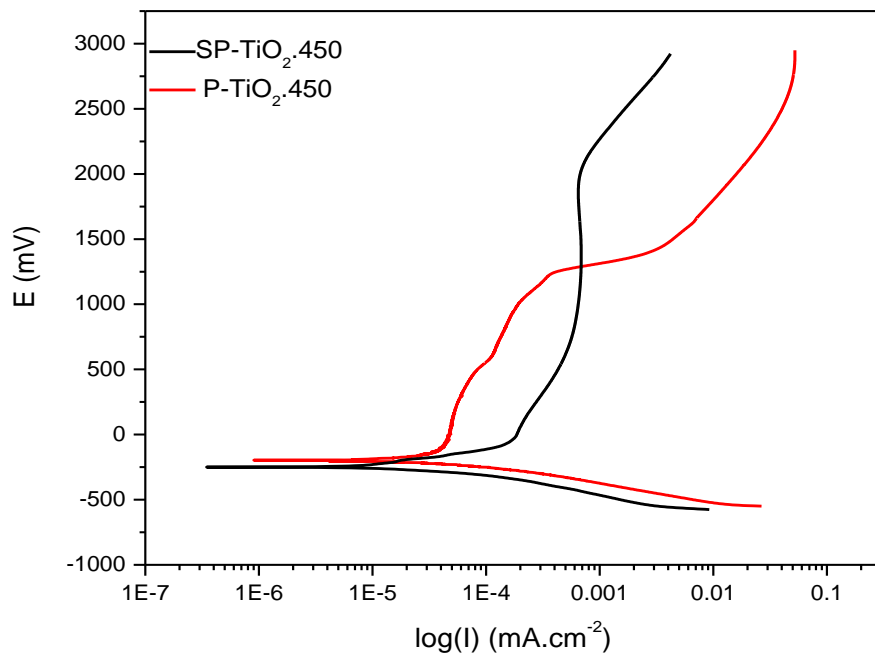


Figura 35 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pH=6.7) de películas cristalizadas a 450 °C durante 2 h.

La figura 35 presenta las curvas de polarización potenciodinámicas de las películas cristalizadas a 450 °C obtenidas de láminas de titanio sin pulir y pulidas a espejo que fueron expuestas en una solución 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un pH=6.7. Las CP tienen ramas catódicas parecidas hasta el punto de intercambio anódico, este comportamiento puede asociarse a que ambas películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> contienen estructuras cristalinas en fase

anatasa. A potenciales cercanos a los de corrosión, la película obtenida mediante la lámina pulida a espejo es más noble y presenta una menor densidad de corriente de corrosión, y en general la densidad de corrosión hasta los 1270 mV es menor, posteriormente las corriente generadas son más grandes que aquéllas de la película obtenida con la lámina sin pulir. Respecto a esta última, aunque su potencial de corrosión es más activo y su densidad de corriente de corrosión más grande, presenta una corriente límite en un intervalo de potencial de 750 a 2000 mV y una posterior actividad de oxidación, pero con una densidad de corriente mucho menor que la película obtenida con la lámina pulida. Por lo que en términos generales, puede decirse que la película nanotubular de  $\text{TiO}_2$  cristalizada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y obtenida de una lámina de Ti sin pulir presenta mayor estabilidad electroquímica.

En conclusión ambas muestras muestran mayor estabilidad electroquímica en comparación a las láminas con y sin película nanotubular amorfa, donde en esta prueba las densidades de corriente ( $I_{\text{corr}}$ ) y los potenciales de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) son más grandes, esto puede verse en la tabla 3 y 5.

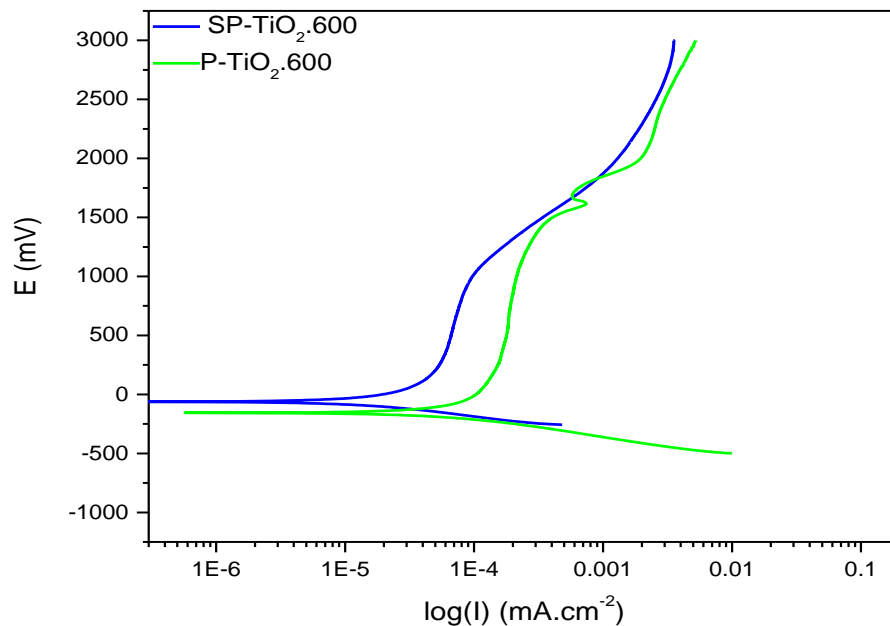


Figura 36 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -pH=6.7) de películas cristalizadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

La Figura 36 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas de las películas cristalizadas a 600 °C obtenidas de láminas de titanio sin pulir y pulidas a espejo que fueron expuestas en una solución 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pH=6.7. Esta temperatura de cristalización de estas películas transformaron a las estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> más robustas y con mayor dureza (cristalinas), logrando así, una mayor resistencia a la corrosión, que los nanotubos amorfos y que los de tratamiento térmico a 450 °C. Por otra parte, se sabe que el rutilo posee una estructura cristalina más densa que la anatasa y en estas pruebas se obtuvo gran cantidad a 600 °C, de acuerdo a la sesión 4.4.

En general, la curva de polarización de la película nanotubular obtenida con la lámina de Ti sin pulir (curva azul) muestra mayor estabilidad electroquímica a lo largo de todo el barrido de potencial, logrando un potencial de corrosión más noble y una densidad de corriente de corrosión más pequeña, según los resultados de los análisis de las CP presentados en la tabla 3 y 5.

#### **4.5.2 Comparación de curvas de polarización en medio pH=6.7**

Por otra parte, las curvas de polarización en el medio acuoso de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que se graficaron de acuerdo a su tratamiento y temperatura, también fueron graficadas juntas para mejor análisis y comprensión como se muestra en la siguiente Figura.

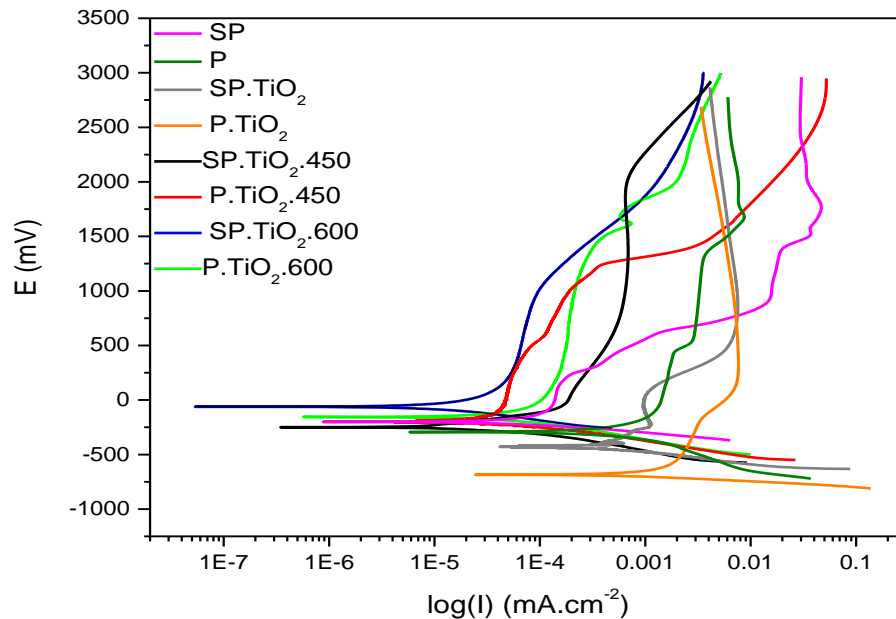


Figura 37 Comparación de curvas de polarización de películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  con y sin tratamiento térmico expuestas en  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4\text{-pH}=6.7$ .

El conjunto de las curvas de polarización de la figura 37 fueron obtenidas en una solución de  $1\text{M}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a un potencial de respuesta de  $-500\text{ mV}$  a  $3000\text{ mV}$  a una velocidad de barrido de  $1\text{ mV/s}$  a temperatura ambiente. El electrolito con un pH casi neutro fue utilizado para simular la resistencia de la película nanoestructurada a un pH similar al del cuerpo humano. Por otra parte, el Ti es un material biocompatible que posee muy buena resistencia mecánica y resistencia a la corrosión, el cual se estudió para fines de comparación. De acuerdo con los resultados, la muestra SP con estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  cristalizada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (SP.TiO<sub>2</sub>.600) fue la más resistente a corroerse en esta solución, teniendo una  $E_{\text{corr}} = -60\text{ mV}$  y una velocidad de corrosión de  $9.8 \times 10^{-6}\text{ mA.cm}^{-2}$ , mientras que la muestra pulida y anodizada a  $3.5\text{ h}$  y cristalizada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (P.TiO<sub>2</sub>.600), presentó una densidad de corriente de corrosión de  $3.4 \times 10^{-5}\text{ mA.cm}^{-2}$ . En general, de acuerdo con los parámetros mostrados en la Tabla 3, la muestra de la curva de color azul con mayor  $A_T$ ,



potencial de corrosión más positiva, presencia de rutilo, logro una mayor resistencia a la desintegración de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , debido a esto puede establecerse que la presencia de una fase bifásica (anatasa-rutilo) tiene efectos positivos en cuanto a la estabilidad electroquímica de las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  [104,105].

Los parámetros electroquímicos de las curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras expuestas en la solución 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con un  $\text{pH}= 6.7$  se presentan en la Tabla 3 y 5. [106,107].

Tabla 3 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización en medio acuoso 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a un  $\text{pH}=6.7$ .

Muestra	$T^a$ (°C)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	$\beta_c$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_a$ (mV.dec <sup>-1</sup> )
SP	-	-198	$5.03 \times 10^{-5}$	72	252
P	-	-289	$2.65 \times 10^{-4}$	127	177
SP. $\text{TiO}_2$	-	-430	$3.39 \times 10^{-4}$	83	368
P. $\text{TiO}_2$	-	-688	$8.74 \times 10^{-4}$	86	319
SP. $\text{TiO}_2.450$	450	-246	$2.62 \times 10^{-5}$	70	201
P. $\text{TiO}_2.450$	450	-195	$2.26 \times 10^{-5}$	58	125
SP. $\text{TiO}_2.600$	600	-60	$9.8 \times 10^{-6}$	99	142
P. $\text{TiO}_2.600$	600	-155	$3.4 \times 10^{-5}$	98	162

#### 4.5.3 Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP) en $\text{pH}=3.2$

Se llevaron a cabo las curvas de polarización potenciodinámica para las mismas muestras que se estudiaron en la sección 4.5.1, pero expuestas ahora en un electrolito 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  con un  $\text{pH}= 3.2$ .

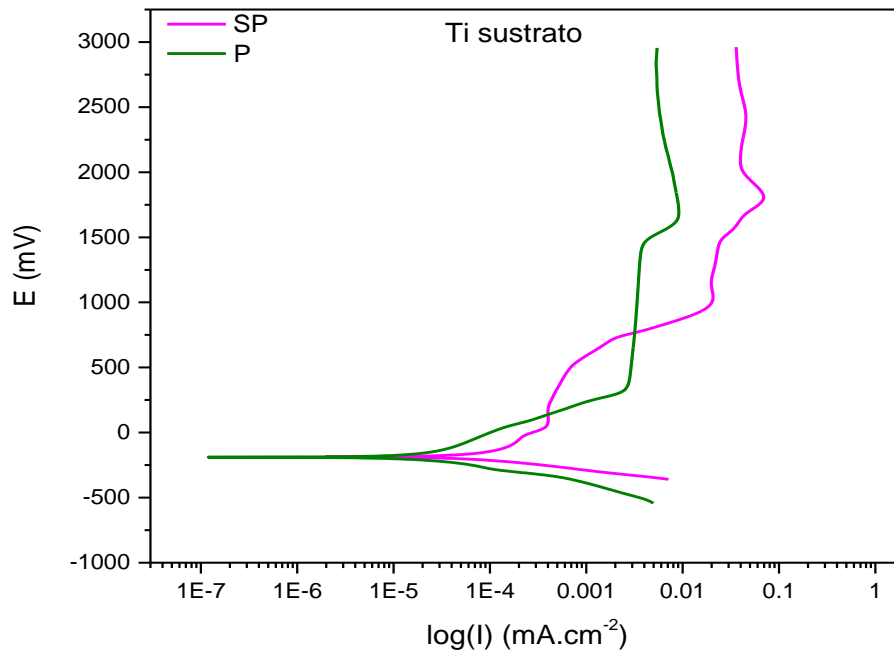


Figura 38 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-pH=3.2) de láminas de titanio sin pulir y pulidas a espejo

La grafica de las curvas de polarización de las curvas del sustrato SP y P de la figura 38 muestra un comportamiento muy parecido en sus ramas catódicas y anódicas, aunque de esta última con un desplazamiento hacia la derecha de la curva del titanio sin pulir. El titanio pulido (P) tiene una zona activa desde el punto de equilibrio hasta los 360 mV, seguida de una corriente límite hasta los 1490 mV, para posteriormente presentar una pequeña zona de activación y repasivación al final de la prueba. El titanio sin pulir (SP) muestra mayor tendencia a la oxidación alcanzando densidades de corriente de hasta 0.07 mA/cm<sup>2</sup> en comparación con la densidad más alta alcanzada por el Ti pulido que fue de 0.01 mA/cm<sup>2</sup>. La densidad de corriente mayor presentada por el SP probablemente sea debida a las pequeñas impurezas que el material pudiera tener. El titanio sin pulir presenta el mismo comportamiento que el titanio pulido, pero con un desplazamiento a la derecha, indicando que alcanza mayores niveles de oxidación, presentando una corriente límite, seguida de una posterior activación a partir de los 2000 mV se pasiva hasta el final de la

prueba. El potencial de corrosión del titanio pulido es de -200 mV y el  $i_{corr}$  de  $1.49 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>, mientras que para el titanio sin pulir de 188 mV y una densidad de corriente de corrosión de  $5.97 \times 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>. Los resultados obtenidos son congruentes con el comportamiento típico del titanio en soluciones ácidas, al formar una capa protectora al contacto con soluciones que contienen oxígeno, ya que es un material muy estable y resistente a la corrosión en soluciones bases y ácidas.

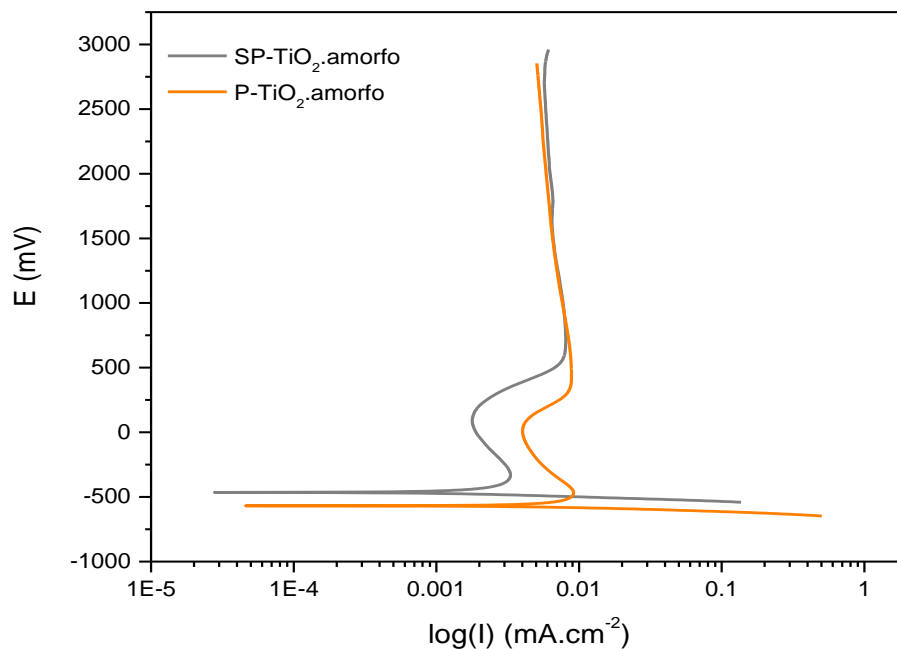


Figura 39 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición (1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -pH=3.2) de películas amorfas formadas sobre láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo.

Las curvas de polarización de las muestras SP.TiO<sub>2</sub> (curva gris) y P.TiO<sub>2</sub> (curva naranja) en medio ácido de la Figura 39, se puede observar que las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> altamente porosas en su estado amorfo son muy frágiles en esta solución ácida, ya que las especies corrosivas pueden difundir fácilmente hacia el sustrato metálico y corroerlo. Al comparar las dos curvas se observa que la curva de la película obtenida con una lámina de Ti

sin pulir genera una densidad de corriente ( $I_{corr}$ ) más pequeña y un potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) electropositiva, este comportamiento podría deberse a la capa adicional porosa más densa de  $1.4 \mu\text{m}$  (longitud de los nanotubos), mientras que la película obtenida con una lámina de Ti pulida tiene una  $I_{corr}$  más grande y una  $E_{corr}$  electronegativa, debido a los sitios activos dentro de la capa adicional porosa de  $940 \text{ nm}$ . Por lo tanto el cese de sitios activos en estas muestras nanotubulares hace que el transporte de carga en la solución disminuya y se deje de oxidar el material, y ambas terminen pasivándose de igual forma [108,109]. Sin embargo este comportamiento de las curvas de polarización de las películas amorfas es muy peculiar al ser expuestas en solución ácida débil como solución ácida fuerte.

Por otra parte, las láminas pulidas y sin pulir en contacto con este electrolito ácido, formaron una película compacta y adherible al sustrato, evitando la difusión de agentes oxidantes.

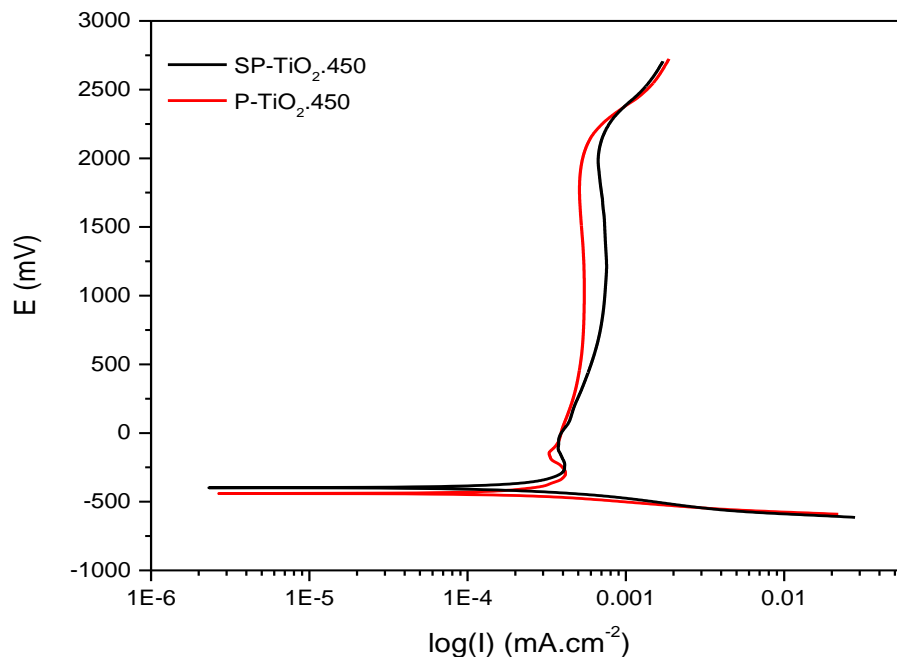


Figura 40 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición ( $1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4\text{-pH}=3.2$ ) de películas cristalizadas a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

Las curvas de polarización potenciodinámicas presentadas en la figura 40 son el resultado de las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , como SP. $\text{TiO}_2$ .450 (curva negra) y P. $\text{TiO}_2$ .450 (curva roja) expuestas en una solución ácida con un  $\text{pH}=3.2$ . Se puede observar que el comportamiento de ambas curvas es muy parecido, por lo que las estructuras cristalinas obtenidas a esta temperatura, ayudan a veces a fortalecer las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , evitando que sigan corroyéndose y puedan degradarse fácilmente las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ . Por lo que puede deducirse que la capa porosa nanoestructurada cristalizada, sea más robusta y densa, que hace que obstruya la difusión de especies corrosivas al sustrato. Aparentemente, la fase cristalina de anatasa favorece la disminución de la oxidación/disolución, resultando en una mayor estabilidad electroquímica, según a los parámetros obtenidos que se muestran en la tabla 4 y 5.

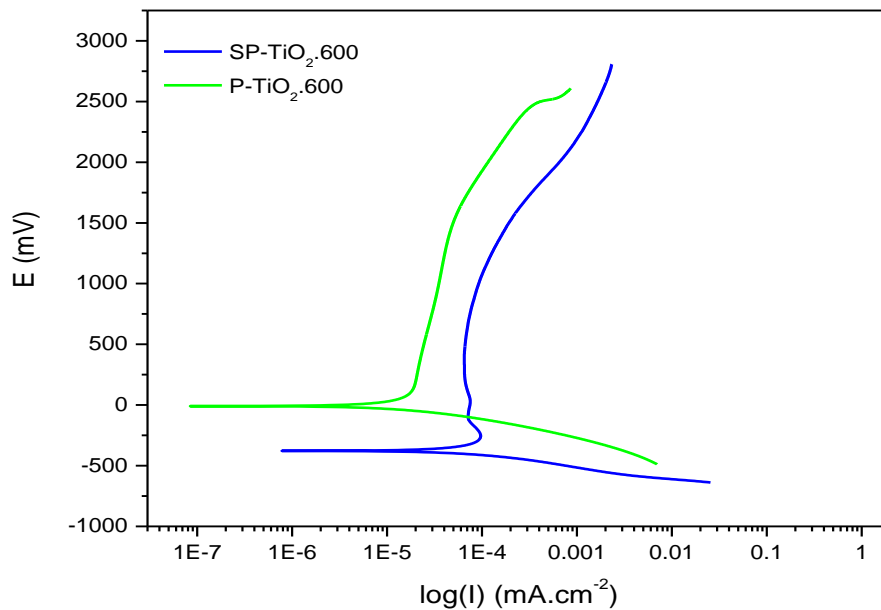


Figura 41 Curvas de polarización obtenidas bajo exposición ( $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4\text{-pH}=3.2$ ) de películas cristalizadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

La figura 41 muestra curvas de polarización de las muestras SP. $\text{TiO}_2$ .600 (curva azul) y P. $\text{TiO}_2$ .600 (curva verde). El desplazamiento hacia arriba de las

curvas de polarización indica termodinámicamente menos susceptibilidad para que el material se corra, mientras que el desfase hacia la derecha indica un incremento en la magnitud en el proceso de oxidación. Por lo tanto es fácil ver que los nanotubos de TiO<sub>2</sub> formados sobre láminas pulidas y con tratamiento térmico a 600 °C, son mucho mejor que las SP.TiO<sub>2</sub>.600. A pesar de que ambas muestras contienen fases mixtas anatasa-rutilo, sin embargo la calidad de la dureza en los nanotubos de TiO<sub>2</sub> es mayor en las muestras P.TiO<sub>2</sub>.600. Es de suponerse que este comportamiento es debido a que los nanotubos de menor longitud alcanzaron a cristalizarse mejor, mientras que los de mayor longitud podría ser que la cristalización no fuera del todo completa. Así que, en esta prueba y con esta solución ácida no influyó mucho la porosidad de los nanotubos, donde la diferencia fue significativa tanto en I<sub>corr</sub> y E<sub>corr</sub>, (ver tabla 5).

#### 4.5.4 Comparación de curvas de polarización en medio pH=3.2

Las curvas de polarización de las diferentes muestras expuestas en el medio ácido de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se graficaron en la Figura 42.

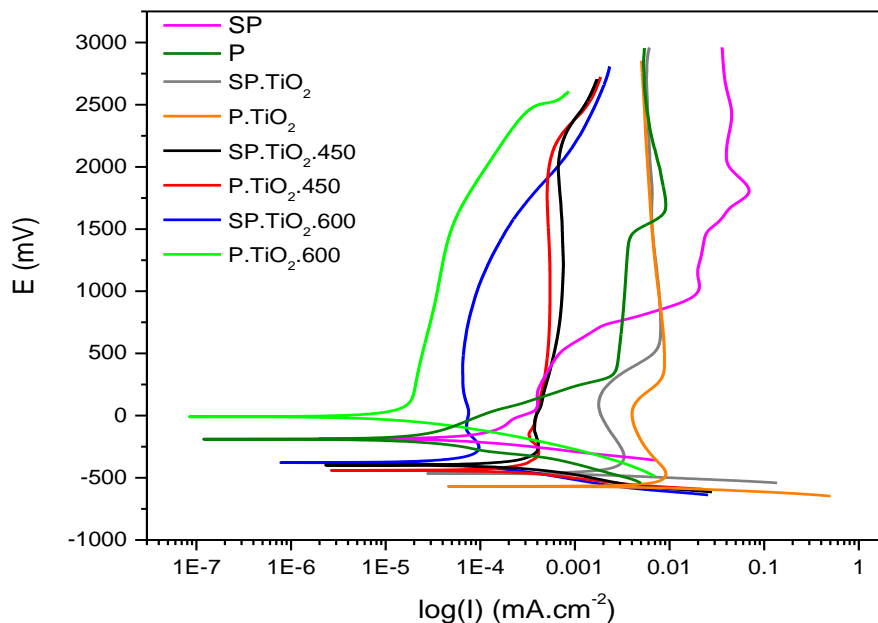


Figura 42 Comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras expuesta en la solución 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un pH=3.2.

La figura 42 muestra una comparación de las curvas de polarización potenciodinámicas de las diferentes muestras expuesta en la solución con un pH=3.2. El mejor desempeño electroquímica o resistencia a la corrosión fue aquella de la película nanotubular cristalizada a 600 °C y formada sobre una lámina de Ti pulida, siendo su densidad de corriente de corrosión de  $I_{corr} = 8.24 \times 10^{-6} \text{ mA.cm}^{-2}$  y un potencial de corrosión  $E_{corr} = -10 \text{ mV}$ , de acuerdo a los datos obtenidos después de las pruebas de CP, como se muestran en las tablas 4 y 5. El comportamiento de esta película de estructuras nanotubulares cristalizadas a 600 °C con una mezcla de fases anatasa-rutilo entre ambas interfases (TiO<sub>2</sub> poroso/TiO<sub>2</sub> compacto y TiO<sub>2</sub> compacto/Ti sustrato) alcanzó mayor cristalización que lograron evitar la difusión de especies hacia el sustrato a través de la densa capa barrera y su dureza obtenida mediante el tratamiento térmico a mayor temperatura. El tratamiento térmico a 450 y 600 °C durante 2 h provoca que la nanoestructuras se vuelven más robustas, aumentando la dureza a través de la formación de fases anatasa y fases mixtas anatasa-rutilo, cuyas propiedades aumentan considerablemente la estabilidad electroquímica en el medio ácido. Así pues, el estudio electroquímico de las diferentes muestras es importante porque se demuestra su resistencia a la disolución en dos medios acuosos, por lo que estas películas podrían ser utilizadas en algunos dispositivos quirúrgicos o implantes odontológicos, o ser utilizadas como fotocatalizadores en la remoción de contaminantes de aguas residuales con un pH de 6.7 o 3.

Tabla 4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización en la solución de 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un pH=3.2.

Muestra	T <sup>a</sup> (°C)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	β <sub>c</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )	β <sub>a</sub> (mV.dec <sup>-1</sup> )
SP	-	-188	5.97x10 <sup>-5</sup>	80	191
P	-	-200	1.49x10 <sup>-5</sup>	97	167
SP.TiO <sub>2</sub>	-	-468	1.62x10 <sup>-3</sup>	42	267
P.TiO <sub>2</sub>	-	-578	4.98x10 <sup>-3</sup>	34	255
SP.TiO <sub>2</sub> .450	450	-400	1.48x10 <sup>-4</sup>	71	260
P.TiO <sub>2</sub> .450	450	-435	1.17x10 <sup>-4</sup>	64	193
SP.TiO <sub>2</sub> .600	600	-388	5.22x10 <sup>-5</sup>	134	112
P.TiO <sub>2</sub> .600	600	-10	6.14x10 <sup>-6</sup>	76	165

Tabla 5 Comparación de los potenciales de corrosión y las densidades de corrosión obtenidas de las muestras expuestas en las 2 soluciones corrosivas

Muestra	$E_{corr}$ (mV)		$I_{corr}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	
	pH=3.2	pH=6.7	pH=3.2	pH=6.7
SP	-188	-198	$5.97 \times 10^{-5}$	$5.03 \times 10^{-5}$
P	-200	-289	$1.49 \times 10^{-5}$	$2.65 \times 10^{-4}$
SP.TiO <sub>2</sub>	-468	-430	$1.62 \times 10^{-3}$	$3.39 \times 10^{-4}$
P.TiO <sub>2</sub>	-578	-688	$4.98 \times 10^{-3}$	$8.74 \times 10^{-4}$
SP.TiO <sub>2</sub> .450	-400	-246	$1.48 \times 10^{-4}$	$2.62 \times 10^{-5}$
P.TiO <sub>2</sub> .450	-435	-195	$1.17 \times 10^{-4}$	$2.26 \times 10^{-5}$
SP.TiO <sub>2</sub> .600	-388	-60	$5.22 \times 10^{-5}$	$9.8 \times 10^{-6}$
P.TiO <sub>2</sub> .600	-10	-155	$6.14 \times 10^{-6}$	$3.4 \times 10^{-5}$

#### 4.5.5 Resistencia a la polarización lineal (Rpl) en medio de pH=6.7

En esta sección se presentan los resultados de la resistencia a la polarización obtenidos a través de la técnica electroquímica Rpl de las 7 muestras expuestas en la solución 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 5 días. La Figura 43 presenta los resultados de la lámina de Ti y de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> amorfos crecidos sobre láminas de Ti sin pulir y Pulido a espejo (TiO<sub>2</sub>.SP y P.TiO<sub>2</sub>).

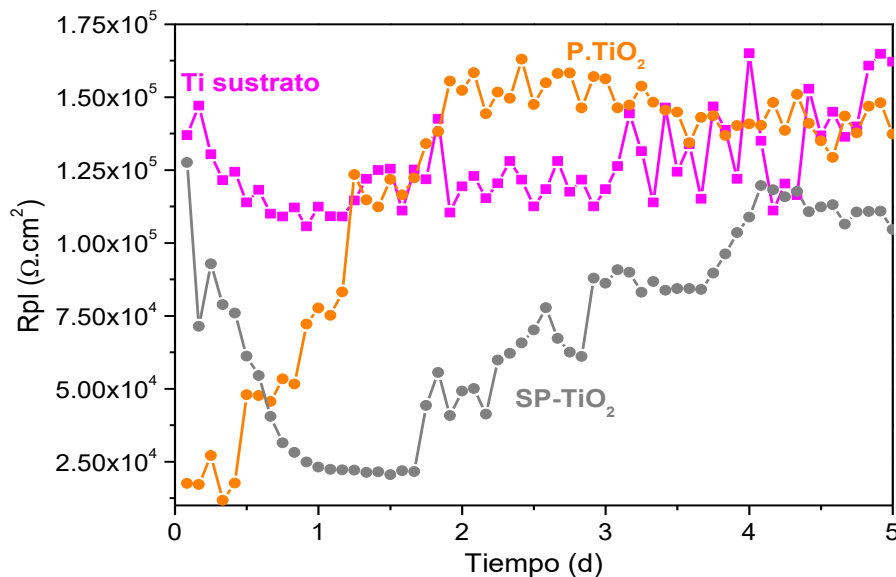


Figura 43 Rpl del Ti y las películas amorfas crecidas sobre láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo expuestas en la solución 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH= 6.7.



Se observa que las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  amorfas que se forman sobre láminas de titanio sin pulir y pulido expuestas en la solución con un  $\text{pH}=6.7$  son inestables electroquímicamente durante los 2 primeros días, sin embargo conforme pasa el tiempo, alcanzan una resistencia a la polarización aproximada entre  $1.25 \times 10^5$  y  $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  en el último día de exposición, este comportamiento puede deberse a que la superficie altamente porosa aun existan sitios activos (Ti metálico), los cuales permitan la difusión fácilmente de especies oxidantes entre los lugares de entre tubo-tubo. Estos sitios activos pudieron haberse de un tipo de óxido menos compacto y defectuoso durante la anodización de ambas estructuras amorfas representadas mediante las rpl (naranja y gris). Sin embargo, la Rpl de las películas amorfas crecidas sobre láminas de Ti-P, alcanza una estabilidad electroquímica constante a partir del segundo día, mientras que para la Rpl de la película crecida en lámina Ti-SP alcanza la estabilidad hasta el cuarto día. Por otra parte, la muestra de lámina de Ti se mantiene en valores oscilatorios pero en un intervalo de Rpl más alta que aquéllas de las películas amorfas, se deduce que al estar en contacto con la solución de inmediato formó una capa de óxido compacta sobre la superficie. Las Rpl del Ti y de la película amorfa crecida sobre Ti-P compiten entre ellas, y al final de la prueba sus resistencias son muy parecidas, por lo que la capa nanotubular y la capa compacta de  $\text{TiO}_2$  se desempeñan de igual manera.

Las muestras con estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $450^\circ$  y  $600^\circ$ , también se graficaron, y se presentan en la Figura 44 (SP. $\text{TiO}_2.450$ , P. $\text{TiO}_2.450$ , SP. $\text{TiO}_2.600$  y P. $\text{TiO}_2.600$ ).

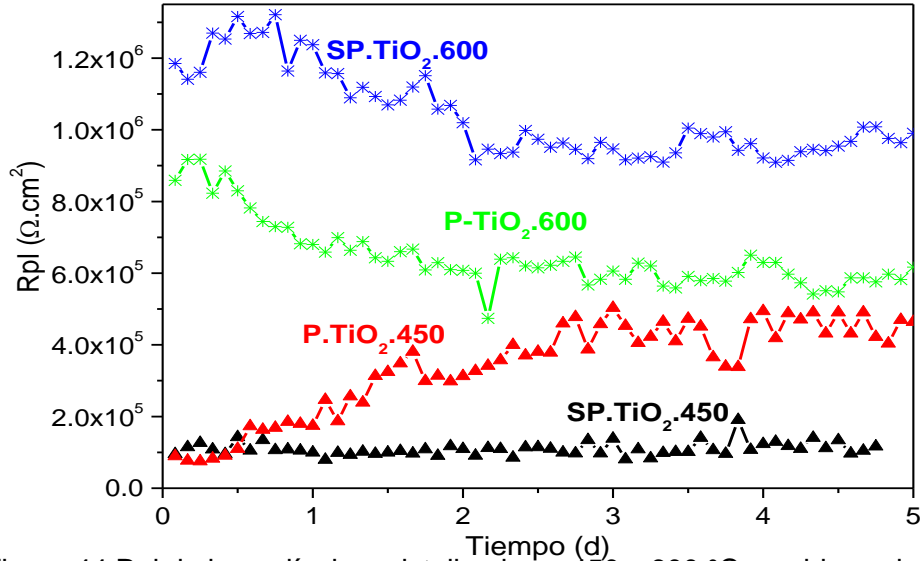


Figura 44 Rpl de las películas cristalizadas a 450 y 600 °C crecidas sobre láminas de Ti pulidas y sin pulir expuestas en la solución 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH= 6.7.

La gráfica de la Figura 44 muestra las Rpl de las muestras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> crecidas sobre láminas de Ti-SP y Ti-P y cristalizadas a 450 y 600 °C expuestas en la solución 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 5 días. La importancia de realizar esta prueba a un tiempo largo de exposición se debe a la necesidad de entender el comportamiento de las nanopelículas como posibles materiales que pueden ser utilizados como implantes corporales, pudiendo formar parte del sistema óseo, donde se someterían a grandes esfuerzos y deformaciones de tensión y además estar siempre en contacto con los fluidos del cuerpo humano, cuyo pH es similar al utilizado en esta prueba, por lo tanto es necesario determinar la estabilidad electroquímica del material. Por otra parte, observamos que al aumentar la temperatura de cristalización, se aumenta significativamente el grado de resistencia a la polarización, ya que las muestras cristalizadas a 600 °C, presentan resistencias a la polarización lineal al menos de un orden de magnitud mayores que aquéllas muestras cristalizadas a 450 °C. Cabe mencionar que la película cristalizada a 450 °C y crecida sobre Ti-SP, aunque tiene los más bajos valores de Rpl, su

comportamiento es muy estable manteniendo los valores de  $R_{pl}$  constantes de aproximadamente  $1.1110^5 \times \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Mientras tanto, la  $R_{pl}$  de las películas recocidas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  oscila entre  $9.03 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y  $1.3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . El comportamiento de las películas recocidas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  es muy parecido, sin embargo la resistencia de la película crecida sobre lámina Ti-SP es considerablemente mayor. Mediante las curvas de polarización y la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal se concluyó que la película crecida sobre lámina de Ti-SP es la más estable electroquímicamente, y por lo tanto más resistente a la corrosión por efecto de la solución con un  $\text{pH}=6.7$ . Como se verá en la sección 4.6, es posible que la mayor dureza y la presencia de la fase mixta anatasa-rutilo sean los factores responsables de la mejor estabilidad electroquímica de las películas de  $\text{TiO}_2$  recocidas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.5.6 Comparación de Resistencias a la polarización lineal en medio de $\text{pH}=6.7$**

Las resistencias a la polarización lineal obtenidas de las exposiciones en medio  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  de las 7 muestras con y sin tratamiento térmico, también fueron graficadas juntas para mejor análisis y comprensión, mismas que se presentan en la Figura 45.

Como se ha discutido anteriormente, los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formados en láminas de titanio sin pulir y pulidas (SP y P) que fueron tratadas térmicamente a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  fueron más resistentes a la corrosión en la solución  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  con un  $\text{pH}=6.7$  en un periodo de 5 días. La película crecida sobre lámina de Ti-P y recocida a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  fue la siguiente en cuanto a la estabilidad electroquímica, mientras que el resto de las películas y el titanio tuvieron un comportamiento parecido y después del tercer día su comportamiento fue similar en cuanto a la magnitud de la resistencia a la corrosión.

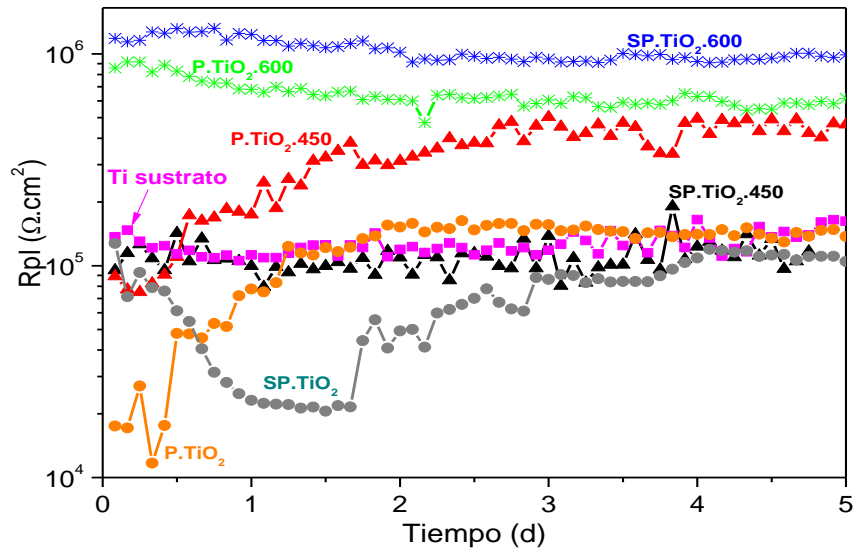


Figura 45 Rpl de las 7 muestras estudiadas y expuestas en la solución 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con pH= 6.7.

También puede observarse en la figura 45 que el titanio compite con las películas amorfas y las películas cristalizada a 450 °C y crecida en Ti-SP, lo cual debe ser porque una de las mayores ventajas de titanio es su maleabilidad y buena elasticidad, ya que puede soportar grandes presiones como el acero y es excepcionalmente ligero en peso (aproximadamente un 50% más ligero), por lo que este material es ideal para su uso en implantes quirúrgicos.

#### 4.5.7 Resistencia a la polarización lineal (Rpl) en medio de pH=3.2

Esta técnica electroquímica también fue aplicada para el estudio de las 7 muestras expuestas en la solución 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 5 días. La figura 46 presenta los resultados de la Rpl de la lámina de Ti como el sustrato y las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  amorfos crecidas sobre láminas de Ti-SP y Ti-P.

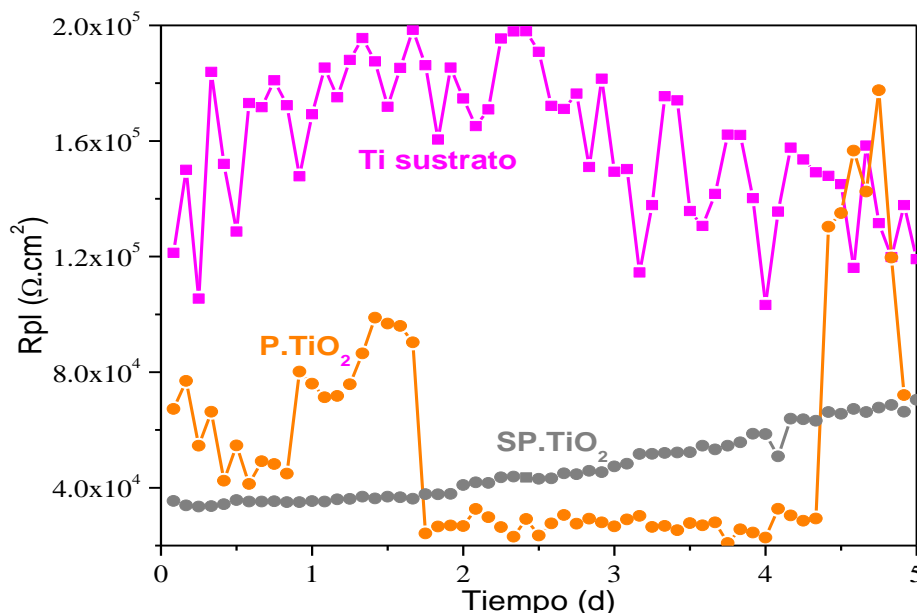


Figura 46 Rpl del Ti y las películas amorfas crecidas sobre láminas de Ti sin pulir y pulidas a espejo expuestas en la solución 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH=3.2.

La Rpl del titanio y la de la película amorfa crecida sobre Ti-P presentan un comportamiento oscilatorio, mostrando mayor inestabilidad electroquímica cuando son expuestas en la solución electrolítica con un pH más ácido. También puede observarse que la Rpl del titanio es de un orden de magnitud mayor respecto las películas amorfas, lo cual puede deberse a que la capa de óxido de titanio que ha formado el titanio sobre su superficie es compacta y probablemente de mayor espesor que la película nanotubular, mientras que la película nanotubular amorfa presentan porosidad. Es notorio la buena estabilidad electroquímica de la película amorfa crecida sobre Ti-SP, cuya Rpl aunque tiene valores más bajos que el Ti, es muy estable y va en incremento.

En general en esta prueba electroquímica, la muestra (SP.TiO<sub>2</sub>) de mayor densidad de nanotubos de TiO<sub>2</sub> y mayor área específica, su estabilidad electroquímica fue casi lineal, mientras que para la muestra (lamina de Ti sin pulir) sin anodizar, en contacto con el electrolito ácido (1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), formo una capa de óxido delgada porosa que aumento su resistencia a la

polarización, sin embargo fue un poco inestable de acuerdo a los transitorios repetitivos de ascenso y descenso de Rpl.

Por otra parte, las muestras con estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> recocidas a 450 y 600 °C, también se graficaron y se presentan en la figura 47.

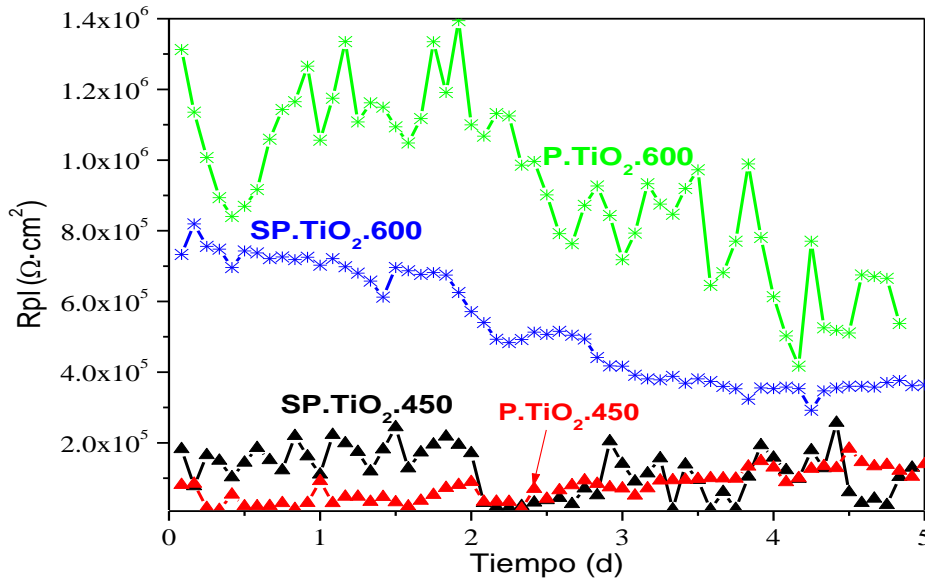


Figura 47 Rpl de las películas cristalizadas a 450 y 600 °C crecidas sobre láminas de Ti pulidas y sin pulir expuestas en la solución 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH=3.2.

Durante el primer día de pruebas los valores de Rpl son bajos del orden de  $2.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (rojo) hasta  $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (negra) para muestras recocidas a 450 °C y  $7 \times 10^5$  y  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  para muestras recocidas a 600 °C, como se muestra en la Figura 47. Conforme pasa el tiempo las muestras recocidas a 450 °C con fase anatasa aumentan levemente su resistencia, y en el cuarto las Rpl son  $1.86 \times 10^5$  y  $2.60 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (rojo y negra), sin embargo estas resistencias resultan muy por debajo de las muestras nanotubulares recocidas a 600 °C. Al parecer el tratamiento térmico a 450 °C no permite alcanzar una buena cristalización y dureza, ya que esta estructura cristalina es más porosa respecto al rutilo que se forma a 600 °C. Las muestras cristalizadas a 600 °C con fases mixta anatasa-rutilo alcanzan resistencias por encima de  $1 \times 10^6$

$\Omega \cdot \text{cm}^2$  desde el primer día, pero conforme pasa el tiempo de exposición van disminuyendo hasta quedar oscilando en  $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

#### 4.5.8 Comparación de resistencias a la polarización lineal en medio de pH=3.2

Las resistencias a la polarización lineal obtenidas de las exposiciones en medio  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  de las 7 muestras con y sin tratamiento térmico fueron graficadas juntas para mejor análisis y comprensión como se muestra en la siguiente figura 48.

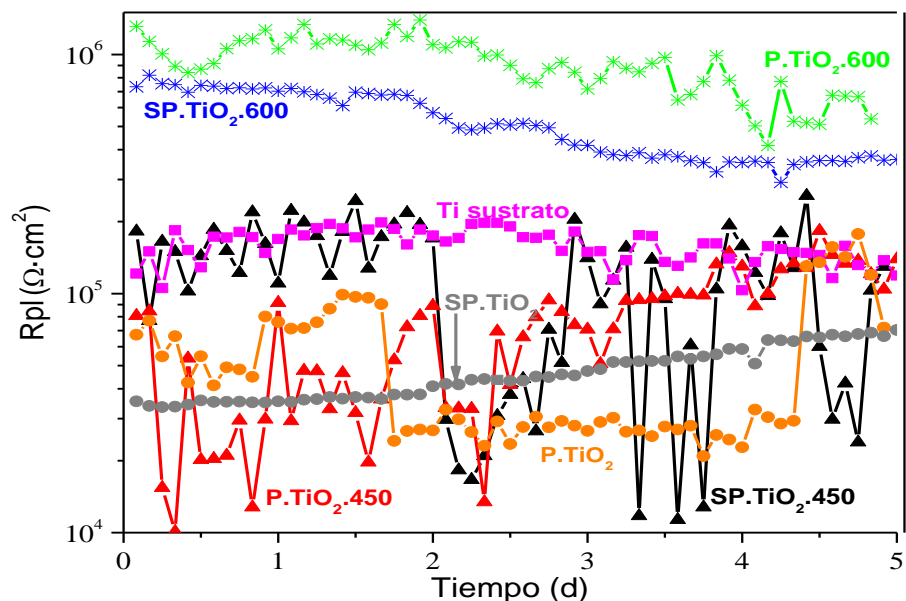


Figura 48 Rpl de las 7 muestras estudiadas y expuestas en la solución  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{pH}=3.2$ .

Los resultados de las muestras estudiadas en solución ácida  $\text{pH}=3.2$  son mostrados en la figura 48. A través de estas gráficas puede observarse que nuevamente las películas cristalizadas a  $600^\circ\text{C}$  presentan mejor estabilidad electroquímica y por tanto mejor resistencia a la corrosión cuando son expuesta en la solución más ácida con un  $\text{pH}=3.2$ , y sus resistencias a la

polarización lineal son muy parecidas a las obtenidas con la exposición en la solución en solución con un pH=6.7 [111-116].

#### 4.6 Caracterización Mecánica

Esta sección presenta la discusión de los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas determinadas a través de las pruebas de nanoindentación con la aplicación de fuerzas de carga/descarga de 1, 2.5, 5 y 10 mN sobre las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> amorfas y con tratamiento térmico a 450 y 600 °C, cuyos nanotubos fueron crecidos en lámina pulida y sin pulir de Ti-P y Ti-SP, como se ha discutido anteriormente en la sesión 4.1 y 4.4. Para el estudio de las propiedades mecánicas de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, se realizaron pruebas de indentación instrumentada fueron realizadas mediante el uso del método de Oliver y Pharr.

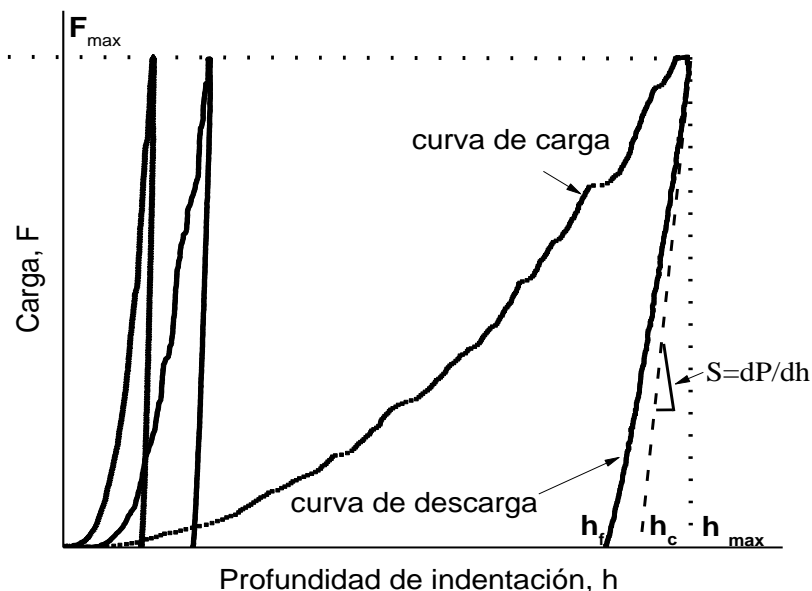


Figura 49 Ejemplo de una típica curva de carga-desplazamiento (F-h) de una muestra con propiedad elástico-plástico durante y después de la indentación.

La técnica consiste en registrar las fuerzas aplicadas sobre el material y el desplazamiento resultante, como se muestra en el ejemplo de la figura 49,



donde los análisis de la curva fuerza-desplazamiento (F-h) permiten calcular los parámetros mecánicos principalmente dureza (H) y modulo elasticidad (E). La teoría desarrollada para el cálculo de dureza mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que el material se hunde alrededor del indentador (efecto de apilamiento) [117]. A partir de la curva de carga- profundidad, el módulo elástico y la dureza se calculan sobre la base de los métodos propuestos por Oliver y Pharr [118]. Las ecuaciones utilizadas son:

Dureza: Se define a la H como la presión media que el material soporta durante la carga.

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (5)$$

Donde:

$F_{max}$ : es la máxima carga de indentación

A: es el área verdadera de contacto entre el penetrador y el material.

Módulo Elástico:  $E$ , el módulo de elasticidad es una medida de la rigidez del material.

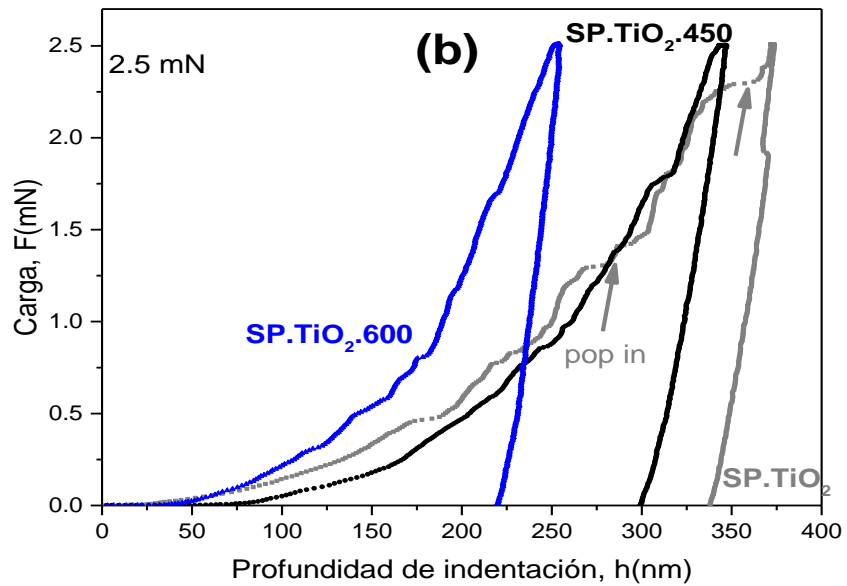
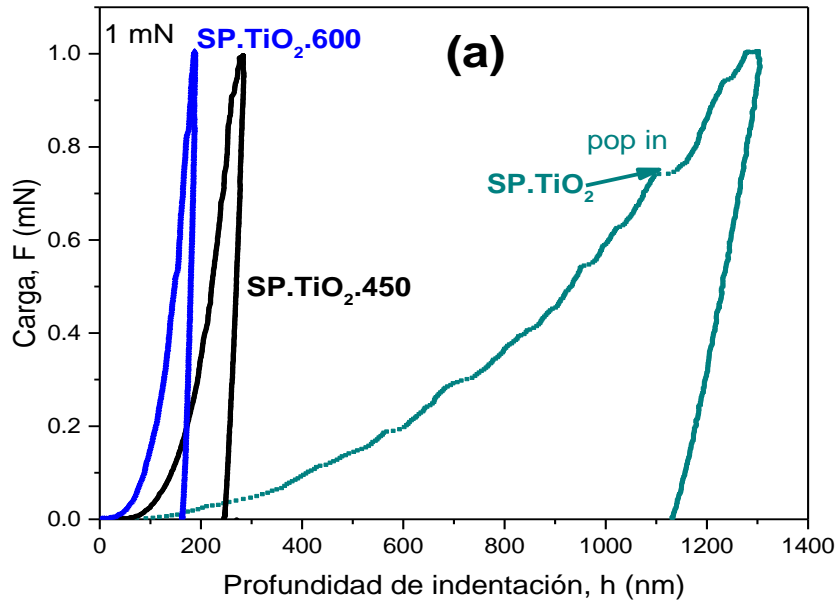
$$E = \frac{\sqrt{\pi}(S)}{2\beta \sqrt{A}} \quad (6)$$

Donde  $\beta$  es un constante que depende de la geometría de la punta, en el caso de la punta Berkovich esta constante considera de 1.034, A es el área de contacto entre el penetrador y el material y S la rigidez de contacto a profundidad máxima. El módulo elástico efectivo considera el módulo elástico del material pero también la del indentador.

#### **4.6.1 Resultados de indentación instrumentada (1, 2.5, 5 y 10 mN) de las películas crecidas sobre láminas sin pulir y recocidas a 450 y 600 °C.**

Para poder identificar cada una de las propiedades mecánicas obtenidas se usó la siguiente nomenclatura para las muestras: muestras amorfas crecidas sobre láminas de Ti sin pulir (SP.TiO<sub>2</sub>), muestras cristalizadas a 450 °C crecidas sobre láminas de Ti sin pulir (SP.TiO<sub>2</sub>.450) y muestras cristalizadas a

600 °C crecidas sobre láminas de Ti pulido a espejo (P.TiO<sub>2</sub>.600), cuyos resultados de nanoindentación se presentan en la Figura 50 (a-d).



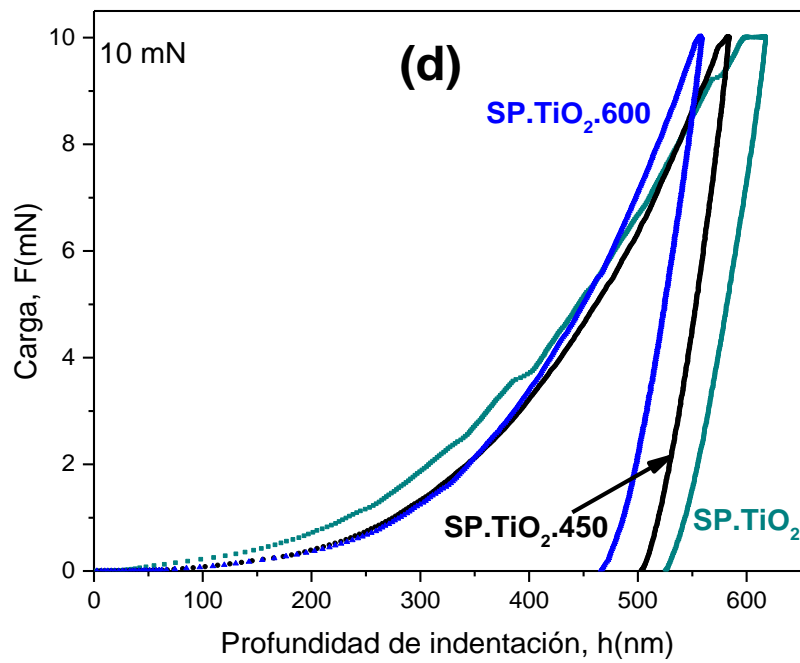
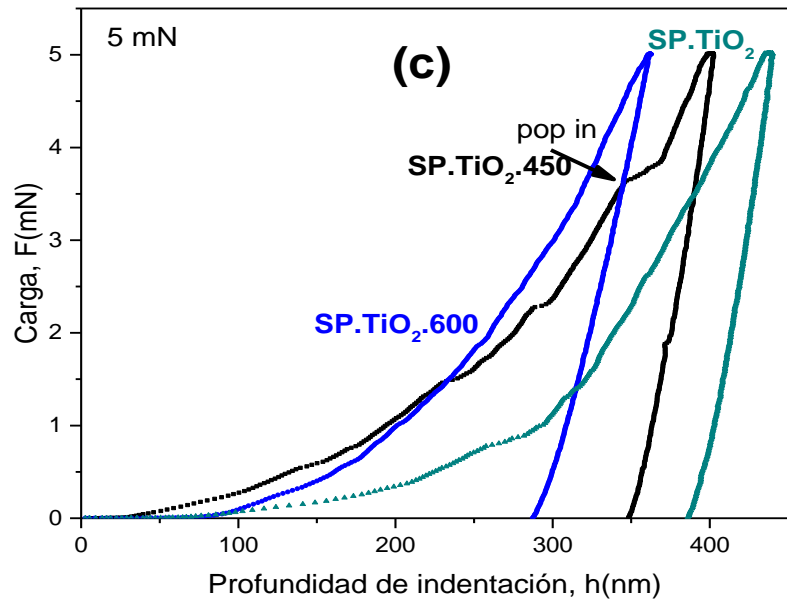


Figura 50. Curvas P-h mediante indentación instrumentada de películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> obtenidas de láminas de Ti sin pulir (SP): a) 1 mN. b) 2.5mN. c) 5 mN y d) 10 mN.

El estudio se enfoca sobre las películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  amorfos y recocidos a 450 y 600 °C durante 2 h (SP), entonces un parámetro crucial para la nanoindentación es la profundidad máxima de penetración del indentador. En nuestro caso se estudiaron 3 muestras con un espesor de capa nanotubular de  $\text{TiO}_2$  de 1.4  $\mu\text{m}$ , como se discutió en la sesión 4.2. En la Figura 50 (a) se puede observar como la muestra SP. $\text{TiO}_2$  tuvo gran desplazamiento durante la carga-descarga de 1 mN, cuya profundidad de indentación (hm) fue sobresaliente, mientras que su dureza (H) fue inferior a la muestras con tratamiento térmico a 450 °C y 600 °C (curva negra y azul), también se puede observar que la película amorfa sufrió una penetración espontanea pop in, donde ocasiono un agrietamiento de la estructura nanotubular adherida al sustrato de Ti. Durante esta pequeña fuerza de carga-descarga de 1 mN las muestras sufrieron el efecto de sustrato, cuyo efecto fue más notable en la muestra sin tratamiento térmico SP. $\text{TiO}_2$ , por ser nanotubos de  $\text{TiO}_2$  amorfos (curva gris). La Figura 50 (b) muestra el comportamiento de las mismas muestras a un fuerza de carga-descarga de 2.5 mN, donde las curvas muestran un comportamiento parecido al anterior de 1 mN y también aquí en esta prueba también la muestra amorfa SP. $\text{TiO}_2$  (curva gris) sufre una indentación espontanea inesperada, que genera un pop in (agrietamiento de la película). Sin embargo las muestras SP. $\text{TiO}_2$ .450 y SP. $\text{TiO}_2$ .600, el hm es un poco mayor que sobre las películas anteriores indentadas a 1 mN, aun así muestran mayor dureza que la muestra amorfa. Estas películas, al igual que las anteriores de 1mN también sufren el efecto de sustrato, pues la profundidad de indentación es superior 1/10 de la capa de  $\text{TiO}_2$  nanotubular.

En general indentaciones de 5 y 10 mN, también fueron realizados en estas pruebas mecánicas, los resultados del comportamiento están graficados en la Figura 50 (c y d) y los datos se presentan en la tabla 6. Estos datos fueron obtenidos mediante el método de Oliver y Pharr integrado en el software del indentador utilizado CSM Instruments. Al observar los datos y las gráficas observamos que a veces al aumentar la fuerza de carga-descarga aumenta la Dureza en MPa y segundo la profundidad de indentación (hm), de acuerdo a

los datos presentados en la tabla 6 de las muestras SP. Sin embargo, las 3 muestras al inicio de las pruebas mecánicas difieren en sus propiedades mecánicas, pero conforme aumenta la fuerza de presión, las muestras logran tener un comportamiento elástico-plástico parecido, mostrado en la gráfica de la Figura 50 (d). En estas Figuras 50 (b-d) podemos ver claramente que las muestras tratadas térmicamente a 600 °C, donde se logran fases mixtas de anatasa-rutilo, de acuerdo a la sesión 4.4 fueron las de mayor dureza y consecuentemente las de menor profundidad de penetración [119]. En estas pruebas a diferentes indentaciones, todas las curvas experimentales empiezan con valores nulos para el modulo elástico y la dureza, eso es una consecuencia normal del método de nanoindentación. Este fenómeno resulta del establecimiento de la presión entre el indentador y la superficie del material. Entonces, los valores reales durante los primeros nanómetros de indentación corresponden al máximo de las curvas, como se muestra en el ejemplo de la sesión 4.6 y Figura 49. Estas propiedades mecánicas de una serie de 3 películas de TiO<sub>2</sub> con y sin tratamiento térmico obtenidas mediante anodización electroquímica de láminas de Ti SP han sido evaluadas mediante indentación instrumentada, donde se encontró que la densa película nanoporosa tiene módulos de elasticidad (E) similares entre 30 y 75 GPa y dureza de 1000 MPa hasta 2500 MPa sin haber delaminación de las películas nanotubulares como lo ha reportado (Y Gaillard et al. (2009)). Sin embargo todas las muestras fueron afectadas del más de 10% de profundidad de indentación (hm) de los 1.4µm de capa porosa nanotubular, sufriendo el efecto de sustrato, notando así, que la fuerza de presión fue superior a la soportada sobre estas películas, y por lo tanto estas películas con estos parámetros y pruebas mecánicas no son tan confiables para usarse en esfuerzos y presiones de carga mayores a estos, sin embargo se alcanzan mayores durezas en estas películas de 1.4 µm de espesor de estructura porosa, en comparación con otros estudios reportados con mayor espesor de capa porosa de TiO<sub>2</sub> [120].

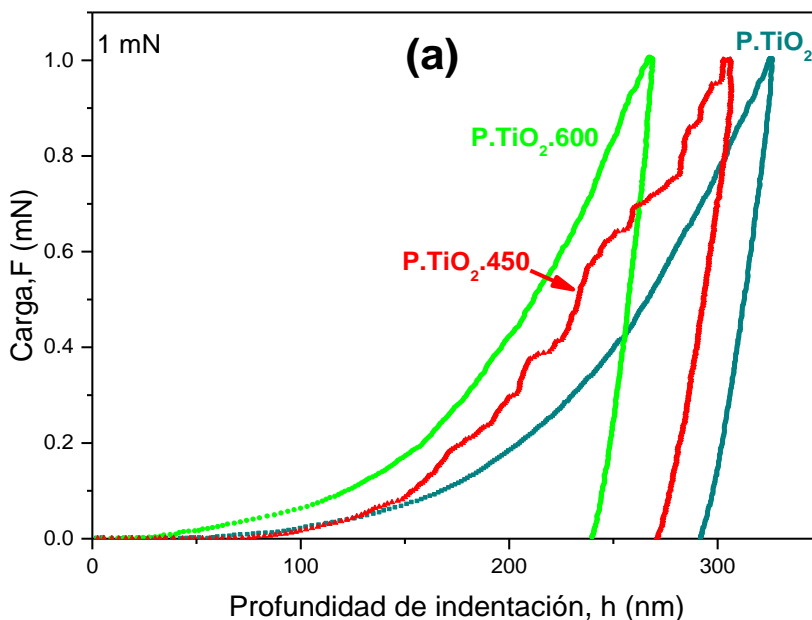
Las propiedades mecánicas obtenidas y las nanoindentaciones hechas a películas obtenidas mediante láminas de titanio sin pulir, cuyos datos discutidas anteriormente son datos extraídos de la siguiente tabla 6.

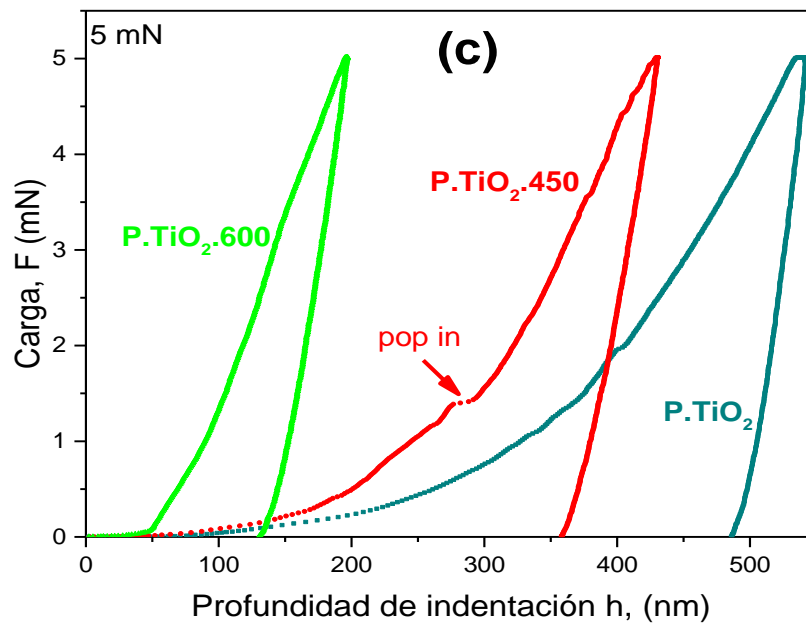
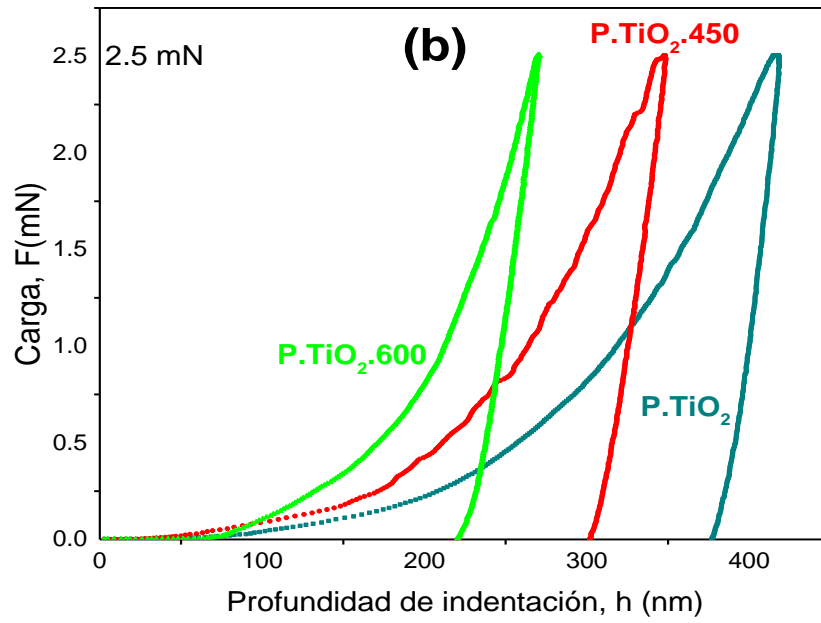
Tabla 6 Propiedades mecánicas obtenidas a través de indentación instrumentada de diferentes películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ . Sistema SP.

Muestra	SP.TiO <sub>2</sub>				SP.TiO <sub>2</sub> .450				SP.TiO <sub>2</sub> .600			
Propiedades mecánicas	Magnitudes de carga/descarga en milinewton (mN)											
	1	2.5	5	10	1	2.5	5	10	1	2.5	5	10
H (MPa)	1059	927	1350	1101	1384	1432	1392	1354	2265	1538	2695	2021
Vickers	98	86	125	102	128	132	129	125	210	142	249	187
E (GPa)	35	34	55	41	31	56	55	45	56	51	52	75
hm (nm)	1300	380	440	622	285	347	381	584	188	254	362	559

#### 4.6.2 Resultados de indentación instrumentada (1,2.5, 5 y 10 mN) de las películas crecidas sobre láminas pulidas a espejo y recocidas a 450 y 600 °C.

Para poder identificar cada una de las propiedades mecánicas obtenidas se usaron 3 muestras con el nombre de, P.TiO<sub>2</sub>, P.TiO<sub>2</sub>.450 y P.TiO<sub>2</sub>.600 de acuerdo a la siguiente Figura 51.





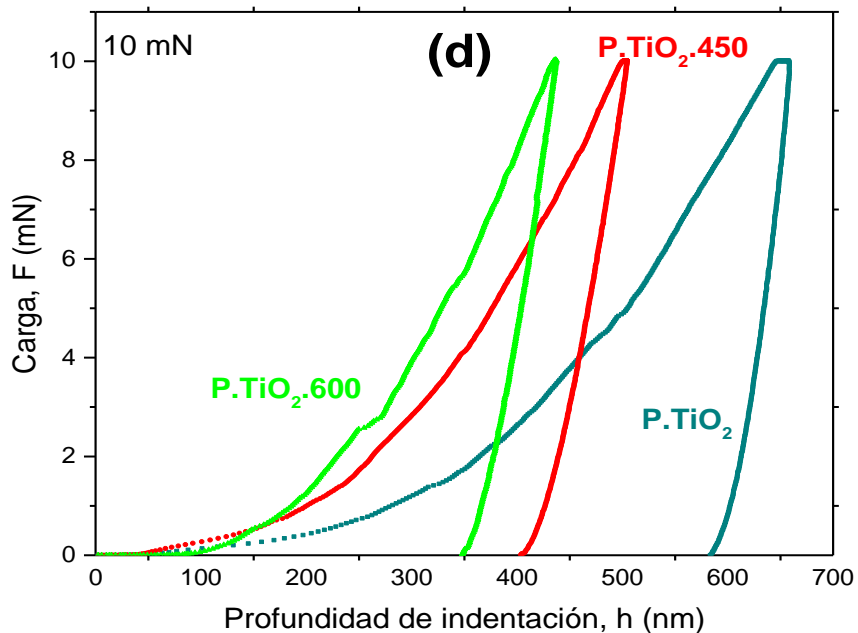


Figura 51. Curvas P-h mediante indentación instrumentada de películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  obtenidas de láminas de Ti pulido a espejo (P): a) 1 mN. b) 2.5mN. c) 5 mN y d) 10 mN.

Siguiendo el estudio de las pruebas de nanoindentación, hemos hecho pruebas con películas obtenidas en láminas de titanio pulido a espejo que fueron anodizadas durante 3.5 h bajo 20 V, donde la longitud alcanzada de la película altamente porosa nanotubular de  $\text{TiO}_2$  fue de aproximadamente 940 nm. La Figura 51 muestra las gráficas de indentación instrumentada con la variación de la temperatura, donde se indica la forma en que se realizó la prueba de carga hasta un punto máximo, seguido de una descarga, indicando la no linealidad de las curvas. Los datos de descargas se utilizan para determinar las propiedades mecánicas de acuerdo al método de indentación utilizado en estas pruebas, en la cual la porción de la descarga inicial de la curva de carga, F-h profundidad de indentación representa la recuperación puramente elástica-plástica [121]. En la fig. 51 (a) podemos observar que a pesar de tener menor espesor de  $\text{TiO}_2$  poroso/Ti de las muestras P comparado con las muestras anteriores SP, el comportamiento es muy parecido, ya que



la muestra P.TiO<sub>2</sub> amorfo tiene mayor profundidad de indentación (hm) y menor dureza (H) en comparación a las muestras P.TiO<sub>2</sub>.450 y P.TiO<sub>2</sub>.600 que se trataron térmicamente a 450 y 600 °C antes de estas pruebas mecánicas. Estas 3 muestras graficadas en la Figura 51 (a) también sufrieron el efecto de sustrato, donde la hm fue superior al 30% de los 940 nm de la longitud nanotubular de TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, en la Figura 51 (b) se muestra una fuerza de carga-descarga sobre las películas nanotubulares de 2.5 mN, donde la muestra P.TiO<sub>2</sub> amorfa (color gris) tiene una hm de 400 nm y la recocida a 450 y 600 °C (color roja y verde) tienen un hm de 340 y 190 nm aproximadamente, el gradiente de la fuerza de tensión probada creciente, hace que la H y E aumente significativamente, en cada una de las indentaciones realizadas, mientras que también lo hace la profundidad de indentación (hm), provocando que el efecto de sustrato se dé también en estas muestras con un promedio de 40 % del espesor de la película porosa nanotubular de TiO<sub>2</sub>.

Por otra parte, la Figura 51 (c) presenta la fuerza media de 5 mN aplicada a las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, se puede observar que la muestra recocida a 600 °C (verde) tiene mejores propiedades mecánicas, donde su H, E es mejor y su hm es mucho más pequeña que la SP.TiO<sub>2</sub> y SP.TiO<sub>2</sub>.450, según los datos recopilados en la tabla 7, pero desgraciadamente aun con estos valores más sobresaliente las muestras siguen sufriendo el efecto de sustrato del 20 %, ya que este porcentaje no debería rebasar el 1/10 del espesor de la estructura nanotubular de 940 nm de grosor. Por último se realizaron nanoindentaciones de carga-descarga de 10 mN a estas películas de acuerdo a la Figura 51 (d), la máxima fuerza ocupada revelo que las muestras recocidas a 450 y 600 °C (roja y verde), obtienen mayor dureza, de acuerdo a su estructura cristalina y al acomodamiento de átomos durante el tratamiento térmico. Según estudios anteriores se ha demostrado que el rutilo a 600 °C tiene una red de átomos más denso que la anatasa a 450 °C, por lo tanto en combinación de ambas fases y estructuras cristalinas anatasa-rutilo, los cristales hacen más fuerte y duro a la estructura nanotubular de TiO<sub>2</sub>,

donde hacen que la estructura soporte tensiones más altas, mientras que las muestras sin tratamiento térmico

Tabla 7 Propiedades mecánicas obtenidas a través de indentación instrumentada de diferentes películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>. Sistema P.

<i>Muestra</i>	<i>P.TiO<sub>2</sub></i>				<i>P.TiO<sub>2</sub>.450</i>				<i>P.TiO<sub>2</sub>.600</i>			
<b>Propiedades mecánicas</b>	<b>Magnitudes de carga/descarga en milinewton (mN)</b>											
	<b>1</b>	<b>2.5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>2.5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>1</b>	<b>2.5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
<b>H (MPa)</b>	565	715	841	975	1022	1275	1507	1784	767	3891	6058	2694
<b>Vickers</b>	52	66	78	90	95	118	139	165	71	360	561	249
<b>E (GPa)</b>	25	37	44	70	30	43	42	49	34	87	104	64
<b>hm (nm)</b>	326	418	541	657	307	348	429	505	268	270	197	437

(Curva gris) disminuya su H y aumente hm, afectando a que sufra un efecto de sustrato más alto que las demás películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> recocidas a 450 y 600 °C, como se puede observar en los datos proporcionados por la tabla 7. En general se pudo observar que todas las películas SP y P con y sin tratamiento térmico sufren dos efectos, efecto de sustrato y efecto de tamaño de indentación. Donde el efecto de sustrato depende del espesor de la película y es inversamente proporcional a la dureza, por lo que en las muestras SP fue menor el efecto de sustrato, ya que el espesor es de 1.4 µm, mientras que en las P, el espesor de la película es de 940 nm, en base a esto no debería ser rebasado el 1/10. Sin embargo este parámetro fue superior al 10 %. El efecto de tamaño de indentación fue causado por la variación del comportamiento de deformación, por la condición de la superficie y la estructura del material [Hirao et al, 1987, Ponton y Rawlings en 1989].

## 4.7 Caracterización fotoelectroquímica

### 4.7.1 Fotocorriente

Se llevó a cabo un estudio de la fotorespuesta de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, donde el uso de ondas electromagnéticas fue para poder excitar a los electrones libres del semiconductor tipo n y así generar pares e-h<sup>+</sup> (electrón-hueco), en la interfase del electrolito (0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/semiconductor. Las

muestras utilizadas para esta prueba fueron etiquetadas según su tratamiento, las cuales fueron 4 muestras (SP.TiO<sub>2</sub>.450, SP.TiO<sub>2</sub>.600, P.TiO<sub>2</sub>.450, P.TiO<sub>2</sub>.600), recocidas a 450 y 600 °C, de acuerdo a las Figuras 31 y 32 de la sección 4.4. De hecho, un control optimizado sobre la estructura cristalográfica parece ser una clave para lograr propiedades físicas mejoradas, como el rendimiento de la fotocorriente o la movilidad de electrones.

En la Figura 52 podemos observar los datos de los transitorios de la fotocorriente de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> formados sobre láminas de titanio SP, donde el espesor nanotubular fue de 1400 nm para las películas cristalizadas a 450 y 600 °C durante 2 h. Este estudio se realizó con el fin de observar el efecto que hay en los nanotubos al ser excitados con la lámpara (encendida y apagada) UV de 100 W de longitud de onda de 365 nm sin ningún voltaje adicional (0 volts). Los intervalos de tiempo de encendido y apagado de la lámpara fueron de 1 min durante 10 min (Tsui, Homma, and Zangari 2013, Nakato et al. 1995).

La comparación de las curvas de fotocorriente-tiempo de las muestras SP.TiO<sub>2</sub>.450 y SP.TiO<sub>2</sub>.600 a 0 V de potencial (vs Ag/ClAg), es mostrada en la Figura 52 (a) donde una vez encendida la lámpara, inmediatamente podemos observar que los pares e-h<sup>+</sup> son generados en forma de fotocorriente, causando un pico anódico de corriente al inicio de cada intervalo de tiempo, donde los fotones de luz UV son absorbidos en los átomos de las estructuras cristalinas anatasa y rutilo que se encuentra en las paredes de los nanotubos y en la parte superficial, ya que este semiconductor tipo n puede absorber y ser excitado con la energía de la luz UV con longitud de onda  $\lambda \leq 387$  nm, que corresponde al ancho de banda del semiconductor ( $E_g = 3.2$  eV). Asimismo ambas películas tienen áreas superficiales porosas idénticas casi de igual forma, puesto que ambas inician generando fotocorrientes de 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y al final de los 10 min hasta 80  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pero diferente fase cristalina, ya que la película recocida a 450 °C tiene solo anatasa y la recocida a 600 °C posee fases mixtas anatasa-rutilo, de acuerdo a los espectros de difracción de rayos

X de la sesión 4.4. Nos dimos cuenta que la fase cristalina de anatasa formada a los 450 °C tuvo mejor fotorespuesta hasta los 240 s y al final de la prueba, generando mayor cantidad de e-h+ sobre la interfase TiO<sub>2</sub> poroso/electrolito - Peña et al. 2014).

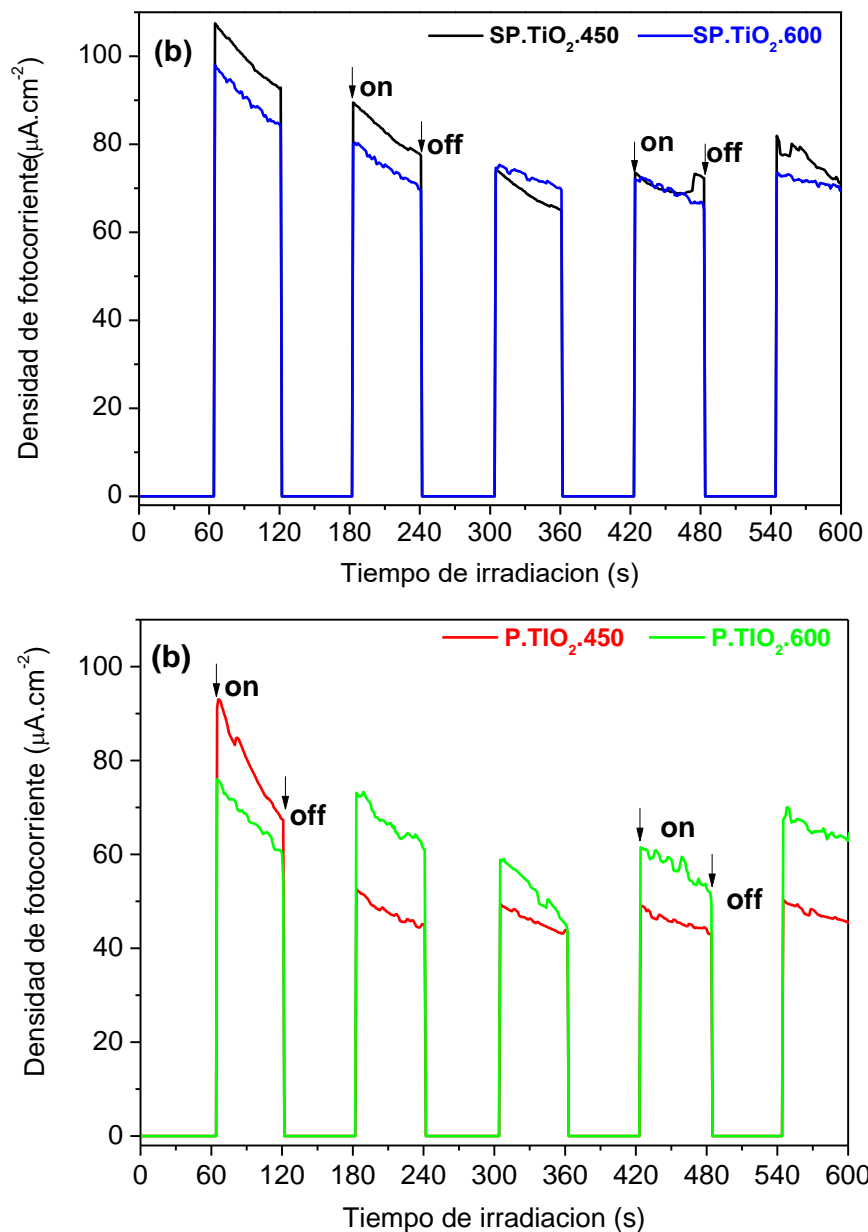


Figura 52 Curvas de fotocorriente-tiempo de estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> recocidas a diferente temperatura y expuestas en solución acuosa 0.5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bajo irradiación de luz UV a 0 V vs. Ag/AgCl. a) De láminas de Ti-SP. b) De láminas de Ti-P.

En la Figura 52 (b) podemos observar un comportamiento diferente en los nanotubos obtenidos mediante láminas de Ti Pulido (P), donde el espesor nanotubular fue de 940 nm. Estas muestras (P.TiO<sub>2</sub>.450 y P.TiO<sub>2</sub>.600) también fueron recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h y ambas obtuvieron una fase cristalina similar a las películas crecidas sobre láminas de titanio sin pulir. Puede observarse que ambas muestras bajo irradiación de luz UV generan fotocorriente desde 80  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (cristalizada a 450 °C) y 90  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (cristalizada a 600 °C) y al apagar la lámpara (en oscuridad) la fotocorriente disminuye a 0  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sin embargo al termino del intervalo de los 10 min el comportamiento se invierte, y la mejor fotorespuesta es de 70  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , donde la mayor fotocorriente es para la muestra P.TiO<sub>2</sub>.600. Esto podría implicar que al inicio de la prueba, pudo haber una tasa alta de generación de portadores de carga fotogenerados en la muestra (P.TiO<sub>2</sub>.450) que generaron una mayor densidad de corriente, y que al pasar el tiempo disminuyó debido a la recombinación de electrones-huecos fotogenerados. Así pues se observa que la forma de las curvas de fotocorriente en los intervalos de la lámpara encendida se genera un pico anódico, al igual que las muestras (SP.TiO<sub>2</sub>.450, SP.TiO<sub>2</sub>.600), debido a la separación de los pares electrones-huecos sobre la interfase de óxido/solución. Estos experimentos de esta investigación de fotocorriente, nos permitió hacer una comparación entre las muestras SP y P, determinando que hubo mayor actividad fotoelectroquímica en muestras (SP.TiO<sub>2</sub>.450, SP.TiO<sub>2</sub>.600) que tuvieron estructuras nanotubulares porosas con gran densidad de área superficial ( $\rho$ ) y gran área superficial específica ( $A_i$ ) de TiO<sub>2</sub>.

Por otra parte, investigadores han afirmado que los semiconductores de tipo n, principalmente el TiO<sub>2</sub> puede ser utilizado como catalizador por ser un material que puede formar fácilmente portadores de carga y por ser un oxidante ecológico, un ejemplo de su aplicación es el tratamiento de aguas contaminadas y foto-decoloración (Acevedo-Peña et al. 2014, Yu and Wang 2010).

#### **4.7.2 Actividad fotocatalítica**

Con la finalidad de estudiar la actividad foto-catalítica de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> cristalizadas a 450 y 600 °C, se empleó un compuesto de trabajo en solución acuosa. Esto permitió caracterizar el proceso de decoloración y proponer esquemas de reacción con relativa facilidad. Como contaminante de trabajo se usó el colorante azoico naranja de metilo (NM). Antes de iniciar las pruebas de fotodecoloración se obtuvo la curva de calibración usando diferentes concentraciones del NM, desde 0.1 mg/L hasta 20 mg/L en agua destilada, las cuales se estudiaron mediante un espectrofotómetro UV-Vis y cuyos resultados se observan en las Figuras 53 y 54. Con base en la curva de calibración de absorbancias vs. Concentración del colorante NM, decidimos probar una solución con 10 ppm de naranja de metilo (NM) para hacer pruebas de fotodecoloración con las muestras cristalizadas a temperaturas de 450 y 600 °C, donde las fases cristalinas obtenidas fueron mono y bifásicas (anatasa y anatasa-rutilo).

Las pruebas de fotodecoloración se realizaron con un volumen de 30 ml. de la solución de 10 mg/L de NM. Después de los barridos de absorbancia de las diferentes concentraciones del NM realizadas en el espectrofotómetro UV-Vis se observó que el pico de absorbancia de la luz ultravioleta se presentó aproximadamente en una longitud de onda de 465 nm, por lo que la absorbancia en este punto fue la que se consideró para obtener la curva de calibración mostrada en la Figura 54 [122].

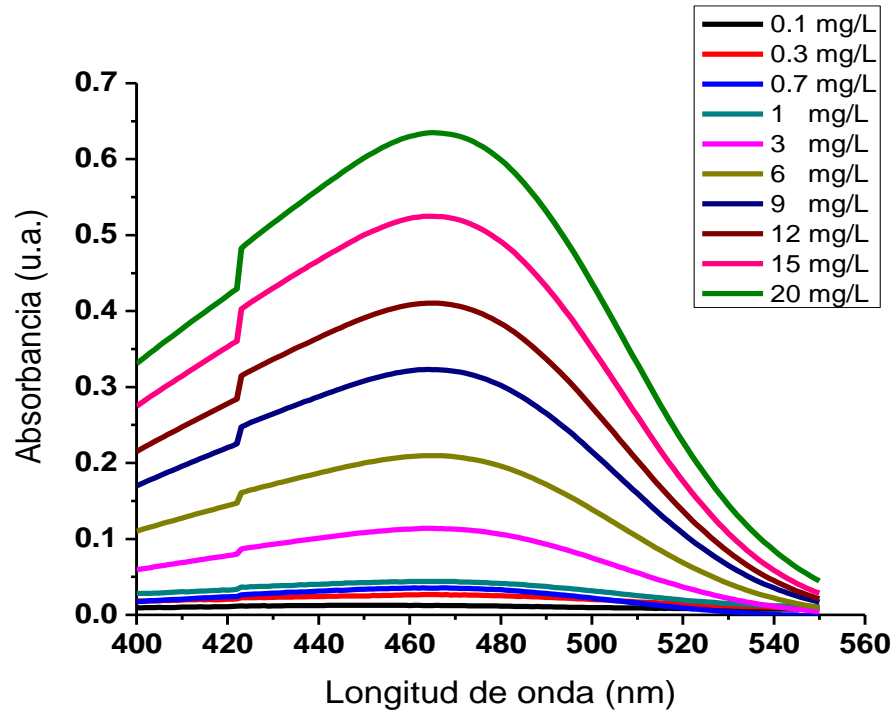


Figura 53 Curvas de absorbancia del barrido de  $\lambda=400-500$  nm sobre películas nanotubulares  $\text{TiO}_2$  de diferentes concentraciones de NM.

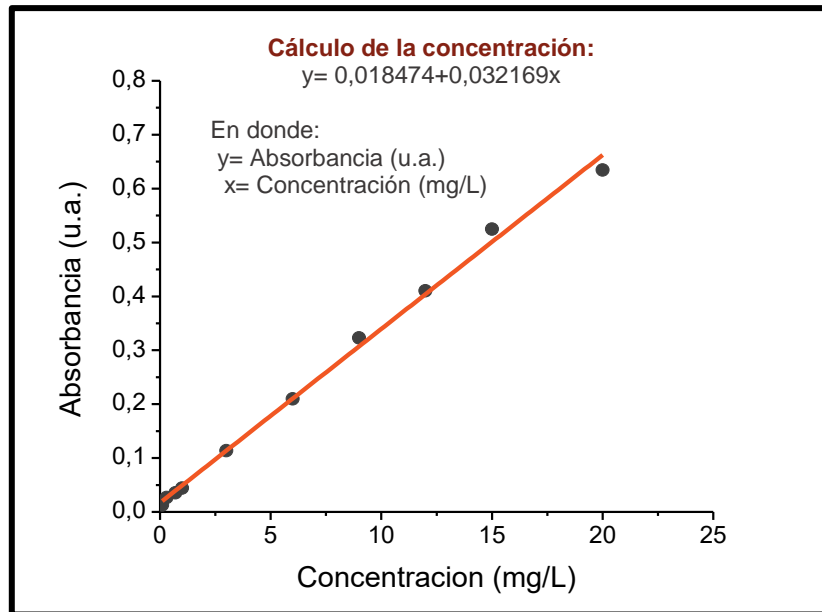


Figura 54 Regresión lineal de la concentración respecto a la absorbancia.

Una vez obtenido este parámetro decidimos hacer un estudio de fotocatalisis, con el fin de evaluar la actividad fotocatalítica de las películas nanotubulares crecidas en láminas de Ti-SP y Ti-P y recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h. Las muestras quedaron etiquetadas de la misma forma que las utilizadas en mediciones de fotocorriente (SP.TiO<sub>2</sub>.450, SP.TiO<sub>2</sub>.600 y P.TiO<sub>2</sub>.450, P.TiO<sub>2</sub>.600). Para determinar la eficiencia del catalizador y la velocidad de fotodecoloración se usó una lámpara UV de 100 W y  $\lambda=365$  nm [123,124].

En la Figura 55 se puede observar un barrido de la absorbancia (desde 400 nm hasta 550 nm) del colorante acuoso a 2, 4, 6 y 8 horas de exposición, donde se utilizaron películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> crecidas sobre Ti-SP y cristalizadas a 450 y 600 °C, cuya longitud de tubos fue de 1.4  $\mu$ m (SP.TiO<sub>2</sub>.450 y SP.TiO<sub>2</sub>.600).

Los valores de las curvas de absorbancia resultantes de las 4 alícuotas analizadas mediante el espectrofotómetro UV-Vis, muestran la capacidad del NM para absorber la radiación de la longitud incidente suministrada por la lámpara artificial y que el espectro de absorción del NM se llevó a cabo en las longitudes de onda visible a un valor máximo de 465 nm (Figura 55).

En general los resultados de ambas muestras (Figura 55 a y b), muestran que la actividad fotocatalítica fue muy parecido en ambos casos, tal como lo muestran las curvas de absorbancia y los datos presentados en la tabla 8, esto a pesar de tener tratamiento térmico diferente. Sin embargo a las 2 y 4 horas de fotodecoloración, la muestra SP.TiO<sub>2</sub>.600 que presenta la fase mixta de anatasa-rutilo, tiene mejor eficiencia de fotodecoloración, por lo que parece ser que la presencia de ambas fases es benéfica durante las primeras horas de exposición.

Por otra parte, algunos autores citan que la anatasa tiene mayor efectividad en la fotodecoloración fotocatalítica, mientras que otros reportan que las fases mixtas de anatasa-rutilo son las que oxidan y generan mayor números de radicales OH. Sin embargo, los resultados aquí reportados, muestran que la



fotodecoloración del NM al final del experimento tuvo igual eficiencia para ambas películas [125,126].

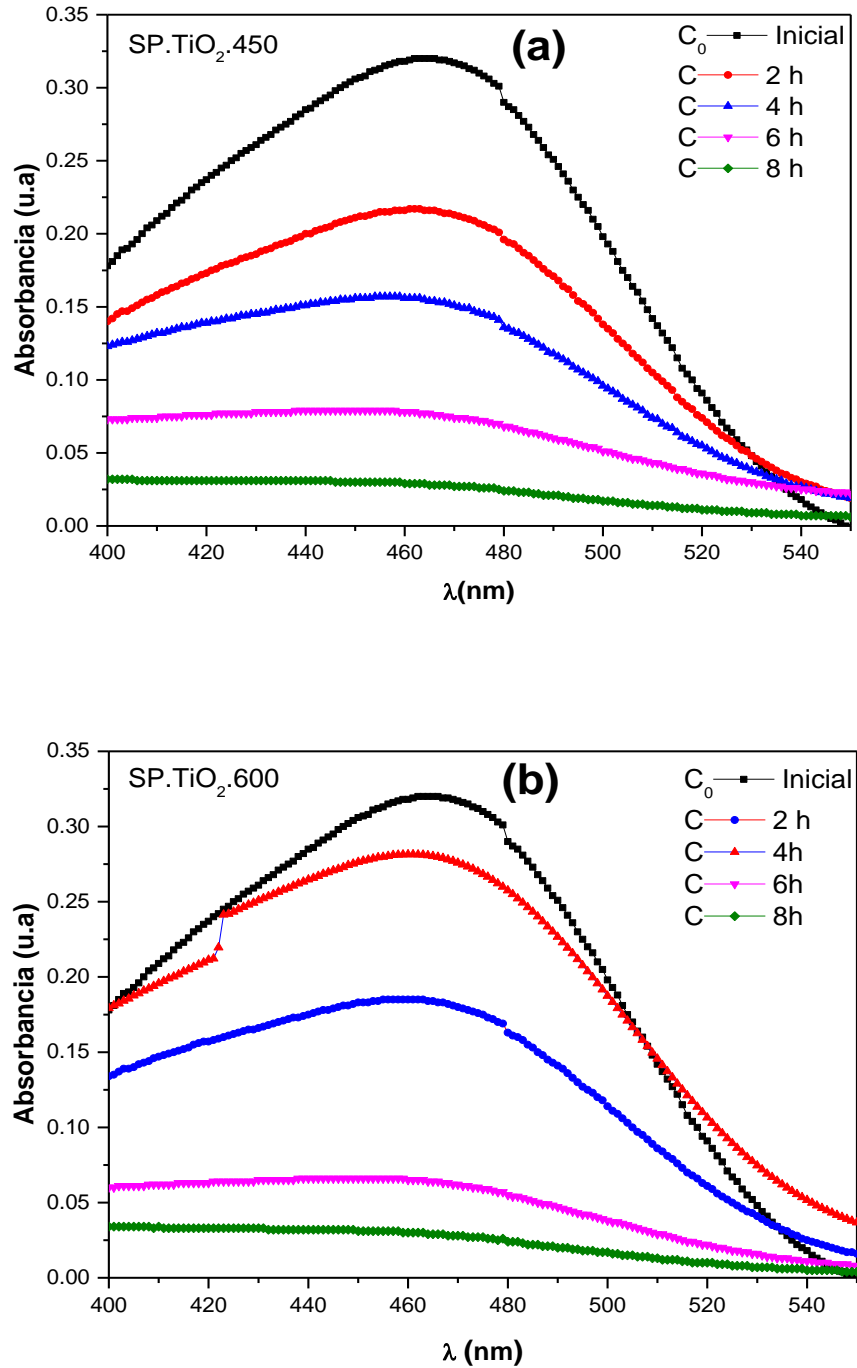


Figura 55 Curvas de absorbancia del NM luego de la reacción durante 8 h con películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> recocidas a 450 y 600 °C. a) Muestra SP.TiO<sub>2</sub>.450. b) Muestra SP.TiO<sub>2</sub>.600.

#### 4.7.3 Cinética de decoloración de las muestras SP.TiO<sub>2</sub>.450 y SP.TiO<sub>2</sub>.600 en NM.

En la Figura 56 se muestran graficas de la velocidad de fotodecoloración para la muestra SP.TiO<sub>2</sub>.450 y SP.TiO<sub>2</sub>.600. Podemos observar comportamientos parecidos en ambas muestras, de acuerdo con los datos del valor de la constante cinética (m<sup>-1</sup>), la película recocida a 450 °C presentó un valor de 0.0197 min<sup>-1</sup>, (ver Figura 56 (a)), mientras que la (Figura 56 (b)) película recocida a 600 °C presentó un valor de 0.0216 min<sup>-1</sup>. Asimismo se determinó el valor de R<sup>2</sup> para ambas estructuras nanotubulares donde la muestra SP.TiO<sub>2</sub>.450 presentó un valor de R<sup>2</sup>=0.9729 y la muestra SP.TiO<sub>2</sub>.600 fue de R<sup>2</sup>=0.9769. Estos resultados se ven reflejados en la eficiencia de la actividad fotocatalítica de ambas muestras, donde la gráfica es presentada posteriormente en la Figura 57. Los valores de cada alícuota analizada en el espectrofotómetro UV-Vis muestran que las gráficas fueron ajustadas mayormente en un orden cero, donde se tomaron 5 puntos para realizar este ajuste lineal de acuerdo a las gráficas de absorbancia.

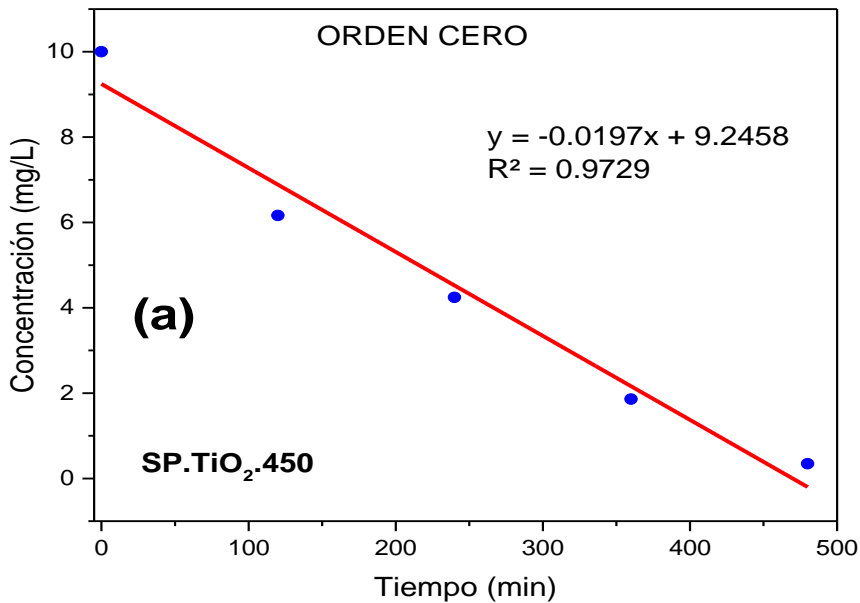
Por otra parte en la Figura 57 podemos observar una gráfica de las eficiencias de fotodecoloración en función del tiempo de irradiación de ambas películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub>.

La eficiencia C<sub>NM</sub> fue calculada mediante la siguiente formula:

$$C_{NM} = [C/C_0] \times 100\% \quad (7)$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial de la solución acuosa de naranja de metilo (NM), y C es la concentración de NM en el tiempo de la toma de la alícuota. Así pues, podemos observar claramente que ambas muestras son igual de activas, obteniendo la misma eficiencia de fotodecoloración del colorante azoico al final de las 8 horas. Este resultado va de acuerdo con la fotocorriente obtenida para estas 2 películas, cuyas estructuras nanotubulares tienen mayor área superficial específica y mayor densidad de área superficial respecto a las películas crecidas sobre lámina de Ti pulido, así pues hay un número mayor de portadores de carga debido a la generación de pares e-h<sup>+</sup> en la interfase

TiO<sub>2</sub> poroso/electrolito del proceso de la fotocatalisis heterogénea. En conclusión, las películas SP.TiO<sub>2</sub>.450 y SP.TiO<sub>2</sub>.600 utilizados como fotocatalizadores e irradiados con luz UV, presentaron una eficiencia de remoción del colorante del 90%, donde se demuestra que la luz y el fotocatalizador (estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub>) son indispensables para la destrucción efectiva del NM, fenómeno que se lleva a cabo debido a la energía de los fotones provenientes de la luz UV con longitud de onda de <390 nm que incide sobre las películas nanotubulares, generando pares e-h<sup>+</sup>, los cuales participan en las reacciones de oxidación y reducción que se llevan a cabo en la superficie del semiconductor, generando radicales hidroxilo que participan en las reacciones de decoloración de los contaminantes [127].



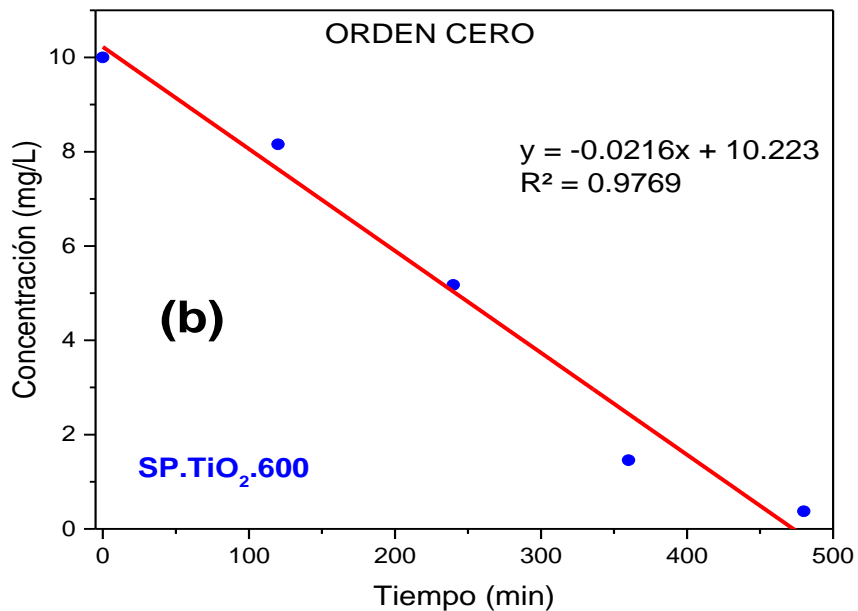


Figura 56 Gráficas de determinación de la constante de velocidad y orden de reacción correspondiente a la decoloración de 30 ml de  $C_0=10$  mg/L de NM de ambas muestras. a) Muestra SP.TiO<sub>2</sub>.450. b) Muestra SP.TiO<sub>2</sub>.600.

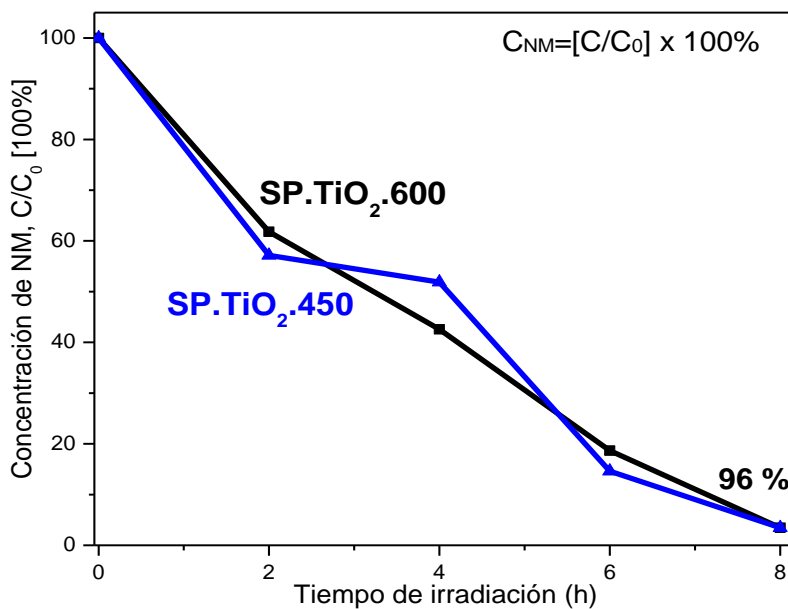


Figura 57 Eficiencia de fotodecoloración como función del tiempo de irradiación de películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> formadas con láminas de titanio sin pulir (SP) y recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h.

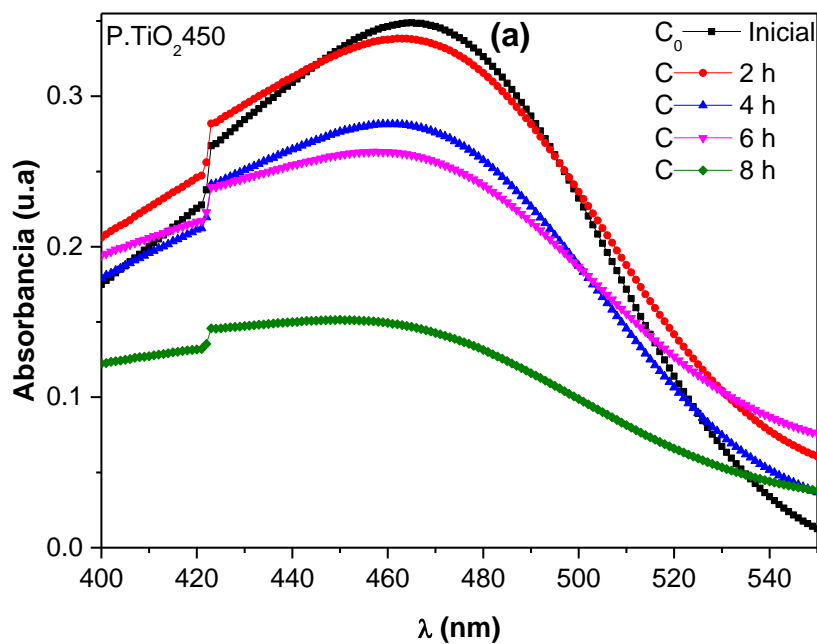
Las pruebas de fotocatalisis también se llevaron a cabo mediante el uso de estructuras nanotubulares de 940 nm de longitud, obtenidas mediante la anodización electroquímica de láminas de Ti pulido que después fueron tratadas térmicamente a 450 y 600 °C durante 2 h (P.TiO<sub>2</sub>.450 y P.TiO<sub>2</sub>.600). Fue necesario utilizar el mismo arreglo experimental dentro de la caja negra y la misma distancia entre la fuente de irradiación y la solución acuosa de NM para que se diera la fotorreacción heterogénea en ambas películas de TiO<sub>2</sub>. En la Figura 58 se muestran las absorbancias obtenidas del análisis mediante el espectrofotómetro UV-Vis realizado a las soluciones acuosas de NM fotodecoloradas a las 2, 4, 6 y 8 horas de exposición, donde el área superficial del material catalítico de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> fue de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup>. Los valores de la absorbancia de las soluciones acuosas de NM en el pico a 465 nm para cada una de las pruebas realizadas se encuentran en la tabla 8.

Una vez obtenidos estos valores se puede observar que la actividad fotocatalítica de las películas crecidas sobre láminas de Ti-P alcanzaron apenas absorbancias de 0.13 y 0.14, mientras que las películas crecidas sobre láminas de Ti-SP lograron mejores absorbancias 0.028 y 0.029, este comportamiento podría deberse a que las muestras SP tienen mayor área superficial específica debido a su longitud de tubo (largo) de 1.4 μm y las muestras P apenas 0.94 μm de longitud (corto), ver tabla 1. Evidentemente, la longitud de tubos juega un papel importante en una interfase solida-liquida.

Por otra parte, los experimentos demuestran que la luz UV y el fotocatalizador (TiO<sub>2</sub>) son necesarios para la destrucción efectiva del NM, esto debido a cambios ocurridos en la estructura molecular del NM y por la presencia de los compuestos degradados luego de la acción de las especies oxidantes-reductoras [128]. Dicho fenómeno ocurre porque que el TiO<sub>2</sub> se ilumina con luz de  $\lambda < 390$  nm, donde los electrones son desplazados desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) del óxido semiconductor hasta obtener pares electrón-hueco, donde los huecos en la BV el potencial es

positivo para generar radicales hidroxilo en la superficie y los electrones en la BC el potencial es negativo para reducir el oxígeno molecular.

Es bien sabido que los aniones radicales superóxido ( $O_2^-$ ) provenientes de la reacción de  $e^-$  con el oxígeno molecular y los  $h^+$  al reaccionar con el agua forman radicales hidroxilo (OH), estos tipos de radicales trabajan en conjunto para descomponer compuestos orgánicos [129].



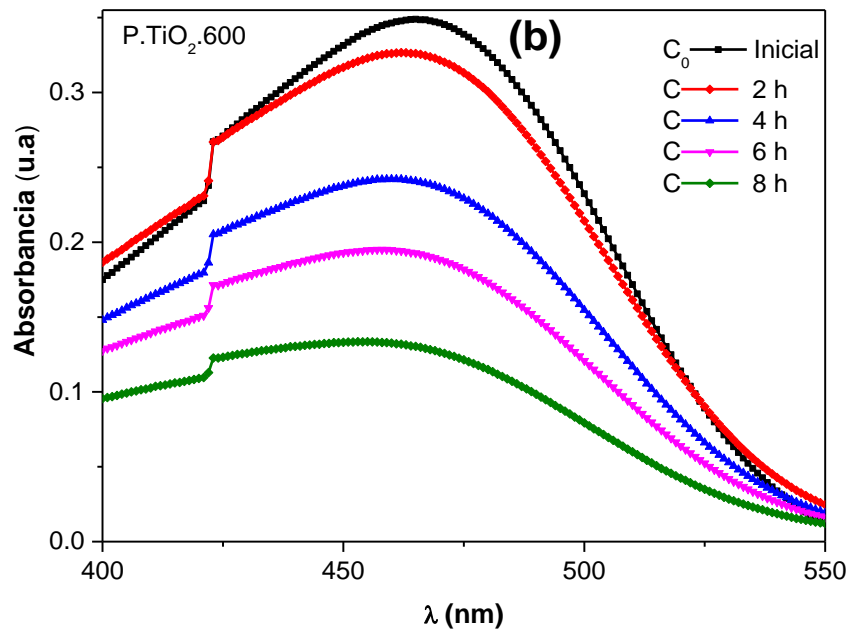
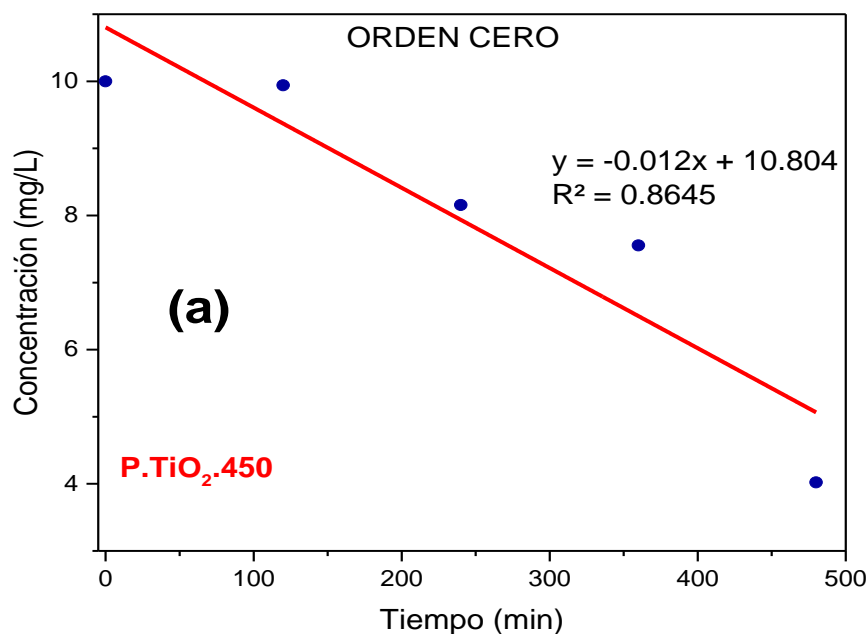


Figura 58 Curvas de absorbancia del NM luego de la reacción durante 8 h con películas nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  recocidas a 450 y 600 °C. a) Muestra  $\text{P.TiO}_2.450$ . b) Muestra  $\text{P.TiO}_2.600$ .

#### 4.7.5 Cinética de decoloración de las muestras $\text{P.TiO}_2.450$ y $\text{P.TiO}_2.600$ en NM.

El mismo procedimiento fue realizado para estas muestras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante láminas de Ti pulido a espejo. En la Figura 59 podemos observar los datos de las concentraciones en función del tiempo de acuerdo a cada una de las absorbancias obtenidas en estas muestras P durante el tiempo de decoloración de las 8 h. Las tasas de decoloración de las muestras P al igual que las SP siguen una reacción de orden cero, y las constantes cinéticas ( $k$ ) son  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente, de 0.012 ( $\text{P.TiO}_2.450$ ) y 0.0142 ( $\text{P.TiO}_2.600$ ) y el ajuste fue de  $R^2=0.8645$  y  $R^2=0.9699$ . Esto podría deberse a que en algún momento la muestra  $\text{P.TiO}_2.600$  sumergida en el colorante acuoso fotogeneró mayor cantidad de portadores de carga, ayudando a decolorar mayormente al NM que la muestra  $\text{P.TiO}_2.450$ .

De acuerdo a las gráficas de la Figura 59 (a y b) puede decirse que al usar ambas películas nanotubulares como fotocatalizadores, la fotodecoloración fue muy parecida, de acuerdo a las constantes de velocidad y a la orden de reacción. Sin embargo al termino del tiempo (8 h) de irradiación de luz UV en interacción con la película y la formación de agentes oxidantes, la eficiencia de fotodecoloración fue de 60 % de acuerdo a su absorbancia (0.14) obtenida en la muestra (P.TiO<sub>2</sub>.450) y 65 % de la muestra P.TiO<sub>2</sub>.600, de acuerdo a la a la cantidad de luz absorbida para generar especies oxidantes. Este comportamiento puede ser asociado a que ambas películas tienen áreas específicas idénticas de dióxido de titanio cristalizado [90,91].





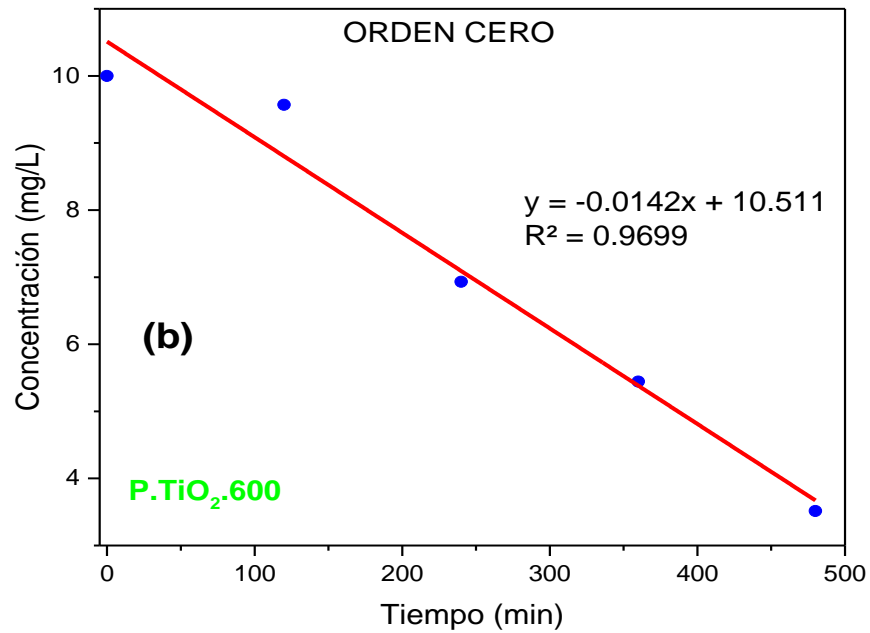


Figura 59 Gráficas de determinación de la constante de velocidad y orden de reacción correspondiente a la decoloración de 30 ml de  $C_0=10$  mg/L de NM de ambas muestras. a) Muestra P.TiO<sub>2</sub>.450. b) Muestra P.TiO<sub>2</sub>.600.

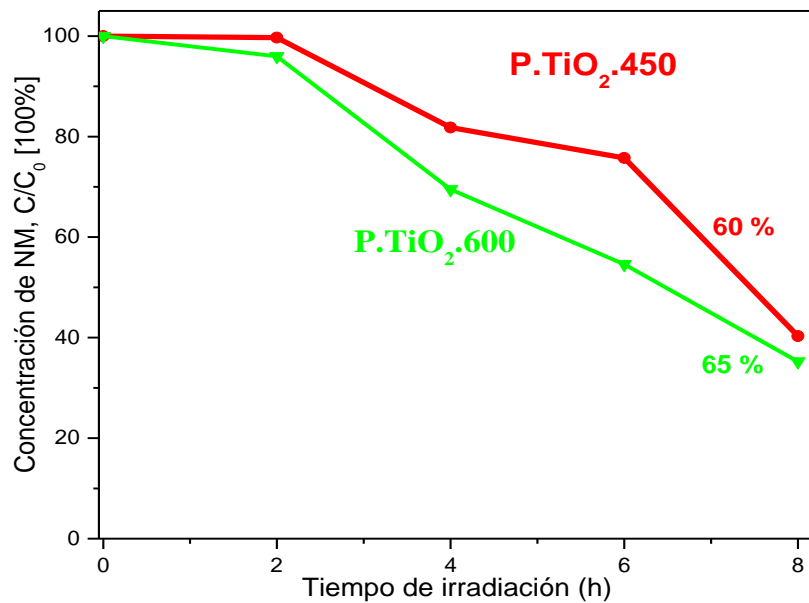


Figura 60 Eficiencia de fotodecoloración como función del tiempo de irradiación de películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> formadas con láminas de titanio pulido (P) y recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h.

En la figura 60 puede verse que realmente los valores de la eficiencia de fotodecoloración son muy cercanos al término de las 8 horas de irradiación UV sobre ambas muestras P para decolorar el NM, donde la eficiencia de decoloración fotocatalítica de NM es  $C_{NM}=60\%$  para la muestra P.TiO<sub>2</sub>.450 y  $C_{NM}=65\%$  para la muestra P.TiO<sub>2</sub>.600. Estos resultados obtenidos en estas muestras son prueba clara y consistente de lo que paso en las mediciones de fotocorriente generada en cada una de las películas y que entre más área superficial específica haya (longitud nanotubular porosa de TiO<sub>2</sub>) mayor es la eficiencia de fotodecoloración del NM sobre la superficie porosa, además el porcentaje de anatasa y anatasa-rutilo junto con su banda de energía, ayudan a que haya mayor generación de pares e-h<sup>+</sup>, donde cuyos portadores de carga positiva en la banda de valencia forman radicales OH, mientras los e- como se había mencionado en la actividad fotocatalítica de las muestras SP en la banda de conducción reducen al oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) en la solución a radicales superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>).

En resumen para poder ver realmente los resultados de la eficiencia general y las absorbancias de cada una de las muestras, decidimos graficar todas las eficiencias en una sola gráfica, como se muestra en la Figura 61 y tabular los datos en la tabla 8.

Tabla 8 Valores de absorbancia del AM de películas de TiO <sub>2</sub> .				
Tiempo (h)	Absorbancia ( $\lambda = 465\text{ nm}$ )			
	Muestras de películas nanotubulares de TiO <sub>2</sub>			
	SP.TiO <sub>2</sub> .450	SP.TiO <sub>2</sub> .600	P.TiO <sub>2</sub> .450	P.TiO <sub>2</sub> .600
Inicial	0.34	0.34	0.34	0.34
2	0.216	0.184	0.33798	0.32599
4	0.154	0.27037	0.28037	0.24076
6	0.077	0.064	0.26089	0.19274
8	0.028	0.029	0.14675	0.13039

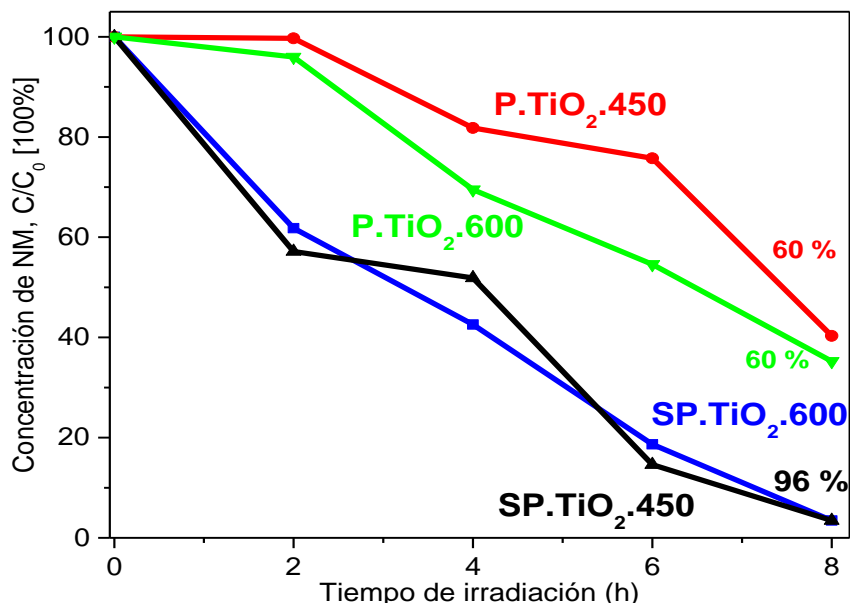


Figura 61 Gráfica general de eficiencia de fotodecoloración como función del tiempo de irradiación de películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> formadas con láminas de titanio pulido (P) y recocidas a 450 y 600 °C durante 2 h.

La Figura 61 y la tabla 8 presentan el comportamiento final de los tipos de muestras (SP y P) utilizadas en este experimento de actividad catalítica. De acuerdo a las absorbancias, pudo determinarse el porcentaje de decoloración, donde las muestras SP alcanzaron mayor rendimiento en la fotodecoloración del colorante azoico (NM). Suponemos que las películas SP de mayor área superficial específica ( $A_i$ ), tratamiento térmico eficiente e irradiación de luz UV ( $\lambda < 390$ ) correcta asociada a su banda prohibida (3.0-3.2 eV) sobre la película nanotubular de TiO<sub>2</sub> de la fase cristalina anatasa o rutilo, ayuda que cuyas características puedan alcanzar mayores cantidades de fotodecoloración del colorante NM a un cierto tiempo de irradiación de luz UV, que las películas crecidas en láminas de Ti-P. Así pues, como lo ha señalado Heller, todo el extenso conocimiento que se ha adquirido durante el desarrollo de semiconductores fotoelectroquímicos ha ayudado mucho al desarrollo de la fotocatalisis [125]. Desde la purificación de agua contaminada, conversión

fotoelectroquímica de la energía solar y la decoloración fotocatalítica de colorantes orgánicos utilizados en la industria textil.

## **CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES**

A continuación se presentan los resultados más importantes enmarcados en el desarrollo de este trabajo, desde la formación de las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  y sus diferentes caracterizaciones como la morfológica, estructural, electroquímica, mecánica y fotocatalítica.

### **5.1 Formación de estructuras nanotubulares de $\text{TiO}_2$**

En este estudio se lograron obtener arreglos nanotubulares verticalmente ordenados y auto-organizados de  $\text{TiO}_2$  de 940 nm y 1.4  $\mu\text{m}$  de espesor mediante la técnica de anodización electroquímica de láminas de Ti sin pulir y pulidas. El porcentaje de agua en electrolito provocó mayor disolución química, caídas de IR y variaciones de pH en el fondo del tubo, los cuales provocaron un aumento significativo en el diámetro de la boca de los tubos y una disminución del espesor de las paredes, y la formación de costillas exteriores fue asociada a oscilaciones de la corriente durante la anodización electroquímica a 2.5 y 3.5 h a 20 V [130].

### **5.2 Caracterización estructural**

Las estructuras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$  sin algún tratamiento térmico son completamente amorfas, sin embargo las películas tratadas térmicamente a 450 °C durante 2 h favoreció significativamente la aparición de una estructura cristalina de anatasa y cuando se aumentó la temperatura hasta 600 °C durante 2 h sucedió una transformación a rutilo de un porcentaje de anatasa. El comportamiento de la transformación de fases cristalinas de los nanotubos mediante el tratamiento térmico a 450 y 600 °C de las muestras SP y P fue igual, ya que a 450 °C se obtuvo una estructura cristalina de anatasa, sin

embargo a 600 °C obtuvimos fases de estructuras cristalinas mixtas anatasa-rutilo.

### **5.3 Caracterización electroquímica**

#### *Curvas de polarización*

Se observó que el incremento de la temperatura de las estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub> las hace más robustas y por lo tanto logran mayor estabilidad electroquímica en medios ácidos y bases, aún mejor cuando la película está bien adherida al sustrato y tiene mayor densidad de área superficial.

#### *Resistencia a la polarización lineal*

Se notaron fuertes resistencias en esta prueba en ambas longitudes de las estructuras nanotubulares de TiO<sub>2</sub>, donde al igual que en las curvas de polarización las recocidas a 600 °C lograron mayor resistencia a la corrosión en ambas soluciones de pH diferente. Donde las altas estabilidades electroquímicas provinieron gran parte de la dureza y gran densidad de la estructura cristalina del rutilo y la sumatoria de las resistencias de las capas de óxido poroso-compacto y del electrolito.

### **5.4 Caracterización mecánica**

En general al tratar las películas térmicamente las propiedades mecánicas de las películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> mejoran, mayormente la dureza (H) y el valor del módulo de elasticidad (E) es constante en las muestras con y sin tratamiento. Las muestras en estas pruebas de indentación instrumentada hubo dos efecto importantes que notamos, primero un fenómeno conocido como EFECTO DE TAMAÑO DE INDENTACIÓN, donde la dureza va aumentado casi siempre y algunas veces varía con el tamaño de la indentación, y el EFECTO DE SUSTRATO, donde la profundidad de penetración fue por encima del 1/10 del espesor de la película nanotubular, ya que en todas contribuyo la dureza del sustrato, esto indico que las indentaciones de carga –descarga sobre estas películas fueron demasiado

peso en una área pequeña. En resumen las películas nanotubulares sometidas a estas tensiones sufrieron una deformación elástico-plástica, a pesar de esto no son muy confiables por la influencia de la H del sustrato del Ti.

#### **5.4 Caracterización fotoelectroquímica**

En resumen al aumentar las temperaturas de recocido de las películas nanotubulares hay un aumento de la cristalización y a la formación de anatasa y anatasa-rutilo, la actividad fotocatalítica, la velocidad de formación de radicales hidroxilo y la fotocorriente de las muestras aumentan notablemente debido a la mayor densidad de área superficial y a la gran área superficial específica total de las muestras SP calcinadas a 450 y 600 °C, las muestras presentan mayor actividad fotocatalítica y la mayor velocidad de formación de radicales hidroxilo y fotocorriente debido a sus estructuras mono y bifásicas, buena cristalización y a sus estructuras tubulares de mayor longitud que las muestras P. En general las eficiencias de fotodecoloración por encima del 90% del colorante naranja de metilo, fueron para las muestras de la serie SP, donde al ser tratadas térmicamente alcanzaron estructuras cristalinas de anatasa y anatasa-rutilo, ayudando así a formar potentes agentes oxidantes como el radical hidroxilo y los superóxidos en las banda de valencia y conducción.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

- [1] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki; Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 621 (2008) 254–266.
- [2] D. Regonini, A. Satka, A. Jaroenworuluck, D.W.E. Allsopp, C.R. Bowen, R. Stevens, *Electrochimica Acta* 74, 244– 253, (2012).
- [3] Yang Yang, Xiaohui Wang, *Materials Science and Engineering B* 149, 58–62, (2008).
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37–38.

- [5] G. Waldner, J. Kry´sa, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4498.
- [6] J. Kry´sa, M. Keppert, G. Waldner, J. Jirkovsky ´, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5255.
- [7] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, and J. Park, “Engineering biocompatible implant surfaces. Part I: Materials and surfaces,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 261–326, 2012.
- [8] G. A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, “Microstructure and deformation behavior of biocompatible TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium substrate,” *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 3 SPEC. ISS., pp. 359–367, 2007.
- [9] D. Docio de Lera, “Biomateriales : el Titanio en Odontología,” vol. 5, pp. 233–258, 2013.
- [10] Jan M. Macak, Hiroaki Tsuchiya, Luciano Taveira, Saule Aldabergerova, and Patrik Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7463–7465 (2005).
- [11] Jan M. Macak, Patrik Schmuki, *Electrochimica Acta* 52, 1258–1264 (2006).
- [12] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, *Adv. Mater.* 15 (2003) 624.
- [13] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, K.G. Ong, *Nanotechnology* 17 (2006) 398.
- [14] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Nature* 388 (1997) 431.
- [15] Michał Nischk, Paweł Mazierski, Maria Gazdab, Adriana Zaleska, *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014) 674–685.
- [16] S. Bauer, A. Pittrof, H. Tsuchiya, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 538–541.
- [17] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angewandte Chemie International Edition* 50 (2011) 2904–2939.
- [18] Y. Sun, G. Wang, K. Yan, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 15502–15508.
- [19] A. Haring, A. Morris, M. Hu, *Materials* 5 (2012) 1890–1909.
- [20] Z. Zhang, Md. F. Hossain, T. Takahashi, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 8528–8535.
- [21] S.K. Mohapatra, N. Kondamudi, S. Banerjee, M. Misra, *Langmuir* 24 (2008) 11276–11281.
- [22] Z. Liu, B. Pesic, K.S. Raja, R.R. Rangarajua, M. Misra, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 3250–3257.
- [23] D. Kowalski, P. Schmuki, *Chemical Communications* 46 (2010) 8585–8587.
- [24] P.M. Perillo, D.F. Rodríguez, *Sensors and Actuators B* 171/172 (2012) 639–643.

- [25] C. A. Grimes, G. K. Mor, *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*, in, Springer, 2009, pp. 358.
- [26] C. Richter, E. Panaitescu, R. Willey, L. Menon, Titania nanotubes prepared by anodization in fluorine-free acids, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 1624-1631.
- [27] C. Richter, Z. Wu, E. Panaitescu, R.J. Willey, L. Menon, Ultra-High-Aspect-Ratio Titania Nanotubes, *Advanced Materials*, 19 (2007) 946-948.
- [28] K. Nakayama, T. Kubo, A. Tsubokura, Y. Nishikitani, H. Masuda, Anodic Formation of High-Aspect-Ratio Titania Nanotubes, *Meeting Abstracts, MA2005-02* (2006) 819.
- [29] D. Regonini, C.R. Bowen, A. Jaroenworuluck, R. Stevens, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 74 (2013) 377-406.
- [30] J.M. Macak, S.P. Albu, P. Schmuki, Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 1 (2007) 181-183.
- [31] S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, P. Schmuki, 250 μm long anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes with hexagonal self-ordering, *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 1 (2007) R65-R67.
- [32] Y. Shin, S. Lee, Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Nano Letters*, 8 (2008) 3171-3173.
- [33] Diebold U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53.
- [34] R.D. Shannon, J. A. Pask "Kinetics of the Anatase-Rutile Transformation" *J. American Ceramic Society* 48 (1965) 391.
- [35] C.N.R. Rao, A. Turner, J.M. Honig "Some observations concerning the effect of impurities on the anatase-rutile transition" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 11 (1959) 173.
- [36] Leng YX, Huang N, Yang P, Chen JY, Sun H, Wang J, et al. *Surf Coat Technol* 2002;156:295.
- [37] Mac Donald DE, Deo N, Markovic B, Stranick M, Somasundaran P. *Biomaterials* 2002;23:1269.
- [38] Matsumoto Y, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki K, Ahmet P, et al. *Science* 2001; 291:854.
- [39] Chambers SA, Thevuthasan S, Farrow RFC, Marks RF, Thiele JU, Folks L, et al. *Appl Phys Lett* 2001;79:3467
- [40] G. Colombo, V.N., Anumalasetty, G. McIntosh, Nanostructured titanium alloy and method for thermomechanically processing the same, USA20140271336 A1.



- [41] L. Mishnaevsky Jr., E. Levashov, R.Z. Valiev, J. Segurado, I. Sabirov, N. Enikeev, S. Prokoshkin, A.V. Solov'yov, A. Korotitskiy, E. Gutmanas, I. Gotman, E. Rabkin, S. Psakh'E, L. Dluhoš, M. Seefeldt, A. Smolin, *Mater Sci Eng R* 81 (2014) 1–19.
- [42] Y. Estrin, E. Ivanova, A. Michalska, V.K. Truong, R. Lapovok, R. Boyd, *Acta Biomaterialia* 7 (2011) 900–906.
- [43] Kolen'ko YV, Maximov VD, Garshev AV, Meskin PE, Oleynikov NN, Chragulov BR. *Chem Phys Lett* 2004;388:411.
- [44] Sivakumar S, Krishna Pillai P, Mukundan P, Warriar K. *Mater Lett* 2002;52:330.
- [45] Jongyun Moon, Marianna Kemell, Byungki Park, Arho Suominen, Ermei Mäkilä, Risto Punkkinen, Hannu-Pekka Hedman, Hong Kim, Lippo V Lassila and Aulis Tuominen, The correlation between the interference colour and growth procedure of anodic titanium dioxide nanotube arrays, *Coloration Technology*, Vol. 130, p.p 1–7, (2013).
- [46] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 11, p.p 3–18, (2007).
- [47] Hebert, K.R.; Albu, S.P.; Paramasivam, I.; Schmuki, P. Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films. *Nat. Mater.* 2012, 11, 162–166.
- [48] Houser, J.E.; Hebert, K.R. The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films. *Nat. Mater.* 2009, 8, 415–420.
- [49] Zixue Su, Wuzong Zhou, Feilong Jianga and Maochun Hong; Anodic formation of nanoporous and nanotubular metal oxides; *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 535–544.
- [50] J.M. Hernández-López, A. Conde, J. de Damborenea, M.A. Arenas, Correlation of the nanostructure of the anodic layers fabricated on Ti<sub>13</sub>Nb<sub>13</sub>Zr with the electrochemical impedance response, *Corrosion Science*, 94 (2015) 61-69.
- [51] Khudhair D, Bhatti A, Li Y, Hamedani HA, Garmestani H, Hodgson P, Nahavandi S (2015) Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes for living cell interfacing and investigations. *Materials science & engineering C, Materials for biological applications* 59:1125-1142. 20.
- [52] Munirathinam B, Pydimukkala H, Ramaswamy N, Neelakantan L (2015) Influence of crystallite size and surface morphology on electrochemical properties of annealed TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Applied Surface Science* 355:1245-1253.

- [53] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Müller, J. Kunze, F. Müller, P. Greil, S. Virtanen, P. Schmuki, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2006, 77, 534.
- [54] A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono, P. Schmuki, *Acta Biomater.* 2009, 5, 2322.
- [55] J. Kunze, L. Müller, J.M. Macak, P. Greil, P. Schmuki, F. A. Müller, *Electrochim. Acta* 2008, 53, 6995.
- [56] A. Kar, K. S. Raja, M. Misra, *Surf. Coat. Technol.* 2006, 201, 3723.
- [57] Roy P, Berger S, Schmuki P (2011) TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition* 50 (13):2904-2939.
- [58] M. Laue, *Die Wellentheorie der Röntgenstrahlen*. Inaugural lecture, Zürich, 14 December 1912. In Max von Laue. *Gesammelte Schriften und Vorträge*, Band 1, pp. 219–244, 1961, Vieweg, Braunschweig, 1912.
- [59] W. L. Bragg; *The Diffraction of X-rays by Crystals*, Nobel Lecture, 6 September, 1915.
- [60] Pérez, N. *Electrochemical and Corrosion Sciences*. Kluwer Academic Publishers. 2004.
- [61] Le Bourhis E, Patriarche G. *Prog Cryst Growth Char Mater* 2003; 47:1.
- [62] Oliver WC, Pharr GM. *J Mater Res* 1992; 7:1564.
- [63] Field JS, Swain MV. *J Mater Res* 1993; 8:297.
- [64] KAZUYUKI HIRAO and MINORU TOMOZAWA. Microhardness of SiO<sub>2</sub> Glass in Various Environments. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 [7] 497-502 (1987).
- [65] C. B. Ponton & R. D. Rawling. Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*\_Vol. 5, Iss. 9, 1989.
- [66] R. Terzian, N. Serpone, C. Minero, E. Pelizzetti, Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania, *J. Catal.* 128 (1991) 352–365.
- [67] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [68] M.R. Hofmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [69] K. Rajeswahr, Photoelectrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 1067–1082.
- [70] T. Ohno, F. Tanigawa, K. Fujihara, S. Izumi, M. Matsumura, Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder, *J. Photochem. Photobiol. A* 127 (1999) 107–110.
- [71] Bard J. *Science* 1980; 201:139.
- [72] Woo-Jin Lee & William H. Smyrl., Oxide nanotube arrays fabricated by anodizing processes for advanced material application; *Current Applied Physics* 8 (2008) 818–821.

- [73] Diego P. Oyarzún, Ricardo Córdova, Omar E. Linarez Pérez, Eduardo Muñoz, Rodrigo Henríquez, Manuel López Teijelo & Humberto Gómez., Morphological, electrochemical and photoelectrochemical characterization of nanotubular TiO<sub>2</sub> synthesized electrochemically from different electrolytes; *J Solid State Electrochem* (2011) 15:2265–2275.
- [74] Gong, D.W., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W., Singh, R.S., Elizabeth, Z.C., Dickey, C., 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.* 16 (12), 3331–3334.
- [75] Beranek, R., Hildebrand, H., Schmuki, P., 2003. Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6, B12–B14.
- [76] Macak, J.M., Tsuchiya, H., Schmuki, P., 2005. High aspect ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization of titanium. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2100–2102.
- [77] A. Atyaoui, H. Cachet, E. M. M. Sutterb and L. Boussemli., Effect of the anodization voltage on the dimensions and photoactivity of titania nanotubes arrays; *Surf. Interface Anal.* 2013, 45, 1751–1759.
- [78] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 2006, 8, 1321.
- [79] J. L. Zhao, X. H Wang, T. Y. Sun, L. T. Li, *Nanotechnology* 2005, 16, 2450.
- [80] Andrei Ghicov, Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macak, Patrik Schmuki.; Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes; *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 505–509.
- [81] Agatino Di Paola, Marianna Bellardita and Leonardo Palmisano; Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst; *Catalysts* 2013, 3, 36-73.
- [82] Jiaguo Yu, Bo Wang; Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays; *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 295–302 Contents.
- [83] Erdem Sennik, Zeliha Colak, Necmettin Kılınc, Zafer Ziya Öztürk; Synthesis of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes for a hydrogen sensor; *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 4420–4427.
- [84] J. M. Macak · L. V. Taveira · H. Tsuchiya · K. Sirotna · J. Macak · P. Schmuki; Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization; *J Electroceram* (2006) 16: 29–34.
- [85] A. M. Vera-Jiménez, R. M. Melgoza-Alemán, M. G. Valladares-Cisneros, and C. Cuevas-Arteaga; Synthesis and Mechanical/Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotubular Structures Obtained at High Voltage; Volume 2015, Article ID 624073, 12 pages.
- [86] Magdalena Jarosz, Anna Pawlik, Joanna Kapusta-Kołodziej<sup>1</sup>, Marian irgrowth of anodic titanium dioxide (ATO) in a glycerol-based electrolyte; *Electrochimica Acta* 136 (2014) 412–421 Contents.

- [87] Yuekun Lai, Huifang Zhuang, Lan Sun, Zhong Chen, Changjian Lin; Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance; *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6536–6542.
- [88] Fen Zhang, Shougang Chen, Yansheng Yin, Chan Lin, Chaorui Xue; Anodic formation of ordered and bamboo-type TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays with different electrolytes; *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 247–252 Contents.
- [89] L. Ainouchea, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, D. Bradai; Interfacial Barrier Layer Properties of Three Generations of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays; *Electrochimica Acta* 133 (2014) 597–609 Contents.
- [90] DOMENICO REGONINI; Anodised TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis, Growth Mechanism and Thermal Stability; Tesis de doctorado; September 2008.
- [91] Prospero Acevedo-Peña, Federico González, Gonzalo Gonzalez and Ignacio González; The effect of anatase crystal orientation on the photoelectrochemical performance of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes; *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2014, 16, 26213.
- [92] Craig A. Grimes; Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO<sub>2</sub> nanotubes; *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1451–1457.
- [93] Kai Zhu, Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotubes; *Nano Letters* - February 2007.
- [94] AG Kontos, AI Kontos, D S Tsoukleris, V Likodimos, Kunze, P Schmuki and P Falaras; Photo-induced effects on self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: The influence of surface morphology; *Nanotechnology* 20 (2009) 045603 (9pp).
- [95] M. P. Gutiérrez y M. A. Castellanos; Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO<sub>2</sub>; *Mundo Nano*, Vol. 4, No. 1, enero-junio, 2011
- [96] M. Pereyr, E. Ménde, E. A. Dalchiale; NANOTUBOS DE ORIENTACIÓN VERTICAL AUTOENSAMBLADOS POR MÉTODO ELECTROQUÍMICO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN; *Revista científica de uruguay*; Recibido mayo 26, 2011- Aceptado Agosto 8, 2011.
- [97] Bridget K. Mutuma, Godlisten N. Shao, Won Duck Kim, Hee Taik Kim; Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase– brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties; *Journal of Colloid and Interface Science* 442 (2015) 1–7 Contents.
- [98] X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Harold P. Klug & Leroy E. Alexander. 2a Ed. John Wiley & Sons. Second Edition (1974)
- [99] Elements of x ray diffraction B. D. Cullity AddisonWesley 2a Ed. (1959)
- [100] Bong June Zhang and Kwang Jin Kim; Anodic-biased titania nanotube growth in low-dielectric viscous media; Vol. 4, No. 1, 47–54.

- [115] E. Le Bourhis; Indentation mechanics and its application to thin film characterization; *Vacuum* 82 (2008) 1353–1359.
- [101] S. J. Cho, K. S. Mun, D. J. Yang, H. P. Hun-Park, Y. J. Park, J. O. Kim, and W. Y. Choi, "Titanium oxide nanotubes anodized in aqueous and non-aqueous electrolytes," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 9, no. 5, pp. 449–451, 2008.
- [102] "Michele Lazzeri, Andrea Vittadini, Annabella Selloni, Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces, *Physical Review B*, Vol. 63, p.p 155409, (2001).," vol. 63, p. 155409, 2001.
- [103] S. P. Albu and P. Schmuki, "Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Electrochim. Acta*, vol. 91, pp. 90–95, 2013.
- [104] D. Docio de Lera, "Biomateriales : el Titanio en Odontología," vol. 5, pp. 233–258, 2013.
- [105] "Synthesis and Mechanical / Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotubular Structures Obtained at High Voltage," vol. 2015, 2015.
- [106] L. Aloia Games, A. Gomez Sanchez, E. Jimenez-Pique, W. H. Schreiner, S. M. Ceré, and J. Ballarre, "Chemical and mechanical properties of anodized cp-titanium in NH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F media for biomedical applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, pp. 4791–4798, 2012.
- [107] Y. Alivov, Z. Y. Fan, and D. Johnstone, "Titanium nanotubes grown by titanium anodization," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 3, pp. 5–10, 2009.
- [108] X. Xiao, K. Ouyang, R. Liu, and J. Liang, "Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 6, pp. 3659–3663, 2009.
- [109] R. Ademar, J. G. Gonzalez-Rodriguez, J. Uruchurtu, J. Porcayo-Calderon, V. M. Salinas-Bravo, G. Dominguez-Patiño, and A. Bedolla-Jacuinde, "Corrosion behavior of Fe<sub>40</sub>Al alloy with additions of Ti, Ag, and Cr in molten KCl + ZnCl<sub>2</sub>," *Int. J. Corros.*, vol. 2012, 2012.
- [110] J. Zhao, X. Wang, T. Sun, and L. Li, "Crystal phase transition and properties of titanium oxide nanotube arrays prepared by anodization," *J. Alloys Compd.*, vol. 434–435, no. SPEC. ISS., pp. 792–795, 2007.
- [111] U. Ducati, G. Lecis Coccia, G. Caironi, "Electrochemical evaluation of hot corrosion resistance of metallic materials" materials Chemistry and Physics, Volume 8, Issue 2, February 1983, Pages 135-145
- [112] Cuevas-Arteaga, C. "Corrosion study of HK-40m alloy exposed to molten sulfate/vanadate mixtures using the electrochemical noise technique." *Corrosion Science* 50.3 (2008): 650-663.
- [113] E. F. Diaz, C. Cuevas-Arteaga, N. Flores-García, S. Mejía Sintillo, and O. Sotelo-Mazón; Corrosion Performance of AISI-309 Exposed to

Molten Salts V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 700°C Applying EIS and *R<sub>p</sub>* Electrochemical Techniques; Journal of Spectroscopy, Volume 2015, Article ID 826759, 12 pages.

[114] O. R. Perez, S. Valdez, A. Molina, S. Mejia-Sintillo, C. Garcia-Perez, V. M. Salinas-Bravo, J.G. Gonzalez-Rodriguez; Corrosion Behavior of Al–Mg–Zn–Si Alloy Matrix Composites Reinforced with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 3.5% NaCl Solution; Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 7300 – 7311.

[115] Liu, C., Wang, Y., Wang, M., Huang, W. & Chu, P. K. Electrochemical stability of TiO<sub>2</sub> nanotubes with different diameters in artificial saliva. Surf. Coatings Technol. 206, 63–67 (2011).

[116] eDmetrescu, I., Pirvu, C. & Mitran, V. Effect of nano-topographical features of Ti/TiO<sub>2</sub> electrode surface on cell response and electrochemical stability in artificial saliva. Bioelectrochemistry 79, 122–129 (2010).

[117] G.A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Acta Biomaterialia 3, 359–367 (2007).

[118] C. Y. Tang, C. P. Tsui, D.J. Janackovic, P. S. Uskokovic, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 8/3, 1194–1199 (2006).

[119] D.A. Lucca, K. Herrmann, M.J. Klopstein. Nanoindentation: Manufacturing Technology 59, 803–819 (2010).

[120] Paulo Soares, Alexandre Mikowski, Carlos M. Lepienski, Emanuel Santos, Jr., Gloria A. Soares, Vitoldo Swinka Filho, Neide K. Kuromoto. Hardness and Elastic Modulus of TiO<sub>2</sub>

Anodic Films Measured by Instrumented Indentation. Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI: 10.1002/jbm.b.30900

[121] Xiaodong Li, Bharat Bhushan, Materials Characterization 48, 11–36 (2002) “Standard Practice for Instrumented Indentation Testing,” E2546–07, ASTM International, West Conshohocken, PA (2007) “Metallic Materials–Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters,” ISO 14577, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland (2002).

[122] X.-Y. Chuan, A.H.Lu, J. Chen, N.Li, Y.J.Guo; Microstructure and photocatalytic activity of natural rutile from China for oxidation of methylene blue in water; Mineral Petrol (2008) 93: 143–152.

[123] A. Catalysis, “Ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process,” no. July 2017, 2014.

[124] A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, vol. 3, no. 1. 2013

[125] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications,” J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012

- [126] Y. R. Smith, R. S. Ray, K. Carlson, B. Sarma, and M. Misra, "Self-Ordered titanium dioxide nanotube arrays: Anodic synthesis and their photo/electrocatalytic applications," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 7, pp. 2892–2957, 2013
- [127] H. Khan and D. Berk, "Effect of a Chelating Agent on the Physicochemical Properties of TiO<sub>2</sub>: Characterization and Photocatalytic Activity," *Catal. Letters*, vol. 144, no. 5, pp. 890–904, 2014.
- [128] M. M. Islam and S. Basu, "Understanding photoelectrochemical degradation of methyl orange using TiO<sub>2</sub>/Ti mesh as photocathode under visible light," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 3554–3561, 2016.
- [129] Y. Castro and A. Durán, "Ca doping of mesoporous TiO<sub>2</sub> films for enhanced photocatalytic efficiency under solar irradiation," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 78, no. 3, pp. 482–491, 2016.
- [130] Tesis de Doctorado de ingeniería; Vorgelegt von Sergiu P. Albu; Morphology and Growth of Titania Nanotubes. Nanostructuring and Applications; Erlangen 2012.

## **ANEXO A**

### **TRABAJOS PUBLICADOS EN EL MARCO REALIZADO DE ESTA TESIS**

#### **Proceedings**

1. S. Mejía Sintillo<sup>1</sup>, C. Cuevas Arteaga, R. Ma. Melgoza Alemán, P. Mijaylova Nacheva, Septiembre-2017. "Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotubular Films Exposed in an Aqueous Solution with a pH = 3.2". MRS Advances, vol. 12, pp. 2721-2128.
2. S. Mejía Sintillo, C. Cuevas Arteaga, R. Ma. Melgoza and P. Mijailova Nacheva. Enero-2017. "Electrochemical and Mechanical Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Obtained by Anodic Oxidation at High Voltage". Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1815, pp. 1-11.

#### **Participación en congresos**

1. Salomón Mejía Sintillo, Ociel Rodriguez Perez, Nestor Starlin Flores Garcia TiO<sub>2</sub> nanotubular films: electrochemical behavior in an acidic medium after the heat treatment. Simposio Internacional Transdisciplinaria en las Ciencias Físicas y Equidad de Género, Morelos, México, 8-10 de marzo del 2017.
2. S. Mejía Sintillo, C. Cuevas Arteaga, R. Ma. Melgoza y Ma. Guadalupe Valladares C. "Fabricación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante anodización electroquímica a temperatura ambiente con alto voltaje". Tercer coloquio diseño y textura de nanoestructuras, Universidad de San Luis Potosi, Mexico. 1-2 de diciembre del 2014.
3. C. Cuevas Arteaga, S. Mejía Sintillo, Ma. Guadalupe Valladares y Rosa Ma. Melgoza. Síntesis y caracterización de nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtenidos a alto voltaje mediante la exposición de láminas de Ti en glicerol-NH<sub>4</sub>F.XXX congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica y el 8th meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. Boca del rio Veracruz, 7 de junio del 2015.
4. Salomón Mejía Sintillo, Cecilia Cuevas Arteaga, Petia Mijaylova Nacheva y Rosa Ma. Melgoza Alemán. Formación y caracterización electroquímica de películas nanotubulares de TiO<sub>2</sub> mediante una solución 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un pH=6.7. Cuarto coloquio de técnicas electroquímicas. Cuernavaca, Morelos 22 y 23 de septiembre del 2016.