

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>**  
**OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA**

**NICOLÁS ALEJANDRO BRAVO LILLO**

**Profesor Guía: Dr. Singh Dinesh Pratap**  
**Tesis para optar al título profesional de**  
**Ingeniero Físico**

**Santiago, Chile.**

**2014**

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIA**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>**

**OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA**

**NICOLÁS ALEJANDRO BRAVO LILLO**

Profesor Guía: Dr. Singh Dinesh Pratap

Profesores Comisión:

Dr. Daniel Serafini

Dr. Juliano Casagrande

Dr. Juan Escrig

Tesis para optar al Título profesional de Ingeniero Físico

Santiago, Chile

2014

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub>  
OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ANÓDICA”

NICOLÁS ALEJANDRO BRAVO LILLO

Este trabajo de Graduación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Dinesh Singh del Departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora del candidato, Dr. Daniel Serafini, Dr. Juliano Casagrande y Dr, Juan Escrig.

.....  
Dr. Daniel Serafini

.....  
Dr. Juliano Casagrande

.....  
Dr. Juan Escrig

.....  
Dra. Yolanda Vargas (Directora)

.....  
Dr. Dinesh Singh (Profesor Guía)

**© Nicolás Alejandro Bravo Lillo**

Se autoriza la reproducción parcial o total de esta obra, con fines académicos, por cualquier forma, medio o procedimiento, siempre y cuando se incluya la cita bibliográfica del documento.

## Dedicatoria

*Dedico este trabajo a mi familia. A mis padres Manuel y Verónica por confiar en mí y apoyarme incondicionalmente en todo momento. Sé que este trabajo además de representar el término de mi carrera universitaria, representa también el fin de una labor noble planteada hace muchos años atrás.*

*A mis hermanos, Carlos y Cristian, hombres íntegros, sabios y nobles, que me han mostrado la calidad de profesional que aspiro a ser en el futuro.*

*A la memoria de mis abuelos: Ana Iturralde y Luis Lillo, quienes fueron los primeros en mi familia que visualizaron que la educación es lo más importante que se le puede heredar a un hijo.*

## Agradecimientos

I deeply and truly appreciate to my guide professor Dr. Dinesh Singh for giving me the opportunity to work beside him, starting the Nano Laboratory in USACH. Even that he don't know me in the beginning and in that time I have no idea of Nanoscience, he opened the door of his laboratory without prejudgements, always with warm, deep and true conversations about life and physics. So always I'll be grateful for this opportunity , धन्यवाद!.

También quiero agradecer a mis compañeros de Laboratorio, Willy Klockner y Javier Enriquez, esperando que este sea el precedente de trabajos mucho mejores del que pude entregar en este escrito. A Carlos, Ariel, Bastián, Luis, Nancy, y todos los que están por llegar, espero haber aportado mi grano de arena en dejar un lugar digno y de calidad en el que puedan formarse como hombres y mujeres de Ciencia. Agradezco a todos los que compartieron conmigo estos años, los que tuvieron tiempo para sentarse compartiendo su cotidianeidad, y los que me mostraron que avanzar siempre fue una opción: Felipe Lagos, Cristian Ayala, José Mercado, Daniel Montofre, Patricio Espinoza, José Diaz, Manuel Sepulveda, Alberto Navarrete, Francisco Marín, Claudio Ortiz, Rodrigo Acevedo, Ignacio Calderon, Claudio Aguilera, Daniela Pinto, Eduardo Jara, Felipe Pardo, Salvador Tamayo, Marcelo Salgado, Ivonne Vicencio, a la querida FAF (Diegos, Gonzalos, Simón, Pablo, Guillermo, Adrián, Daniel, Felipe, Carlos) y muchos otros que harían esta lista interminable.

A todos ustedes, mi gratitud eterna.

## Resumen

Esta tesis trata de la síntesis electroquímica de una capa de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por oxidación anódica, la que crece encima de una placa de titanio anodizada, obteniendo una capa de este óxido, que a nano-escala presenta una geometría nanotubular que crece en una dirección privilegiada en forma ordenada. Se anodiza una placa de titanio de alta pureza en una solución compuesta de una fuente de fluoruros ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) frente a un cátodo del mismo material, el sistema es sometido a un voltaje constante durante un tiempo prolongado para obtener la geometría buscada. Se estudia la densidad de corriente con respecto al tiempo, como una forma de describir el proceso de crecimiento de tubos.

En especial, se propone una nueva técnica de doble anodización (invirtiendo polaridades entre ánodo-cátodo en una segunda anodización) para obtener nanotubos libres (que se desprenden de la placa de titanio). Con este método se lograron muestras finas de óxido que se desprendieron naturalmente, luego de la anodización. Se plantean hipótesis del efecto descubierto.

Se caracterizan las muestras con microscopia SEM que muestra la obtención de geometrías tubulares, y XRD para confirmar la presencia de Ti-O, como su estructura cristalina (amorfa y luego de calcinada anatasa). Adicionalmente se realiza una caracterización fotoeléctrica del material, como material apto para generar la electrolisis del agua en una celda foto-electroquímica. Se miden curvas corriente-voltaje (IV) de una muestra de tubos con y sin radiación solar, en un

sistema de tres electrodos, usando un potenciostato configurado con equipo Keithley SMU.

# Tabla de Contenido

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 PROPOSICIÓN DE TRABAJO</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 Objetivos.....	3
<b>1.2 NANOMATERIALES</b> .....	<b>4</b>
1.2.1 Propiedades alteradas a la nano-escala.....	7
1.2.2 Resumen histórico y estado del arte .....	12
<b>1.3 DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>14</b>
1.3.1 Propiedades .....	15
<b>1.4 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>17</b>
<b>1.5 ANODIZACIÓN</b> .....	<b>18</b>
1.5.1 Anodización del Aluminio .....	21
1.5.2 Anodización del titanio .....	22
1.6.1 Química de las reacciones involucradas.....	27
1.6.3 Parámetros de control en la morfología final del arreglo de nanotubos .....	38
1.6.3.1 Tipo de electrolito .....	38
1.6.3.2 Cantidad de agua.....	41
1.6.3.3 Cantidad de Fluoruro .....	43
1.6.3.4 pH .....	44
1.6.3.5 Voltaje .....	45
1.6.3.6 Tiempo.....	48
1.6.3.7 Temperatura.....	50
1.6.3.8 Temperatura de calcinación .....	51
1.6.3.9 Otros .....	52
<b>1.7 APLICACIONES</b> .....	<b>54</b>
1.7.1 DSSC.....	55
1.7.2 Foto-Catálisis.....	60
1.7.2.1 Electrolisis y producción de hidrogeno .....	62
1.7.2.2 Mineralización de contaminantes orgánicos .....	62
1.7.2.3 Inactivación de Microorganismos .....	64
1.7.2.4 Reducción de CO <sub>2</sub> .....	65
1.7.3 Sensor de Hidrógeno.....	65
1.7.3.1 Sensores de hidrógeno Autolimpiantes .....	66
1.7.4 Aplicaciones Médicas.....	68
<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>69</b>
2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES USADOS .....	69
2.2 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS USADOS .....	70
2.3.1 Celda de anodización .....	71
2.3.2 Celda Foto-electroquímica .....	74
<b>3. RESULTADOS</b> .....	<b>77</b>
3.1 IMÁGENES ÓPTICAS Y SEM .....	77
3.1.1 Nanotubos Libres.....	84
3.2 DENSIDAD DE CORRIENTE VERSUS TIEMPO .....	87

<b>3.3 XRD</b> .....	<b>92</b>
<b>3.4 CARACTERIZACIÓN FOTOELÉCTRICA</b> .....	<b>94</b>
<b>4. ANÁLISIS Y CONCLUSIONES</b> .....	<b>97</b>
<b>4.1 NANOTUBOS DE TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>97</b>
<b>4.2. NANOTUBOS LIBRES</b> .....	<b>99</b>
<b>4.3 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS</b> .....	<b>101</b>
<b>4.4 CONCLUSIONES FINALES</b> .....	<b>102</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>103</b>
<b>6. ANEXO</b> .....	<b>109</b>
<b>A. EQUIPOS SMU: 2 WIRE vs 4 WIRE</b> .....	<b>109</b>
<b>B. FUNCIONAMIENTO DE UN POTENCIOSTATO</b> .....	<b>112</b>

## Índice de Tablas

**Tabla 1.1:** Medidas características de la celda base para las estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 1.2:** Variación del ancho de la pared y el largo final del arreglo tubular con respecto a la temperatura de anodizado.

**Tabla 2.1:** Características y capacidades de equipo Keithley 2410.

**Tabla 2.2:** Características y capacidades de equipo Keithley 2612B.

**Tabla 2.3:** Composición del electrolito tipo para todas las anodizaciones.

## Índice de Figuras

- 1.1:** Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  anodizados en una placa de titanio a 60[V] en electrolito orgánico con cantidades características de  $\text{NH}_4\text{F}$ .
- 1.2:** Esquema de la dimensionalidad (0D-3D) en la que se clasifican los nanomateriales.
- 1.3:** Copa de Lycurgus y Acero de Damasco
- 1.4:** Esquema de la formación de nanotubos de carbono
- 1.5:** Esquema temático del efecto de una gran área superficial en reacciones electroquímicas
- 1.6:** Soluciones coloidales de Oro de diferentes colores dependiendo del tamaño y forma del oro nanoparticulado.
- 1.7:** Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : Anatasa, Brookita y Rutilo.
- 1.8:** Minerales de Anatasa, Brookita y Rutilo.
- 1.9:** Estructura electrónica de algunos óxidos metálicos comparado con el potencial redox de algunas especies.
- 1.10:** Esquema básico de una celda de anodización.
- 1.11:** Imagen SEM de alúmina porosa.
- 1.12:** Anodizado en ácido sulfúrico de una aleación de Titanio Grado 5 para producir el coloreado del material
- 1.13:** Imágenes SEM de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  anodizados a 60[V] en un electrolito compuesto de 0,25 wt(weight percent)%  $\text{NH}_4\text{F}$ .
- 1.14:** Idealización del arreglo tubular con sus dimensiones características; Variación del ancho de la pared con respecto a la posición del largo.
- 1.15:** Migración de Iones en el proceso de anodización de  $\text{TiO}_2$ .
- 1.16:** Comportamiento de las curvas de Corriente vs Tiempo en la anodización del  $\text{TiO}_2$  de un electrolito con y sin fluoruros.
- 1.17:** Etapas en el crecimiento de nanotubos con respecto a la curva de Corriente vs tiempo.
- 1.18:** Segunda Etapa (acercamiento de la figura 1.17)
- 1.19:** Tercera Etapa (acercamiento de la figura 1.17)

- 1.20:** Migración de fluoruros dentro del óxido para producir la separación de tubos.
- 1.21:** Creación de regiones de vacío para producir la separación de tubos.
- 1.22:** Generaciones de Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con respecto al electrolito y técnicas usadas.
- 1.23:** Variación de la velocidad de crecimiento de los tubos anódicamente formados con respecto a la cantidad de agua presente en el electrolito.
- 1.24:** Relación entre el contenido de agua, el voltaje y diámetro de los tubos.
- 1.25:** Relación entre el contenido de fluoruros, el voltaje y el largo del arreglo tubular.
- 1.26:** Variación de la velocidad de disolución de los tubos anódicamente formados con respecto al pH del electrolito.
- 1.27:** Variación del diámetro de los tubos con respecto al voltaje para distintos electrolitos.
- 1.28:** Variación del ancho de la pared con respecto al voltaje en un electrolito compuesto de NaF/Glycerol.
- 1.29:** Estructuras exóticas de  $\text{TiO}_2$  producidas por la variación del voltaje.
- 1.30:** Variación del largo del arreglo tubular de  $\text{TiO}_2$  con respecto al tiempo de anodizado.
- 1.31:** Calcinación de un arreglo tubular de  $\text{TiO}_2$  desde los  $200[^\circ\text{C}]$  hasta los  $800[^\circ\text{C}]$ .
- 1.32:** Variación del largo del arreglo tubular con respecto al número de anodizaciones y la conductividad del electrolito.
- 1.33:** Esquema del funcionamiento de una celda solar DSSC.
- 1.34:** Esquema de la construcción de una celda solar DSSC utilizando un arreglo de  $\text{TiO}_2$  nanotubular.
- 1.35:** Concepto de Bard para un semiconductor irradiado en contacto con un electrolito (Fotocatálisis).
- 1.36:** Esquema de la degradación de contaminantes orgánicos en la superficie de un semiconductor.
- 1.37:** Cambio en la resistencia eléctrica de un arreglo tubular expuesto a cantidades controladas de Hidrógeno (ppm)
- 1.38:** Cambio en la resistencia eléctrica de un arreglo tubular expuesto a contaminación por aceite de motor, antes y después de la exposición a radiación UV.
- 2.1:** Celda de anodización usada.
- 2.2:** Montaje experimental de la celda de anodización.

**2.3:** Celda foto-electroquímica.

**2.4:** Montaje experimental celda foto-electroquímica.

**3.1:** Imágenes SEM de muestra anodizada a 10[V] a diferentes magnificaciones.

**3.2:** Imágenes SEM de muestra anodizada a 20[V] a diferentes magnificaciones

**3.3:** Imágenes SEM de muestra anodizada a 30[V] a diferentes magnificaciones, antes y después de sonificado.

**3.4:** Imágenes SEM de muestra anodizada a 40[V] a diferentes magnificaciones.

**3.5:** Imágenes SEM de muestra anodizada a 50[V] a diferentes magnificaciones, antes y después de sonificado

**3.6:** Imagen SEM de la capa de nanopasto encima de muestra anodizada 50[V] en electrolito tipo.

**3.7:** Variación del diámetro de los tubos con respecto al voltaje de anodizado.

**3.8:** Desprendimiento de las muestras de la placa de titanio anodizada.

**3.9:** Muestras de 40[V] (fija) y 50[V] (libre), anodizadas 1 hora inversamente y 20 horas de manera normal.

**3.10:** Muestras de TiO<sub>2</sub> libres por anodizado inverso.

**3.11:** Imágenes SEM de nanotubos libres producidos por anodización inversa de 1 hora, 20 horas anodización normal.

**3.12:** Densidad de corriente con respecto al tiempo de anodización de muestras desde 10[V] a 60[V] en primera anodización inversa de 45 minutos.

**3.13:** Densidad de corriente de la primera media hora con respecto al tiempo de anodización de muestras desde 10[V] a 60[V] en segunda anodización normal de 20 horas.

**3.14:** Densidad de corriente con respecto al tiempo de anodización de muestras desde 10[V] a 60[V] en la segunda anodización de 20 horas.

**3.15:** Densidad de corriente con respecto al tiempo de anodización de muestras desde 20[V] a 60[V] en primera anodización inversa de 1 hora.

**3.16:** Corriente con respecto al tiempo de anodización de la primera hora de muestras desde 20[V] a 60[V] en la segunda anodización de 20 horas.

**3.17:** Corriente con respecto al tiempo de anodización de muestras desde 20[V] a 60[V] en la segunda anodización de 20 horas.

**3.18:** Patrón de difracción de rayos X (XRD) de las muestras previa calcinación, y después de calcinado a 550[°C] por hora y media.

**3.19:** Densidad de corriente de muestra de TiO<sub>2</sub> anodizada a 40[V] en celda foto-electroquímica, con y sin radiación solar incidente.

**3.20:** Fotoeficiencia de la muestra de TiO<sub>2</sub> anodizada a 40[V] en celda foto-electroquímica.

Los principios de la Física, tan lejos como puedo ver, no hablan contra la posibilidad de maniobrar cosas átomo por átomo. No es un intento de violar ninguna ley; es algo, en principio, que puede ser hecho; pero, en la práctica, no ha sido realizado, porque nuestro progreso tecnológico aún es demasiado grande para manipular los átomos a tal nivel.

Richard Feynman

# 1. Introducción

## 1.1 Proposición de Trabajo

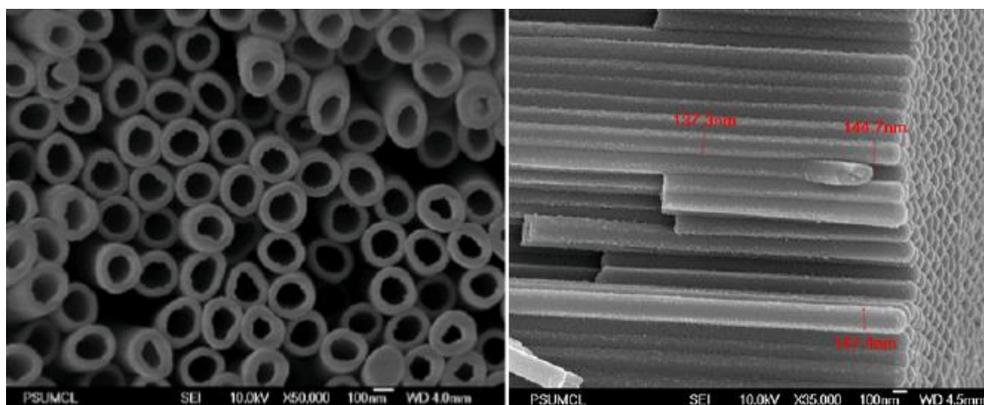
Esta tesis trata de la síntesis de nanotubos libres de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). A través de la técnica de anodización u oxidación anódica (ya que ocurre la oxidación de un material que funciona como ánodo), se puede lograr hacer crecer una estructura ordenada de tubos, los cuales crecen en una dirección preferencial sobre una placa de titanio (Figura 1.1).

Estos tubos crecen perpendiculares a la placa anodizada y en forma ordenada como se muestra en la figura 1.1. Los materiales estructurados de esta forma, se conocen como estructuras alargadas en el estado del arte, se definen por una gran área superficial versus una minimización de su volumen. Se puede obtener un gran control sobre el diámetro y el largo de estos tubos controlando las variables de anodización. Estos materiales debido a su tamaño, presentan fenómenos fisicoquímicos peculiares comparados al mismo material estructurado de manera bulto (del *bulk* en inglés). Por así decirlo, estos sistemas rompen con las medidas

características en que se producen ciertos fenómenos, dándole un nuevo campo en donde estos fenómenos empiezan a ser dependientes de la geometría reducida.

Para este trabajo se encontró un método viable para obtener nanotubos libres (Free Standing Nanotubes) que se desprenden de la placa de titanio inicial. Al polarizar catódicamente la placa de titanio (se realiza una primera anodización ocupando la placa inicial como cátodo u electrodo negativo por un tiempo breve, para luego anodizarla normalmente ocupando la placa como ánodo u electrodo positivo), se lograron obtener muestras que se desprenden de la placa de titanio inicial, nanotubos libres con un extremo cerrado y otro extremo abierto.

Esta técnica es novedosa en el estado del arte hasta la fecha actual. Existen otras técnicas para obtener nanotubos libres bajo tratamientos químicos, termales, mecánicos u variando otras variables de anodización. Se plantea la hipótesis del efecto de la polarización catódica en el titanio como iniciador de este efecto.



**Figura 1.1: Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por anodización de una placa de titanio a 60[V] en un electrolito de EG (Etilenclícol) que contiene cantidades características de  $\text{NH}_4\text{F}$ . [1]**

Dentro de todos los óxidos de metales de transición, el  $\text{TiO}_2$  es uno de los materiales más estudiados en los últimos 10 años (con más de 40.000 publicaciones). El uso del  $\text{TiO}_2$  tiene potencialidades en reacciones foto-catalíticas (producción de hidrógeno, limpieza de contaminantes, materiales autolimpiantes y superficies antibacteriales), elaboración de paneles solares (DSSC), baterías de litio, sensores de hidrógeno, pantallas digitales y variadas aplicaciones médicas, siendo un material muy prometedor para el futuro.

### **1.1.1 Objetivos**

El objetivo de este trabajo de tesis se basa en tres partes:

1. Síntesis de arreglos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , anodizando inversamente, lo que resulta en una técnica novedosa. Controlando las variables de anodizado para obtener arreglos tubulares. Bajo ciertas condiciones se obtendrán nanotubos libres (Free Standing Nanotubes) que se desprenden de su placa inicial.
2. Elaboración de una celda foto-electroquímica para la caracterización fotoeléctrica de las muestras y obtención de una medida de su eficiencia bajo radiación solar para la electrólisis del agua.
3. Caracterización SEM que verifica la obtención del arreglo, además de XRD para obtener confirmación de la composición de las muestras, como de su estructura cristalina (Amorfa y Anatasa).

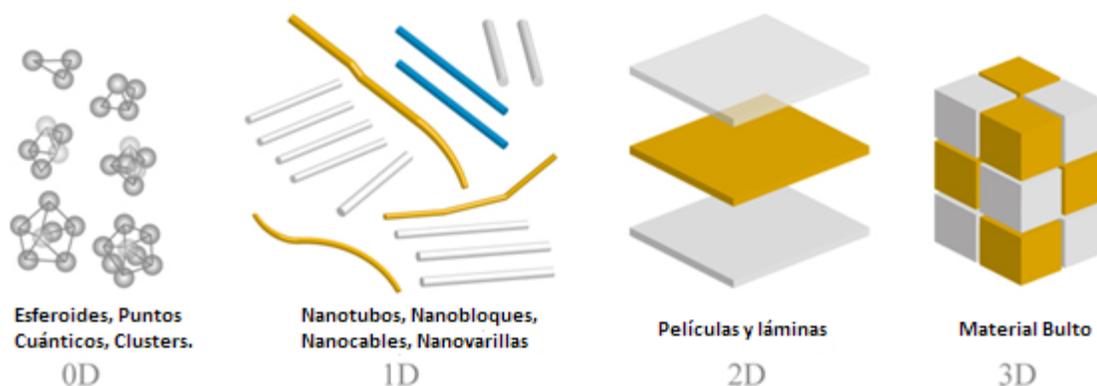
## 1.2 Nanomateriales

El término nanomaterial refiere a los sólidos que tienen sus dimensiones características en el orden de los nanómetros ( $10^{-9}$  [m] o [nm]) o cercanas a éste. Se habla por convención de nanoescala en el rango comprendido entre los 1 y 100 [nm], aunque se usa habitualmente este término para materiales sintetizados hasta rangos de 1 [um]. A pesar de que el termino nanomaterial refiere en primera instancia a materiales nano-métricos, el termino es mejor usado para los materiales que debido a su tamaño ínfimo, son capaces de alterar el comportamiento de los electrones comparados con los materiales bulto. El confinamiento al que se ven sometido los electrones normalmente, es alterado a estas escalas tal que la densidad de estados de los electrones cambian dependiendo de las dimensiones confinadas (desde ninguna a todas las dimensiones espaciales).

Una forma de analizar este problema cuántico, viene de la solución del electrón en un pozo de potencial o encerrada en una caja. Este problema es típico en los cursos de mecánica cuántica y tiene soluciones (energías posibles para el electrón) en niveles discretos y dependientes de los largos de la caja en el que está confinado. Existen materiales conocidos como puntos cuánticos (0D), tan pequeños que son similares a la caja estudiada y permiten efectos novedosos comparados con el mismo material estructurado en forma bulto debido a estos efectos de confinamiento cuántico. A medida que alguna de las dimensiones espaciales (largo, ancho y profundidad del material modelado como una caja) del material son mayores a la

nano-escala, aparecen distintas clasificaciones de la dimensionalidad (3D,2D,1D,0D)

Existe una cantidad gigante de geometrías para las estructuras sintetizadas. Se clasifican en dimensiones, siendo el número dimensional, el número de dimensiones no confinadas a la nanoescala ( $< 100$  [nm]). Las estructuras 1D tienen el largo mayor a esta escala (figura 1.2). De la misma forma las estructuras 0D representan nanopartículas, puntos cuánticos o esferoides (todas las dimensiones en la nanoescala), y las estructuras 2D representan pequeñas placas de espesor nanométrico (solo una dimensión, el ancho en nanoescala).



**Figura 1.2: Representación de las dimensiones (0D-3D) de una nanoestructura.**

Por ende, las estructuras 3D representan el material bulto. Se presupone que los materiales bulto están compuestos de muchas secciones de nanomateriales en contacto, con diferentes orientaciones y formas. Para los nanomateriales 3D que son estudiados como nanomateriales, se pueden considerar como conjuntos semi-ordenados de nano-partículas, nanocables, o estructuras de nanocapas.

A través de esta clasificación, los materiales sintetizados en esta tesis pertenecen a nanomateriales de 1D, representados por estructuras alargadas como los nanotubos, nanocables y nanovarillas (figura 1.2).

El descubrimiento de la síntesis de estos materiales es relativamente nuevo, especialmente porque los materiales para caracterizarlos solo tienen unas décadas más de antigüedad (como la microscopía electrónica, que permite su visualización directa). Aunque existen ciertos chispazos en la historia.

Un ejemplo es la copa Lycurgus, de origen romano y con alrededor de 1600 años de antigüedad, la que actualmente se exhibe en el museo Británico. La copa se compone de una matriz de vidrio sobre un soporte de cobre. Esta copa tiene la particularidad de brillar con un color verde cuando la luz para iluminarla es reflejada sobre el frente, y de un color rojo cuando la luz atraviesa la copa por detrás. Este efecto se produce por la interacción de la luz con diferentes nanoestructuras de oro, plata y cobre que se encuentran en una solución coloidal con el vidrio, las cuales pueden haber contaminado accidentalmente la matriz cuando ésta fue realizada.

Otro ejemplo interesante es el famoso acero de Damasco, famoso en el mundo antiguo entre el 1100 y el 1700 D.C., por la manufactura de espadas legendarias con una dureza y filo casi eternos, las cuales eran capaces de cortar sedas en el aire o romper rocas sin perder su filo. Estas espadas fueron conocidas en el mundo occidental en las primeras cruzadas y muy aclamadas en la época. El acero

damasquino era una aleación de hierro con grandes cantidades de carbono. El proceso artesanal exacto se perdió en el olvido pero se presupone que en la manufactura, los carburos llegaban a precipitar en forma de micropartículas ordenadas en capas o bandas en el cuerpo de la hoja. Los carburos son más duros y permiten dar esta característica mixta de dureza y flexibilidad, ideal para las espadas.



**Figura 1.3:** (Superior Izquierda), Copa de Lycurgus con iluminación frontal. (Superior Derecha), Copa de Lycurgus con iluminación trasera. (Inferior Izquierda), Acero damasquino de una daga iraní del siglo XVIII, (Inferior Derecha) Acercamiento al patrón de la daga.

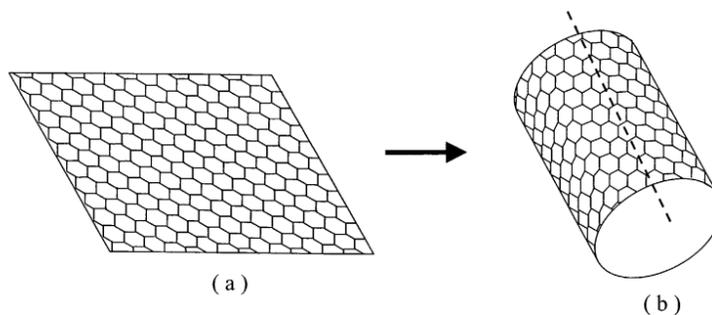
### 1.2.1 Propiedades alteradas a la nano-escala

La importancia de estos materiales radica en que sus propiedades fisicoquímicas se ven alteradas por su geometría reducida. Como resultado del pequeño tamaño, los átomos y moléculas de estas partículas pueden enlazarse de forma diferente de la que lo harían con respecto al mismo material bulto. Estas distancias mayores solo 1

a 2 órdenes de magnitud que las escalas atómicas o moleculares, hacen entrar en juego efectos debido al tamaño.

Mientras una substancia es reducida a dimensiones nanométricas, tanto la banda prohibida (*“band gap”*, la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción), como la distancia entre los niveles de energía electrónicos adyacentes se ven modificados. Esta banda influencia directamente si una partícula es un conductor, un aislante, o un semiconductor.

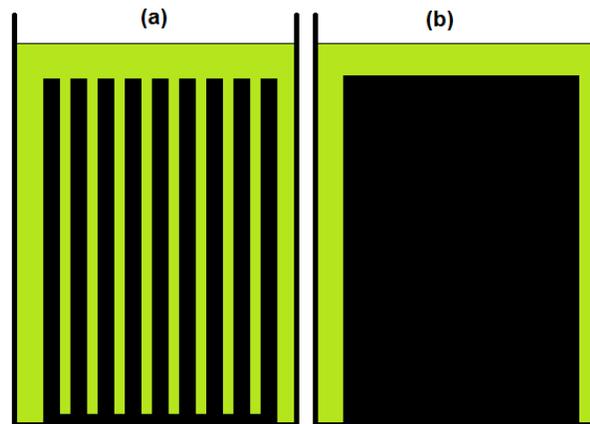
Un ejemplo excelente de este efecto son los nanotubos de carbono. Estos pueden ser fabricados de una capa única (plano) de átomos de carbono ordenados en una estructura tipo grafito. Esta capa puede ser “enrollada” para formar nanotubos de una única pared (Single Walled Nanotubes o SWNT, figura 1.4) con un diámetro que parte desde unos pocos nanómetros. El diámetro del tubo marca el comportamiento eléctrico del material (conductor o semiconductor de baja y alta banda), ya que este afecta directamente el band gap del material que puede ser sintonizado a diferentes diámetros.



**Figura 1.4: Plano atómico de átomos de carbono ordenados hexagonalmente, similar al grafito.**

**(b) El plano de a, enrollado para formar un tubo o cilindro de una sola pared (SWNT)**

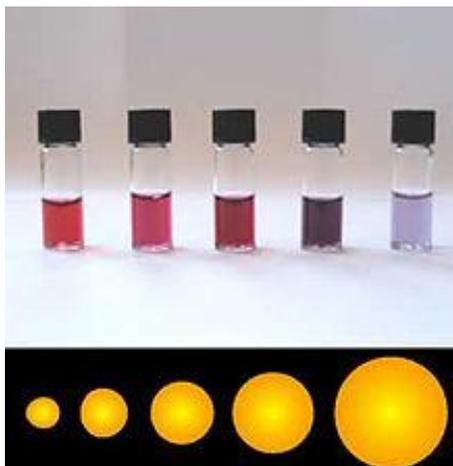
Pero las geometrías reducidas no solo tienen efecto en las bandas prohibidas de un material. Las propiedades químicas de los materiales también están influenciadas por la geometría reducida, especialmente en elementos alargados. Los elementos con una gran área superficial, son capaces de acelerar la velocidad de las reacciones. Estos elementos (arreglo de tubos, elementos porosos y materiales no compactos), pueden reaccionar a velocidades mucho más rápidas que aquellos materiales monolíticos, ya que una mayor área se encuentra expuesta para poder reaccionar a la solución en contacto (figura 1.5). Por esto, un gran porcentaje de los átomos en la solución serán expuestos a la superficie del material, lo que influye las propiedades químicas, especialmente para los materiales nano-estructurados que pueden actuar como catalizadores de ciertas reacciones electroquímicas. Para ejemplificar esto, en la figura 1.5 se propone una ilustración 2D, en donde se muestra un material tubular (a) versus un material compacto (b), expuestas a una solución determinada (verde).



**Figura 1.5:** Una mayor área superficial se encuentra disponible para reaccionar en (a) (nanotubos, capas porosas y materiales no monolíticos) que en (b) (materiales compactos).

En general, también la conductividad eléctrica y la permeabilidad magnética son afectadas a geometrías reducidas, dando esto un nuevo campo de aplicación en electrónica y almacenamiento de información. Otras propiedades tan habituales como el color de un material, se pueden ver afectadas por geometrías reducidas (Figura 1.6). Soluciones coloidales con nanopartículas de oro de diferente tamaño, producirán soluciones de diferentes colores, muy distintas al color dorado común al que estamos habituados.

El poder interactuar con la materia a escalas tan pequeñas conlleva la aparición de nuevas propiedades para los materiales que las componen, siendo este el afán y el norte de cientos de grupos de investigación actualmente dedicados a la nanotecnología.



**Figura 1.6: Soluciones coloidales de nano-partículas (esferoides) de oro, las diferencias en el color se generan por las diferencias de tamaño. Abajo se muestra la relación de tamaño para cada muestra.**

Ya Richard Feynman en 1959, a través de su charla “There’s plenty room at the bottom” visualizó la posibilidad de poder construir materiales en la escala atómica o cercana a ésta, las nuevas propiedades que estos materiales podrían tener y el auspicioso futuro de aplicaciones en las que teóricamente (en el momento de su presentación) se podrían usar.

En especial, el  $\text{TiO}_2$  bulto ya presenta propiedades peculiares, que se ven optimizadas utilizando geometrías nano-métricas. El arreglo de nanotubos obtenido por anodización presenta características que permiten y optimizan ciertos procesos claves, especialmente dados por la gran área superficial de éste.

## 1.2.2 Resumen histórico y estado del arte

La historia moderna de la nanotecnología empieza con las primeras caracterizaciones de microestructuras que pudieron realizarse, las que nacieron con la invención del microscopio electrónico de transmisión (TEM) en la década de los 30 por el físico alemán Ruska, lo que permitió poder estudiar la geometría de la materia a muy pequeña escala. En 1952 [3] se sintetizó electroquímicamente alúmina (óxido de aluminio) y se analizó con TEM para descubrir una capa porosa altamente ordenada, en donde el diámetro del poro dependía del voltaje de anodización. En el otro lado del mundo, en el mismo año [4], en la Rusia Socialista, se obtuvo la primera imagen de un nanotubo de carbono con microscopía electrónica. En esos años, el mundo estaba separado por la cortina de hierro de la guerra fría, que no permitió conectar los esfuerzos de los dos lados del planeta, y dejó este primer estudio en la sombra hasta que Iijima en 1991 [5] “redescubrió” los nanotubos de carbono, a través de un proceso de evaporación por descarga de arco eléctrico, iniciando la época dorada para la síntesis de nano-estructuras. Este estudio quizás sea el más importante, marcando la pauta y se le conoce como el hito que da comienzo a la era de la nanociencia.

En 1995, Fukuda y Masuda [6] realizaron un proceso de doble anodización de la alúmina, para crear una estructura porosa altamente ordenada comparada a la de anodización simple. La importancia de este estudio radica en la obtención de una capa porosa de muy alto orden y homogeneidad, además que el proceso puede ser usado en otros materiales (incluido en este caso, el Titanio).

En 1998 Kasuga [7] descubrió la ruta hidrotérmal para la síntesis de nanoestructuras de forma tubular de  $\text{TiO}_2$ . El proceso involucra el tratamiento del  $\text{TiO}_2$  con soluciones concentradas de  $\text{NaOH}$  ( $10 \text{ [mol/dm}^3\text{]}$ ) a temperaturas elevadas. En contraste con los nanotubos de carbono, la síntesis de  $\text{TiO}_2$  bajo este método, es más simple siguiendo métodos químicos (hidrotermales) usando materiales de bajo costo.

En 1999, Zwillling [8,9] es capaz de sintetizar una capa porosa de  $\text{TiO}_2$  por anodización electroquímica en una solución de ácido fluorhídrico (HF), y en 2001, Grimes [10] sintetiza nanotubos de dióxido de titanio en el mismo ácido bajo otras condiciones, logrando obtener de la aparente capa porosa, tubos independientes. A partir de la primera década del presente siglo, los estudios sobre nanotubos por oxidación anódica se multiplicaron variando las variables de anodización: composición del electrolito, voltaje, pH, temperatura de anodización y posterior calcinación, tiempo. También se aplicó el proceso de doble anodización de Fukuda [11] para obtener un arreglo altamente ordenado de tubos, siendo estos hasta la fecha la variedad de tubos de  $\text{TiO}_2$  más regulares y de un alto orden. La variación de los parámetros anteriores, ha llevado a la síntesis de nanotubos tanto arrugados y lisos [12], ordenados hexagonalmente [13], tipo bamboo [14, 15], capas porosas [16], y de varias paredes [17] como también la creación desordenada pero de muy corto tiempo (Rapid Breakdown Anodization o RBA) producida en electrolitos libres de fluoruro [18, 19]. También se ha conseguido sintetizar estructuras exóticas

como nanolazos o la separación de un tubo individual en dos o más [20] y tipo flor de loto [21].

En 2014, el grupo de trabajo de Chen XiaoDong utilizó el método de Kasuga para sintetizar un electrodo negativo, formado por nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en baterías del tipo ion-litio, logrando una carga del 70% en solo 2 minutos y una duración de 10.000 ciclos, donde la batería común llega a 500 ciclos [22,23]. Resultados muy auspiciosos para el futuro del  $\text{TiO}_2$ .

### 1.3 Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

El óxido de titanio (IV) o  $\text{TiO}_2$  es un óxido metálico, conocido por ser un material no tóxico, ambientalmente amigable, bio-compatible, resistente a la corrosión y de bajo precio. Se crea nativamente en titanio en presencia de oxígeno, proceso que puede ser reproducido y optimizado anodizando el titanio.

Éste se encuentra naturalmente en diferentes formas: Anatasa, Rutilo y Brookita. Las diferencias entre éstas dependen de su estructura cristalina, la anatasa y el rutilo son de estructura tetragonal, y son más abundantes en la naturaleza. La brookita es de estructura ortorómbica y es mucho más escasa comparadas con las otras dos. En la Figura 1.7 se puede visualizar una representación de su estructura cristalina y la tabla 1.1 muestra las medidas características de la celda base.

**Tabla 1.1: Medidas de la celda base para las diferentes estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$**

	Anatasa(tetragonal)	Rutilo (tetragonal)	Brookita (Ortorómbica)
a(A°)	3,784 A°	4,593 A°	9,184
b(A°)			5,447
c(A°)	9,515 A°	2,959 A°	5,145

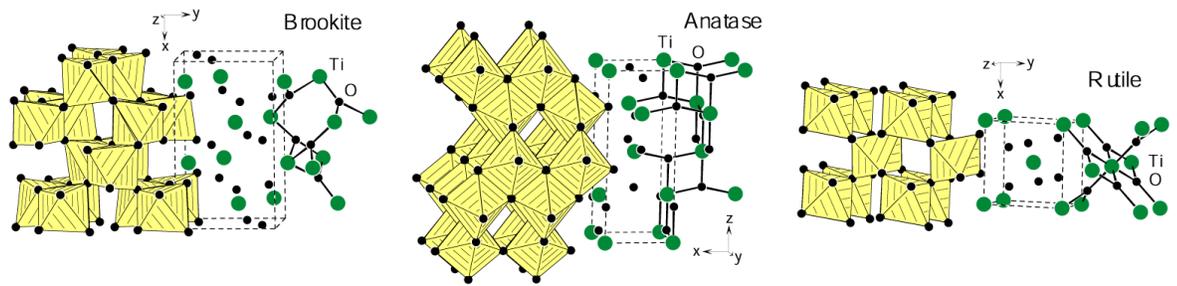


Figura 1.7: Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , de izquierda a derecha: Brookita, Anatasa y Rutilo. El centro de cada octaedro representa un átomo de titanio (verde) y los vértices (negros) representan átomos de oxígeno.



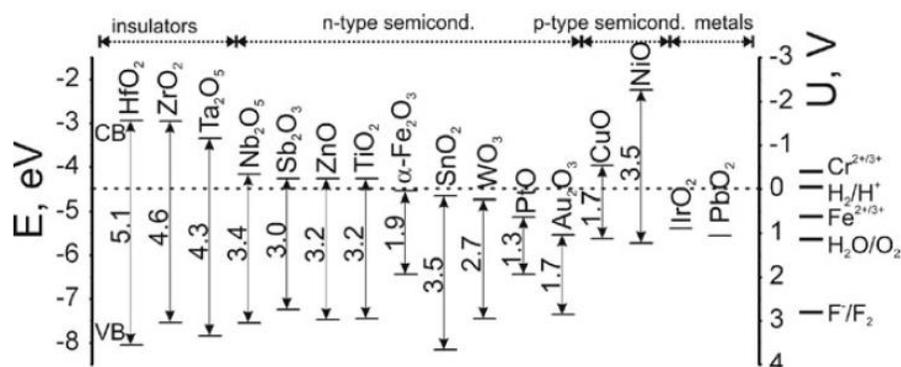
Figura 1.8: Izquierda (Brookita), centro (Anatasa), derecha (Rutilo).

### 1.3.1 Propiedades

El  $\text{TiO}_2$  es un buen semiconductor tipo-N a temperatura ambiente, ya que contiene vacancias de oxígeno u cationes de titanio intersticiales en su red cristalina. Esto permite la inclusión de distintos tipos de átomos dentro de la red, que pueden afectar su comportamiento.

En todas sus formas es conocido por ser un material de gran banda prohibida “band gap” (3,2[eV] para la Anatasa, 3[eV] para el rutilo y 3.2-3.5 [eV] para las estructuras amorfas). Tanto como la energía de la banda prohibida y la posición de

las bandas (de conducción y de valencia), permiten su uso en reacciones de óxido-reducción en la superficie del material. Los pares electrón-agujero foto-inducidos, son capaces de reducir y oxidar especies dependiendo de la posición energética de la banda de valencia y la banda de conducción del material con respecto a los potenciales redox de los componentes del electrolito en contacto con la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En la figura 1.9, se aprecian las posiciones relativas de banda de valencia (VB) y la banda de conducción (CB), la diferencia entre ellas (Band gap) de una gran cantidad de óxidos metálicos con respecto a algunos potenciales en que se oxidan/reducen algunas especies. La clave del proceso, por ejemplo en la electrólisis del agua, está en que el valor de la banda de conducción tiene que estar arriba de la especie reducida ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ), mientras que el valor de la banda de valencia tiene que estar debajo de la especie oxidada ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ). Además, la diferencia de la banda prohibida debe ser mayor energéticamente que el potencial entre las especies oxidadas/reducidas para producir, en el caso señalado, la electrólisis del agua, característica cumplida por el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).



**Figura 1.9:** Estructura electrónica de algunos óxidos metálicos (izquierda) y su posición relativa con respecto a ciertos potenciales redox (derecha). [24]

Otra propiedad del  $\text{TiO}_2$  y otros óxidos metálicos de transición es la capacidad de intercalar iones pequeños ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) dentro de la red fácilmente removibles. (e.g.  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiOOH}$ ). La inserción iónica es acompañada de un proceso de reducción  $\text{TiO}_2 + \text{Y}^+ + xe^- \rightarrow \text{YTiO}_2$ , donde  $\text{Y}^+$  es un ion pequeño ( $\text{H}^+$  o  $\text{Li}^+$ ), formando especies de  $\text{Ti}^{3+}$ , lo que cambia considerablemente las propiedades electrónicas, e incluso ópticas (frecuentemente un cambio de color del material). Este proceso es reversible y compromete la difusión/migración de especies en los lugares intersticiales de la red. El  $\text{TiO}_2$  tiene una estructura flexible que permite sitios de baja energía en donde se pueden acomodar estos iones.

## 1.4 Métodos de síntesis de Nanotubos de $\text{TiO}_2$

Existen variados métodos para obtener una variedad de geometrías nano-métricas compuestas de  $\text{TiO}_2$ . Abarcan desde los más simples (químicos, electroquímicos, métodos sol-gel) hasta los más complejos (deposición de vapor, pulverización catódica, descarga de arco). Las geometrías que se pueden lograr son de la más amplia variedad. Pero si solo nos centramos en la síntesis de nanotubos en métodos simples, aparecen tres métodos, y dos que destacan por su simpleza, costo y elegante resultado.

1. Ruta Hidrotermal: Se hace reaccionar  $\text{TiO}_2$  bulto con  $\text{NaOH}$  a temperaturas elevadas (no más de  $200[^\circ\text{C}]$ ) en una solución continuamente agitada.

2. Ruta Electroquímica: Se anodiza una placa de titanio a voltaje controlado, en un electrolito compuesto de cantidades controladas de agua y una fuente de fluoruros.
3. Deposición: Se ocupa un molde (alúmina porosa u otra estructura similar) y se deposita material ordenadamente. Guiado por el molde se forman tubos.

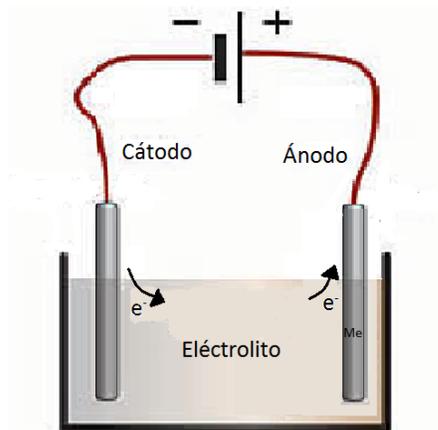
La diferencia entre las dos primeras, está en el resultado final. La primera ruta crea un arreglo desordenado de nanotubos, similar a un plato de fideos, donde su geometría final está definida por: la temperatura, las cantidades de reactantes y la velocidad del flujo dentro de la solución. La segunda ruta será estudiada a profundidad en esta tesis, y como se ha nombrado, crea un arreglo ordenado que crece en una dirección preferencial (figura 1.1). De la tercera ruta se deja la referencia [25] de variados estudios que ocupan moldes para crear estructuras específicas de  $\text{TiO}_2$ , en especial la nano-tubular ocupando la alúmina porosa como molde.

## 1.5 Anodización

La oxidación anódica o simplemente anodización es el proceso en el cual dos placas de metales, puestas en contacto a través de una solución electrolítica o electrolito, son expuestas a un régimen de voltajes un tiempo determinado. Esto crea una oxidación rápida en el ánodo, creando una capa de óxido que se pega al material “anodizado”, que funciona como ánodo en el circuito, dándole el nombre al proceso.

Este proceso es similar al proceso natural de oxidación del hierro en presencia de oxígeno atmosférico, como también en presencia de agua. Este proceso es comúnmente utilizado para recubrir los metales con una capa protectora, que le da al material mayor resistencia a la corrosión, la abrasión, su ductibilidad, e incluso, la posibilidad de ser coloreado. Aunque el proceso es simple y se realizó a principios del siglo XX a nivel experimental, éste se industrializó entre las guerras mundiales, anodizando duraluminio (aleaciones de aluminio con cobre, manganeso, magnesio y silicio) en ácido sulfúrico, que componían los aviones de la aviación británica.

El proceso es una reacción general de óxido-reducción (reacción de transferencia de electrones), cuando un voltaje suficiente es suministrado al sistema, una reacción de oxidación (perdida de  $n$  electrones) se producirá en el ánodo (Me).



**Figura 1.10: Celda de anodización**

Ahora, dependiendo de la composición del electrolito, existen tres posibilidades:

- (i) Si el electrolito contiene elementos muy electronegativos (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br y demás halógenos). Los cationes metálicos (Me<sup>n+</sup>) son disueltos y expulsados en el electrolito. Esto significa que el metal (Me) es corroído o pulido por estos elementos.
- (ii) El electrolito contiene cantidades considerables de oxígeno y los cationes se enlazan con el oxígeno [2] u el hidroxilo (OH<sup>-</sup>) [3] presente en el electrolito, y forman una capa superficial de óxido metálico (MeO<sub>n/2</sub>) en la superficie del ánodo de la siguiente forma:



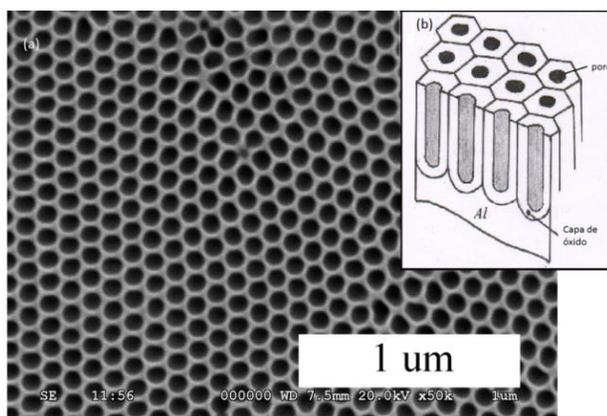
Esta capa es compacta o monolítica, y crece hasta un espesor límite dependiente del voltaje suministrado al sistema, ya que los óxidos son malos conductores eléctricos. A medida que aumenta el ancho de la capa de óxido, disminuye la corriente dentro de ésta y la capa de óxido actúa como barrera eléctrica impidiendo la migración.

- (iii) Cuando el electrolito contiene ambos elementos, se generará una capa de óxido pero que será disuelta selectivamente. La adición de oxígenos y elementos más electronegativos que éste (como el flúor, el cloro, el bromo) en el electrolito, genera una capa de óxido en el metal anodizado, que además es disuelta por estos elementos señalados. Este caso es un caso

intermedio de los dos casos anteriores, el electrolito es capaz de disolver la capa de óxido, pero no totalmente. Lo que bajo condiciones controladas de anodizado, representa la disolución ordenada de la capa de óxido por el electrolito. Este caso, que depende de cantidades específicas de agentes oxidantes y disolventes, permite moldear e ir escavando la capa de óxido para formar diferentes estructuras geométricas, como poros o nanotubos.

### 1.5.1 Anodización del Aluminio

El aluminio fue uno de los primeros metales en ser anodizados [3]. Es reactivo con el oxígeno, e incluso naturalmente reacciona con él formando una capa de óxido nativo. La capa se compone de óxido de aluminio, llamado alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y dependiendo de la solubilidad de la alúmina en el electrolito, es capaz de formar una capa porosa altamente ordenada. Ésta es una de las geometrías porosas más estudiadas, y es similar a la geometría tubular del  $\text{TiO}_2$ , con la diferencia que los cilindros no logran separarse uno de otro, formando una estructura tipo panal (Figura 1.11)

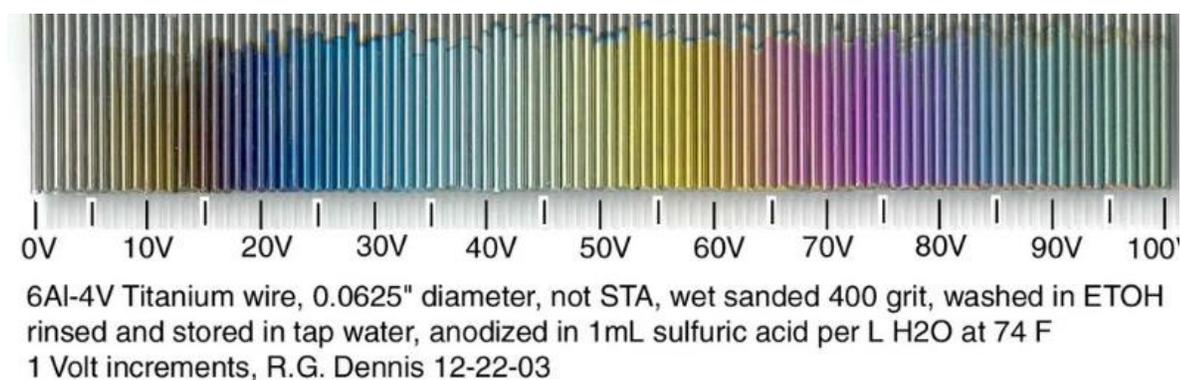


**Figura 1.11: (a) Imagen SEM de la Alúmina Porosa. (b) Estructura transversal de la alúmina porosa.**

Keller y su grupo de trabajo propusieron un modelo [3], enunciando que los poros se ordenan con una estructura hexagonal compacta, compuesta de poros cilíndricos. Dependiendo de las variables de anodización se pueden lograr estructuras de alto orden, hecho que se ve optimizado al aplicar la técnica de doble anodización (Two-Step Anodization) de Fukuda para lograr arreglos porosos altamente ordenados y muy homogéneos.

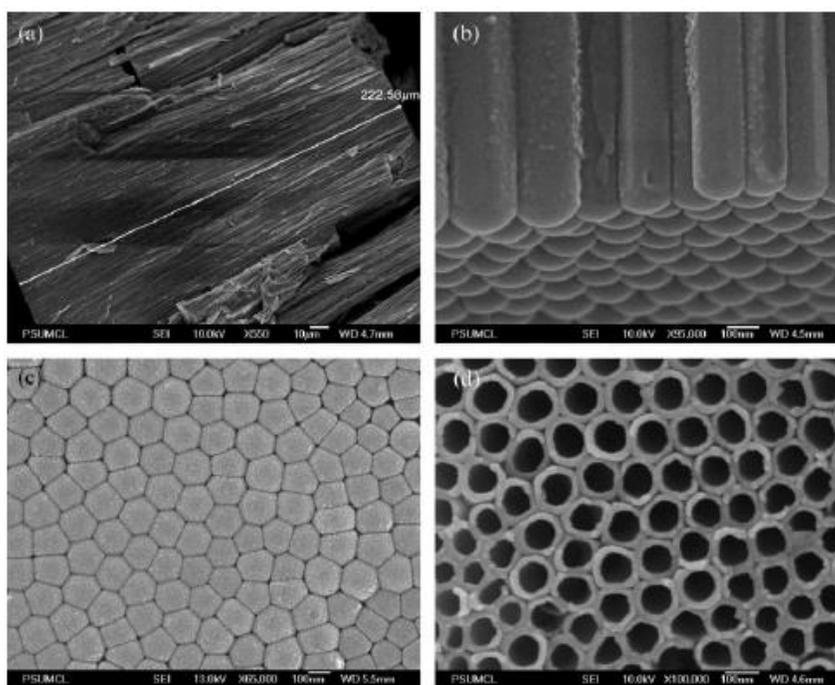
## 1.5.2 Anodización del titanio

La anodización del titanio es una técnica común en la joyería y sirve para colorearlo. La escala de colores posible es muy amplia y depende del voltaje de anodizado que controla el ancho de la capa compacta de óxido anódicamente formada. Esto se produce por la superposición de las ondas reflejadas en la interface metal/óxido versus la interface óxido/aire. La escala de colores obtenibles por este método es muy amplia como se puede apreciar en la figura 1.12.



**Figura 1.12:** Cable de titanio grado 5, anodizado en ácido sulfúrico (1[ml] por litro de agua). Incrementos de 1[V].

Después del aluminio y la síntesis de alúmina porosa, tanto estudios como técnicas fueron llevados a otro tipo de metales, entre esos el titanio. La anodización controlada del titanio llevo al descubrimiento de estructuras tubulares, similares a la de la alúmina porosa bajo las condiciones químicas favorables. Estas estructuras crecen ordenadamente y perpendiculares al sustrato de titanio. Ya que la solubilidad del titanio es diferente a la del aluminio, el resultado de la anodización del titanio también lo es, en alguna parte del proceso los tubos se separan uno de otro formando tubos independientes, debido a una acumulación de fluoruros entre las paredes de los tubos. Esto será explicado en base a dos teorías actuales más adelante.



**Figura 1.13: Imagen SEM (a) Sección transversal, (b) y (c) fondo, (d) superior de una muestra de nanotubos anodizados a 60[V] en electrolito orgánico que contiene 0,25 wt% Fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). [1]**

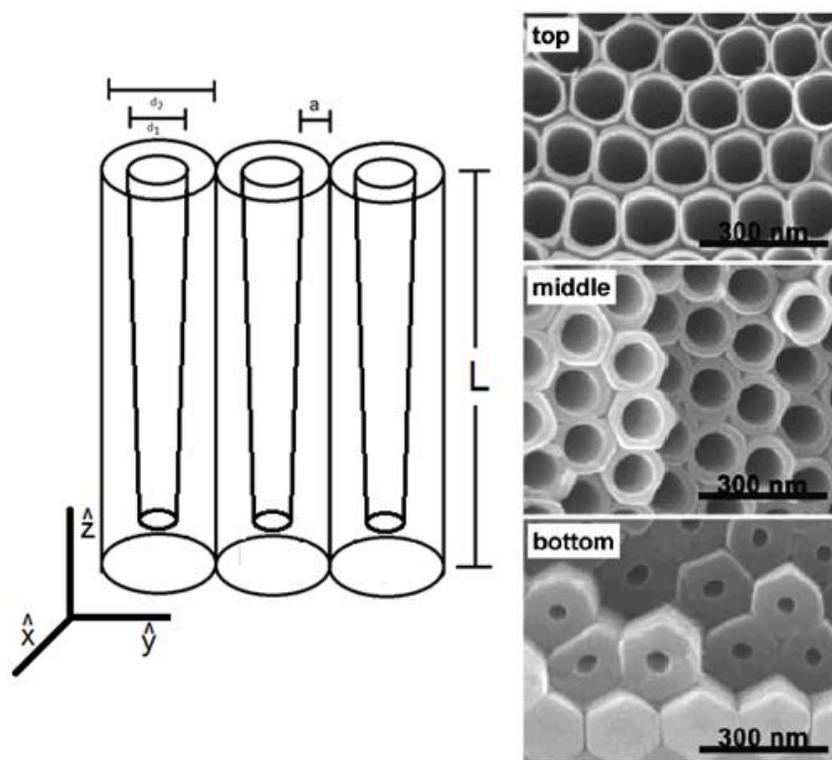
## 1.6 Nanotubos de $\text{TiO}_2$ por oxidación anódica

Existe una gran variedad de geometrías que pueden lograrse con la técnica de anodización, que serán vistas con detalle en esta sección. La optimización de la técnica ha permitido estructuras de muy alto orden y un estudio profundo de las variables que las crean. Entre éstas resaltan la composición del electrolito como una de las más importantes, ya que es un proceso que es muy dependiente de cantidades controladas de agua y una fuente de fluoruros ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CsF}$ , entre otros), además que estas cantidades determinan el pH del electrolito. Además de ésta: el voltaje, la temperatura, el tiempo de anodización y número de anodizaciones también muestran una relación importante con la morfología final. Ya otros estudios se han realizado variando la agitación del electrolito, la configuración de la celda de anodización, adición de cationes, entre otras, algunos teniendo resultados favorables.

En la figura 1.14, se muestra una idealización algo burda del arreglo de tubos, ya que en general siempre existe un grado de desorden, pero se señalan las cuatro medidas que tienen dependencia con las variables expuestas anteriormente.

- Largo (L): se ha logrado variar de una primera generación de tubos que iban de los 500 [nm] hasta últimas generaciones que llegan al milímetro. El largo depende de la duración de la anodización, la concentración de fluoruros, el voltaje, la conductividad del electrolito, la temperatura.

- Diámetro interno ( $d_1$ ): también visto como tamaño del poro en estructuras porosas donde no existe un diámetro externo, se ha logrado variar de los 12 [nm] hasta los 242 [nm], dependiendo mayormente del voltaje, pero viéndose afectada por el contenido de agua y el contenido de fluoruros.
- Diámetro externo ( $d_2$ ): se ha logrado variar desde los 48 [nm] hasta los 256 [nm] y depende de las mismas variables que la medida anterior.
- Ancho de la pared ( $a$ ): aunque se puede decir que es dependiente de las anteriores, ha mostrado no ser constante y aumentar a medida que se baja en el tubo ( $-Z$ ), teniendo una forma de “V” (Figura 1.14). Se ha logrado variar desde los 5 [nm] hasta los 34 [nm]. Se ha encontrado que especialmente la temperatura tiene relación con el ancho de la pared, ya que esta afecta la viscosidad del electrolito y su capacidad para disolver (se obtienen paredes más anchas a menores temperaturas).



**Figura 1.14:** (Izquierda) Idealización del arreglo de nanotubos especificando las dimensiones que pueden ser controladas en el proceso de síntesis: largo ( $L$ ), diámetro interno ( $d_1$ ), diámetro externo ( $d_2$ ) y ancho de la pared ( $a$ ). (Derecha) Imágenes SEM tomadas en la parte superior (top), fracturas de la parte media (middle) y cerca de la parte inferior del arreglo (bottom), ilustrado la variación del ancho de la pared de los tubos [26].

El electrolito es una de las variables cruciales del proceso, ya que las cantidades de oxígeno aportadas por el agua y un aportador de fluoruros crean las condiciones para la formación de tubos. Se ha planteado que cualquiera que sea el electrolito, es necesaria una cantidad de agua para la generación de nanotubos. [27]. Además del oxígeno, los fluoruros juegan un papel fundamental por ser el que disuelve ordenadamente el  $\text{TiO}_2$ . Estructuras de muy alto orden se han logrado usándolos, por lo que una fuente de fluoruros en el electrolito es el componente estándar y estudiado a fondo en la síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

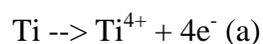
También se ha logrado exitosamente el anodizado en soluciones libres de fluoruros, utilizando ácido clorhídrico/perclórico (disolución por  $\text{Cl}^-$ ) u bromuro sódico o potásico ( $\text{Br}^-$ ), logrando estructuras desordenadas pero de muy rápido crecimiento (Rapid Breakdown Anodization) con tiempos de anodización de algunos minutos [18,19].

Las siguientes secciones, se explican bajo la presunción de un electrolito que contenga siempre una fuente de fluoruros.

### 1.6.1 Química de las reacciones involucradas

El proceso de crecimiento de nanotubos alineados de  $\text{TiO}_2$ , involucra reacciones de: creación de óxido, disolución de éste, y migración de iones. Por lo que se puede explicar a nivel general, a través de tres conjuntos de reacciones que representan estos fenómenos.

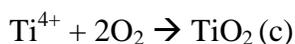
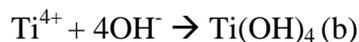
Primeramente, el titanio se oxida perdiendo electrones, y liberando cationes metálicos ( $\text{Ti}^{4+}$ ) (a)



Estos cationes metálicos se recombinan con los iones de oxígeno  $\text{O}^{2-}$  (b) e hidroxilo  $\text{OH}^-$  (c) proveídos por el agua presente en el electrolito. Esto resulta en la formación de dos capas de óxido, una capa de óxido  $\text{TiO}_2$  y una capa hidratada de óxido  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Se ha demostrado por foto-espectroscopía de rayos X (XPS) [29,30], que

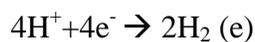
la capa de óxido externa (en contacto con el electrolito) tiene un exceso de iones hidroxilo en comparación con la capa interna (en contacto con el titanio).

Esta capa hidratada libera agua por una reacción de condensación para convertirse en óxido no hidratado (d).



Estas son las reacciones de oxidación asistida por la presencia de un campo externo para la creación de  $\text{TiO}_2$  (reacciones b, c y d).

En el cátodo ocurre la reducción del hidrógeno (e) presente en el electrolito. Éstas se visualizan a simple vista en el proceso de anodización como burbujas expelidas por el electrolito durante la anodización.

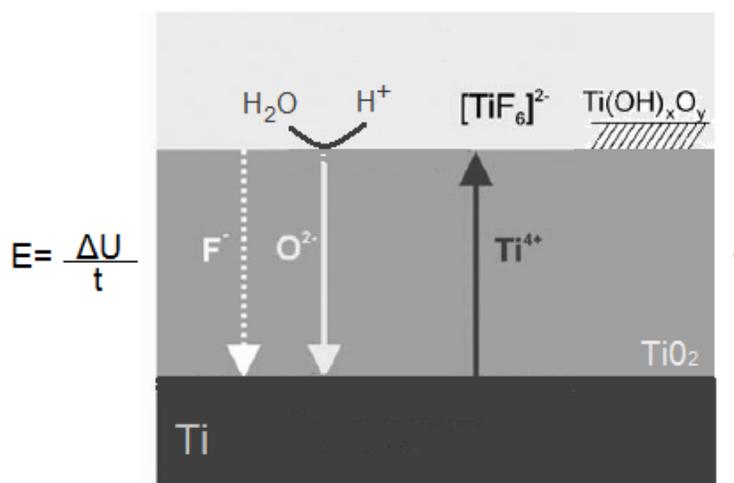
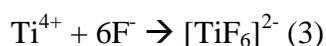
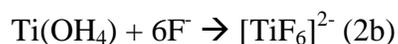
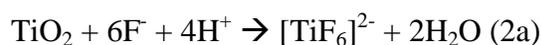


El proceso en su totalidad se puede escribir como:



En donde (1) representa la creación de la capa de óxido. Esta capa de óxido anódicamente formada llega a un espesor límite debido a que el sistema está bajo un voltaje constante, y a medida que la capa de óxido crece, el campo eléctrico se limita dentro de la capa de óxido que no es un buen conductor.

Los fluoruros disuelven las capas de óxido no-hidratada (2a) e hidratada (2b), o reaccionan directamente con los cationes metálicos de  $Ti^{4+}$  (3), migrando a través de la capa de óxido bajo el campo eléctrico aplicado.



**Figura 1.15:** Esquema de la migración de iones ( $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $OH^-$ ), luego que la capa de óxido ( $TiO_2$ ) es formada.

La migración de los iones de oxígeno permitirá la creación de nuevos enlaces de  $TiO_2$ , luego que la capa de óxido es formada. En presencia de un campo eléctrico, los aniones de oxígeno  $O^{2-}$  migran por el óxido para oxidar el titanio, los cationes de  $Ti^{4+}$  son eyectados del metal, pasando a través del óxido para disolverse en el

electrolito transformándose en complejos de fluoruros solubles, los aniones  $F^-$  migran desde el electrolito a través del óxido disolviendo éste o el metal a través de las reacciones (2) y (3). Es importante señalar que la creación de óxido luego de la aparición de la capa, solo sucede en la interfase Titanio/Óxido. La migración de los iones de oxígeno ( $O^{2-}$ ) es asistida por la presencia de un campo eléctrico y permite la oxidación, pero también este campo ayuda en la disolución del óxido de diferentes maneras, acercando los cationes metálicos ( $Ti^{4+}$ ) y los fluoruros ( $F^-$ ) que migran a través de la capa y debilitando el enlace Ti-O que se polariza en la presencia del campo.

La presencia de fluoruros en el electrolito permite la formación de complejos solubles en éste. El más estable es el hexafluoruro de titanio  $[TiF_6]^{2-}$ , el cual tiene un valor negativo muy alto de energía libre de Gibbs (que representa la espontaneidad de la reacción) de  $\Delta G^\circ_{298} = -2118.4$  [kJ/mol] [30].

El equilibrio entre las tasas de migración de cationes y aniones, permitirá como se explicará, el crecimiento ordenado de los tubos. Visto de manera simple, existe una competición por el campo eléctrico disponible, que permite las reacciones presentadas.

## 1.6.2 Formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, densidad de corriente con respecto al tiempo

La teoría del crecimiento anódico del óxido en metales está basada en el modelo de “high field regime” de Lohrengel [31] pero para el caso del TiO<sub>2</sub>, tiene algunas modificaciones como que el crecimiento del óxido, transcurrida la creación de la capa inicial, solo ocurre en la interfase metal/óxido. Este modelo trata de la conductividad de óxidos metálicos anódicamente producidos, cuando el voltaje aplicado es tan grande que permite que estos aislantes actúen como conductores (tensión de ruptura). Este modelo se aplica para el crecimiento de varios óxidos metálicos y explica el comportamiento de la densidad de corriente en el crecimiento de una capa compacta (caso I). Las presunciones de esta teoría son:

- Cada ion tiene una movilidad específica dentro de la capa de óxido, bajo la presencia del campo eléctrico.
- La conductividad del óxido tiene una componente iónica ( $\vec{J}_{\text{aniones}}, \vec{J}_{\text{cationes}}$ ) y otra electrónica ( $\vec{J}_{\text{electrones}}$ ), la densidad de corriente ( $\vec{J}_{\text{total}}$ ) será la suma de estas componentes.
- La densidad de corriente total se calcula bajo la expresión  $\vec{J}_{\text{total}} = \vec{J}_0 e^{(\beta E)}$ , donde las constantes  $J_0$  y  $B$ , dependen de la naturaleza del metal, y de la temperatura, y  $\vec{E}$  el campo eléctrico dentro del óxido.
- El campo eléctrico en el óxido, es un caso electroestático (potencial constante en el tiempo) y depende del ancho de la capa de óxido ( $d$ ), de la

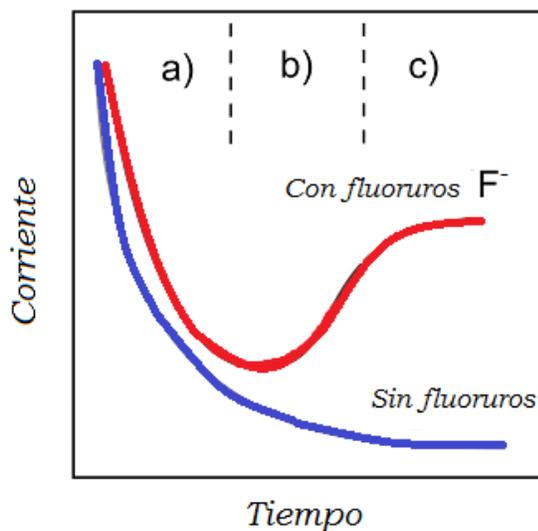
forma  $E = \Delta V/d$ , donde el potencial es constante y es relativamente el aplicado en la anodización.

Los últimos dos puntos se pueden resumir en la siguiente ecuación:

$$\vec{J}_{total} = \vec{J}_o e^{\beta \frac{\Delta V}{d}}$$

Este modelo explica la teoría del crecimiento de capas compactas de óxido, y da cuenta de la caída exponencial de la densidad de corriente con respecto al tiempo en óxidos compactos, ya que el ancho aumenta, el campo eléctrico se reduce en el óxido, por ende  $\vec{J}_{total}$  caerá de la forma  $e^{(1/d)}$  hasta un valor límite, ya que  $d$  aumentara con el tiempo hasta un ancho limitado por el voltaje suministrado al sistema.

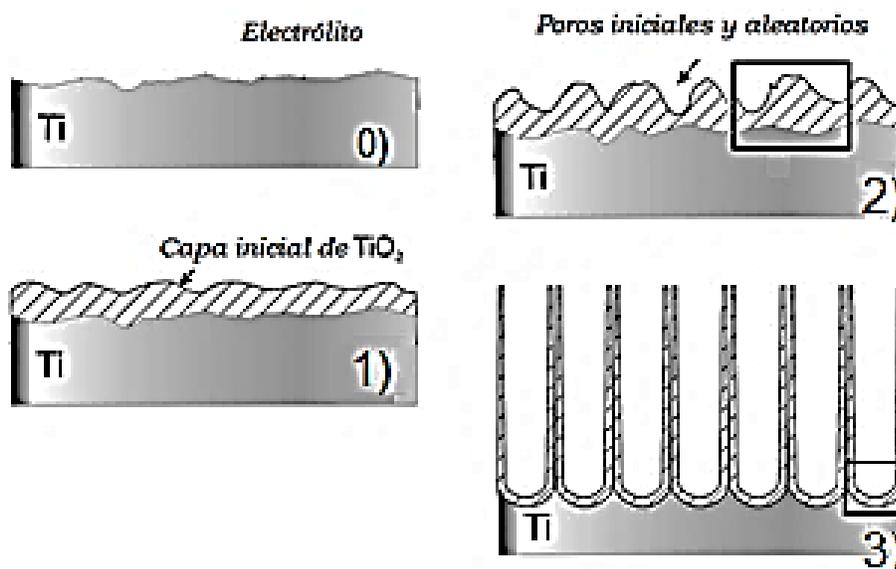
Entonces, suponiendo solo la creación de óxido se formaría una capa de óxido de baja conductividad eléctrica que limitaría la corriente de manera exponencial con respecto al tiempo (curva azul de la figura 1.16), lo que es el común de los metales “válvula”.



**Figura 1.16:** Curvas de corriente tiempo en un proceso de anodización en una placa de titanio, la curva azul representa un electrolito sin la presencia de fluoruros, y la curva roja uno con la presencia de estos. Esta curva roja tiene tres etapas bien definidas, un decaimiento exponencial de la corriente (a), seguida de un incremento (b) a un nivel cuasi estable de corriente (c)

Por otro lado, la adición de fluoruros solubles permite un comportamiento distinto al presentado. Los fluoruros disuelven selectivamente la capa de óxido y dan la aparición a cambios en la densidad de corriente. A través de la curva roja de la figura 1.16, se pueden apreciar tres etapas bien definidas: una primera etapa a) similar a la curva azul, debido al decaimiento exponencial de la corriente por la creación de una capa de óxido de baja conductividad. Las otras dos etapas b) y c) definen la aparición de poros, una etapa de crecimiento aleatorio de estos en b) para luego llevar a un orden bien definido en c). Estas tres zonas representan las tres etapas desde la formación de la capa de óxido hasta la creación de nanotubos alineados.

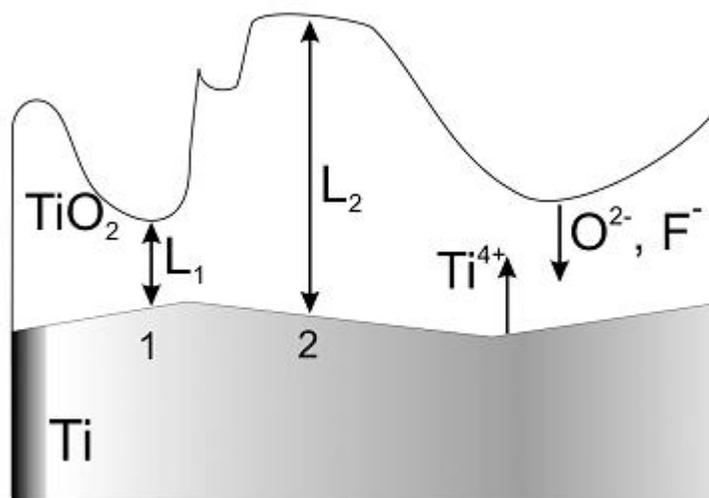
La primera etapa, se aprecia en la etapa 0) y 1) de la figura 1.17. Un film o placa de titanio funcionando como ánodo en un electrolito con presencia de fluoruros ( $F^-$ ) forma una capa de óxido debido a la reacción del metal con los iones  $O^{2-}$  u  $OH^-$  (reacción 1). La densidad de corriente disminuirá a medida que la capa de óxido crece.



**Figura 1.17:** Esquema del crecimiento de nanotubos, una primera placa de titanio que es sometida a anodización (etapa 0) forma una placa de óxido encima (etapa 1), esta capa irregular forma poros irregulares ordenados aleatoriamente (etapa 2). La distribución ordenada de la energía suministrada al sistema forma una geometría tubular (etapa 3). Las dos figuras siguientes son un zoom del marco en 2) y 3).

La etapa 2, vista a pequeña escala en la figura 1.18, involucra las diferencias locales en el ancho de esta capa. Debido a que tanto la placa de titanio, como el óxido

anódicamente formado no presentan un ancho regular a escala nanométrica, y son más bien rugosas como se muestra en la figura.

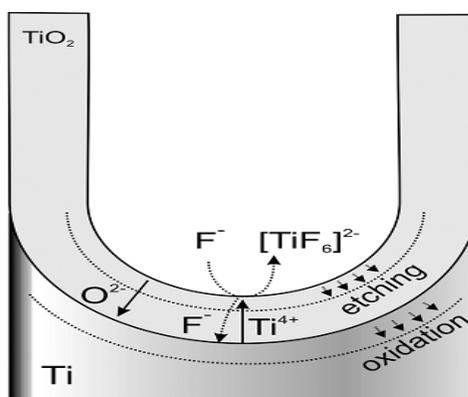


**Figura 1.18: Acercamiento de la etapa 2 de la figura 1.17**

Por ende, existen zonas de diferente ancho del óxido ( $L_1$  y  $L_2$ ) producidas por la no homogeneidad de la capa de óxido y la interface de ésta con la placa de titanio. En las zonas más delgadas ( $L_1$ ) se facilita la migración de iones comparada con las zonas anchas ( $L_2$ ), por lo tanto, las tasas locales de migración de los iones son mayores en estas zonas, lo que crea una distribución no equitativa del campo eléctrico disponible, facilitando la migración de iones del electrolito a la placa de titanio en el punto 1 en desmedro del punto 2 (Figura 1.18). Las diferencias locales del transporte de iones crean diferencias en la densidad de corriente local, y por lo tanto, en las tasas de disolución en estas zonas. En estas zonas se forman los primeros poros o agujeros y la aparición de estos poros lleva a un pequeño incremento en la corriente debido al incremento del área disponible para la migración de iones (densidad de corriente) (etapa b).

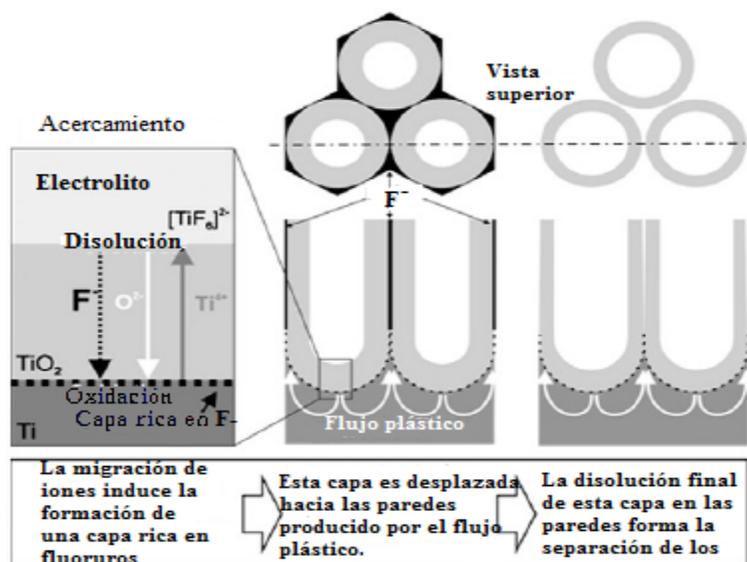
Esta formación aleatoria de poros empieza a generalizarse, pronto el crecimiento de estos empieza a interrumpir el de otros. Esta competición por la energía disponible en el sistema permite que bajo condiciones óptimas, la densidad de corriente se redistribuya equitativamente entre los poros. Esta redistribución de la energía disponible crea un crecimiento ordenado que se ve en la etapa 3) de la figura 1.19.

A medida que el proceso sigue, la densidad de corriente se mantiene en un valor cuasi-estable (etapa c), lo que involucra según el modelo estudiado la igualdad entre la velocidad de las reacciones involucradas. Esto significa que la tasa de creación de óxido es la misma que la de disolución, y estas reacciones entran en equilibrio. Este equilibrio permite excavar en el fondo de los poros, donde el campo eléctrico es más fuerte, disolviendo como oxidando la capa (figura 1.19), y a medida que las paredes se alejan hacia arriba, se ven menos afectadas por la disolución moviéndose de manera plástica hasta las partes superiores.



**Figura 1.19:** Zoom de la etapa 3 de la figura 1.17. Modelo de crecimiento de los tubos, se igualan las tasas de oxidación (creación de  $\text{TiO}_2$ ) y disolución, se alcanza una corriente cuasi-estable de la densidad de corriente disponible (etapa 3 en la figura 1.16)

Aun no es claro el porqué de la diferencia con las láminas porosas de alúmina, y la formación de nanotubos, donde cada nanotubo crece separado de sus vecinos más cercanos. Se manejan dos teorías, aunque la última carece de evidencia. Las diferencias de reactividades entre la alúmina y el  $\text{TiO}_2$  pueden ser las causantes de este efecto. Los fluoruros son capaces de penetrar en la estructura del óxido en formación para almacenarse en una capa rica de estos, en la interface metal-óxido. Esta capa es desplazada plásticamente para quedar entre las fronteras de los tubos disolviendo finalmente parte de ésta, para crear la separación entre tubos (figura 1.20), esto se ha visto afirmado por XPS [32].



**Figura 1.20:** La migración de fluoruros dentro del óxido induce una capa rica en  $\text{F}^-$ , que es desplazada por el flujo plástico de la etapa 3, que luego disuelve las paredes de los tubos.

El proceso es similar a la creación de alúmina porosa y al principio parece ser idéntico hasta que en algún punto, la abundancia de fluoruros es capaz de crear

regiones de vacío. En cambio, la alúmina porosa es gobernada por un proceso de expulsión de cationes ( $Al^{3+}$ ) hacia el electrolito que disuelve los poros, tal como en la etapa 1 y 2, y no parece haber mayor incidencia en las variables químicas.

También se ha planteado la creación de nuevos poros superiores que originarían secciones de vacío entre los tubos. Esta teoría se basa en observaciones FE-SEM de los tubos en crecimiento [33]

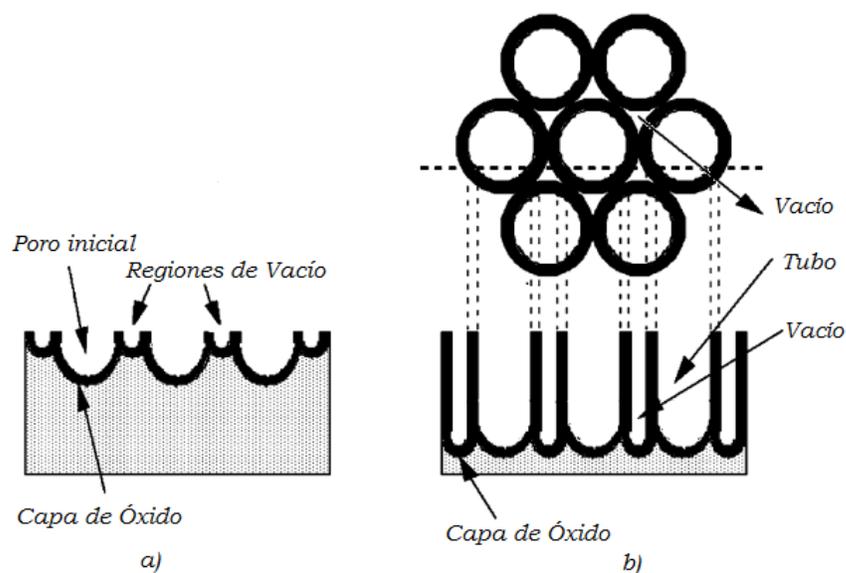


Figura 1.21: Se forman poros menores entre los poros anódicamente formados. Estos poros originarían secciones de vacío entre las paredes de los tubos.

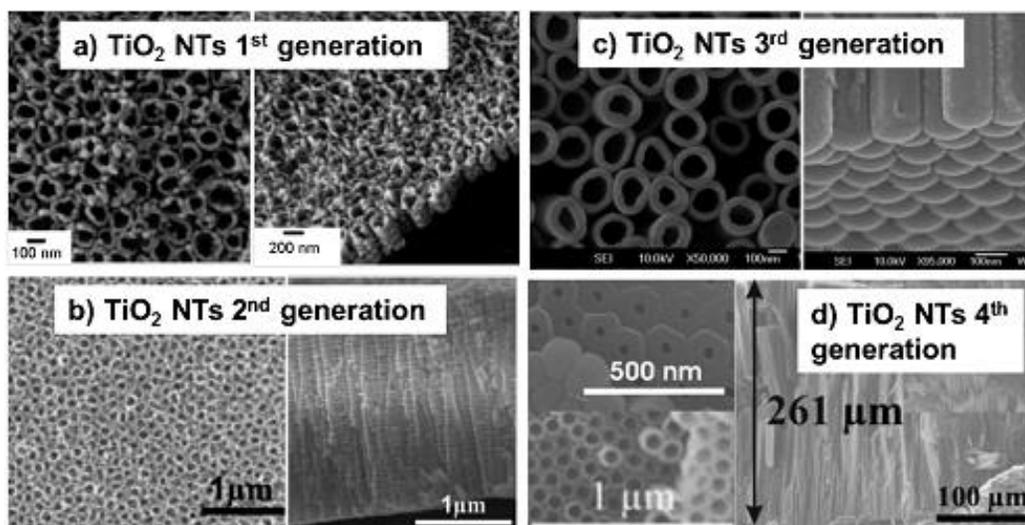
## 1.6.3 Parámetros de control en la morfología final del arreglo de nanotubos

### 1.6.3.1 Tipo de electrolito

El tipo de electrolito es fundamental en muchas de las propiedades finales de los nanotubos. Cualquier electrolito para la síntesis de tubos, se compone de cantidades de agua (aportador de oxígenos) y fluoruros, que tendrán relación directa con la

morfología final. Además el electrolito y sus componentes definen tanto el pH de éste y las velocidades en que se producen las reacciones químicas. En el estado del arte se mencionan [34] históricamente cuatro generaciones de nanotubos dependiendo del electrolito usado, (figura 1.22). En una primera instancia el equipo de Grimes y las primeras síntesis se realizaron en soluciones de agua y cantidades variables de ácido fluorhídrico (HF, desde 0,5 wt% a 5 wt%), que llevaron a nanotubos cortos llamados de primera generación. Estos nanotubos estaban limitados a un largo final de 0,5 [ $\mu\text{m}$ ] debido al ambiente ácido que proveía el electrolito y tienen un ordenamiento mayormente aleatorio dado por una muy fuerte disolución del óxido.

Luego, al usar soluciones acuosas (de base agua) con otro proveedor de fluoruros como el fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), el fluoruro sódico ( $\text{NaF}$ ), el fluoruro de cesio ( $\text{CsF}$ ) o el fluoruro potásico ( $\text{KF}$ ), se lograron nanotubos más largos de hasta 5 [ $\mu\text{m}$ ] y una mayor organización de estos, mejorando su aspecto, debido a un ambiente menos ácido logrando un mayor largo de la capa de óxido.



**Figura 1.22:** Generaciones o tipos de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , dependiendo del electrolito usado a) Solución acuosa con HF, b) soluciones acuosas con sales de flúor, c) soluciones orgánicas con sales de flúor y cantidades controladas de agua, d) nanotubos luego de ocupar la técnica de doble anodización de Fukuda .

A esta se le conoce como segunda generación. El agua aquí cumple una función doble, tanto como aportar los oxígenos para la oxidación, como acelerar la velocidad de las reacciones (2) y (3) (ya que los complejos de fluoruro-titanio son solubles en agua). Por ende, el agua aporta oxidando el titanio, pero también es clave en su disolución.

Una tercera generación se plantea al cambiar la solución acuosa por una solución orgánica, por lo que se utilizan electrolitos como el Etilenglicol (EG) ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ), el dimetilsulfóxido o DMSO ( $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ ), la formamida ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ), acompañadas de cantidades variables pero controladas de agua como aportador de oxígenos, y una fuente de fluoruros como los mencionados anteriormente. El variar estas cantidades específicas de agua y fluoruros llevó a un incremento considerable, obteniendo una disolución controlada en todo el proceso, e incluso a afinar el crecimiento hasta 1

[mm] de largo [35]. Lamentablemente, el tiempo de anodización se vio altamente modificado con el uso de este electrolito, durando muchas horas e incluso días. A modo de ejemplo, los nanotubos más largos de 1 [mm], fueron obtenidos después de 9 días de anodización a 60[V].

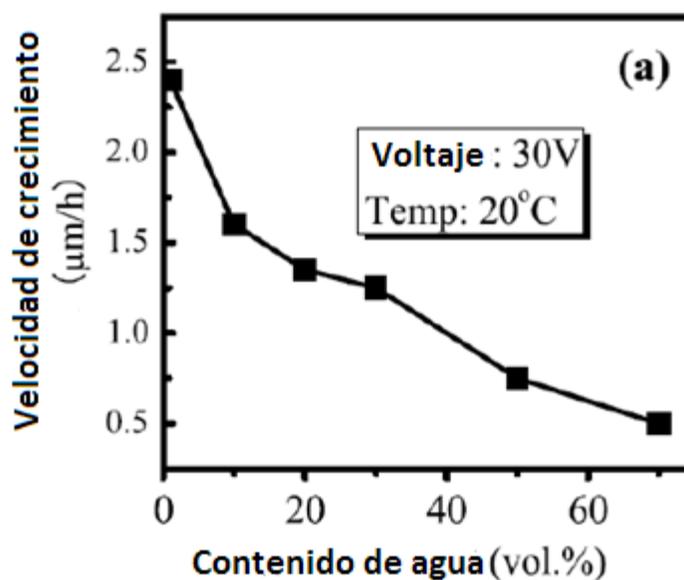
La cuarta generación nace al aplicar la técnica de doble anodización de Fukuda de la alúmina porosa en el titanio. Se logra crear una geometría altamente ordenada de nanotubos, ya que se hace crecer una capa de nanotubos sobre una placa anteriormente anodizada, que contiene un “molde” para los nanotubos y permite que estos se organicen fácilmente al crecer en torno a esta base moldeada. Esta generación, o mejor dicho técnica se puede aplicar en una variada combinación de posibles electrolitos y permite una geometría altamente ordenada.

El electrolito también es fundamental en definir el pH de la solución, en donde en ambientes más ácidos el óxido sufrirá una mayor disolución.

### **1.6.3.2 Cantidad de agua**

La cantidad de agua en el electrolito afecta la velocidad de crecimiento de los tubos y la velocidad de la disolución. Como se mencionó, éste actúa de dos maneras oxidando el titanio, pero también acelera la disolución de la capa de óxido acelerando la velocidad de las reacciones (2) y (3), ya que los complejos formados son solubles en agua.

Una de las razones del límite de la segunda generación fue la gran cantidad de agua presente en el electrolito, en la figura 1.23 se ve un gráfico de velocidad de crecimiento [ $\mu\text{m/hr}$ ] en un electrolito de EG con 0,3 wt % de  $\text{NH}_4\text{F}$  para distintas cantidades de agua [36], viéndose claramente como la tasa de crecimiento disminuye a medida que la cantidad de agua aumenta.



**Figura 1.23:** Tasa de crecimiento ( $\mu\text{m/hr}$ ) al cambiar la cantidad de agua, en un electrolito de EG con 0.3wt% de  $\text{NH}_4\text{F}$  anodizado a 30V [36].

La cantidad de agua también se relaciona con el voltaje, definiendo un diámetro final para los tubos. Mucha agua verá limitado el diámetro de estos. Un contenido menor a 20% de volumen permite diámetros grandes a potenciales también altos.

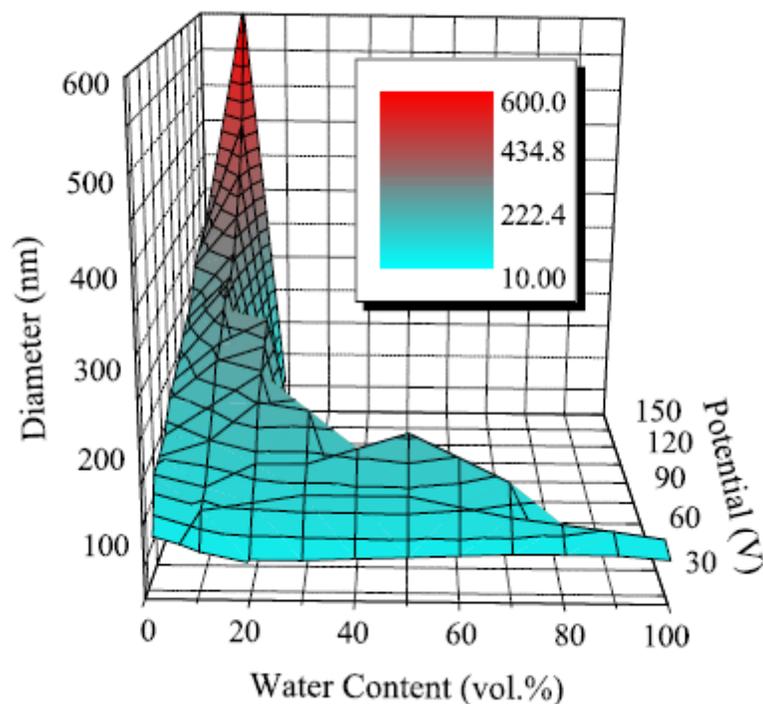
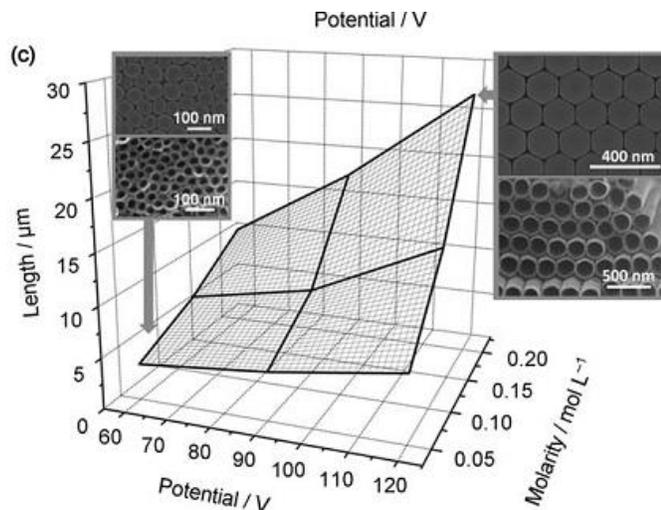


Figura 1.24: Contenido de agua, voltaje (potencial) y diámetro de los tubos, anodizados en un electrolito 0,09M  $\text{NH}_4\text{F}$  en EG. [36]

### 1.6.3.3 Cantidad de Fluoruro

La cantidad de fluoruros dada por alguna fuente de estos, tanto en forma de sales ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{KF}$ ) o ácido ( $\text{HF}$ ) es fundamental en la disolución de la capa de óxido formada. El rango de fluoruros está muy bien definido para formar nanotubos ya que un mínimo de estos no será capaz de disolver el óxido, y un máximo lo disolverá completamente. Es importante señalar que dentro de este rango, una cantidad mayor de fluoruros tendrá que ser acompañada de un voltaje mayor que permita la movilidad de esta mayor cantidad de fluoruros en el óxido. Por esto también existe una relación entre el largo final de los tubos (y en alguna medida el

diámetro), la cantidad (en mol) de fluoruros y el voltaje que es proporcionado al sistema (figura 19)



**Figura 1.25:** Estudio de los parámetros de crecimiento, y orden de tubos para diferentes voltajes (V) y concentraciones de fluoruros (mol/L) en electrolitos de Etilenglicol. Más allá de las condiciones presentadas (a mayor voltaje o mayor concentración) no se lograron nanotubos ordenados. [13]

### 1.6.3.4 pH

El pH representa el desbalance de cargas que existe en una solución neutra sin presencia de un campo eléctrico que las disocie. De esta manera, tiene una relación importante con la conductividad del electrolito, afectando la disolución del óxido. Las primeras anodizaciones lograban solo 0,5 [μm] de largo por que el ambiente ácido favorecía demasiado la disolución y no permitía un gran crecimiento. La solución fue hacer electrolitos más neutros que permitieron un crecimiento mayor.

La velocidad de disolución ( $R_{diss}$ ) se ve aumentada a pH más ácidos y disminuida a pH más básicos.

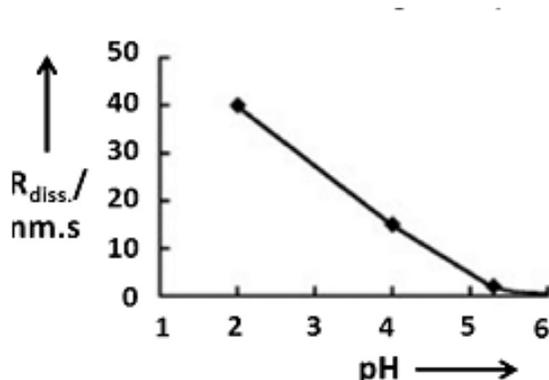
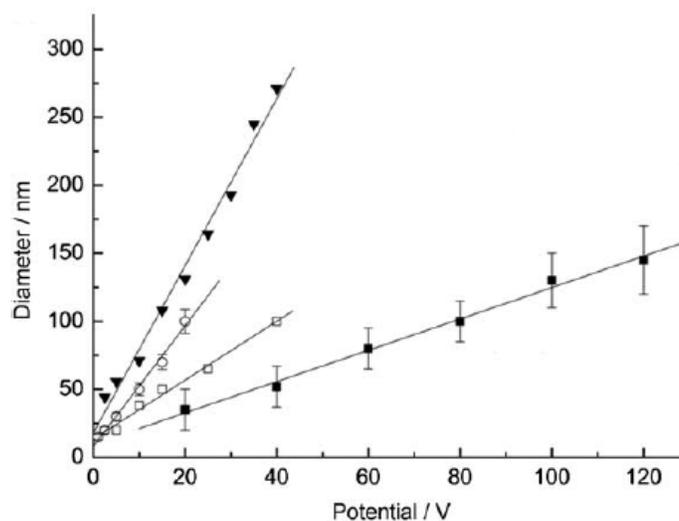


Figura 1.26: Velocidad de disolución ( $R_{diss}$ ) dependiendo del nivel de acidez del electrolito, para una muestra anodizada a 20[V] en un electrolito  $(NH_4)_2SO_4 + 0.5wt\% NH_4F$  a diferentes valores de pH. [37]

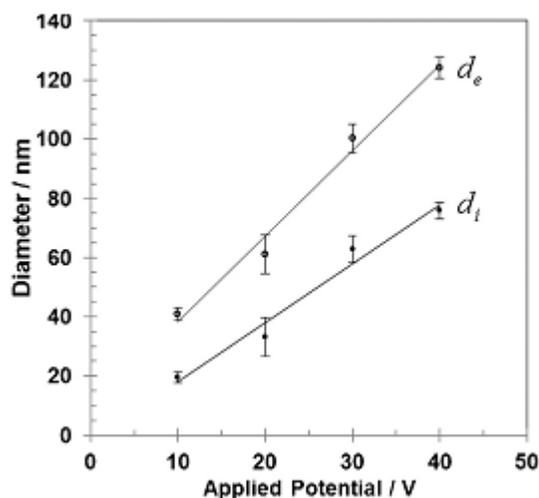
### 1.6.3.5 Voltaje

El voltaje de anodización determina la fuerza del campo eléctrico entre el electrolito, el óxido y la capa metálica, afectando la migración de iones que permite el crecimiento controlado de los tubos. El voltaje también define una mayor movilidad de los fluoruros en la disolución como fue mencionado y afecta el largo final de los tubos. Pero la medida más afectada por el voltaje es el diámetro de los tubos que tiene una relación lineal con el voltaje para la mayoría de los electrolitos, mostrado en la figura 1.27 [38]



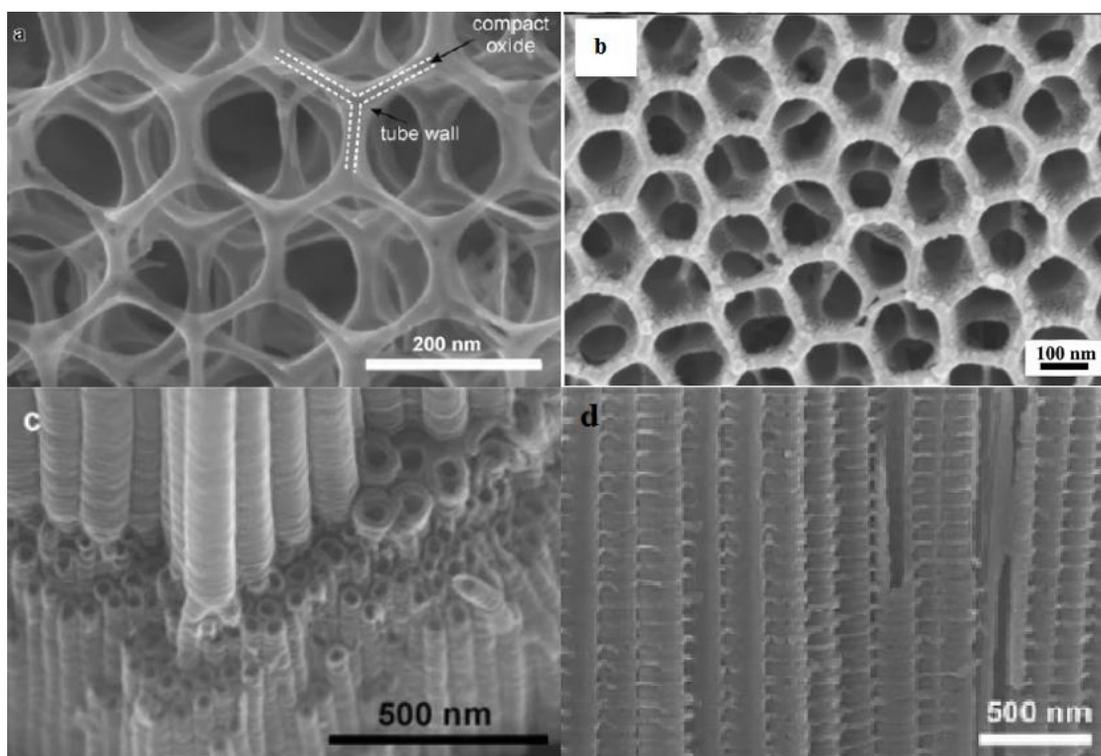
**Figura 1.27:** Dependencia del voltaje con el diámetro final de los tubos, para electrolitos compuestos de: ○ Soluciones Acuosas, ▼ Glicerol/H<sub>2</sub>O 50:50, ■ EG, □ Glicerol [38].

También afecta en alguna medida el ancho de la pared de los tubos, ya que afecta de manera distinta el diámetro interno como el externo, que no es proporcional para los dos. Es importante recordar que el ancho también depende de la profundidad que se encuentre en el tubo, ya que no es constante en el largo y tiene forma de V a medida que se varía en el largo.



**Figura 1.28:** Relación lineal entre el potencial aplicado y los diámetros: interno ( $d_i$ ) y externo ( $d_e$ ) de los nanotubos para un electrolito de NaF/Glicerol en el rango de 10[V] a 40[V]. [39]

No paso mucho hasta que los grupos de investigación se aventuraron en aplicar voltajes no constantes a los sistemas de anodización, lo que trajo tubos exóticos de variadas formas. Un voltaje que aumenta constantemente en el tiempo se tradujo en secciones nano-cónicas, un voltaje en forma de pulso (un pulso bajo de poco voltaje y un pulso alto por tiempos aplicados por algunos minutos) se tradujo en tubos en forma de bamboo. Esto pasa porque en un voltaje mayor se crea una sección túbica de algunos nanómetros, y un voltaje menor creará un “gorro” que tapara la sección recién creada, parecida a la estructura interna de una rama de bamboo. Controlando estos tiempos se ha logrado crear incluso nanolazos (pequeñas cadenas conectadas) semejantes a la flor de loto.



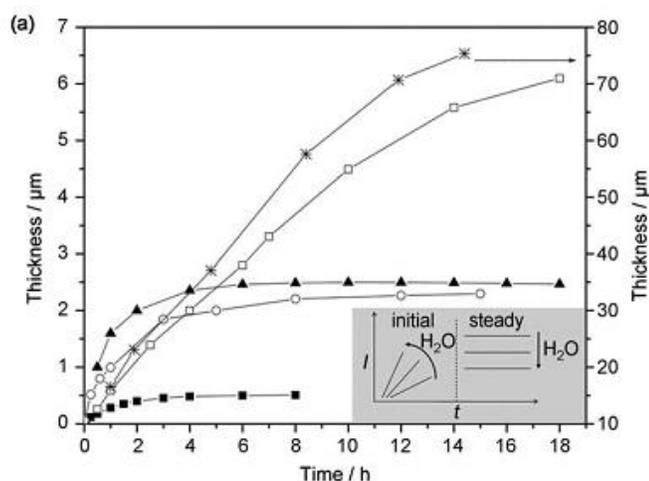
**Figura 1.29:** (a) Nanolazos formados por una anodización en pulso (120[V] por 50[s] y 0[V] por 600[s]) [40] (b) Estructura tipo loto por doble anodización [41] (c) Pulso único de 120[V] por 6[hr] y 40[V] por 2[hr] que da lugar a la separación de tubos en dos o más [40]. (d) Nanotubos tipo bambú, anodizados en un electrolito consistente de 0,2[mol/L] de HF, anodizados 1[min] a 120[V] y 5[min] a 40[V]. [40].

### 1.6.3.6 Tiempo

El tiempo óptimo de anodización para un grupo de condiciones (electrolito, potencial, concentraciones de agua y fluoruros) es necesario para extender el máximo largo que se puede obtener del arreglo de nanotubos. Para las primeras dos generaciones, las condiciones de anodización se hacen demasiado agresivas para permitir el crecimiento más allá de unas pocas micras [34] y terminan condicionadas a un largo final independiente del tiempo de anodizado (Figura 1.30).

El largo final es obtenido en unos minutos en estos electrolitos, pero el tiempo de anodizado es alargado entre 30 minutos a un par de horas, para permitir que la estructura se modifique adquiriendo el grado de orden necesario para obtener un arreglo relativamente homogéneo.

En contraste, al ocupar electrolitos de tipo orgánico, el proceso de crecimiento es mucho más lento y la disolución no es tan significativa como en las generaciones anteriores. El tiempo de anodización se ve aumentado desde varias horas (generalmente mayor a 10 hrs) e incluso varios días, afinando el crecimiento hasta 1 [mm]. El problema de realizar anodizaciones tan largas es que la disolución en algunas áreas se ve aumentada. En general, las capas superiores se ven afectadas a la disolución mayor tiempo que las partes inferiores de los tubos, creando secciones de “nanograss” encima de los tubos. En general, es común observar una capa porosa remanente encima del arreglo de tubos, formada en los inicios del proceso de anodización [42].



**Figura 1.30:** Largo del arreglo de  $\text{TiO}_2$  para diferentes electrolitos. (anodizaciones a 60[V] para EG, y 40[V] para el resto de los electrolitos): ■ HF en agua, ▲ Electrolitos acuosos, □ Glicerol, ○ Glicerol/H<sub>2</sub>O 50:50 y ★ EG. [38]

Un tiempo largo de anodizado también tiene relación con la conductividad del electrolito, viéndose aumentada ésta al ser expuesta a anodizaciones prolongadas e incluso a más de una anodización.

### 1.6.3.7 Temperatura

La mayoría de las anodizaciones se hacen a temperatura ambiente, pero al variar este parámetro ocurre un cambio en la viscosidad del electrolito. Esto definirá cambios sustanciales en la disolución, electrolitos más viscosos, disminuirán la disolución del óxido, y permitirán anchos de la pared mayores sin variar el diámetro. Para un electrolito de 0,5% HF + ácido acético [44] a 10[V] a diferentes temperaturas mostradas en la tabla siguiente, se muestran cambios sustanciales en el largo y el ancho de la pared sin variar sustancialmente el diámetro de 22 [nm].

**Tabla 2: Relación entre temperatura en la anodización, el largo final y el ancho de la pared, debido al cambio de viscosidad y la disolución en la anodización.**

Temperatura de anodización [°C]	Ancho de la pared [nm]	Largo de los tubos [nm]
5	34	224
25	24	176
35	13.5	156
50	9	120

### 1.6.3.8 Temperatura de calcinación

Los nanotubos sintetizados por anodización electroquímica son amorfos, y no presentan una estructura cristalina. Por esto, son comúnmente calcinados ya que muchas de sus aplicaciones dependen de su eficiencia fotoeléctrica, la cual se ve incrementada con la cristalización de la estructura de los tubos. Por esto, es posible calentar el TiO<sub>2</sub> sintetizado, pero solo hasta un punto en específico, ya que a mayor temperatura se terminará por fundir la geometría tubular. En la figura 1.31 siguiente se aprecia este efecto. [45]

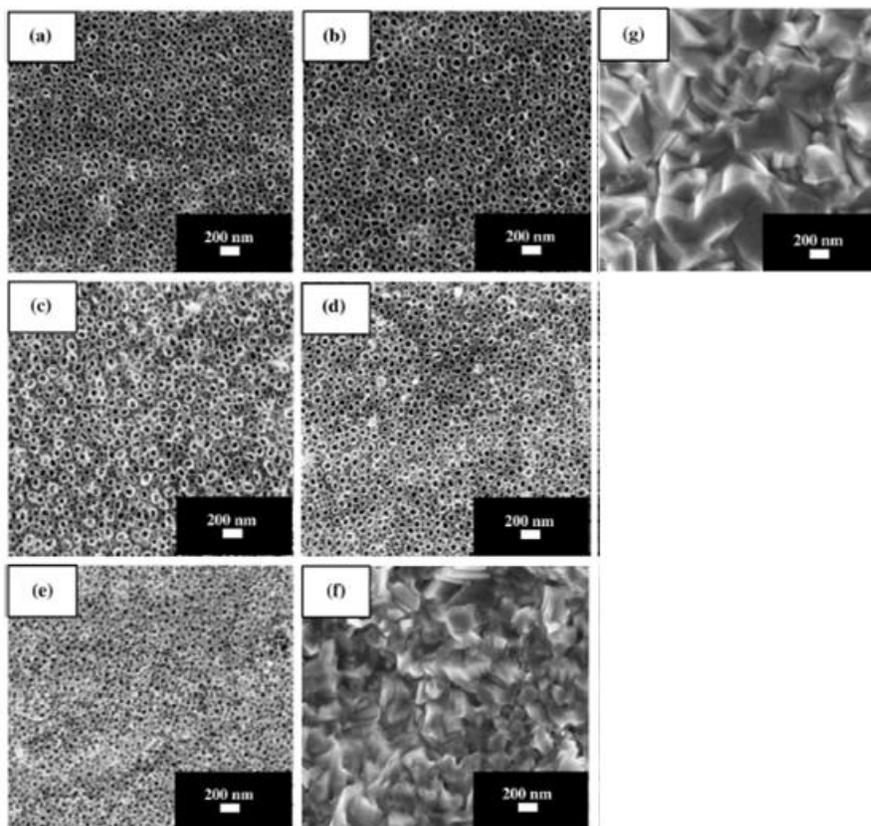


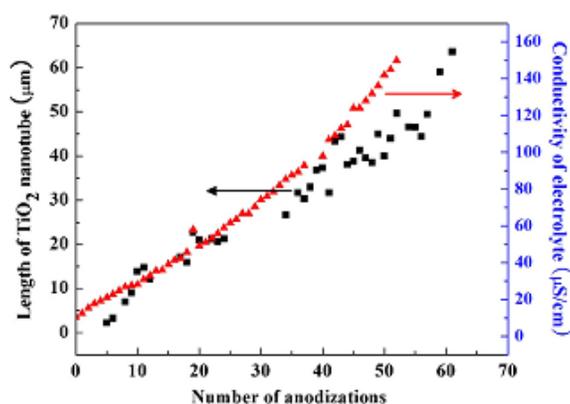
Figura 1.31: Calcinación de nanotubos anodizados en 1M Glycerol con 0,5%wt  $\text{NH}_4\text{F}$  (a) 200[°C], (b) 300[°C], (c) 400[°C], (d) 500[°C], (e) 600[°C], (f) 700[°C], (g) 800[°C].

Ya para 400°C es posible obtener de la estructura amorfa, una cristalización completa a Anatasa [45] sin perder la geometría tubular. Esta cristalización permite ocupar el  $\text{TiO}_2$  en aplicaciones fotoeléctricas con alrededor del 5% de eficiencia.

### 1.6.3.9 Otros

El número de anodizaciones y la conductividad del electrolito tienen relación con el largo final. A esto se le llama “envejecimiento (aging)” del electrolito. Al usar prolongadamente un electrolito, como también usarlo más de una vez; permite un mayor crecimiento de los tubos. Esto es debido al incremento de la conductividad del electrolito [38] debido a (i) incremento del complejo  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  de las anodizaciones anteriores y (ii) absorción de la humedad ambiente en electrolitos

Higroscópicos (que absorben la humedad del aire), incrementando la cantidad de agua disponible en el electrolito. Una concentración mayor de  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  se traduce en una menor disolución del electrolito, y una cantidad mayor de agua ya ha sido explicada en la sección anterior como inhibidor del crecimiento. Este efecto es mostrado en la figura 1.32



**Figura 1.32: Efecto del envejecimiento del electrolito expresado en número de anodizaciones, incrementando la conductividad de éste y permitiendo la formación de nanotubos más largos.**

[45]

También se ha estudiado el efecto de la agitación del electrolito, y como el flujo laminar producido mejora el orden de las estructuras formadas [47] para cierto tipo de montajes de la celda de anodización. Tanto la agitación magnética [48] como la agitación ultrasónica [48] fueron estudiadas mostrando una mayor homogeneidad especialmente en la parte superior de los tubos, que da una mayor capacidad fotoeléctrica a los tubos. También se ha estudiado la formación de tubos bajo radiación lumínica, cambiando su geometría con respecto a la anodización oscura. Se cree que los agujeros foto-inducidos mejoran la migración de cationes metálicos

hacia la superficie debido a la fuerza de Coulomb Repulsiva, lo que se traduce en un ancho mayor de la pared y el diámetro del poro.

## 1.7 Aplicaciones

El  $\text{TiO}_2$  es un material que presenta variadas aplicaciones. Sus niveles discretos de energía permiten ocupar los excitones (par electrón-agujero) fotogenerados para catalizar reacciones de óxido-reducción. Esto permite ocupar el material bajo radiación solar en reacciones de electrólisis, limpieza de contaminantes, superficies autolimpiantes y antibacteriales. A esta área se le conoce como fotocatalisis y presenta una de las aplicaciones más prometedoras del  $\text{TiO}_2$ . También el  $\text{TiO}_2$  ha demostrado utilidad en paneles solares por tinte (Dye Sensitized Solar Cells) o Celdas Solares de Graetzel, [49] nombre derivado de su creador a comienzos de los 90.

Además de los niveles energéticos, el  $\text{TiO}_2$  tiene la capacidad de tener espacios vacíos en la estructura de la red, que permite la inclusión de iones pequeños ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$ ). Esto conlleva a una reducción del  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$ , llevando a cambios en la conducta eléctrica del material e incluso un cambio de color. Es importante señalar que este proceso es reversible ya que estos espacios de baja energía permiten la inclusión o expulsión de los cationes mencionados y esto permite ocupar el  $\text{TiO}_2$  como elemento electro-crómico (cambio de color al pasar una corriente eléctrica). Esto es usado para pantallas. Además, la capacidad de intercalar cationes de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) en la red permite un cambio en la resistencia de varios ordenes, ideal para ocupar el  $\text{TiO}_2$  como sensor de hidrógeno y otros gases.

Ya que todas estas aplicaciones dependen del área de contacto entre el electrolito y el  $\text{TiO}_2$ , una maximización de esta área disponible permite que una mayor cantidad de reactivos estén en contacto con el  $\text{TiO}_2$ . En este sentido, la creación de arreglos nanotubulares es una alternativa viable para optimizar los procesos señalados.

En esta sección se verán en detalle el funcionamiento de las aplicaciones más importantes: DSSC, fotocátalisis, sensor de hidrógeno, superficies antibacterianas y algunas aplicaciones médicas.

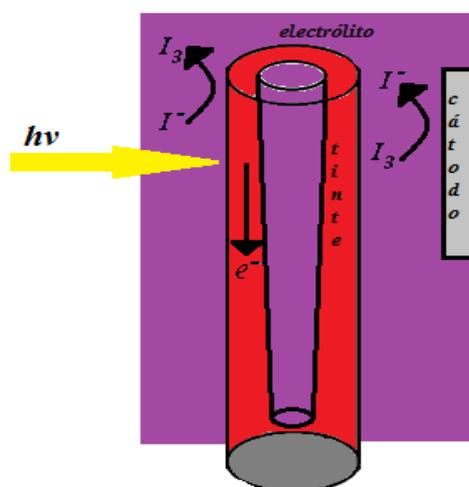
### 1.7.1 DSSC

Las celdas solares por tinte (DSSC) son un tipo de celda creadas a comienzos de los 90 por Michael Graetzel [49]. Éstas utilizan un tinte fotosensible que es capaz de excitar electrones desde el orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) hasta el orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Estos orbitales en semiconductores orgánicos son similares a la banda de valencia y conducción de los semiconductores inorgánicos, y son usados en la química cuántica. Existe una diferencia energética entre el orbital HOMO y el LUMO, llamada HOMO-LUMO gap. Un fotón con la energía adecuada mayor a este gap, puede excitar electrones desde el orbital inferior (HOMO) al superior (LUMO), tal como ocurre en los semiconductores inorgánicos.

El estudio de estos tintes se llevó a cabo en los años 60, como forma de imitar la fotosíntesis natural de las plantas. Existe una variedad de tintes fotosensibles con HOMO-LUMO gaps del orden de 1[eV] a 2[eV]. El  $\text{TiO}_2$  es usado como matriz para el tinte, la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  se solapa con el orbital LUMO,

siendo el  $\text{TiO}_2$  el colector por excelencia de electrones foto-producidos. Debido a la continua difusión de electrones en el  $\text{TiO}_2$  se crea un gradiente de cargas que permite ocupar estos electrones en la alimentación externa de un circuito y reinyectarlos al sistema a través de un cátodo (comúnmente de platino o grafito).

El funcionamiento de estas celdas se aprecia en la figura 1.33. Los tubos son recubiertos por moléculas de tinte (para la célula original de Graetzel se usó un complejo de Rutenio-Piridina de Tinte). Al ser recubiertas por el tinte se les llama sensitizados (Dye Sensitized  $\text{TiO}_2$  Nanotubes), y el  $\text{TiO}_2$  funciona como matriz para las moléculas de tinte. Estas moléculas de tinte son de tamaño pequeño, por lo que se necesita de una capa gruesa para poder capturar una gran cantidad de fotones. Además esta capa tiene que adherirse a alguna superficie determinada. En este sentido el  $\text{TiO}_2$  además de matriz funciona como colector de iones.



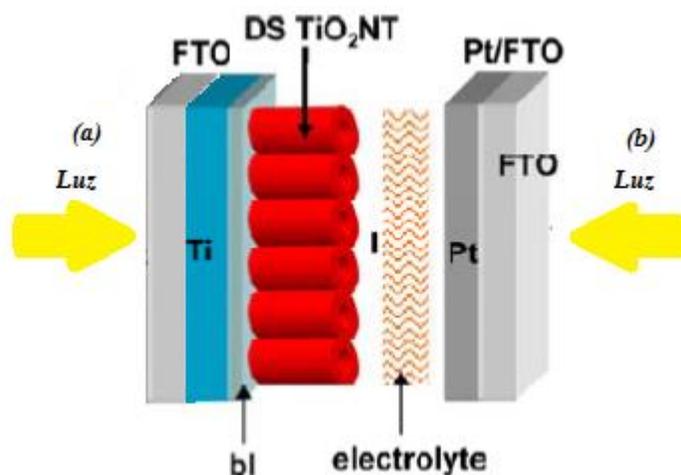
**Figura 1.33: Funcionamiento básico de una DSSC, un fotón genera un electrón fotogenerado por el tinte y recolectado por el  $\text{TiO}_2$ . Luego la molécula de tinte recupera el electrón perdido del electrolito compuesto de Yoduro ( $\text{I}^-$ ).**

Las moléculas de tinte (en rojo) son excitadas por un fotón de energía suficiente ( $h\nu$ ), y un electrón es emitido, y capturado en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Ya que el tinte donó un electrón, éste se oxida y podría degradarse en otras especies. Para evitar esto, los tubos sensitizados están inmersos en un electrolito de Ioduro representado en purpura ( $\text{I}^-$ ) que se óxida aportando un electrón a la molécula de tinte devolviéndola a su estado original. El Ioduro se oxida y forma Tri-ioduro ( $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ ). Éste flotara en el electrolito hasta ponerse en contacto con el cátodo que aportara un electrón reduciendo esta especie y transformando el Triioduro en 3 moléculas de Ioduro, devolviendo el sistema a su estado original antes de donar el electrón al tinte. Los electrones capturados viajarán desde el ánodo ( $\text{TiO}_2$  sensitizado) al cátodo (comúnmente platino o grafito) produciéndose una corriente que puede ser aprovechada para alimentar un sistema. En primera instancia se usó  $\text{TiO}_2$  particulado, pero en búsqueda de una mejor eficiencia se ha usado arreglos tubulares o una mezcla de nanotubos y nanopartículas.

Dependiendo de lado en el que incidan, podemos catalogarlos como iluminados por el frente (a) e iluminados por detrás (b). La iluminación por el lado del  $\text{TiO}_2$  (a) ha demostrado mejor eficiencia ya que el Pt refleja y absorbe parte de la radiación incidente.

La construcción de una celda actual DSSC con nanotubos se hace normalmente ocupando la técnica de pulverización cátodica para depositar una capa de Ti sobre un film fino dopado de Fluoruros (FTO) que es transparente a la luz incidente y buen conductor. Esta capa fina es anodizada en pos de construir un arreglo de tubos de geometría controlada para optimizar la colección de cargas y el área disponible

para la deposición del tinte. El sistema FTO-TiO<sub>2</sub> NT es calcinado a alrededor de 550[°C] para obtener una cristalización de los tubos en Anatasa para mejorar su fotoeficiencia. El sistema es sumergido en una solución compuesta del tinte para que éste se deposite en el área de los tubos. Luego, el sistema es colocado finalmente en contacto con el electrolito de Ioduro y el cátodo (que puede componerse igualmente de un FTO con partículas de platino depositadas en el sistema), y se cierra el sistema para evitar el escape del electrolito.



**Figura 1.34: construcción actual y partes de un panel solar DSSC. El ánodo (izquierda) está compuesto de un vidrio conductor dopado de fluoruros (FTO), en donde es depositada (pulverización catódica) una capa de Ti (en azul). En ella se anodiza en pos de obtener un arreglo de tubos (TiO<sub>2</sub> NT) y una barrera compacta de óxido (barrier layer) que queda de la anodización. El tinte es depositado en los tubos (DS TiO<sub>2</sub> NT en rojo) y puesto en contacto con electrolito de Ioduros y el cátodo (PT/FTO). [50]**

En este tipo de construcción aparece una capa de óxido compacto entre el Ti y los tubos (bl). Además es necesario controlar la adherencia del Ti en el FTO con algún

tipo de químico (Polyethylene Glycol). Todo esto aumenta el camino de difusión de los electrones e inhibe su transporte. Además, cualquiera que sea el lado de iluminación, se necesita de la transparencia de los componentes a la luz. El Ti inicial puede ser eliminado anodizando completamente la placa para convertir todo el Ti en  $\text{TiO}_2$ , pero la pared de óxido (BL) es complicada de eliminar por medios de anodización. Estudios novedosos [51] han mejorado este problema a través de nanotubos libres (que se desprenden de la placa inicial), los que pueden ser “pegados” al FTO minimizando el área de BL. A su vez, otro problema es que la inclusión del electrolito, dentro de los tubos, puede atrapar el aire dentro de estos (que solo tienen una salida). Esto se ha visto mejorado abriendo la apertura inferior de los tubos permitiendo dos salidas (inferior y superior).

Los primeros esfuerzos en ocupar arreglos tubulares empezaron en 0,036% [52] de eficiencia y se ha llegado como record a 5,2% [53] para arreglos tubulares puros. La eficiencia se ha mejorado aún más usando un tratamiento con  $\text{TiCl}_4$  o decoración con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  u Ag, como además, mejoramientos en el cátodo y electrolito.

Los mayores problemas que enfrentan estas celdas es debido al problema de recombinación, el electrón foto-emitido puede: (a) recombinarse con el agujero que dejó, (b) caer en un agujero propio de los defectos del  $\text{TiO}_2$  (c) reducir el  $\text{I}_3$  presente en el electrolito en contacto con el electrodo, antes de poder ser efectivamente transportado de ánodo a cátodo. Así, se hace necesario poder optimizar la superficie del  $\text{TiO}_2$  en pos de maximizar el área para la deposición del tinte, pero minimizando

el volumen del  $\text{TiO}_2$  para minimizar el camino de difusión, evitar los defectos y el problema de recombinación.

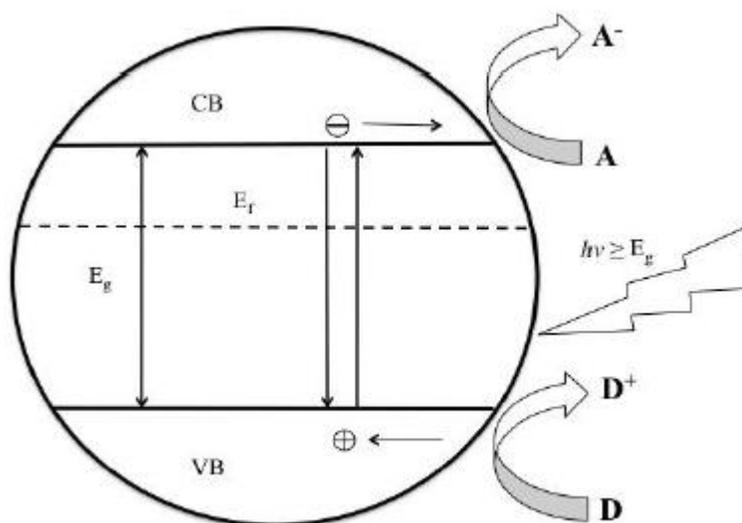
La eficiencia actual de estas celdas solares bordea actualmente el 15% [67] y se plantea su futura producción comercial prontamente, ya que están alcanzando eficiencias rentables para la industria, y su fabricación es mucho más simple y barata que las celdas solares de unión PN.

### **1.7.2 Foto-Catálisis**

Otra de las aplicaciones importantes del  $\text{TiO}_2$  es la fotocatálisis, la capacidad de generar reacciones de óxido-reducción de un electrolito en presencia de radiación solar. En la superficie del semiconductor pueden ocurrir las dos reacciones simultáneamente, esto es la reducción de especies debido a los electrones foto-generados donados al electrolito y la oxidación de especies debido a los agujeros que captan electrones del electrolito. Las interacciones entre los potenciales de óxido/reducción y las bandas de energía del semiconductor permiten la transferencia de electrones y agujeros. El  $\text{TiO}_2$  es un material versátil que permite variadas reacciones, siendo ocupada en electrólisis (producción de  $\text{H}_2$ ), limpieza de contaminantes (mineralización de contaminantes orgánicos) y superficies antibacteriales.

A diferencia de las DSSC, aquí el  $\text{TiO}_2$  es el que genera el par electrón-agujero ocupando la radiación solar. Lamentablemente los fotones que son capaces de generar excitones en el  $\text{TiO}_2$  pertenecen al espectro UV ( $<400$  [nm]), lo que limita el rango del espectro electromagnético de la radiación solar que puede ser ocupado

para oxidar/reducir especies (la porción UV del espectro constituye solo el 5% de la energía total). En adición, el problema de recombinación del par electrón-agujero que sucede en todo el volumen del material ha limitado mucho los estudios y el progreso en este camino. Los nanotubos representan una alternativa viable ya que permiten tanto una mayor área de contacto entre electrolito/semiconductor y un menor volumen para la recombinación del excitón. Además el  $\text{TiO}_2$  es fácilmente dopable, permitiendo la sintonización del band gap a valores más óptimos para el proceso.



**Figura 1.35: Concepto de Bard [54] para un material semiconductor, que puede actuar como una Celda Fotoelectroquímica cortocircuitada, los electrones en la banda de conducción reducen especies y los agujeros en la banda de valencia oxidan especies en la interface semiconductor/liquido.**

### **1.7.2.1 Electrolisis y producción de hidrogeno**

Uno de los casos más particulares y quizás una de las aplicaciones más importantes, es el descubrimiento de Fukushima [55] en los 70 de la electrólisis del agua en presencia de radiación solar ocupando un electrodo de  $\text{TiO}_2$ . Una membrana de  $\text{TiO}_2$  inmersa en un electrolito acuoso, e irradiada con luz solar, es capaz de generar suficiente energía para separar el agua en hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ). La posibilidad de generar un combustible ( $\text{H}_2$ ) ocupando solo agua y radiación solar podría revolucionar nuestro futuro en los próximos años, siendo un combustible limpio y barato producido por una fuente abundante como el sol.

Ocupando arreglos tubulares, se han logrado tasas de producción de hidrógeno de  $420 \text{ } [\mu\text{mol /hr cm}^2 \text{ ]}$  en un electrolito acuoso de  $2\text{M Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\text{M EG}$  [9 Liu]. La fotocorriente lograda por este arreglo llega a  $24[\text{mA/cm}^2]$ .

Además, la eficiencia de conversión (cambio de energía solar a energía química) alcanza un 0,7% para nanotubos con la parte inferior abierta (open ended) y para los nanotubos con su lado inferior cerrado (close- ended) un 0,22% a 0,36% [56]. En pos de mejorar la eficiencia, se ha trabajado con arreglos de nanotubos libres, y con sus dos lados abiertos (open ended) [57]

### **1.7.2.2 Mineralización de contaminantes orgánicos**

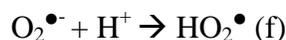
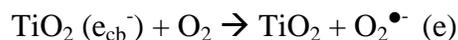
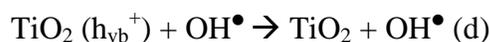
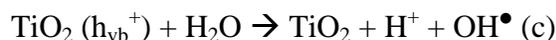
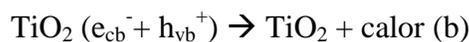
La capacidad de degradar contaminantes orgánicos, de forma eficiente y bajo coste, es importante, mientras la industria, la agricultura y los desechos residenciales continúan incrementándose con el incremento de la población. En este sentido el  $\text{TiO}_2$  ha sido un material ampliamente estudiado y aplicado para oxidar/reducir

contaminantes orgánicos del agua. Bajo radiación solar, los pares electrón-agujero reaccionan con el H<sub>2</sub>O para formar superperoxo (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y radicales hidróxido (OH<sup>•</sup>). Estas especies son de corta vida y un muy alto poder de oxidación (en especial los radicales de hidróxido), pudiendo oxidar todas las moléculas orgánicas presentes en el electrolito en CO<sub>2</sub> y ácidos minerales. Esto puede ser expresado por las reacciones siguientes:

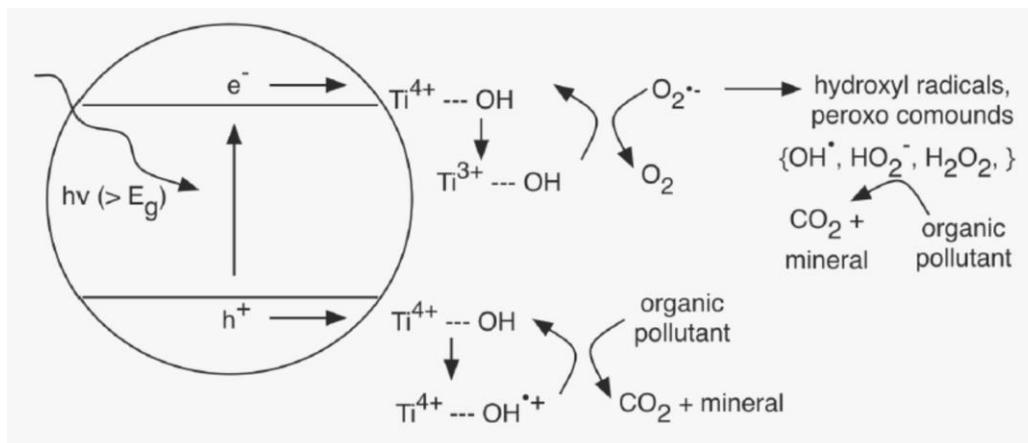
**Generación de electrón-agujero (a)**



**Recombinación electrón-agujero (b)**



De la manera señalada, el TiO<sub>2</sub> además de producir las especies señaladas (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, OH<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que son capaces de oxidar cualquier contaminante orgánico, este puede reaccionar directamente con las especies contaminantes para oxidar/reducir especies (h) e (i).



**Figura 1.36: Degradación de contaminantes orgánicos por la interacción con radicales Hidroxilo (OH) en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . [58]**

### 1.7.2.3 Inactivación de Microorganismos

La desinfección usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador tiene el poder de inactivar microorganismos y toxinas. Esto fue inicialmente reportado por Matsunaga [59] en 1985. Recientemente se ha estudiado el arreglo tubular [60], Baram reportó la inactivación de E. Coli. Similar a la decomposición de contaminantes orgánicos, la formación de radicales OH, el pH y la presencia de iones inorgánicos tienen fundamental relación con la tasa de inactivación de microorganismos. Bajo radiación UV y un voltaje bias de 1,5 [V] vs  $\text{SCE}$ , se ha logrado inactivar a la bacteria en 15 minutos (con concentraciones iniciales de  $10^6$ - $10^7$  [celulas/mL]), en donde solo la exposición a luz UV no logró un decremento en la concentración. Soluciones ácidas (pH=5) también mostraron mejoras en la inactivación de organismos, ya que bacterias cargadas negativamente son atraídas al  $\text{TiO}_2$  cargado positivamente, incrementando la absorción y la muerte celular. La inactivación también se ha llevado a cabo en compuestos de  $\text{TiO}_2$  (nanotubos de  $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ ) [61]

mejorando su eficiencia debido a un incremento en la separación de cargas (electrón-agujero) debido a un banda prohibida menor.

#### **1.7.2.4 Reducción de CO<sub>2</sub>**

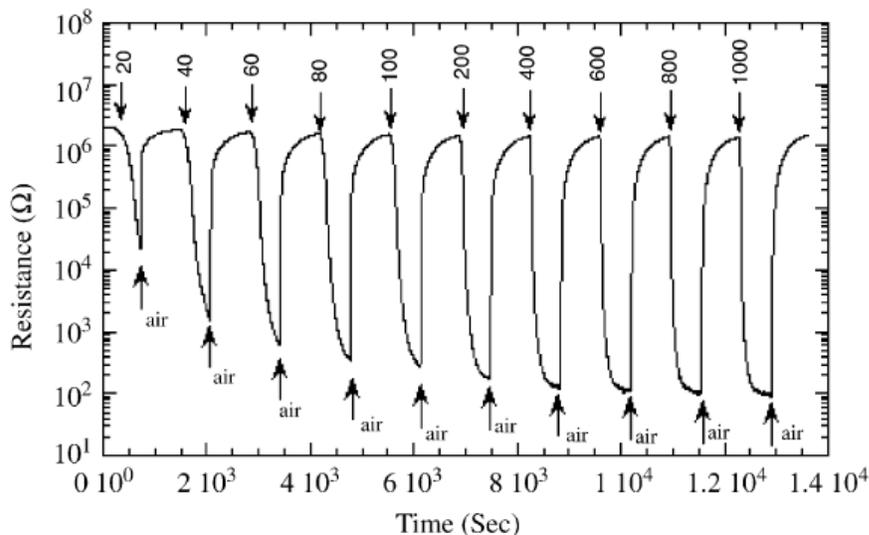
Las emisiones de CO<sub>2</sub> son un problema general de la sociedad en estos días, siendo estas culpables del cambio climático en el que se vive actualmente. El CO<sub>2</sub> es una molécula relativamente inerte y es necesario poner mucha energía para romper la molécula y convertirla en reactivos útiles. Debido a la alta energía para romper este enlace, la mayoría de los métodos obtienen energía de otras fuentes que no son capaces de contribuir finalmente a una reducción del CO<sub>2</sub> ambiental. Como resultado, las reacciones fotoquímicas y la fotocatalisis para la conversión de CO<sub>2</sub> en electrodos semiconductores ha ganado mucha atención en estos últimos años. En 1978, Halmann [62] mostro el primer reporte de la reducción foto-electroquímica de CO<sub>2</sub> en Formaldehído (HCHO), ácido fórmico (HCOOH) y metanol (CH<sub>3</sub>OH).

No son muchos los reportes con TiO<sub>2</sub> nanotubular [63], lamentablemente han demostrado bajas tasas de conversión (del orden de los  $\mu\text{mol /gr hr}$ ). Los productos de la degradación han mostrado ser alcoholes del tipo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> e hidrocarburos del tipo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>.

#### **1.7.3 Sensor de Hidrógeno**

Además de sus propiedades foto-catalíticas, el TiO<sub>2</sub> puede incorporar cationes en lugares de baja energía en la red. Esto lleva a variados cambios, quizás uno de los más especiales es un cambio de varios órdenes de magnitud en la resistencia de los tubos. En la figura siguiente se muestra el cambio en presencia de diferentes

concentraciones de hidrógeno (10 ppm a 1000 ppm) para tubos de 22 [nm] de diámetro y 360 [nm] de largo.



**Figura 1.38:** Cambio en la resistencia en presencia de 20 ppm a 1000 ppm de hidrógeno en una cámara de prueba, se inyecta aire en cada ciclo mostrando la reversibilidad del proceso sin histéresis aparente. [64]

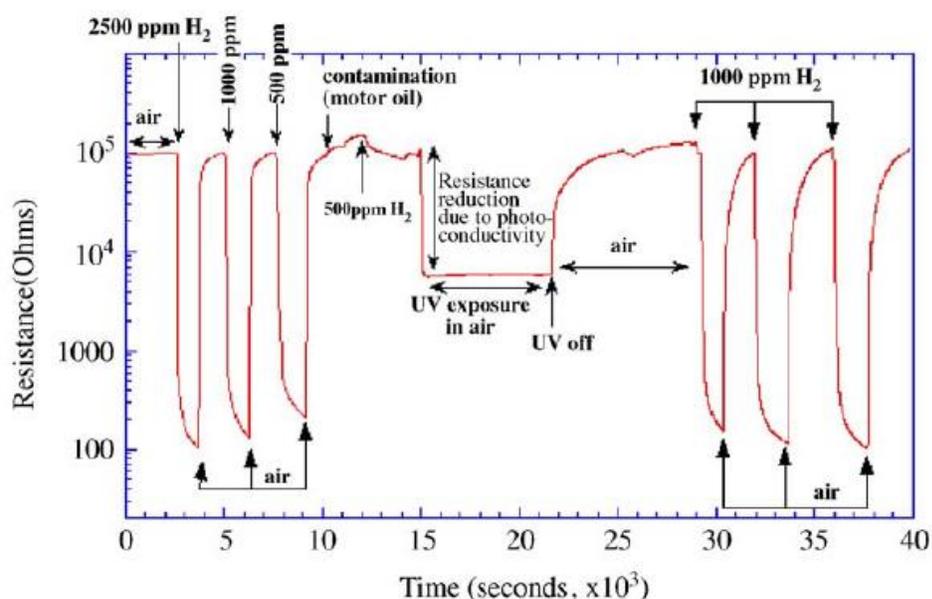
Los nanotubos además de una gran sensibilidad al gas, han mostrado poca degradación del sensor (el proceso es totalmente reversible), un uso posible a altas temperaturas (por necesidades de la industria, como por ej: la explosividad del  $H_2$ ), mostrando una mejoría a otro tipo de sensores.

### 1.7.3.1 Sensores de hidrógeno Autolimpiantes

La habilidad del  $TiO_2$  para medir concentraciones de hidrógeno, sumado a su propiedad foto-catalizadora, ha llevado a estudios de una nueva generación de sensores autolimpiantes. Un gran problema para cualquier sensor, es que es continuamente contaminado por químicos limitando su vida efectiva. Además en el

uso de su vida efectiva, el sensor puede ser expuesto a vapores orgánicos, humo y contaminantes sólidos que degradan su sensibilidad y limitan su uso efectivo.

El  $\text{TiO}_2$  nanotubular expuesto a radiación UV ha mostrado propiedades autolimpiantes (degradación de contaminantes), recuperando sus propiedades iniciales como sensor. En la figura 1.39 se muestran los cambios en la resistencia de un arreglo tubular (22 [nm] en diámetro, 200 [nm] largo, anodizado en un electrolito de HF y calcinado a  $500[^\circ\text{C}]$  por 6 horas). Este arreglo fue expuesto a cantidades controladas de hidrogeno además de someterla a contaminación de aceite de motor. Luego de la exposición a radiación UV ha recuperado su capacidad inicial de sensor de hidrogeno entre los ciclos de ventilación. [65]



**Figura 1.39:** Resistencia vs tiempo, durante y después de la contaminación intencional del sensor con aceite de motor. La capacidad del sensor ha sido mostrada antes y después de la contaminación para mostrar un nulo cambio en su sensibilidad. [65]

### **1.7.4 Aplicaciones Médicas**

El titanio y el  $\text{TiO}_2$  son usados ampliamente en aplicaciones médicas, debido a su biocompatibilidad en dientes y huesos. La composición del  $\text{TiO}_2$  muestra similitudes con la estructura ósea y es usado como regenerador de estructura ósea.

Una de las propiedades claves del  $\text{TiO}_2$  interactuando con fluidos del cuerpo es que estimula el crecimiento de Hidroxiapatita (mineral que compone el 60% - 70% del tejido óseo), lo que es muy útil en tratamientos regenerativos del tejido óseo.

Además el  $\text{TiO}_2$  tubular ha sido capaz de funcionar como matriz para el crecimiento, migración y proliferamiento de células.

## 2. Procedimiento Experimental

### 2.1 Descripción de los materiales usados

Para la celda de anodización

- Placa de Titanio de alta pureza (99,7% Sigma Aldrich) Grosor = 0.127 [mm]. Éstas serán cortadas en piezas de 15x15 [mm], y ocupadas como ánodo y cátodo
- Cable cobre AWG 23, según estándar americano diámetro = 0.5733 [mm], resistencia = 66.798 [ $\Omega$ /km] y corriente máxima de 0,729 [A] como puente entre caimanes del equipo Keithley y las placas de titanio.
- Teflón como material base para la celda de anodización, elegido por ser un material inerte, de buen aislamiento eléctrico y térmico.

Para la celda foto-electroquímica

- Perspex (Polimetilmetacrilato o PMMA) como material para la construcción de una celda contenedora del electrolito, por ser un material transparente a la radiación solar (92% de transmisión del total del espectro solar).
- Ventana de cuarzo de 25x25 [mm], material transparente al espectro UV de la radiación solar.
- Electrodo de Platino de tipo académico, medidas 5x3 [mm], como contraelectrodo.
- Electrodo de referencia doble HI5314 Ag/AgCl Hanna Instruments.

- Electrodo de referencia HI5412 calomelano Hanna Instruments.

## 2.2 Descripción de los equipos usados

- Equipo Keithley 2410 SMU de Alto voltaje

**Tabla 3: Características Equipo Keithley 2410**

Modelo	2410	
RANGOS	Fuente	Medición
Corriente	50pA - 1.05A	10pA - 1.05A
Voltaje	5 $\mu$ V - 1100V	1 $\mu$ V - 1100V
Resistencia		100 $\mu\Omega$ - 211M $\Omega$
Potencia Máxima	22W	

\*Corriente Máxima limitada a 20[mA] a voltajes > 20[V].

- Equipo Keithley 2620B SMU de dos canales

**Tabla 4: Características Equipo Keithley 2612B**

Modelo	2612B	
RANGOS	Fuente	Medición
Corriente	2pA - 1.05A	100fA - 1.05A
Voltaje	5 $\mu$ V - 200V	100nV - 200V
Potencia Máxima por Canal	30.3W	

\*Corriente Máxima limitada a 100[mA] a voltajes >20[V].

- Balanza digital RADWAG AS22/C/2 (resolucion = 0,1 [mg])
- Agitador Magnético IKA C-MAG H54
- Mufla Labtech 1200°C para la calcinación de muestras.
- Simulador Solar Abet AWG 1.5 (1000 W/m<sup>2</sup>)

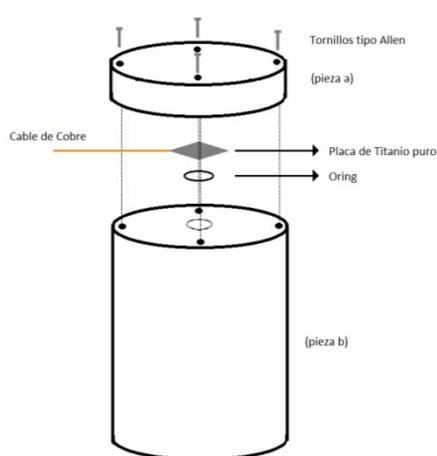
## 2.3 Montaje Experimental

### 2.3.1 Celda de anodización

Se construye un sistema de teflón, consistente en dos piezas que pueden ser unidas por 4 tornillos tipo Allen (figura 26). Estas permiten la colocación del ánodo en el fondo de la pieza tal como muestra el diagrama en la parte izquierda de la figura 2.1.

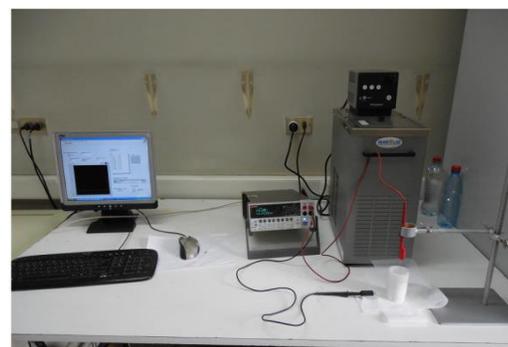
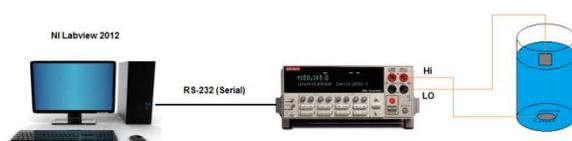
Se ocupa una placa de titanio de alta pureza (99,7%, Sigma Aldrich). Ya que el titanio es solo soldable por arco y otros métodos de alta complejidad, se opta por hacer un pequeño agujero en la placa para atar cables de cobre AWG-23 tanto en el ánodo (HI) y cátodo (LO), y conectarlos hacia el equipo Keithley 2410 encargado de alimentar el sistema. El ánodo va ajustado a la pieza b a través de un O-ring, que no permite el escape del electrolito por la parte a de la pieza. El cátodo se monta desde arriba colgado de un brazo del soporte universal, como se muestra en la figura

2.1.



**Figura 2.1: Izquierda) Diagrama de montaje del ánodo en las piezas de teflón a y b. Derecha) Foto de las piezas y uno de los O-ring utilizados.**

Las piezas de Titanio pasan por un baño sónico de acetona (5 min) y luego etanol (5 min), y se manipulan con pinzas. Se realiza el proceso señalado siguiendo el método de la literatura, que señala que la acetona es removedor de material contaminante pero deja trazos en el material, que luego son disueltos por el etanol. En algunos casos, los cátodos son reutilizados bañándolos en ácido clorhídrico para pulir la placa de contaminantes y luego sonicada para su limpieza final. También por el tipo de montaje, es posible utilizar los lados contrarios de la placa que funciona como ánodo, para obtener nanotubos en los dos lados de la placa.



**Figura 2.2:** (izquierda) Diagrama de montaje de anodización constituido de celda de anodización, Equipo Keithley y PC. (derecha) Foto real montaje anodización funcionando.

El equipo Keithley es configurado de tal manera de proveer un voltaje constante entre las dos puntas (2-Wire) durante un tiempo prolongado configurable por el usuario, y medir la corriente en ciertos instantes también configurable por usuario (cada cuantos segundos se toma una medida). Se creó una plataforma virtual utilizando LABVIEW 2012, ocupando como base los drivers disponibles en la página del fabricante del instrumento.

Para todas las anodizaciones se utiliza un electrolito compuesto en la forma señalada en la tabla 3:

**Tabla 5: Componentes del electrólito ocupado para todas las anodizaciones, utilizando [48] como guía.**

	Volumen o Fracción Molar	Masa (gr)
Etilenglicol(EG)	98% Vol	54.39
Agua destilada	2% Vol	1
Fluoruro de amonio (NH <sub>4</sub> F)	0,3 wt% (Weight Total)	0.16617

Se utilizan estas cantidades siguiendo la literatura [48], de la obtención de un arreglo de nanotubos de aproximadamente 165 [ $\mu\text{m}$ ] de largo que presenta un gran orden.

De los pesos atómicos de los componentes (EG, NH<sub>4</sub>F, y agua) se obtienen las masas para una solución de 50 [ml] de electrolito, que se ocupará de esta manera en todas las anodizaciones, ya que no es objetivo estudiar las variables químicas del proceso, y 165 [ $\mu\text{m}$ ] es una medida óptima en la referencia señalada para una anodización a 17 hrs. En este caso se amplía la duración hasta 20 hrs.

Una de las técnicas que se pretende estudiar es la de anodizado inverso. Esta consiste en anodizar las piezas inversamente (la pieza de titanio inferior de la figura) inicialmente como cátodo (-) y la pieza superior como ánodo (+) por un periodo corto de tiempo (de 45min a 5 hrs) como anodización preliminar, y luego se anodiza normalmente por 20 hrs para formar nanotubos en el ánodo (pieza inferior). Del instrumento se puede configurar el voltaje de salida (voltaje entre HI y LO), el

tiempo de duración de este voltaje sobre el sistema, y cada cuantos segundos se hace una medición de corriente (generalmente se mide cada 5 seg y cada 1 seg). Se hacen muestras desde los 10[V] hasta 60[V] para el anodizado preliminar y el anodizado normal (este valor se mantiene constante para las dos anodizaciones). No se anodiza más allá de los 60[V] por que el sistema se ve limitado en la corriente.

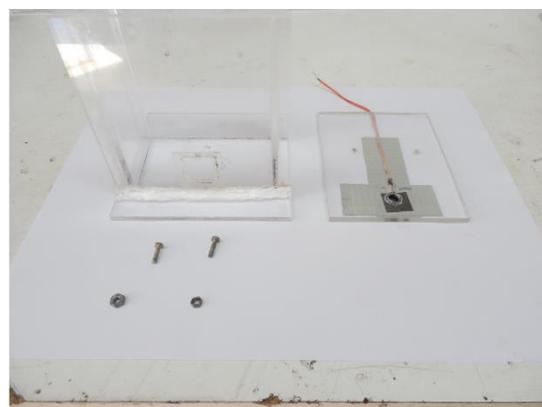
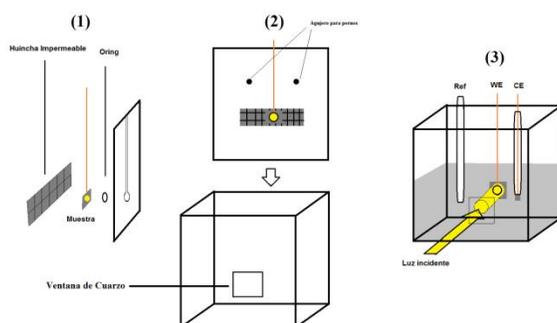
En algunos tipos de montaje se montó el sistema sobre un agitador magnético, que permitía incluir una pastilla magnética en el electrolito para agitarlo continuamente. Esto ayuda en la anodización inversa para disolver el óxido en el electrolito debido a la primera anodización que queda en el cátodo, pero como se mostrará perjudico la medida de corriente.

Al finalizar el proceso, se extrae el electrolito y se conserva un tiempo. La muestra se extrae con precaución y se fotografía para reporte posterior. Se lava levemente con etanol y se guarda para su caracterización.

### **2.3.2 Celda Foto-electroquímica**

Se colocan los tres electrodos en una caja de 5x10x10 [cm] fabricada en PERSPEX®, que permite hasta un 92% de transparencia de la luz incidente en el rango infrarrojo y visible del espectro electromagnético. Además se utiliza una ventana de cuarzo, material único transparente al espectro UV, en el cual se encuentra el Band Gap del TiO<sub>2</sub>. Un simulador solar ABET proporciona un rayo de luz que incide en el óxido, que actúa como electrodo de trabajo.

Con este sistema, se somete a un régimen de voltajes ascendentes y descendentes (tipo escalera y tipo pulso) para medir la corriente (curva IV). Se configura un programa en LABVIEW utilizando los drivers del equipo Keithley 2612B, tal que pueda entregar una voltimetría desde un voltaje bajo (Low Level) hasta un voltaje alto (High Level) o viceversa, configurando un Step (cuánto aumenta o disminuye el voltaje por segundo), Rounds (cuántas veces se repite el proceso), si este es continuo (escalera) o tipo pulso, y entrega los valores de la corriente para cada valor de voltaje, en todo el proceso.



**Figura 2.3:** Izquierda, Construcción de la celda foto-electroquímica, se coloca la muestra en la pieza (1), para luego acoplar esta pieza en la pieza (2). El sistema completo se aprecia en (3) al sumar el electrolito (en gris) y los tres electrodos (WE,CE,REF). Derecha, Piezas (1) y (2) reales.



**Figura 2.4:** Montaje foto-electroquímico real montado en oscuridad, los tres electrodos van hacia el equipo Keithley y se ilumina la muestra ocupando simulador solar ABET.

### 3. Resultados

Se utiliza un electrolito (Tabla 5) de tercera generación. Esto es de base orgánica, compuesto en su mayoría de Etilenglicol (EG). Se añaden cantidades de  $\text{NH}_4\text{F}$  (0,3wt%) y agua destilada (2% Vol). Estas cantidades se mantienen constantes para todas las anodizaciones ya que permitirían en primera instancia la obtención de nanotubos de buen aspecto y de un largo aproximado de 165 [ $\mu\text{m}$ ] según referencia[48]. En primera instancia se realizan 6 anodizaciones en un rango de 10[V] a 60[V], se anodiza inversamente 45 min, para volver a anodizar normalmente por 20 horas en cada anodización. El rango de voltaje aplicado es determinado por una limitación del Equipo Keithley, ya que a voltajes mayores de 20[V], el equipo limita la corriente a 20[mA], y a voltajes mayores de 60[V] el sistema necesitara más corriente de la que el equipo puede dar.

En segunda instancia se anodizarán 5 muestras, 1 [hr] inversamente, para volver a anodizar normalmente por 20 horas, en el rango de 20[V] a 60[V].

El área del ánodo (placa anodizada en la segunda anodización) tiene un diametro de 0,8[cm] dado por el O-ring que lo contiene. El cálculo del área se hace suponiendo un círculo perfecto tal que  $A = \pi 0,8^2[\text{cm}^2] = 2,0106 [\text{cm}^2]$ , diámetro dado por el diámetro del O-ring.

#### 3.1 Imágenes Ópticas y SEM

Los nanotubos lograron formarse desde los 20V, viéndose modificado el diámetro de estos a medida que el voltaje varía (figuras 3.1 – 3.5). A mayor voltaje, estos tendrán un mayor diámetro.

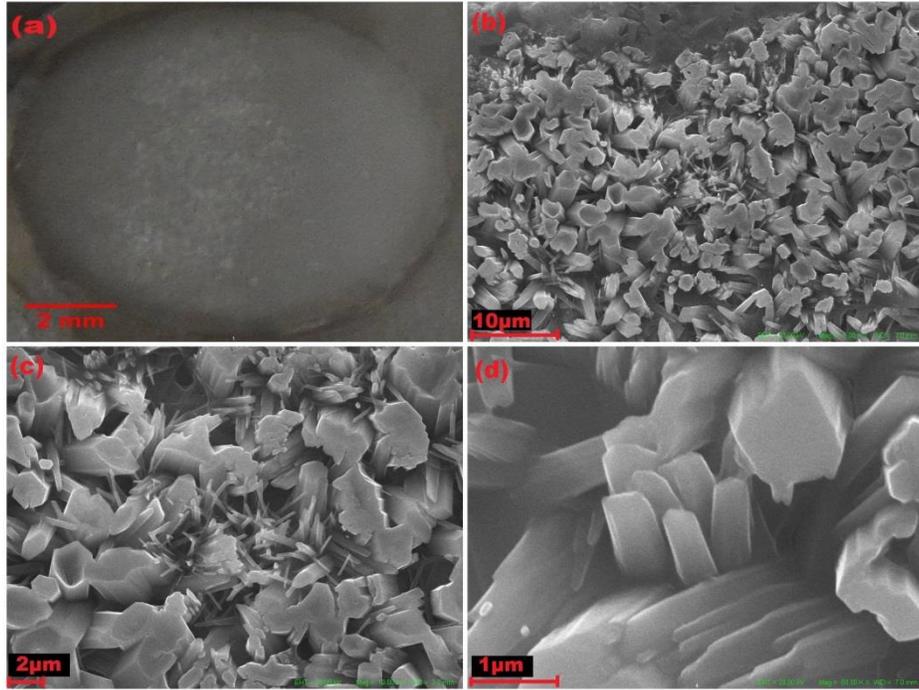


Figura 3.1: (a) Muestra anodizada a 10[V] después del proceso de anodizado inverso, (b, c y d) Imágenes de Microscopia SEM distintas escalas. No hay formación de tubos.

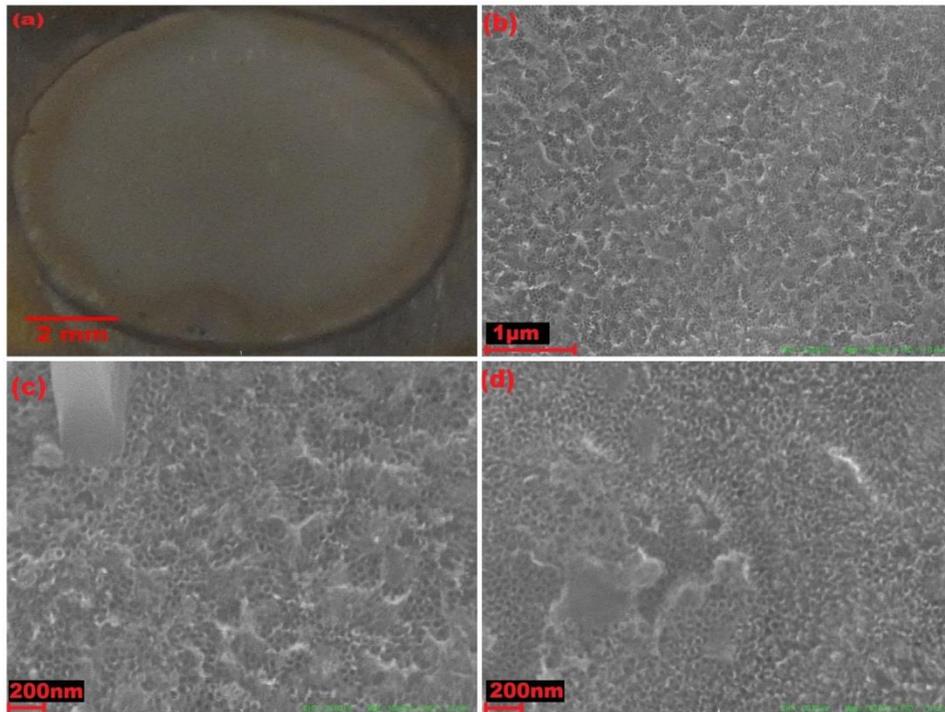
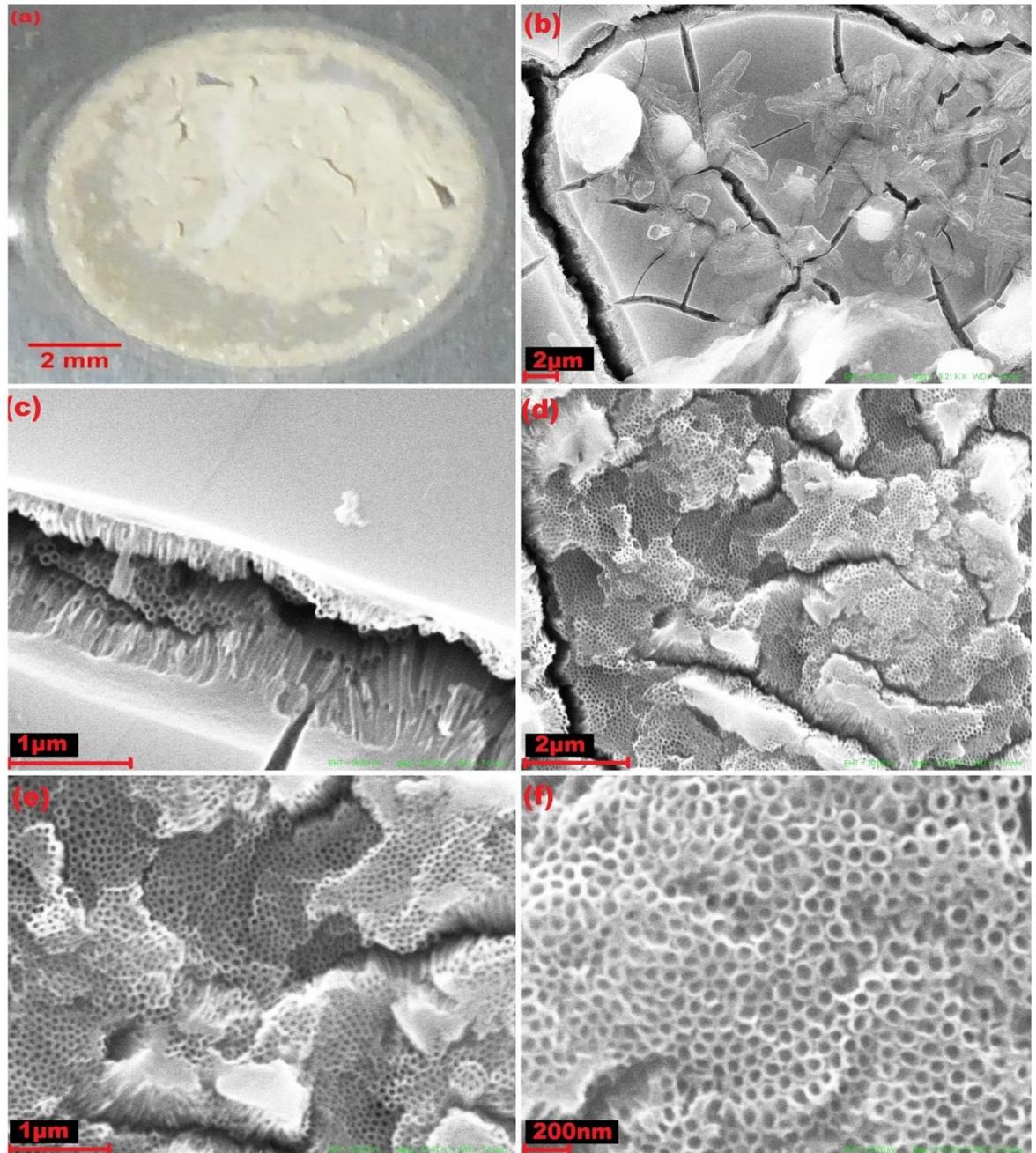


Figura 3.2: (a) Muestra anodizada a 20[V] después del proceso de anodizado inverso.(b, c y d) Imágenes de Microscopia SEM distintas escalas.



**Figura 3.3:** (a) Muestra anodizada a 30[V] después del proceso de anodizado inverso.(b y c) Imágenes SEM de la muestra previo a la sonicación. (d, e y f) Imágenes SEM obtenidas luego de sonicar la muestra.

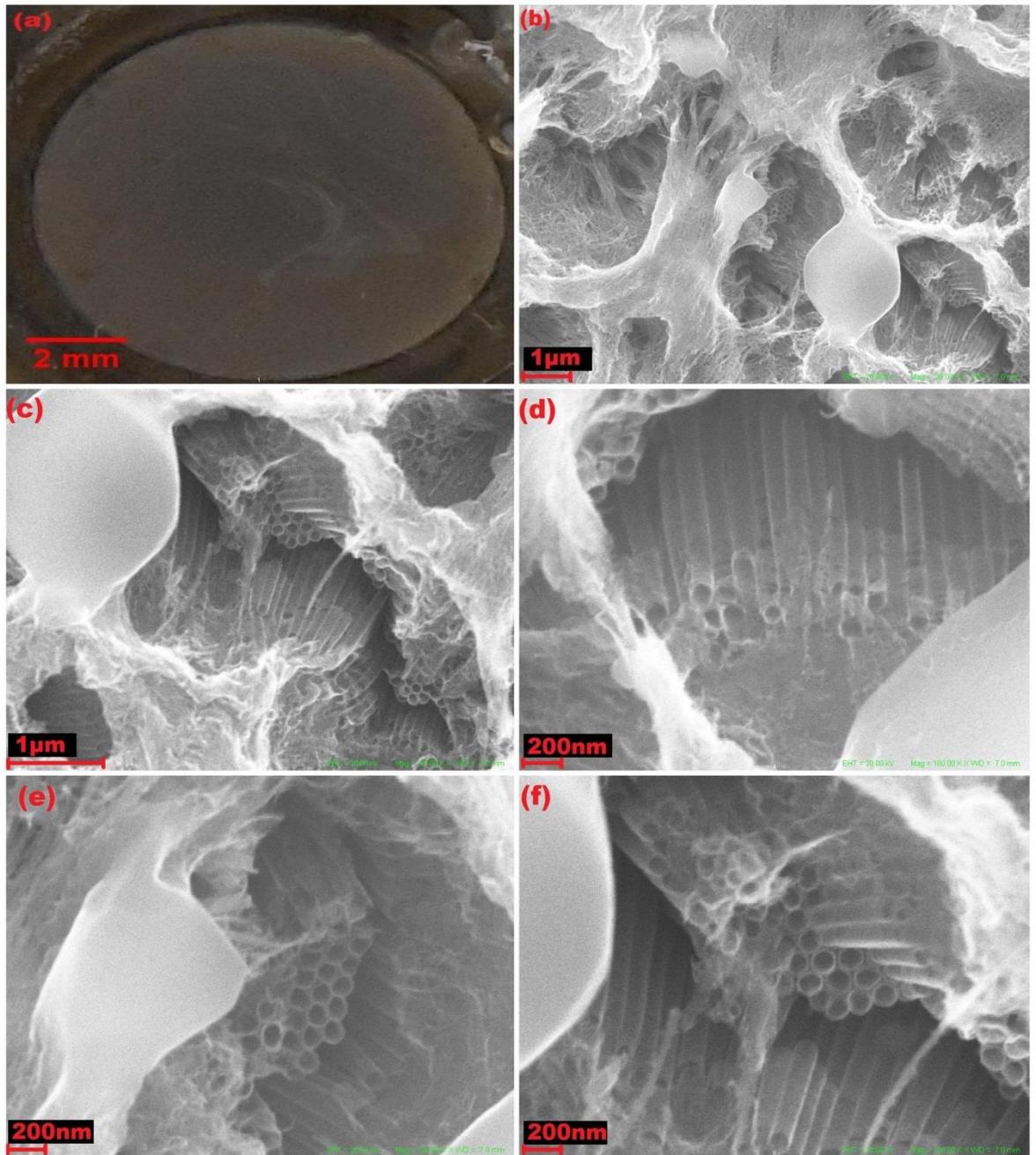
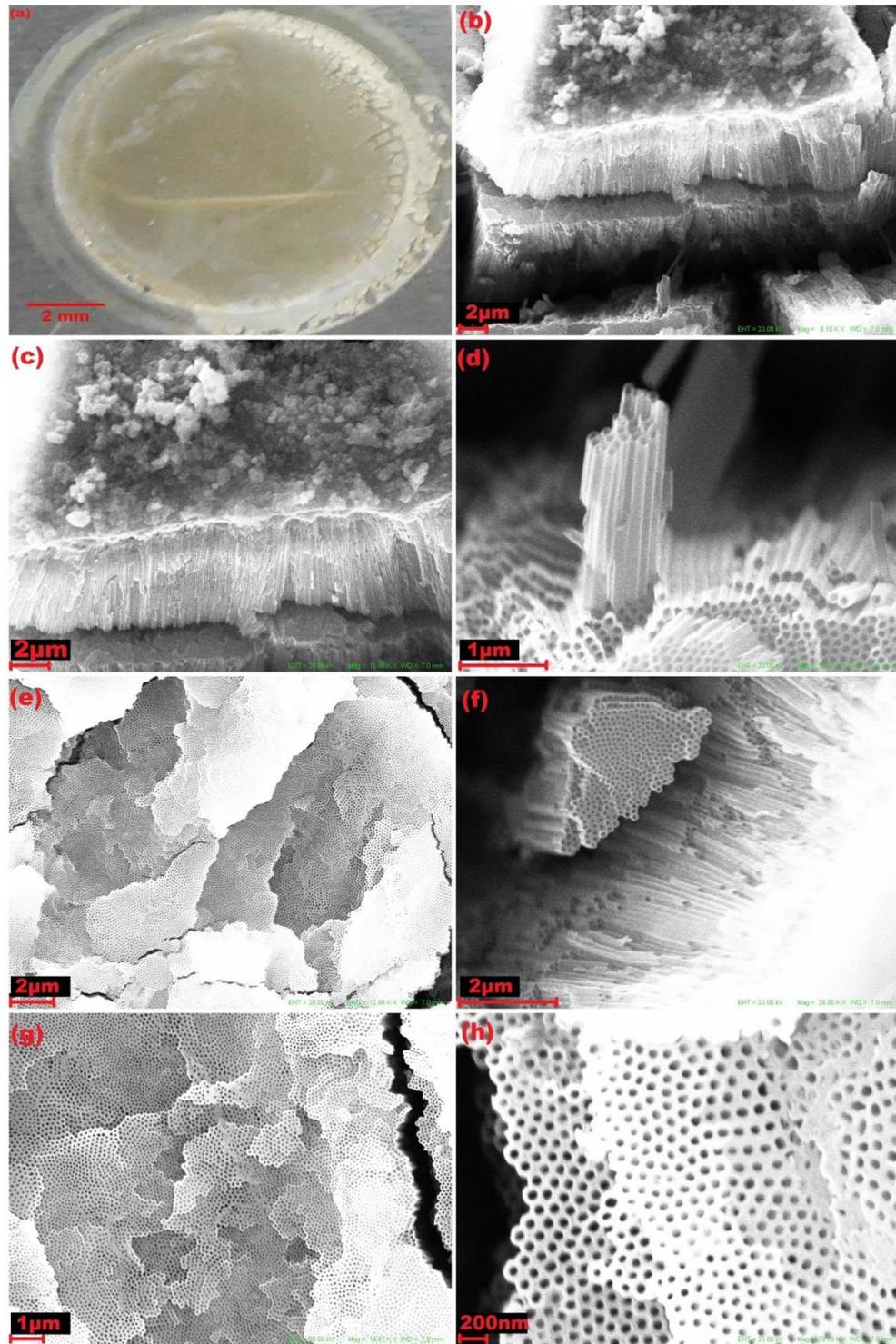
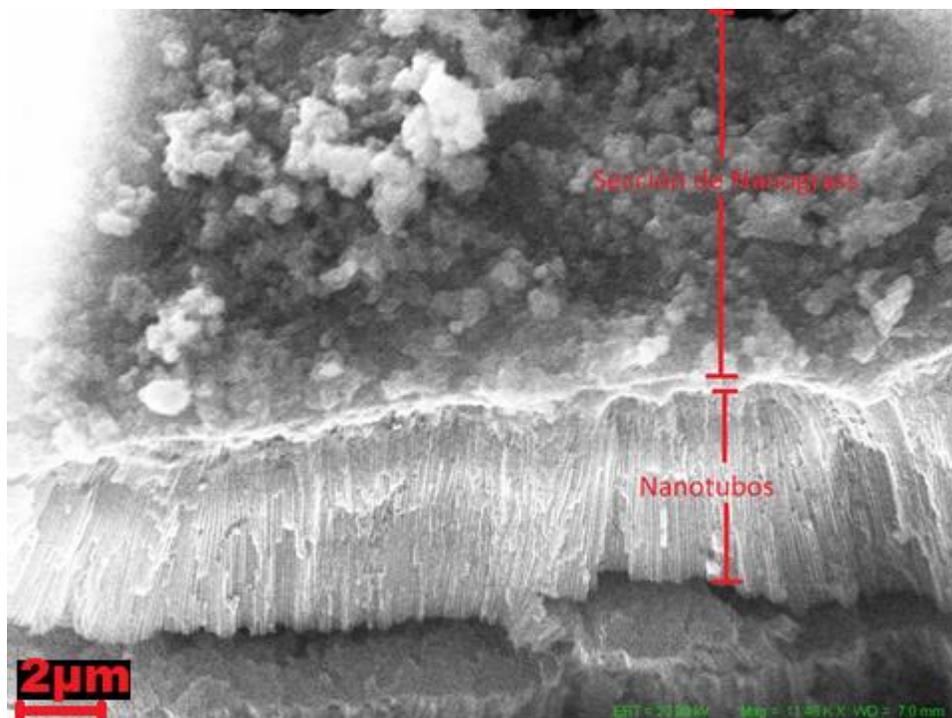


Figura 3.4: (a) Muestra anodizada a 40[V] después del proceso de anodizado inverso. (b, c ,d ,e y f) Imágenes SEM a distintas escalas. Se aprecian tubos bajo una ligera capa compacta no homogénea.



**Figura 3.5:** (a) Muestra anodizada a 50[V] después del proceso de anodizado inverso. (b, c y d) Imágenes SEM de la muestra previa sonicación de la muestra. (e, f, g y h) Imágenes SEM luego de sonicación de la muestra.

Un problema general es la sobre-disolución que ocurre en la parte superior de los tubos. Se forma una placa desordenada, parte de la placa porosa inicial y parte de la disolución de esta zona por el prolongado tiempo de anodizado. A esta capa se le llama nano-pasto (nanoglass) y se forma encima de los tubos (Figura 40).

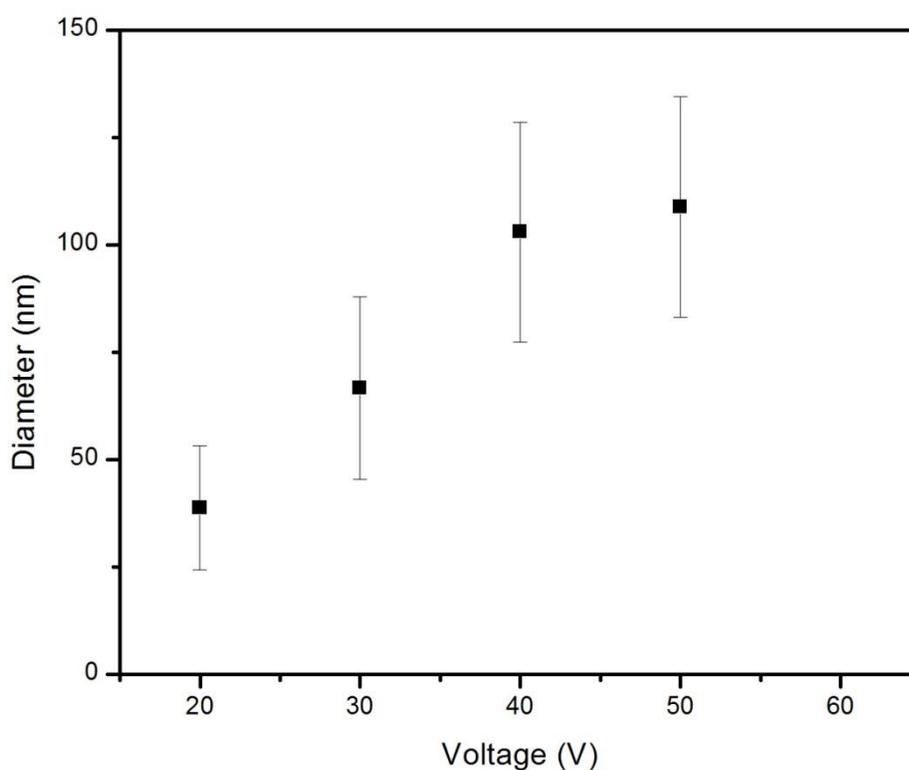


**Figura 3.6: Imagen SEM del Nanopasto (Nanoglass) encima de tubos de  $\text{TiO}_2$ , anodizado a 50[V], 45 minutos anodización inversa, 20 horas anodización normal.**

Las muestras de 30[V] y 50[V] fueron sometidas a sonicación después de ser sintetizadas, por la creación de esta capa de “nanopasto” encima de los tubos. Este es un problema general en las muestras, el que puede ser resuelto por sonicación posterior para eliminar esta placa superior. En variados estudios se muestran como posibles soluciones el tratamiento anterior al anodizado de las muestras a lijado, u

electropulido previo, además de ser medianamente tratable por sonicación en soluciones de acetona y etanol.

Para el diámetro con respecto al voltaje, se obtiene el siguiente gráfico. Se ocupan un conjunto discreto ( $n=100$ ) de diámetros para representar la variancia de este valor y se obtiene una relación lineal con respecto al voltaje de anodización (entre 20[V] y 50[V]).



**Figura 3.7: Diámetro superior de los tubos con respecto al voltaje de anodización.**

### 3.1.1 Nanotubos Libres

En primera instancia se dio un caso especial en la muestra de 60V. Esta se despellejo de la placa inicial en variados pedazos (izquierda figura 3.8). Con la mejora de la técnica de anodizado se obtuvieron placas enteras que se desprendían fácilmente de la placa de titanio (derecha figura 3.8).



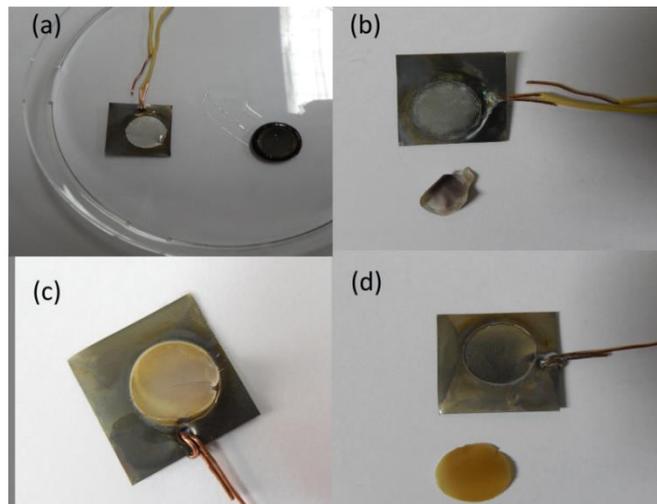
**Figura 3.8:  $\text{TiO}_2$  desprendido de su placa inicial, 60[V], 45 min de anodizado inverso, 20 horas normal.**

Parte de estos trozos que se pueden visualizar en (b izquierda) de la figura 41, fueron sonicados y visualizados en SEM, lamentablemente no se pudo visualizar formación de nanotubos debido al rompimiento de la muestras. Se presupone que si el método es viable para voltajes menores, debería existir formación de tubos.



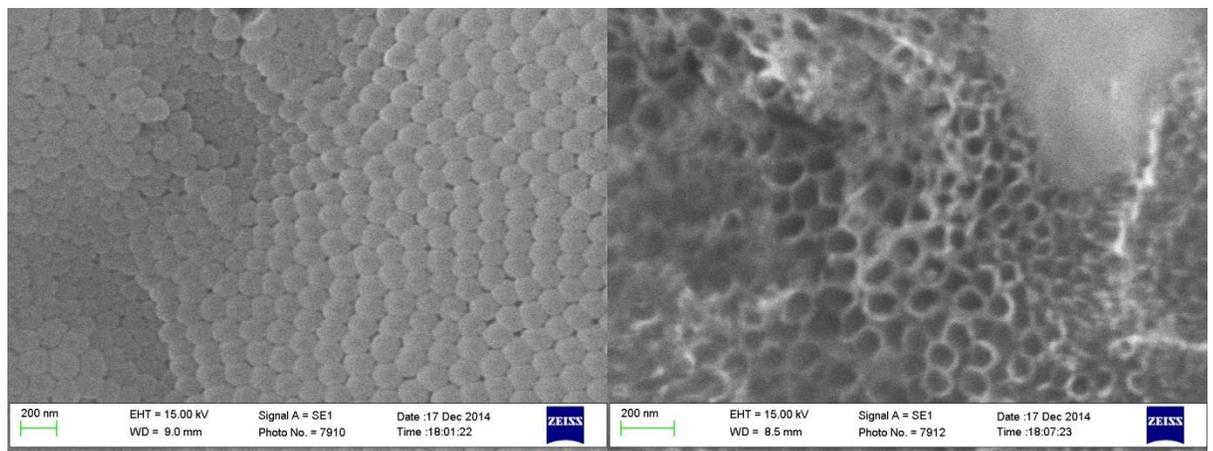
**Figura 3.9: (Izquierda) 40[V], 1 hr anodizado inverso, 20 horas anodizado normal. (Derecha) 50V, 1 [hr] anodizado inverso, 20 [hr] anodizado normal.**

Al realizar nuevas anodizaciones a tiempos inversos de anodización mayores (1hr), se logró obtener muestras de mejor calidad que son desprendidas de la placa inicial a 50[V] (voltaje menor que para el set de muestras de 45 min). Estas muestras tienen mejor aspecto y logran desprenderse de la placa inicial sin resquebrajarse en varios pedazos. También se obtienen muestras desde 20[V] a 40[V] pero éstas no logran desprenderse. Por lo que parecía haber un voltaje límite entre 40[V] y 50[V] que permite el efecto de desprendimiento.



**Figura 3.10: Anodizaciones inversas a 50[V], 1 [hr] anodización inversa, 20 [hr] anodización normal. (a). La capa de óxido queda pegada al O-ring, esta se desprende en unos días. (b) Misma capa que en (a) 6 meses después. (c) 50[V], 1 hora de anodización inversa, 20 horas de anodización normal, la capa de óxido se desprende con la ayuda de un bisturi. (d) Misma capa que en (c) 1 semana después.**

Al observar la muestra señalada en (c) y (d) bajo microscopía SEM (figura 3.10) se pueden apreciar nanotubos libres, con la parte inferior cerrada y la parte superior abierta. Esto indica finalmente el éxito en la obtención de un arreglo de nanotubos libres por medio de la anodización inversa.



**Figura 3.11: Muestra apreciada en (c) y (d) de la figura anterior, observada en microscopía SEM. Izquierda: Parte inferior cerrada, Derecha: Parte superior abierta.**

## 3.2 Densidad de corriente versus Tiempo

Se muestran dos sets de muestras:

1. 10[V] a 60[V], 45 minutos anodizado inverso, 20 horas de anodizado normal.
2. 20[V] a 60[V], 1hora de anodizado inverso, 20 horas de anodizado normal.

Para el primer set de muestras se tiene:

### Primera Anodización Inversa

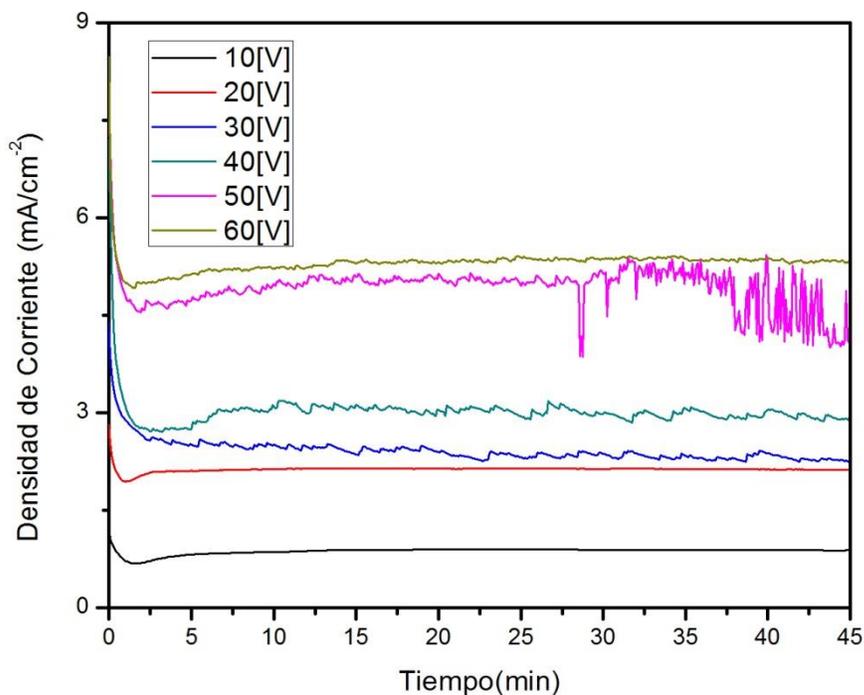


Figura 3.12: Densidad de corriente ( $\vec{j}$ ) versus tiempo (s) para la primera anodización de 45 minutos, de todas las muestras (10V a 60V)

Estas curvas representan la densidad de corriente versus tiempo para la primera anodización de 45 minutos. Se puede apreciar en casi toda la totalidad de las curvas

una tendencia a la curva normal de anodización para la formación de tubos (etapas (a), (b) y (c)). La duración de las primeras dos etapas es mínima comparada con la etapa (c). Esto puede indicar que la creación de la capa compacta de óxido es casi inmediata, pero el ataque selectivo toma mayor tiempo. En la curva de 50[V] aparece un ruido. Este es debido a que el cable de cobre que conecta al ánodo es sometido tanto a una corriente alta como a la disolución del cobre por el electrolito, por lo que el cable disminuye su diámetro y su área de contacto con el ánodo, variando su corriente de manera errática por la disminución del área de contacto. Es un problema general el corte de cable en anodizaciones largas debido a que circula una cantidad considerable de corriente por áreas muy pequeñas.

### **Segunda Anodización normal**

La segunda anodización se representa en los siguientes dos gráficos, el comportamiento en la primera media hora y el segundo de las 20 horas totales de anodización para todas las muestras.

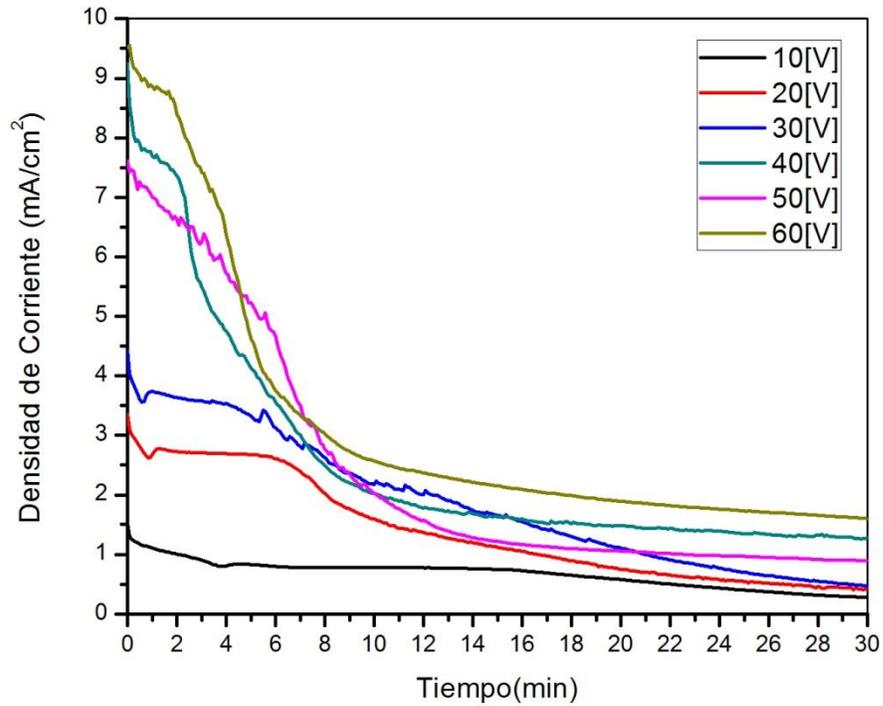


Figura 3.13: Densidad de corriente versus tiempo para los primeros 30 minutos de anodización, para todas las muestras (10V – 60V).

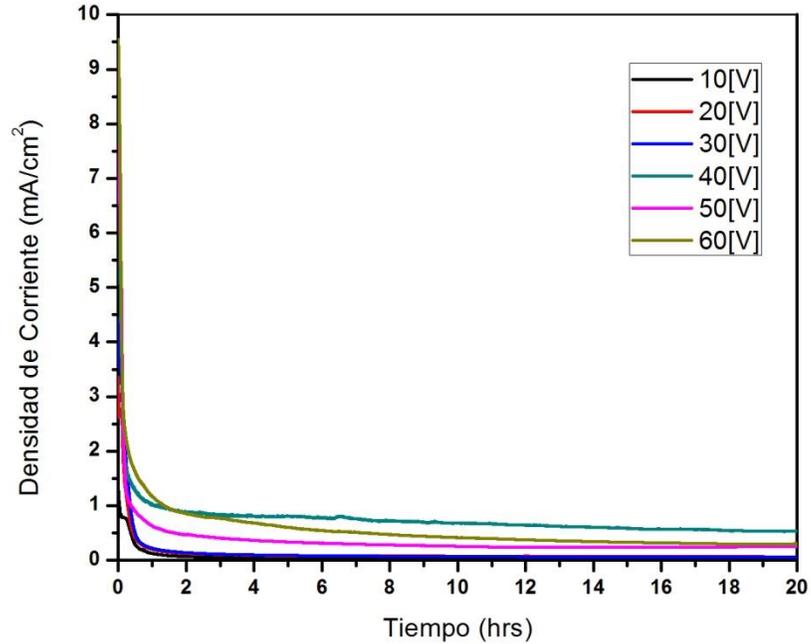


Figura 3.14: Densidad de corriente versus Tiempo de las 20 horas totales de anodización para todas las muestras (10V – 60V)

El comportamiento de la segunda anodización es inusual comparado con la primera anodización y la curva normal de anodización descrita. La placa de titanio finalmente anodizada ve afectado su comportamiento de alguna manera al ser usada como cátodo en la anodización previa y permite la obtención de capas libres.

La curva no se ve definida por una etapa (b) de crecimiento de poros y pareciera representar una caída exponencial a un valor constante con el pasar del tiempo. Se presupone a primera instancia que la capa de “nanograss” actúa como una placa compacta encima de los tubos y permite una subida anormal de la densidad de corriente.

Se sintetizan un set nuevo desde 20[V] a 60[V] a 1hr de anodizado inverso y se obtienen los resultados siguientes.

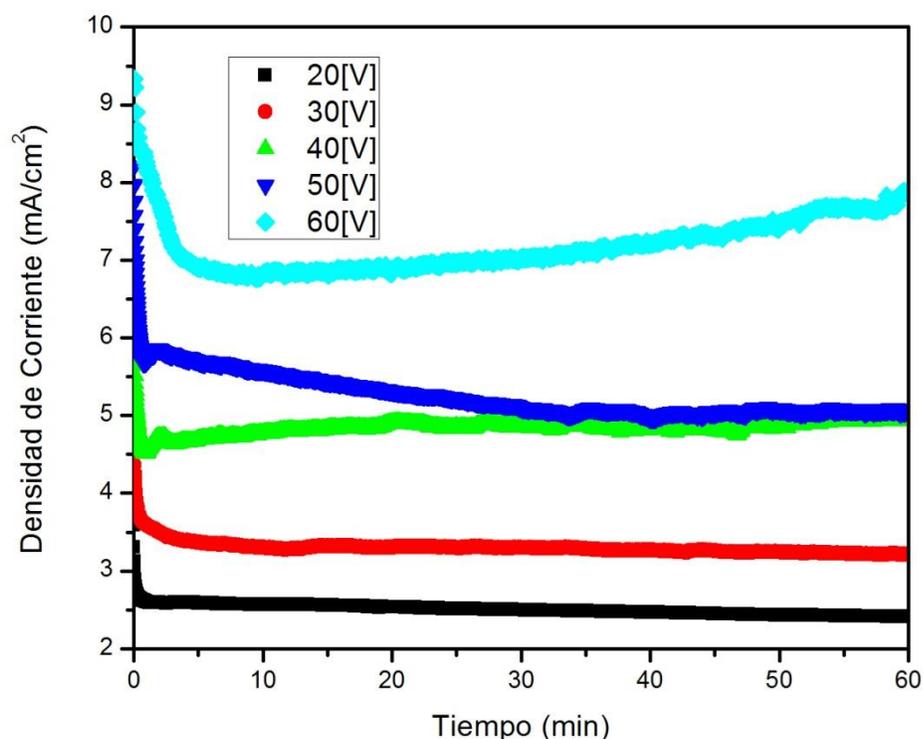


Figura 3.15: Densidad de corriente versus tiempo 1 hora de anodización inversa.

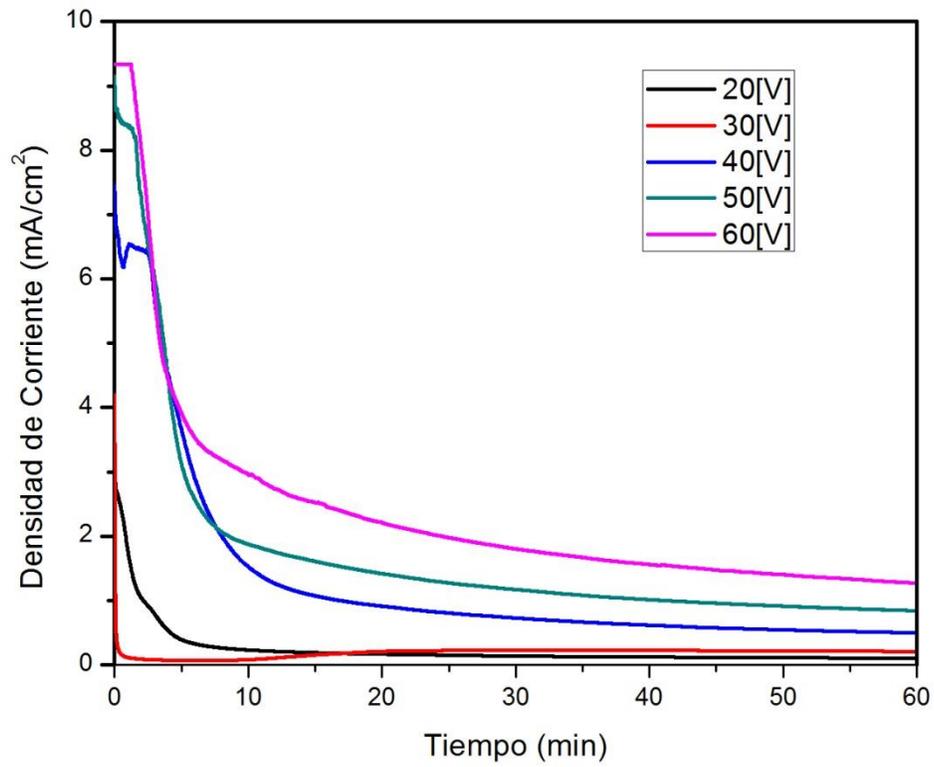
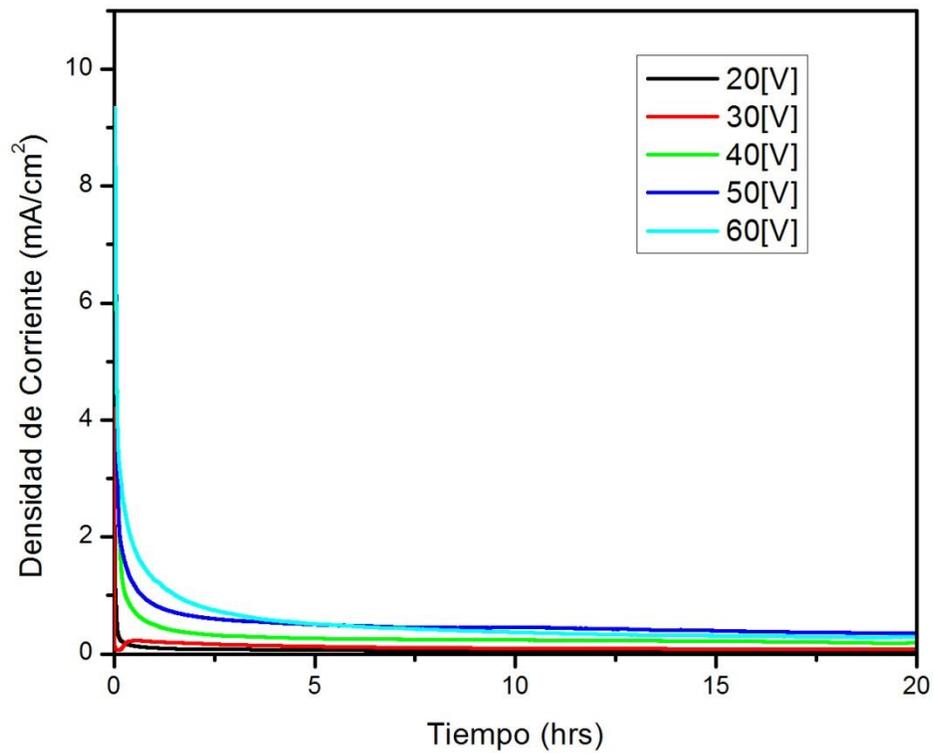


Figura 3.16: Corriente versus tiempo para la primera hora de la segunda anodización (primera hora de las 20 horas totales).

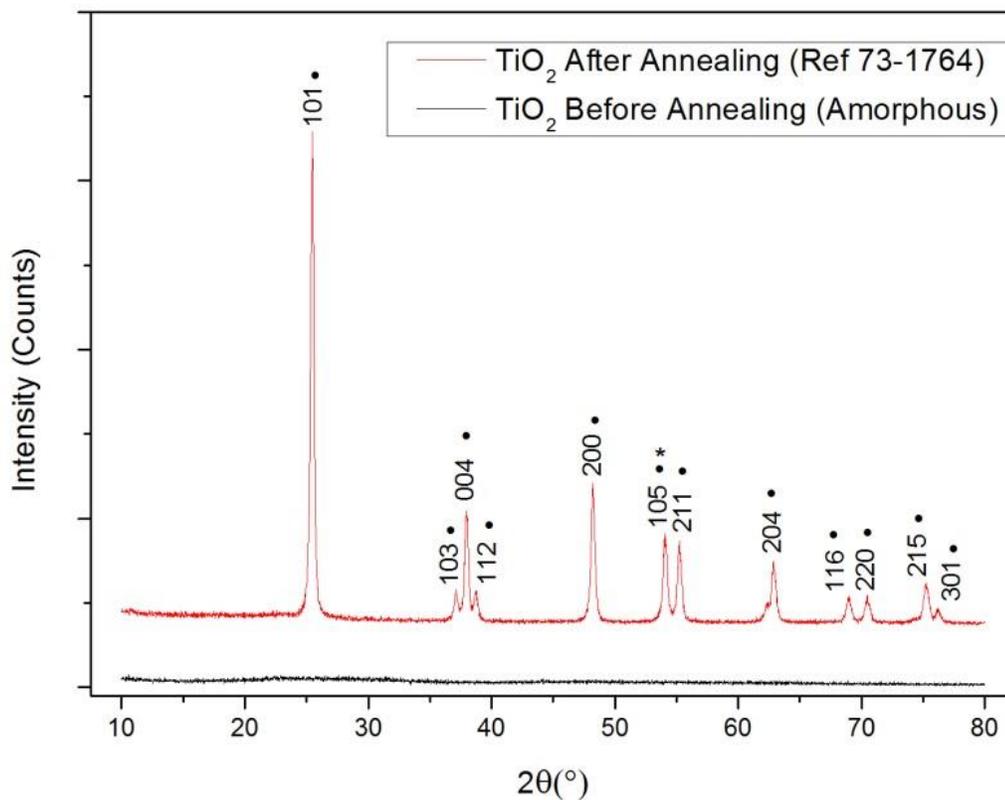


**Figura 3.17: Corriente versus tiempo para la segunda anodización (20 horas totales)**

El comportamiento en este último set de muestras es similar al primero en las dos anodizaciones. En la segunda anodización existe un comportamiento anormal a la curva de anodización, lo que plantea la interrogante de qué es lo provoca este efecto, y su relación con la obtención de placas libres de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.3 XRD

Las muestras sintetizadas en primera instancia son amorfas, y no presentan peaks susceptibles de ser analizados (curva negra figura 3.18). Tanto para obtener la mejor foto-eficiencia de los tubos sintetizados, como mostrar la existencia de  $\text{TiO}_2$  se calcinan las muestras a  $550[^\circ\text{C}]$  por una hora y media en una mufla Labtech y se obtiene un patrón de difracción de rayos X ( $\text{TiO}_2$  after annealing) que muestra la conversión total de la muestra amorfa a Anatasa. Al aumentar la temperatura de calcinación es posible obtener una cristalización tipo Rutilo, en desmedro de la destrucción de la estructura tubular (explicado en una sección anterior).



**Figura 3.18:** Patrón de difracción de rayos X para muestras sintetizadas a 50[V], 1 hora de anodización inversa, 20 horas anodización normal. •Anatasa \*Rutilo.

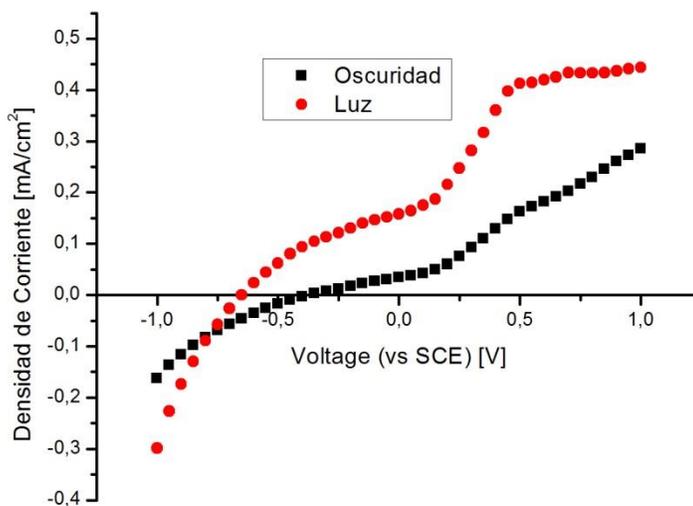
El patrón de difracción de la figura muestra una casi completa transformación de la estructura amorfa hacia la anatasa. Donde la mayoría de los peaks coinciden con la anatasa sintética (Ref: 73-1764). Para rutilo existe un peak (105) que coincide con la estructura de éste (Ref: 76-0319) y podría ser señal de un ligera cristalización hacia esta estructura.

### 3.4 Caracterización Fotoeléctrica

Se sintetiza una muestra de 40[V], 1 hora de anodización inversa y 20 horas de anodización normal. Esta muestra se calcina por 550[°C] por una hora y media para obtener la cristalización en anatasa.

Luego se monta la muestra en la celda fotoelectroquímica, en un electrolito 1M KOH en agua como electrolito estándar para estas mediciones. El agua destilada pura es un mal conductor eléctrico por lo que es necesario añadir especies al electrolito para permitir la conductividad de especies ( $K^+$ ,  $Na^+$ ).

Se somete un área aproximadamente circular de 0,5 [cm] de diámetro, a radiación solar con el simulador solar ABET de aproximadamente 1,5 soles o 1500 [W/m<sup>2</sup>] o 150[W/cm<sup>2</sup>], y se obtienen los siguientes resultados:



**Figura 3.19: Comparación densidad de corriente versus voltaje (vs Standard Calomel Electrode) para la muestra anodizada a 40[V].**

Se toman las dos curvas IV de la muestra en cuestión, bajo luz y en oscuridad, (figura 3.19). Esto se hace midiendo la corriente en el electrodo de trabajo (muestra) con respecto al voltaje (voltaje versus electrodo calomelano de referencia). La fotocorriente en iluminación es mayor a la corriente en oscuridad por la presencia de cargas fotoinducidas que oxidan/reducen especies (dependiendo de la polaridad del WE versus SCE). La celda foto-electroquímica funciona oxidando el agua  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  y reduciendo el hidrogeno ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ). Esto da como resultado la presencia de burbujas de hidrógeno que son expelidas del electrolito y pueden ser recolectadas para almacenar hidrógeno.

De esta curva se puede obtener la eficiencia ( $\eta$ ) de la muestra. Esta eficiencia muestra el porcentaje de energía lumínica producto de la radiación que se transforma en energía química para disociar las especies señaladas.

$$\% \eta = \frac{[\text{Potencia total de salida} - \text{Potencia eléctrica de salida}]}{\text{Potencia lumínica}} \times 100$$

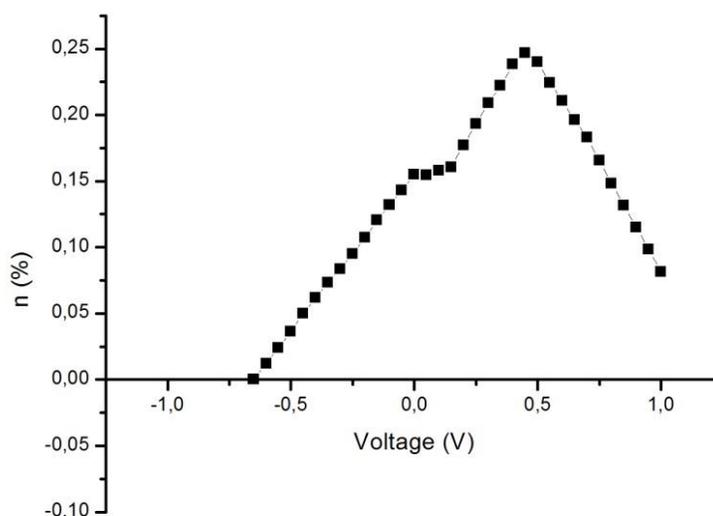
$$\% \eta = j_p \frac{(|E_{rev}^0 - E_{app}|)}{I_o} \times 100 \quad (1) \quad [1]$$

En donde  $j_p$  es la densidad de corriente en  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $E_{rev}^0$  es el potencial estándar reversible de oxidación del agua ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2$ ) con valor de  $E_{rev}^0 = 1.23\text{V}$  (vs NHE Electrodo Estandar de Hidrogeno).  $E_{app} = E_{medido} - E_{aoc}$ . En donde  $E_{aoc}$  es el potencial a condiciones de circuito abierto. Este potencial se calcula como el potencial que hay que entregar al sistema, para que la corriente sea igual a 0[mA]. Este valor se puede obtener con el equipo Keithley fácilmente iluminando la

muestra en el electrolito señalado y variando el voltaje para obtener una corriente mínima cercana a 0. Se obtiene un valor de  $E_{aoc} = 0.27\text{mV}$ .

Otro valor no ocupado para el cálculo, pero útil de señalar es la corriente en cortocircuito ( $I_{sc}$ ) que es la corriente que entrega el sistema a cortocircuitarlo sin la presencia de voltajes externos. Para el sistema estudiado, este entregó un valor cercano a los  $20\mu\text{A}$ .

Ocupando (1), se obtiene el siguiente gráfico:



**Figura 3.20: Fotoeficiencia de la muestra anodizada a 40V.**

Finalmente el peak del gráfico señalado en la figura entrega una foto-eficiencia máxima de  $\eta$  (%) = 0,257%. Valor dentro de la foto-eficiencia esperada, como se señaló en la sección anterior.

## 4. Análisis y conclusiones

### 4.1 Nanotubos de TiO<sub>2</sub>

Se obtuvieron nanotubos por anodización de placas de titanio en voltajes desde 20[V] hasta 50[V]. El proceso de anodización es exitoso y tiene la posibilidad de controlar la geometría final de los nanotubos variando las distintas variables de anodización señaladas en la introducción (sección 1.6.3). Como variable de estudio se tomó el voltaje, que es capaz de variar el diámetro de los tubos desde aproximadamente los 30 [nm] hasta los 120 [nm] en el rango de 20[V] a 50[V], siguiendo la teoría de formación de estos.

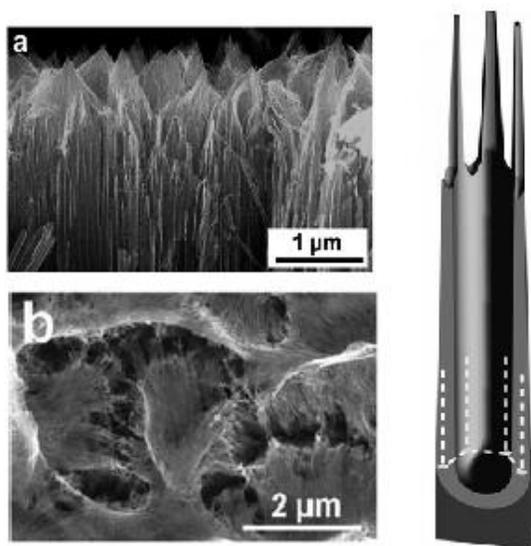
El TiO<sub>2</sub> sintetizado se compone de una capa de nanotubos inferior y una capa de “nanopasto” formado por la disolución superior de los tubos que puede ser removida a través de sonicación posterior de la muestra.

Esta capa puede producirse por varios factores:

- El primero es la contaminación de la celda por factores externos. En general un problema en todas las primeras anodizaciones fue que cuando se ocupaba el cátodo de Ti, se sumergía en el electrolito una pequeña sección de cable de cobre que iba amarrada al cátodo. El cobre se oxidaba debido a los componentes del electrolito al ser usado como ánodo (primera anodización), expulsando cationes metálicos que contaminaban la celda. Este factor fue solucionado al dar cuenta de su existencia, ocupando un cátodo de área

mayor y solo sumergiendo un área limitada al electrolito, dejando un área sin sumergir (y en contacto con el cobre). Un ejemplo claro de esto se aprecia en la figura 3.12 a 50V. Existe un ruido en la corriente producido por la disolución de parte del cable de cobre y el cambio en la sección transversal del cable. Generalmente problemas con este cable traía colores rojizos en la muestra final.

- La disolución de las partes superiores del arreglo, debido al prolongado tiempo de anodización. En general con los electrolitos orgánicos los tiempos de anodización son de una cantidad de horas considerable, y a pesar de que la disolución se concentra en las zonas más cercanas a la placa metálica para el crecimiento de los tubos, las partes superiores tienen un grado de disolución debido al largo tiempo de exposición.



**Figura 4.1: (a,b) Disolución de las capas superiores. (derecha) Modelamiento del nanopasto, pequeñas agujas crecen en la punta de los tubos. [38]**

Como se aprecia en la figura, pequeñas agujas se crean en la parte superior de los tubos. Las paredes se vuelven demasiado delgadas y carecen de la estabilidad para mantener al tubo, por lo que terminan colapsando. La imagen SEM de la figura 3.4 es un claro ejemplo de la creación de esta capa y muy similar a la figura anterior.

En la referencia [42] se trabaja este problema al pulir (ya sea electroquímicamente o mecánicamente) la superficie previo a la anodización es capaz de mejorar bastante este problema. La sonicación en acetona y etanol también es útil, además de mantener la prolijidad y la limpieza en todo el proceso.

## **4.2. Nanotubos libres**

La obtención de placas libres a través del método de anodización inversa es un método novedoso, además del objetivo más importante (quizás el más importante) de esta tesis. Las curvas de la segunda anodización (que carecen de la etapa b, de incremento de la corriente) muestran un comportamiento anómalo a la curva de anodización normal.

Dentro de los métodos de síntesis de nanotubos libres, una baja de voltaje al final de la anodización permite la creación de una estructura (entre titanio y óxido) de poca estabilidad, que permite la obtención de nanotubos libres. [65]. Esta baja de voltaje lleva a su vez una baja de corriente en la parte final de la anodización, la que se visualiza en las curvas de anodización (figuras 3.14 y 3.17) que tienden a disminuir hasta valores bajos.

Se plantea como hipótesis de este efecto, que la polarización catódica de la placa de titanio corroe parte de su estructura superior.

El titanio reduce el hidrógeno ( $\text{Ti} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+} + 2\text{H}_2$ ) cuando es usado como cátodo. Esto lleva a la absorción del hidrogeno y conlleva la creación de hidruros (H) [66] que se atrapan en la red del titanio. Luego, al crearse una capa anódicamente formada, estos hidruros quedan atrapados pudiendo reaccionar con el óxido creando una capa hidrata de menor estabilidad que termina quebrándose, dando como resultado la obtención de una placa de nanotubos libre.

Se plantea como objetivo futuro la comprobación de esta hipótesis, para dar cabida a una teoría que explique la obtención de nanotubos libres.

Los nanotubos libres tienen muchas aplicaciones, ya que al no contar con la placa de titanio pueden mejorar notablemente la eficiencia de las variadas aplicaciones señaladas. La anodización inversa entrega nuevas variables de anodizado (tiempo inverso, voltaje inverso, tiempo de anodización inversa) que pueden ser estudiadas en pos de la obtención de mejores arreglos finales.

También se plantea que el uso de un cátodo del mismo material (Ti) puede tener relación con la obtención de nanotubos libres. El anodizado de titanio para la obtención de tubos se realiza mayormente con cátodos de platino o grafito, materiales mayormente inertes a cualquier tipo de electrolito usado. En cambio el Ti usado como cátodo puede no ser tan inerte como estos dos anteriores.

### 4.3 Caracterización de muestras

Los nanotubos libres mostraron una estructura amorfa en primera instancia y una transformación a anatasa luego de ser calcinados en horno a temperatura señalada. La obtención de nanotubos libres mejora mucho la medición XRD, ya que al no contar con la placa de titanio inicial, se pueden observar en detalle los peaks sin la presencia de titanio puro.

La calcinación muestra una estructura muy semejante a la Anatasa (score 83), por lo que se puede decir con propiedad que se está en la presencia de  $\text{TiO}_2$ . Las imágenes SEM muestran claramente la presencia de un arreglo tubular, por lo que con estas dos caracterizaciones se da por cumplido el objetivo de la síntesis de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodización.

Además de esta caracterización, se montó una muestra anodizada a 40[V] (fija a la placa). Se tomó este valor debido a una alta homogeneidad de los tubos. Esta muestra mostró una eficiencia dentro del rango de valores obtenidos para los nanotubos en experimentos de hidrólisis del agua (sección 1.7.2.1) de aproximadamente un 0,25%.

Se plantea como trabajo futuro la caracterización de nanotubos libres bajo este sistema, como también la manufactura de celdas solares DSSC que contengan nanotubos libres, en pos de aprovechar su geometría (de gran área superficial) para una mayor eficiencia.

## 4.4 Conclusiones finales

Los objetivos planteados en esta tesis se cumplieron mayormente. El proceso dista mucho de obtener nanotubos altamente ordenados y de gran homogeneidad debido a la creación de “nanopasto”, como a los errores de anodizado que se fueron mejorando con la técnica, pero el proceso realizado es prometedor ya que permite la obtención de nanotubos libres por un método simple (contrario con los tratamientos químicos o termales usados actualmente [66]).

Queda en deuda un estudio más acabado del fenómeno encontrado, en pos de dar una explicación clara del porque la obtención de nanotubos libres por anodizado inverso. Hasta la fecha actual no se ha encontrado información de un estudio en este camino, por lo que solo se dejan ciertas hipótesis de lo que podría estar pasando. Es importante transformar estas hipótesis en una teoría mejor acabada.

## 5. Bibliografía

- [1] C. Grimes, Highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays up to 220  $\mu\text{m}$  in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells, *IOP Nanotechnology* Vol. 18, páginas 065707, 2007.
- [2] Collins, Nanotube Device, *Science*, Vol. 278, N°5335, páginas 100-102, 1997.
- [3] F. Keller, Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *Journal Electrochem. Soc.*, Vol. 100, páginas 411-419, 1953.
- [4] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst, *Soviet Journal of Chemical Physics A*, Vol 26, páginas 88-91, 1952.
- [5] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, Vol. 354, páginas 56-58, 1991.
- [6] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina, *Science*, Vol. 268 N°5216, páginas 1466-1468, 1995.
- [7] T. Kasuga, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *ACS Langmuir*, 14(12), páginas 3160-3163, 1998.
- [8] V. Zwillling, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach, *Electrochemical Acta*, Vol. 45, páginas 921-929, 1999.
- [9] V. Zwillling, Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 27, páginas 629-637, 1999.
- [10] C. Grimes, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, Vol. 16, N° 12, páginas 3331-3334, 2001.
- [11] Yeonmi Shin, Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *NANOLETTERS*, Vol. 8, No. 10, páginas 3171-3173, 2008.
- [12] Jan M. Macak, Smooth Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol 44, páginas 7463 –7465, 2005.

- [13] Sergiu P. Albu, 250  $\mu\text{m}$  long anodic  $\text{TiO}_2$  nanotubes with hexagonal self-ordering, *phys. stat. sol. (RRL)* 1, No. 2, páginas R65–R67, 2007.
- [14] Sergiu P. Albu, Growth of Aligned  $\text{TiO}_2$  Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 47, páginas 1916–1919, 2008.
- [15] Xinning Luan, Facile Synthesis and Morphology Control of Bamboo-Type  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* 2012, Vol. 116, páginas 14257–14263, 2012.
- [16] G.P. Sklar, Nanoporous Titanium Oxide Morphologies Produced by Anodizing of Titanium, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 876E, 2005.
- [17] D. V. Portan, A novel experimental method for obtaining multi-layered  $\text{TiO}_2$  nanotubes through electrochemical anodizing, *J Appl Electrochem*, Vol 42, páginas 1013-1024, 2012.
- [18] Ryo-taro Yamaguchi, Fabrication of Titanium Oxide Nanotubes by Rapid and Homogeneous Anodization in Perchloric Acid/Ethanol Mixture, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 55 (1), páginas K10-K14, 2008.
- [19] Craig A. Grimes, Formation of Vertically Oriented  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays using a Fluoride Free HCl Aqueous Electrolyte, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, páginas 13028-13032, 2007.
- [20] Sergiu P. Albu, Growth of Aligned  $\text{TiO}_2$  Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol 47, páginas 1916–1919, 2008
- [21] Dongliang Yu, Morphological evolution of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays with lotus-root-shaped nanostructure, *Applied Surface Science*, Vol 276, páginas 711– 716, 2013.
- [22] Xiaodong Chen, Mechanical Force-Driven Growth of Elongated Bending  $\text{TiO}_2$ -based Nanotubular Materials for Ultrafast Rechargeable Lithium Ion Batteries, *Advanced Materials*, Vol. 26, Issue 35, páginas 6111–6118, 2014.
- [23] Xiaodong Chen, Unravelling the Correlation between the Aspect Ratio of Nanotubular Structures and Their Electrochemical Performance To Achieve High-Rate and Long-Life Lithium-Ion Batteries, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 53, Issue 49, páginas 13488–13492, 2014.

- [24] Andrei Ghicov, Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures, *Chem. Commun*, páginas 2791–2808, 2009.
- [25] Changdeuck Bae, Template-Directed Synthesis of Oxide Nanotubes: Fabrication, Characterization, and Applications, *Chem. Mater.*, Vol. 20 (3), páginas 756–767, 2008.
- [26] Jan M. Macak, Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, Vol. 1, Issue 5, páginas 181–183, 2007.
- [27] Kiyong Lee, Anodic Formation of Thick Anatase TiO<sub>2</sub> Mesosponge Layers for High-Efficiency Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 132 (5), páginas 1478–1479, 2010.
- [28] D. Regonini, Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes: phase composition and chemical composition, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 42, Issue 3, páginas 139–144, 2010.
- [29] L. V. Taveiraa, Initiation and Growth of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes Anodically Formed in NH<sub>4</sub>F/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152, Issue 10, páginas B405-B410, 2005.
- [30] A. J. Bard, *Standard potentials in aqueous solution*, 1985.
- [31] M.M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 11, Issue 6, páginas 243–294, 1993.
- [32] Steffen Berger, The origin for tubular growth of TiO<sub>2</sub> nanotubes: A fluoride rich layer between tube-walls, *Surface Science*, Vol. 605, páginas L57–L60, 2011.
- [33] Gopal K. Mor, A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 90, páginas 2011–2075, 2006.
- [34] D. Regonini, A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Materials Science and Engineering*, Vol. R 74, páginas 377–406, 2013.

- [35] Maggie Paulose, TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays of 1000  $\mu\text{m}$  Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, páginas 14992–14997, 2007.
- [36] Yin, H., The large diameter and fast growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays achieved via electrochemical anodization, *Nanotechnology*, Vol. 21, páginas 035601:1–035601:7, 2010.
- [37] J.M. Macak, High-Aspect-Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization of Titanium, *Angew. Chem. Int.*, Vol. 44, N°14, páginas 2100–2102, 2005.
- [38] Poulomi Roy, Steffen Berger, and Patrik Schmuki, TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Synthesis and Applications, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 50, Issue 13, páginas 2904–2939, 2011.
- [39] Sergiu P. Albu, Growth of Aligned TiO<sub>2</sub> Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 47, páginas 1916–1919, 2008.
- [40] Dongliang Yu, Morphological evolution of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with lotus-root-shaped nanostructure, *Applied Surface Science* 276, páginas 711–716, 2013.
- [41] Maggie Paulose, Anodic Growth of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays to 134  $\mu\text{m}$  in Length, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110 (33), páginas 16179–16184, 2006.
- [42] Doohun Kim, TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells, *Electrochemistry Communications*, Vol. 10, Issue 12, páginas 1835–1838, 2008.
- [43] Li, Effects of geometric and crystal structures on the photoelectrical properties of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *J. Mater. Res.*, Vol. 27, páginas 1029–1036, 2012.
- [44] Srimala Sreekantan, Photoactivity of anatase–rutile TiO<sub>2</sub> nanotubes formed by anodization method, *Thin Solid Films*, Vol. 518, páginas 16–21, 2009.
- [45] Kiyoungh Lee, Effect of Electrolyte Conductivity on the Formation of a Nanotubular TiO<sub>2</sub> Photoanode for a Dye-Sensitized Solar Cell, *J. Korean Phys.Soc.* Vol. 54, páginas 1027–1031, 2009

- [46] Liu, Z., Efficient photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde by highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 42, páginas 8547–8551, 2008.
- [47] Ghicov, A., TiO<sub>2</sub> nanotubes in dye-sensitized solar cells: Critical factors for the conversion efficiency. *Chem. Asian J.*, Vol 4, páginas 520–525, 2009.
- [48] Craig Grimes, A New Benchmark for TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Growth by Anodization, *J. Phys. Chem. C* 2007, Vol 111, páginas 7235-7241 7235, 2007.
- [49] Michael Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature*, Vol 353 (6346), páginas 737–740, 1991.
- [50] Andrew Haring, Controlling Morphological Parameters of Anodized Titania Nanotubes for Optimized Solar Energy Applications, *Materials*, Vol 5, páginas 1890-1909, 2012.
- [51] Rho, C, Barrier layer effect on the electron transport of the dye-sensitized solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, *J. Phys. Chem. C*, Vol 116, páginas 7213–7218, 2012.
- [52] Jan M. Macák, Dye-sensitized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Electrochemistry Communications*, Volume 7, Issue 11, páginas 1133–1137, 2005.
- [53] Poulomi Roy, TiO<sub>2</sub> nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops, *Electrochemistry Communications*, Volume 12, Issue 7, páginas 949–951, 2010.
- [54] Bard, A.J., Photocatalysis and heterogeneous photocatalysis at semiconductors, *J. Photochem.*, Vol 10, páginas 59–75, 1979.
- [55] Akira Fujishima, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, Vol 238, páginas 37 - 38, 1972.
- [56] C.J. Lin, Fabrication of open-ended high aspect ratio anodic TiO<sub>2</sub> nanotube films for photocatalytic and photoelectrocatalytic applications, *Chemical Communications*, páginas 6031–6033, 2008.
- [57] Sergiu P. Albu, Self-Organized, Free-Standing TiO<sub>2</sub> Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications, *Nano Letters*, Vol 7 (5), páginas 1286–1289, 2007.

- [58] York R. Smith, Self-Ordered Titanium Dioxide Nanotube Arrays: Anodic Synthesis and Their Photo/Electro-Catalytic Applications, *Materials* 2013, 6, páginas 2892-2957, 2013.
- [59] Matsunaga, T., Photochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol. Lett.*, 29, páginas 211–214, 1985.
- [60] Baram, N.; Photocatalytic inactivation of microorganisms using nanotubular TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.*, Vol. 101, páginas 212–219, 2011.
- [61] Hou, Y. Role of hydroxyl radicals and mechanism of escherichia coli inactivation of Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode under visible light irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 46, páginas 4042–4050, 2012.
- [62] M. Halmann, Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, Vol. 275, páginas 115–116, 1978.
- [63] Raja, K.S.; CO<sub>2</sub> photoreduction in the liquid phase over Pd-supported on TiO<sub>2</sub> nanotube and bismuth titanate photocatalysts, *Electroc. Sol. State Lett.*, Vol 14, F5–F8, 2011.
- [64] Gopal K. Mor, A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 90, páginas 2011–2075, 2006.
- [65] Guohua Liu, Progress on free-standing and flow-through TiO<sub>2</sub> nanotube membranes, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 98, páginas 24–38, 2012.
- [66] M. Vezvaie, Hydrogen Absorption into Titanium under Cathodic Polarization: An In-Situ Neutron Reflectometry and EIS Study, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 160 (9), páginas C414-C422, 2013.
- [67] Michael Grätzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, Vol. 499, páginas 316–319, 2013.

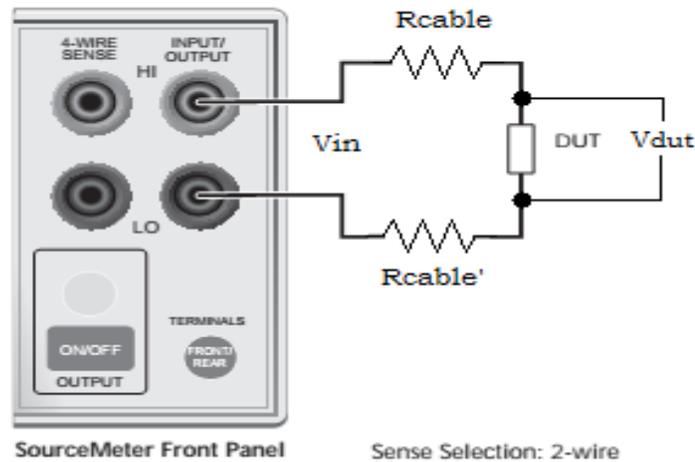
## **6. Anexo**

### **A. Equipos SMU: 2 Wire vs 4 Wire**

Se ocuparon dos equipos Keithley SMU (Source Meter Unit), los equipos SMU son equipos que funcionan como fuente y multímetro al mismo tiempo. Debido a sus características son ideales para mantener regímenes de voltajes o corrientes constantes (casi sin variación) por un tiempo prolongado y medir con una alta confiabilidad. Además se pueden configurar para generar pulsos, barridos de voltaje o corriente (en forma de escalera o pulso), y obtener las medidas eléctricas características: voltaje, corriente, resistencia y potencia. Se pueden configurar en tres métodos de medición característicos dependiendo del sistema a medir: 2-Wire, 4-wire o método de Kelvin y 6-Wire para medir resistencias.

El método 2-Wire o 2 cables (figura A.1), ocupa solo dos puntas, una positiva (HI de High) y una negativa (LO de Low). Entre las salidas se genera un voltaje, y las mismas dos puntas funcionaran como puntos de medición. Este es el método más simple de medición e involucra algunos errores que se vuelven cruciales en aplicaciones donde se desea un voltaje constante.

### Two-wire connections (local sense)

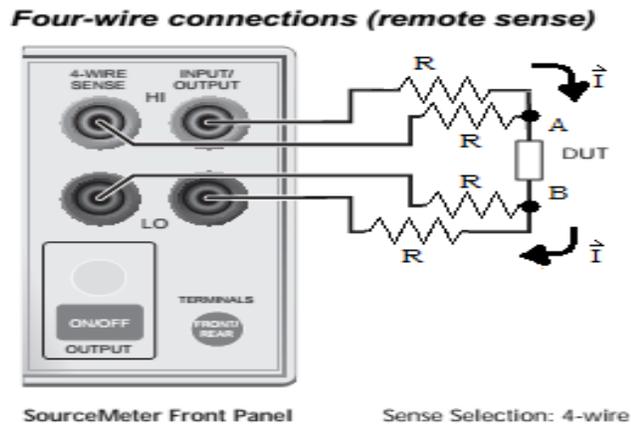


**Figura A.1: Método 2-Wire de medición en equipo Keithley sobre un DUT (Device Under Test o Dispositivo bajo prueba).**

Al considerar las resistencias del cable ( $R_{cable}$  y  $R_{cable}'$ ) existe una caída de voltaje en estos, tal que  $V_{dut} = V_{in} - iR_{cable} - iR_{cable}'$ . Aunque la resistencia de los cables es mínima, en algunas aplicaciones se vuelve imprescindible que el voltaje entregado por el equipo ( $V_{in}$ ) sea el voltaje efectivo que es entregado al DUT, especialmente si existen impedancias grandes en el sistema del DUT y se desea medir alguna sección en especial.

El método de 4-wire (figura A.2) involucra el uso de cuatro puntas de medición, dos servirán de fuente y otras dos se ocuparán como feedback a la fuente. En primera instancia se pensaría que el agregar más cables significaría una cantidad mayor resistencias involucradas y por ende mayor error entre el  $V_{in}$  y el voltaje efectivo en el DUT  $V_{ab}$ . La entrada superior izquierda (llamémosla SHI) está al mismo voltaje que HI por lo que no entra corriente desde A hacia el instrumento. Las

puntas SHI y SLO (punta inferior izquierda) funcionan como buen voltímetro de alta impedancia por lo que no pasa corriente hacia el instrumento por estas salidas. El punto más importante es que este voltímetro dedicado funciona de feedback con la fuente, de tal manera que la corriente varía en necesidad de mantener el punto A en un voltaje constante igual a HI.



**Figura A.2:** método de medición 4-wire, las puntas HI y LO funcionan de fuente, y las puntas de la derecha SHI y SLO de medidor.

Este sistema es útil para sistemas en que se desea proveer o medir un voltaje específico y la resistencia de los cables es significativa. Ya que la corriente es la misma en el loop no se hace útil para obtener mediciones de corriente.

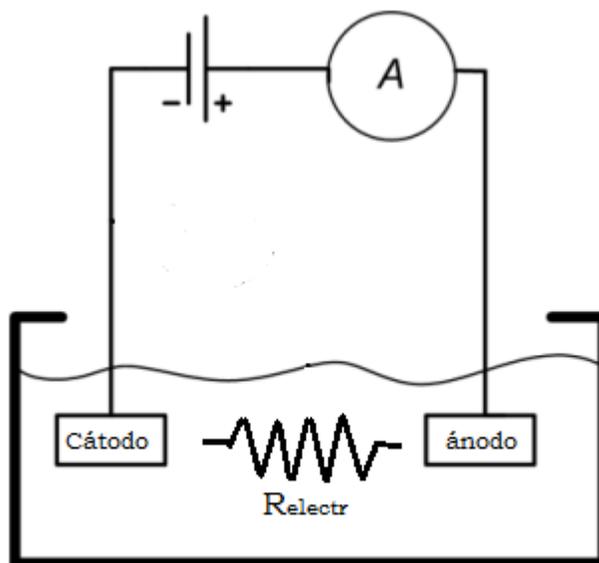
Este sistema es análogo a un potencióstato, circuito eléctrico para mediciones electroquímicas que será explicado en la siguiente sección y es el sistema óptimo de anodización para mantener el voltaje constante entre dos puntos evitando corrientes parásitas.

## B. Funcionamiento de un Potenciostato

Una celda electroquímica, es una celda en la que se producen o son inducidas reacciones electroquímicas (reacciones óxido/reducción). Se usan para medir los potenciales eléctricos cuando existe una diferencia entre los electrodos, producido por reacciones químicas espontaneas en el ánodo y cátodo (baterías), o inducir una diferencia de potencial entre estos dos, para generar una reacción deseada (electrólisis). La celda foto-electroquímica agrega una variable más al proceso, que es la iluminación de uno de los electrodos, lo que generará por efecto fotoeléctrico el salto de electrones ( $e^-$ ) desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del material, y a su vez, un agujero en la banda de valencia (de carga + equivalente al electrón). Este par electrón- agujero aporta cargas a la corriente total de la celda en presencia de un voltaje externo o bias, lo que se verá afectado por un cambio en la corriente del sistema. Una forma de caracterizar un material es ocuparlo como electrodo en este sistema y someterlo a un régimen de voltajes para obtener la corriente (curva IV), variando el voltaje para obtener distintas corrientes.

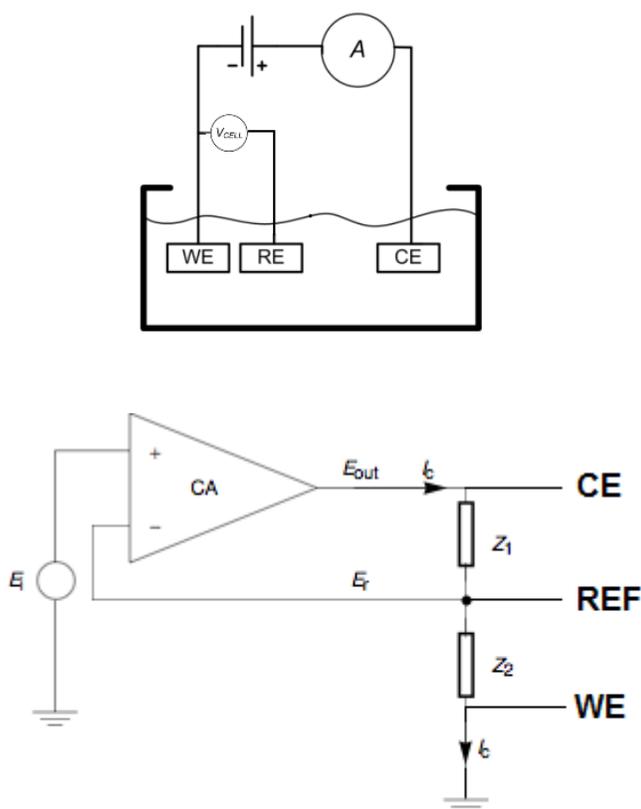
La celda de dos electrodos es la más simple y consta de dos electrodos que completan el circuito (figura B.1). Para la mayoría de los casos se utiliza un electrodo inerte como un electrodo de platino o grafito de potencial conocido, y el otro electrodo se utiliza para medir sus propiedades. El ánodo oxidará especies recolectando electrones y el cátodo reducirá las especies negativas entregando electrones, lo que generará una corriente en el electrolito. El problema de estas celdas es que existe una resistencia intrínseca del electrolito  $R_{\text{electr}}$  dependiente de la

distancia entre los electrodos, las reacciones y a la tasa en que estén ocurriendo, lo que provocará una caída de voltaje ( $I R_{electr}$ ) variable, esto hace muy complicado mantener un voltaje constante entre ánodo y cátodo para la caracterización voltimétrica.



**Figura B.1:** Celda de dos electrodos,  $R_{electr}$  es la resistencia intrínseca del electrolito.

Una forma de sobrellevar esto es utilizar una celda de tres electrodos (figura B.2, superior), usando un potenciostato como controlador de la corriente del sistema. Este funciona con un tercer electrodo de referencia de potencial conocido. El electrodo de referencia se coloca lo más cercano al electrodo de trabajo y se controla el voltaje desde éste. Esto funciona de la siguiente manera.



**Figura B.2:** Superior, esquema de tres electrodos en una celda electroquímica, la corriente es entregada en el Contraelectrodo (CE) controlando el voltaje ( $V_{cell}$ ) entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE). Inferior, esquema básico de un potenciostato usando un amplificador operacional retroalimentado negativamente. ( $Z_1$  es la impedancia entre CE y RE, además del amperímetro), ( $Z_2$  es la impedancia entre RE y WE).

En la figura B.2, inferior, se aprecia el montaje eléctrico de un potenciostato, similar a un circuito amplificador de voltaje. Este funciona de la siguiente manera, la salida de amplificador será:

$$E_{out} = A(E^+ - E^-) = A(E_i - E_r) \quad (1)$$

Que es la definición básica de un AO, en donde A es un valor muy grande tendiente a infinito. La salida estará limitada por los voltajes de alimentación del AI por lo que tampoco podrá llegar a valores infinitos.

La corriente  $I_c$  del sistema se puede obtener de las impedancias del sistema.

$$I_c = \frac{E_{out}}{Z_1 + Z_2} = \frac{E_r}{Z_2} \quad (2)$$

Combinando estos dos valores, se obtiene para  $E_r = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2} E_{out}$  (3), en donde  $E_r$  es la fracción de voltaje que vuelve a la entrada negativa del AO, y  $\beta = \frac{Z_2}{Z_1 + Z_2}$  es llamado factor de feedback, combinando 1 y 2 se obtiene:

$$E_r = \beta A (E_i - E_r)$$

Despejando y dividiendo  $E_r/E_i$  se obtiene finalmente que:

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{\beta A}{1 + \beta A} \quad (4)$$

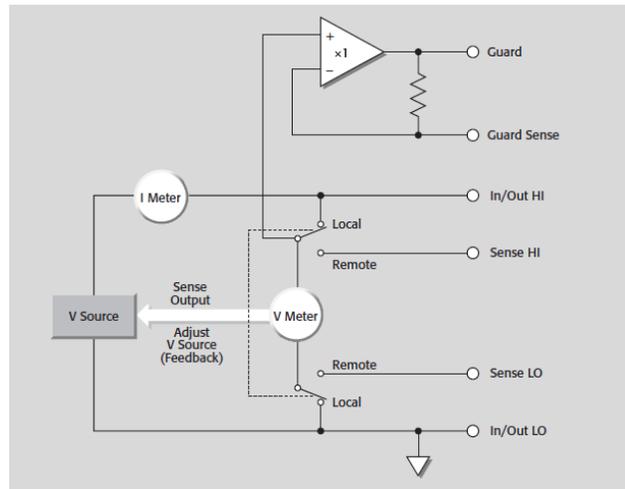
Ya que  $A \gg 1$  esto simplifica (4) e involucra que  $E_r = E_i$ , lo que significa que el voltaje entregado al sistema  $E_i$  será idéntico al voltaje en la referencia  $E_r$ . El AO se encarga de entregar la corriente necesaria  $I_c$  con tal de mantener este voltaje constante y no hay salida de corriente desde la referencia hasta la entrada negativa del AO.

Este es el principio básico de un potencióstato, y sirve para eliminar el error producido por la caída de potencial en el electrolito. Para reducir el error es

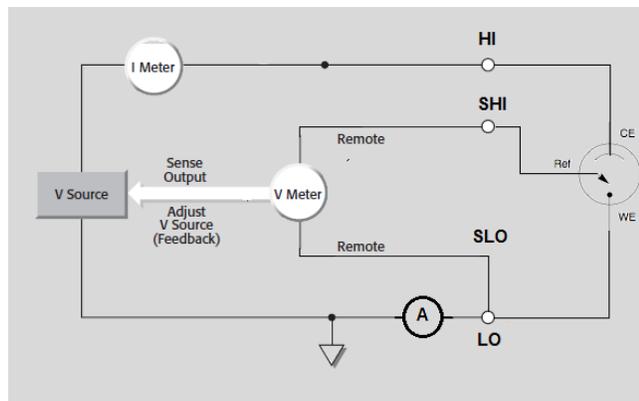
necesario acercar lo más posible el electrodo de referencia al WE (electrodo de trabajo), la medida del voltaje entre CE y WE no es una medida importante en el sistema, y el CE se encarga de entregar la corriente necesaria para mantener el voltaje constante entre REF y WE.

Este principio es análogo a la medición 4-wire del equipo Keithley, en donde existe un feedback entre las puntas remote (SHI y SLO) (figura A.2) y la fuente. En este caso la entrada HI entregará la corriente necesaria para mantener el voltaje constante entre SHI y SLO, de forma similar al AO. Por lo tanto, se puede ocupar esta configuración como potencióstato para alimentar una celda fotoelectroquímica de tres electrodos (figura B.3 y B.4).

El contraelectrodo (CE) es un electrodo académico de platino, que es inerte al electrolito y es capaz de oxidar/reducir especies y se ocupa la salida HI para éste. El electrodo de referencia es un electrodo tipo de Ag/AgCl o de tipo “calomelano” (Hg/HgCl) y se ocupa la salida SHI, las muestras de TiO<sub>2</sub> son colocadas como electrodo de trabajo en la entrada LO, la entrada SLO se coloca al mismo potencial que la salida LO y hacia tierra. El electrodo de trabajo (WE) será expuesto a radiación solar para observar los cambios en la corriente.



**Figura B.3:** Esquema del instrumento Keithley como fuente de voltaje y medidor de corriente. El voltímetro dedicado de las entradas Sense HI (SHI) y Sense Lo (SLO) mantiene comunicación con la fuente, de tal manera que la caída de tensión entre estas dos puntas se mantenga constante.



**Figura B.4:** Configuración instrumento y la celda foto-electroquímica. Se coloca un amperímetro dedicado luego de la salida LO para medir la corriente específica ya que el medidor de corriente del instrumento se encuentra al comienzo de la fuente.

Al observar la figuras B.3 y B.4, se visualiza que el amperímetro del instrumento se encuentra al principio del circuito luego de la fuente, por lo que pueden aparecer corrientes parasitas que luego son medidas por este amperímetro. En pos de eliminar

esto y verificar la correcta medición, se coloca un amperímetro ocupando el segundo canal del instrumento (figura B.4).