



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
NANOESTRUCTURADAS DE TiO₂**

TESIS PRESENTADA POR:

NANCY CITLALLI AGUIRRE DE PAZ

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña (FIQ, U.M.S.N.H.)

**Co-director de tesis: Dr. Guillermo César Mondragón
Rodríguez (CIDESI)**

Morelia, Mich.

Febrero 2021

CARTA DE ACEPTACIÓN DE IMPRESIÓN DEL TRABAJO FINAL DE TESIS

Asunto: Impresión de Tesis.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

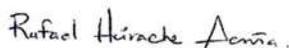
Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE TiO_2 ", después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **Nancy Citlalli Aguirre de Paz con matrícula 1831755H**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Atentamente.

Morelia, Michoacán a 05 de febrero de 2021.

Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña



Vocales:



Dr. José Apolinario Cortés 82033374



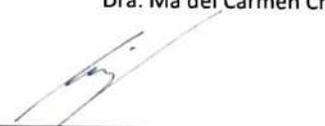
Dr. Fabricio Nápoles Rivera 12002518



Dr. Juan Zarate Medina 97003581



Dra. Ma del Carmen Chávez Parga 07001002



Dr. Fabricio Nápoles Rivera
Coordinador de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

FNR/mcpa.

RESUMEN

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS NANOESTRUCTURADAS DE TiO₂

Por:

Nancy Citlalli Aguirre De Paz.

Febrero del 2021.

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química.

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña.

En este trabajo se presentan los resultados de una investigación que consistió en el depósito de un metal sobre un sustrato y el crecimiento de películas delgadas empleando la técnica de anodización electroquímica. Se describe el análisis experimental de las propiedades estructurales de las películas.

Se empleó un sustrato de acero inoxidable recubierto de Titanio metálico (Ti) para la síntesis de las películas nano-estructuradas. Para esto se planteó utilizar la técnica de Deposición Física de Vapor (PVD) en su variante de arco catódico para el recubrimiento de Ti debido a que provee importantes ventajas como: adecuada uniformidad en cuanto a su espesor, microestructura y su adherencia sobre placas de acero inoxidable tipo 316. Esta placa recubierta es la que se utilizó como ánodo en la anodización, es decir, sobre la que se llevó a cabo la formación o el crecimiento de nanotubos de TiO₂ y como cátodo se emplea una placa de acero inoxidable, la síntesis se llevó a cabo en medio electrolítico usando Fluoruro de Amonio como agente controlador.

Las pruebas del proceso de anodizado se llevaron a cabo a temperatura constante, pero a diferentes parámetros de tiempo y voltaje, obteniéndose para todas las muestras nanoestructuras altamente ordenadas y con orientación vertical. Con el fin de determinar los efectos de los parámetros de procesamiento sobre la morfología se llevó a cabo un análisis de las propiedades estructurales de las muestras utilizando difracción de rayos X

de bajo ángulo y Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo. Se encontró que la formación de los nanotubos de TiO_2 por el método de anodización está fuertemente relacionada con las condiciones de síntesis sobre todo del voltaje aplicado, lo que fue observado en las micrografías, puesto que cuando se aplica el voltaje mayor (60 V) las paredes de los nanotubos presentan homogeneidad y un aspecto cilíndrico. A partir de los resultados de XRD se comprueba la presencia de la fase anatasa con estructura cristalina tetragonal.

Palabras clave: *Anodización, PVD (depositación física de vapor), Películas de TiO_2 , Arco catódico, Electrolito*

ABSTRAC

This work presents the results of an investigation that consisted of the deposit of a metal on a substrate and the growth of thin films by means of the electrochemical anodization technique. The experimental analysis of the structural properties of the films is described.

A stainless steel substrate coated with metallic titanium (Ti) was used for the synthesis of the nanostructured films. To do this, it was proposed to use the Physical Vapor Deposition (PVD) technique in its cathodic arc variant for the Ti coating because it provides important advantages such as: adequate uniformity in terms of its thickness, microstructure and its adherence on steel plates type 316 stainless steel. This coated plate is the one that was used as the anode in the anodization, that is, on which the formation or growth of TiO_2 nanotubes was carried out and a stainless steel plate is used as the cathode, the synthesis was carried out in an electrolytic medium using ammonium fluoride as a control agent.

The anodization process tests were carried out at constant temperature, but at different time and voltage parameters, obtaining highly ordered and vertically oriented nanostructures for all samples. In order to determine the effects of the processing parameters on the morphology, an analysis of the structural properties of the samples was carried out using low-angle X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. It was found that the formation of TiO_2 nanotubes by the anodization method is strongly related to the synthesis conditions, especially the applied voltage, which was observed in the micrographs, since when the highest voltage is applied (60 V) the Nanotube walls are homogeneous and cylindrical in appearance. From the XRD results, the presence of the anatase phase with a tetragonal crystal structure is verified.

CONTENIDO

RESUMEN	ii
INDICE DE TABLAS	vii
INDICE DE FIGURAS	viii
CAPÍTULO I.	1
1.1 Generalidades	2
1.2 Objetivos.....	7
1.3 Justificación	7
1.4 Hipótesis	8
CAPÍTULO II.	9
2.1 Dióxido de Titanio.....	10
2.2 Depositación física de vapor.....	11
2.3 Anodizado electroquímico.....	12
2.4 Aplicaciones	14
2.5 Difracción de Rayos X.....	15
2.5.1 Difracción de Rayos X de Bajo Ángulo.....	15
2.6 Microscopia electrónica de barrido	16
2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo	16
CAPÍTULO III.	18
3.1 Materiales	19
3.2 Equipos	19
3.3 Placas de acero.....	19
3.4 PVD de Ti sobre placa de acero	20
3.5 Síntesis – Anodización electroquímica.....	22
3.6 Tratamiento térmico.....	24
CAPÍTULO IV.	25
4.1 Perfilometría – pruebas de rugosidad	26
4.2 Pruebas de Rayado.....	28
4.3 Análisis de SEM	29
4.3.1 Efecto del tiempo de reacción.....	30
4.3.2 Incremento del voltaje de anodizado	34
4.3.3 Incremento del tiempo aplicando 60 V	37

4.3.4	Mecanismo de formación de nanotubos	39
4.4	Análisis XRD.....	41
CONCLUSIONES	44

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. ACPE utilizados	6
Tabla 2. Parámetros variables para anodización	23
Tabla 3. Parámetros del Scratch Tester	28

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Crecimiento exponencial de la Nanotecnología.....	2
Figura 2. Estructuras cristalinas del Dióxido de Titanio.	3
Figura 3. Métodos de Síntesis de películas delgadas.....	4
Figura 4. Parámetros para la optimización de fabricación de nanotubos	5
Figura 5. Efecto del electrolito Fuente: Macak, H.	6
Figura 6. Estructura cristalina octaédrica del TiO ₂	10
Figura 7. Estructura cristalográfica del TiO ₂ : Rutilo y Anatasa.....	10
Figura 8. Esquema experimental del método de anodizado de películas de TiO ₂	13
Figura 9. Tornamesa Struers, modelo labosystem.....	20
Figura 10. Placas (50 x 10 x 1 mm) de acero inoxidable pulidas.....	20
Figura 11. Equipo de ultrasonido elmasonic X-tra.....	20
Figura 12. Equipo PVD marca DOMINO Mini de OERLIKON.....	21
Figura 13. Moneda de titanio 99.5 % pureza.....	21
Figura 14. Sistema planetario: a) montaje de muestras (50 x 10 x 1 mm) b) montaje de muestras (50 x 50 x 1 mm)	21
Figura 15. Muestras con recubrimiento de Ti (50x10x1 mm).....	22
Figura 16. Muestras con recubrimiento de Ti (50x50x1 mm).....	22
Figura 17. Sistema de anodización. Izq. Potencióstato, Derecha parrilla de calentamiento y agitación.....	22
Figura 18. Sistema electrolítico.....	22
Figura 19. Muestras anodizadas con diferentes parámetros (50x10x1 mm).....	24
Figura 20. Película de TiO ₂ (50x50x1 mm).....	24
Figura 21. Horno de tubo para tratamiento térmico.	24
Figura 22. Tubo de horno para tratamiento térmico con placas.	24
Figura 23. Perfilómetro de contacto (DekTak de Bruker).....	26
Figura 24. Media aritmética de rugosidades de muestras de acero a) acero sin pulir, b) acero pulido a espejo	26
Figura 25. Media aritmética de rugosidades de muestras de placa recubiertas a) Placa recubierta de Ti sin pulir el acero, b) Placa recubierta de Ti con acero pulido	27
Figura 26. Comparación de media aritmética de rugosidades de todas las muestras.....	27
Figura 27. Scratch Tester (Anton)	28
Figura 28. Gráfica de Scratch test de una placa recubierta con Ti con sustrato no pulido.....	29
Figura 29. Gráfica de Scratch test de un sustrato pulido y recubierto con Ti.	29
Figura 30. Microscopio electrónico de barrido.	29
Figura 31. Micrografía de la superficie del acero 316.....	30
Figura 32. Micrografía del acero recubierto con Ti.....	30
Figura 33. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas 30V y 30 min: a)x10,000, b) x30,000 y c)x100,000.....	31
Figura 34. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas a 30V y 45 min: a)x10,000, b) x30,000 y c)x100,000.....	32
Figura 35. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas a 30V y 60 min.: a)x100,000, b) x10,000 y c)x50,000.....	33

Figura 36. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas a 30V y 90 min. : a)x10,000, b) x20,000 y c)x10,000.....	33
Figura 37. Micrografías de películas de TiO ₂ anodizada a 60V y 30 min. : a)x10,000, b) x10,000 y c)x20,000	34
Figura 38. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas a 60V y 45 min. : a)x10,000, b) x10,000 y c)x30,000.....	35
Figura 39. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas a 60V y 60 min. : a)x5,000, b) x10,000 y c)x20,000.....	36
Figura 40. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas a 60V y 90 min. a)x3,000, b) x15,000 y c)x50,000.....	37
Figura 41. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ sintetizadas a 60V y 120 min: a)x3,000 y b) x10,000.....	38
Figura 42. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO ₂ anodizadas a 60V y 120 min., sin tratamiento térmico: a)x18,000 y b) x30,000.....	39
Figura 43. Diagrama esquemático de la evolución de nanotubos a voltaje de anodización contante: a) formación de capa de óxido, b) formación de picaduras en la capa de óxido, c) crecimiento del óxido en poros, d) la región metálica entre los poros sufre oxidación y disolución asistida, e) nanotubos completamente desarrollados con una vista superior correspondiente. (Mor GK V. O., 2003).....	40
Figura 44. Difractómetro de rayos X.....	41
Figura 45. Patrón de difracción de rayos X de Ti antes de anodizado.	41
Figura 46. Patrón de difracción de rayos X de Ti anodizado.	42
Figura 47. Patrón de difracción de rayos X de nanotubos de TiO ₂	43

CAPÍTULO I.
INTRODUCCIÓN

En este capítulo veremos información sobre el estado actual del desarrollo de nanotecnología específicamente de las nanoestructuras de TiO_2 y algunas de las técnicas empleadas para su fabricación y obtención, así como de los parámetros de síntesis que afectan y/o mejoran las propiedades estructurales y morfológicas, que son características importantes de estos materiales que afectan y definen su aplicación.

1.1 Generalidades

La nanotecnología es el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras creadas por la manipulación controlada de tamaño y forma en la escala nanométrica, con al menos una característica o propiedad novedosa. Las innovaciones basadas en la nanotecnología dan respuesta a gran número de los actuales problemas y necesidades de la sociedad, y suponen un enorme desafío para las futuras actividades industriales y económicas, uno de los retos más importantes desde el punto de vista científico y comercial ha sido el desarrollo de materiales fotocatalíticos activos con luz visible, por lo que en la actualidad se están investigando diferentes estrategias para modificar las propiedades de los materiales como el TiO_2 y mejorar su desempeño como fotocatalizador (Prado, 2018).

La nanotecnología revolucionó los materiales porque hasta antes de su aparición no había un conocimiento ni manipulación de la estructura interna a tan pequeña escala con tanta precisión. En la figura 1 se puede observar como a partir del año 2010 hay un punto de inflexión con un crecimiento exponencial sorprendente en cuanto a las investigaciones de este tema, incrementando la facturación global a un ritmo de 18% anual en los últimos 5 años.



Figura 1. Crecimiento exponencial de la Nanotecnología.

Fuente: *Biotecnología y Nanotecnología al instante*, publicado por Alberto Luis D'Andrea.

La fabricación controlada de estructuras a escala nanométrica durante la última década es un área de gran interés dentro de la nanotecnología. Las nanoestructuras auto-organizadas de diferentes óxidos y semiconductores han recibido considerable atención debido a que estos materiales poseen

un potencial uso tecnológico, entre las diversas tecnologías que se han desarrollado la fotocatalisis vía semiconductores es uno de los principales temas de investigación por su amplio potencial en aplicaciones energéticas como la generación de hidrogeno como fuente de energía alterna, y la degradación y/o mineralización de contaminantes orgánicos recalcitrantes de aguas residuales y emisiones gaseosas (M. R. Hoffmann, 1995), en los últimos años varios tipos de semiconductores fotocatalíticos tales como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdSe , SnO_2 , CuO , Cu_2O , ZrO_2 , ZnS , Bi_2O_3 , Bi_2WO_6 , AgBr , etc., han sido reportados (D. Beydoun, 1999) (A. Kubacka, 2012) (A. Adán-Más, 2013).

En este trabajo nos enfocaremos en el Dioxido de titanio (TiO_2), material de gran interés por sus propiedades fisicoquímicas, bajo costo, fácil disponibilidad naturaleza no toxica fuerte potencial de oxidación y alta resistencia química (T. D. Phan, 2009), es un semiconductor tipo n , que puede encontrarse en tres formas cristalinas como: rutilo, brookita y anatasa. La estructura cristalina rutilo y anatasa están compuestas por cristales tetragonales, mientras que la tipo brookita; el cual es menos común; presenta un sistema ortorrómbico de cristales (ver figura 2). Entre estas, la anatasa es la de mayor interés debido a que ha mostrado mayor actividad en catálisis y fotocálisis (A. Vittadini, 2007).

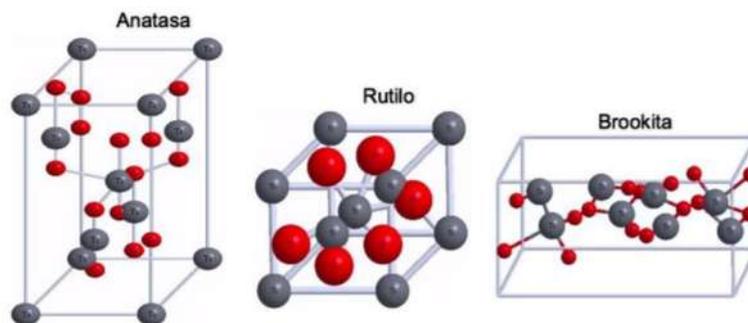


Figura 2. Estructuras cristalinas del Dióxido de Titanio.

Fuente: Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol.16, No.3 (2017), publicado por Zarazua-Aguilar et al.

Este material tiene aplicaciones fotovoltaicas como la absorción de luz, sensibilización por colorante, como fotoánodo o en la conversión de luz a electricidad, también es utilizado en la detección de gases como el H_2 , pero el área en donde se encuentran las aplicaciones más importantes del TiO_2 es en la fotocatalisis, que se orienta en la remediación de una variedad de problemas ambientales, como la descomposición fotoasistida de la molécula de agua para producción de hidrógeno mediante luz solar, la purificación de aire y purificación de agua hasta su mineralización (A. Fujishima, 2000). Se ha demostrado que es útil para la inactivación de células

cancerosas, así como de microorganismos tales como bacterias y virus, para el control de olores y para la limpieza de derrames de petróleo (K. Hashimoto, 2005).

No obstante, la aplicación práctica del TiO_2 es inhibida por la baja eficiencia cuántica debido a la rápida recombinación de los pares electrón-hueco y debido a la energía de banda prohibida, su absorción se logra en la región del UV, la cual es una fracción muy pequeña de la luz solar (3-5%) (N. Sharotri, 2015), por lo tanto es deseable mejorar las propiedades actuales del TiO_2 para que tenga una alta eficiencia fotocatalítica bajo luz visible por lo que se han desarrollado estrategias para aumentar la eficiencia del dióxido de titanio como la incorporación de metales tanto en superficie como en la matriz de TiO_2 , dopaje con elementos no metálicos, depósito de metales nobles, acoplaje de TiO_2 con otros semiconductores y optimización de la morfología del dióxido de Titanio (W. J. Ong, 2014).

Se ha reportado que la formación de estructuras auto-organizadas dependen directamente de los métodos de fabricación, lo que representa una ventaja al ser técnicas sencillas que no dependen de la manipulación a nanoescala (Remskar, 2011) debido a esto se han buscado nuevos métodos de síntesis para mejorar las propiedades texturales, morfológicas y cristalinas del TiO_2 sobre todo para obtener anatasa como fase cristalina.

Para la preparación de este material se han empleado diversas técnicas como, ablación laser (A. H. Mayabadi V. S., 2014), deposición química de vapor (CVD) (P. Manurung, 2013), Magnetron Sputtering en atmósfera reactiva (A. M. More, 2008), y deposición por arco catódico (A. H. Mayabadi V. S., 2014) de la que se han obtenido películas delgadas, gracias al mejoramiento de múltiples condiciones en el proceso de obtención, su alta potencia comparado con los otros métodos utilizados. En la figura 3 se presenta una clasificación de algunos métodos que han sido estudiados para la síntesis de películas delgadas.



Figura 3. Métodos de Síntesis de películas delgadas

En la figura 4 se presenta un diagrama esquemático de los parámetros que se pueden variar durante el proceso de anodizado electroquímico, que afectan la morfología de los nanotubos de TiO_2 : variación del voltaje aplicado dependiendo del electrolito usado (acuoso o no acuoso), la cantidad de agua, la concentración de fluoruro, temperatura y tiempo de anodizado, entre otros.

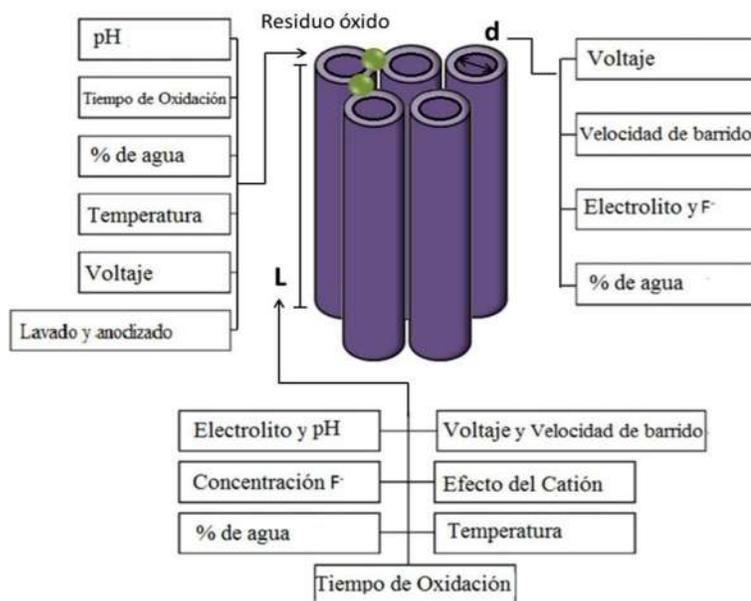


Figura 4. Parámetros para la optimización de fabricación de nanotubos
Fuente: Heiddy Paola Quiroz Gaitán.

Los materiales obtenidos han sido utilizados para la fabricación de capacitores para memorias de acceso aleatorio dinámico de alta densidad y baja energía (DRAM) utilizados en circuitos integrados (Burte, 1993), fotocatalizadores soportados sobre gel de sílice para la oxidación de fenol en agua (Z. Ding, 2000), etc.

Desafortunadamente aunque la fase anatasa es la que da mejores propiedades a los materiales de TiO_2 , la fabricación de esta es difícil, debido a que es una fase termodinámicamente metaestable, generalmente tiene fundamentalmente tres planos expuestos en la superficie: $\{001\}$, $\{010\}$ y $\{101\}$, estos últimos son los que predominan generalmente debido a que crecen de manera natural por ser la superficie termodinámicamente más estable, aunque también es la que presenta menor

reactividad (M. V. Dozzi, 2013), estudios teóricos y experimentales demuestran que los planos {001} de TiO₂ anatasa son los más reactivos.

Es bien sabido que los solventes, impurezas y reactivos adicionales que intervienen en la reacción pueden afectar considerablemente la forma de los cristales, la adsorción superficial del ACPE (reactivo adicional que minimiza la energía superficial de ciertos planos, delimita el tamaño y forma de la partícula), ha mostrado ser una estrategia eficiente debido a que se puede manipular la velocidad de crecimiento de algunos planos. En la tabla 1 se mencionan los ACPE que se han utilizado, para la obtención de morfologías de TiO₂ fase anatasa particularmente compuestos que contienen flúor en su molécula y los resultados han mostrado buen control en el crecimiento de los planos expuestos de anatasa.

Tabla 1. ACPE utilizados

ACPE utilizados	
CON FLÚOR	SIN FLÚOR
<ul style="list-style-type: none"> •Ácido fluorhídrico (HF) •Fluoruro de amonio (NH₄F) •Tetrafluoroborato de sodio (NaBF₄) •Fluoruro de sodio (NaF) 	<ul style="list-style-type: none"> •Ácido oleico (OA) •Urea •Dietilentriamina (DETA) •Dietanolamina (DEA) •polivinil pirrolidona (PVP) •Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

Por lo que se ha concluido que si el electrolito utilizado para llevar a cabo la síntesis tiene presencia de flúor es posible generar estructuras auto-organizadas de TiO₂ (J.J. Ruiz Salinas, 2016) como se representa en la figura 5.

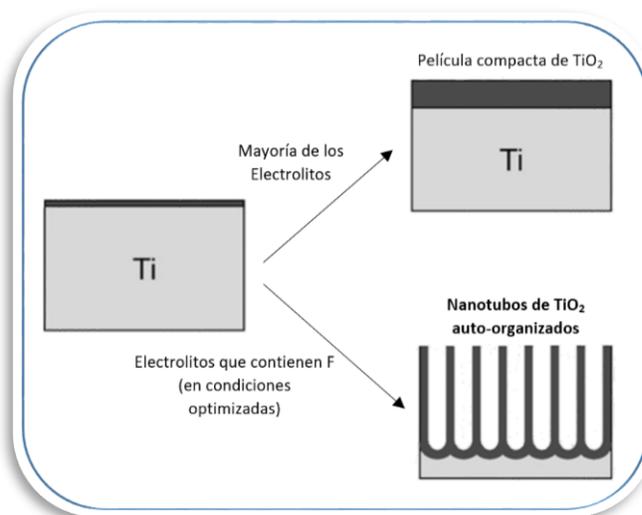


Figura 5. Efecto del electrolito Fuente: Macak, H.

1.2 Objetivos

Objetivo general:

Sintetizar películas nanoestructuradas de TiO_2 mediante el método de anodización de una película delgada de Ti depositada sobre un sustrato de acero inoxidable.

Objetivos específicos:

- i. Analizar y determinar las condiciones de pre-tratamiento en la depositación física de vapor (PVD) por arco catódico sobre sustrato pulido y no pulido.
- ii. Formar el recubrimiento de Ti uniformemente en las placas de acero inoxidable empleadas como sustrato mediante la técnica de PVD.
- iii. Sintetizar películas de TiO_2 altamente ordenadas, mediante anodización electroquímica del sistema Ti-acero inoxidable en electrolitos que contengan fluoruro en función de la variación de voltaje-corriente y tiempo.
- iv. Obtener información de las características de la superficie y las propiedades fisicoquímicas de las películas de TiO_2 mediante técnicas analíticas como Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

1.3 Justificación

El desarrollo de tecnologías libres de contaminantes para el saneamiento ambiental y el suministro de energías alternas limpias es una tarea urgente para el desarrollo sustentable de la sociedad en general y particularmente de México.

Se busca la fabricación controlada de TiO_2 en fase anatasa en tamaños nanométricos debido a que una elevada área superficial se considera de gran utilidad para mejorar potencialmente las propiedades del dióxido de titanio, morfología, además la cristalinidad y los planos expuestos son otros dos factores importantes que influyen en las propiedades del material (X. Hu, 2009).

Aparte de las aplicaciones fotocatalíticas hay muchas otras áreas prometedoras como catálisis heterogénea, baterías de iones de litio, celdas fotovoltaicas, sensores de gas, etc., todas son muy dependientes de la estructura atómica superficial, por lo que la síntesis de TiO_2 con planos expuestos de alta reactividad es deseable para mejorar sus propiedades y aumentar su eficiencia en diversas aplicaciones prácticas. Por ejemplo, la inmovilización del TiO_2 en un soporte inerte, podría ser una buena opción para el tratamiento de agua de consumo humano que requiere de especificaciones más estrictas.

La mayoría de las publicaciones reportadas utilizan métodos de síntesis que requieren largos tiempos de reacción, traducido en alto costo energético (por ejemplo la síntesis hidrotérmica convencional), por esta razón la técnica de anodización ha ganado campo en la fabricación de materiales a causa de que resulta bastante rentable, tiene ventajas como mayor velocidad de reacción, menores tiempos y disminución de costo energético, brindando materiales con elevadas propiedades físico-químicas, tamaño uniforme y morfología específica de planas expuestas.

1.4 Hipótesis

Si con la aplicación del método de anodizado se obtienen películas de TiO_2 con presencia de fase anatasa, así como su formación y su crecimiento es uniforme a partir de recubrimientos de Ti depositados sobre sustratos de acero inoxidable, entonces las variables de tiempo, voltaje, corriente y electrolito utilizadas son apropiadas para la generación de películas nanoestructuradas (o nanotubulares) de TiO_2 .

CAPÍTULO II.

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se explica de manera general los conceptos, elementos básicos y/o fundamentales que se utilizan para llevar a cabo esta investigación. Se presenta el soporte del método utilizado para la obtención de películas de dióxido de titanio, así como las condiciones de tratamiento térmico para obtención de estructuras cristalinas en la fase anatasa del TiO_2 . El análisis de la microestructura y de la estructura cristalina se realizó aplicando las técnicas de difracción de rayos X de bajo ángulo y la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

2.1 Dióxido de Titanio

El Dioxido de titanio es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico. La superficie del TiO_2 es polar y, por lo tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, esta es quimisorbida y disociada provocando la hidrolización superficial del TiO_2 generando grupos OH^\bullet de diferentes grados de reactividad en función de su localización (Wold, 1993).

Este material tiene una notable capacidad de adsorción de números compuestos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, es inocuo, no implica riesgo alguno para la salud relativa a su manejo y manipulación.

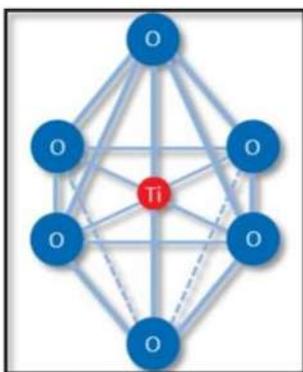


Figura 6. Estructura cristalina octaédrica del TiO_2 .
Fuente: U. Diebold

La estructura del TiO_2 se basa en la coordinación octaédrica de Ti^{4+} que se encuentra rodeado de átomos de O^{2-} ; un grupo de TiO_6 donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) situados en las esquinas formando un octaedro (ver figura 6) y dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, aparecen las formas cristalinas mencionadas anteriormente. De este modo, la anatasa y el rutilo cristalizan en el sistema tetragonal mientras que la brookita lo hace ortorrómbico (Diebold, 2003).

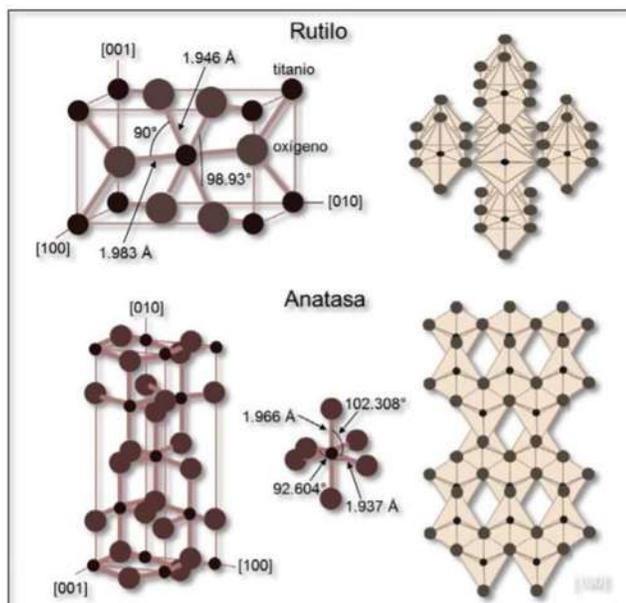


Figura 7. Estructura cristalográfica del TiO_2 : Rutilo y Anatasa.
Fuente: U. Diebold

La anatasa tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que su celda convencional se representa por dos celdas unitarias (12 átomos), cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos, cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice (X. Yang, 2015). Como se puede apreciar en la figura 7, la estructura del rutilo es más compacta por lo tanto tiene mayor densidad que la anatasa (3.83 y 4.24 g/cm³ respectivamente) (K. Kumar, 1992), y se sabe que la diferencia en las densidades de las estructuras cristalinas desempeña un factor importante en las propiedades de cada fase como actividad fotocatalítica.

Diferentes morfologías de TiO₂ han atraído gran interés como nanoláminas, microesferas huecas, bipirámides truncadas, microesferas compuestas y estructuras jerárquicas tipo flor por mencionar algunas (W. J. Ong, 2014) de las que se ha mostrado que las propiedades físico-químicas del material tienen gran influencia, en este sentido el método de síntesis juega un papel importante en la forma, tamaño y estructura cristalina del material obtenido (W. Wang, 2013).

2.2 Depositación física de vapor

El recubrimiento por depositación física de vapor, (PVD por sus siglas en inglés) es un proceso de recubrimiento que consiste en la depositación física de capas sólidas delgadas de un material sobre una superficie o parte de ella con el fin de aumentar la durabilidad de los objetos. El recubrimiento por PVD es diferente de la depositación química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), debido a que el recubrimiento por PVD no requiere que ocurran reacciones químicas sobre la superficie de los objetos para hacer que el recubrimiento funcione. El recubrimiento por PVD puede realizarse mediante diferentes técnicas. Una de las técnicas más comunes es la depositación por pulverización con plasma. Este proceso usa típicamente iones de Ar⁺ para bombardear el material lo que forma el plasma, parte del material (o blanco) se evapora y luego se deposita sobre la superficie deseada aplicando un bias negativo sobre esta.

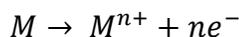
Otros métodos requieren el uso de sustancias químicas, por lo que no son amigables con el ambiente y requieren una limpieza exhaustiva, además, el recubrimiento por PVD puede emplearse prácticamente con cualquier tipo de material inorgánico y es uno de los métodos más efectivos para aumentar la resistencia y durabilidad de una superficie. Por su funcionamiento, el material se deposita inevitablemente también en las superficies interiores de la cámara de vacío, incluyendo el soporte que se utiliza para mantener las piezas a recubrir.

Tipos de depositación física de vapor

- Depósito por arco catódico: en el que un arco eléctrico de alta potencia genera vapor altamente ionizado que se deposita sobre la pieza de trabajo.
- Haz de electrones deposición física de vapor: en la que el material a ser depositado se calienta a una alta presión de vapor por bombardeo de electrones y se deposita por condensación en la pieza de trabajo.
- Depositación por evaporación: en la que el material se calienta a una alta presión de vapor por calentamiento por resistencia eléctrica.
- Depositación por láser: en la que un láser de alta potencia fija el material.
- La depositación catódica: en la que una descarga de plasma incandescente (generalmente localizada alrededor del “objetivo” por un imán) bombardea el material de pulverización catódica en forma de vapor.

2.3 Anodizado electroquímico

Es una técnica utilizada para modificar la superficie de un material generando una capa sobre una superficie de un sustrato, y tiene lugar en una celda electrolítica en la cual se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos. El metal o el semiconductor a oxidar actúan como electrodo positivo o ánodo, mientras que como cátodo se suele emplear un metal noble o cualquier conductor inerte (hierro, cobre, oro, paladio, plata, platino, etc.) (Evans, 2003), las capas de los nanotubos de TiO₂ se forman por una reacción de oxidación electroquímica de un sustrato (o superficie – recubrimiento) de titanio metálico en un conjunto específico de condiciones ambientales. Cuando los metales (M) están expuestos a una tensión anódica suficiente en una configuración electroquímica, se inicia una reacción de oxidación de la forma:



Y dependiendo del electrolito, el voltaje aplicado el componente a anodizar y el tiempo de anodizado, existen tres posibilidades de reacción (ver figura 8 con los incisos correspondientes):

- Los iones M^{n+} se disuelven en el electrolito, es decir, el metal se disuelve de forma continua y se puede observar la corrosión o electropulido del metal.
- Los iones M^{n+} formados reaccionan con O^{2-} , proporcionados por H_2O en el electrolito y forman un óxido compacto (MO) que no es soluble en el electrolito.
- Se establece la competencia entre la formación de óxido y la disolución que conduce a MO porosos.

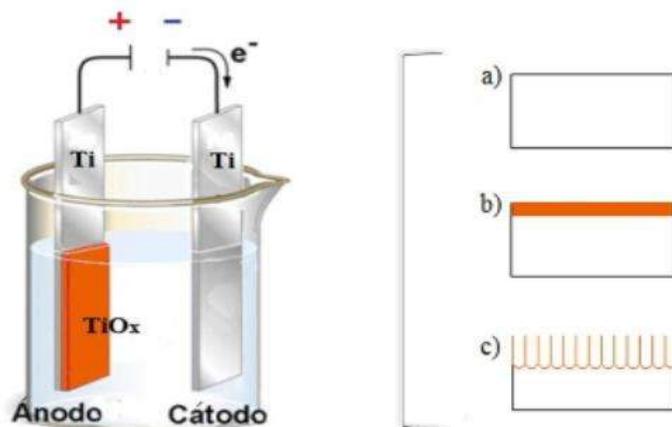


Figura 8. Esquema experimental del método de anodizado de películas de TiO_2

Fuente: Poulomi Roy

Según las investigaciones reportadas la anodización para formar los nanotubos, se lleva a cabo habitualmente mediante la aplicación de una rampa de potencial entre 1-30 V en electrolito acuoso o de 5-150 V en electrolitos no acuosos o ausentes de agua.

Al iniciar, el crecimiento de una capa de óxido anódico se determina por el transporte asistido de iones móviles a través del óxido, y dependiendo de la tasa de migración de las especies involucradas (Ti^{4+} , O^{2-}) aparece el crecimiento de nuevo óxido en la interfaz entre el metal y el óxido o en la interfaz óxido-electrolito; este proceso de crecimiento desencadena la generación de nanoporos de morfología hexagonal y nanotubos de morfología tubulares. En el caso de un electrolito con presencia de fluoruros, este afecta fuertemente el proceso de anodizado, formando especies de fluoruro soluble en agua $[TiF_6]^{2-}$, ahora bien, dependiendo de la concentración de fluoruro, tres características electroquímicas muy diferentes se pueden obtener:

- Bajo contenido de fluoruro ($\leq 0.05\%$ en peso), se observa un fluoruro libre de iones, es decir, después de anodizar el material a un voltaje alto, se forma una capa de óxido compacta estable.

- ii. Alta concentración de fluoruro (~ 1% en peso), no se puede observar óxido, debido a que todos los iones de Ti^{4+} formados reacciona inmediatamente con el abundante fluoruro para formar solubles de $[TiF_6]^{2-}$. La reacción puede ser controlada por difusión de $[TiF_6]^{2-}$ desde la superficie y ocurre electropulido de la muestra.
- iii. Concentraciones intermedias de fluoruro, se genera una competencia entre la formación de óxido y la solventización de Ti^{4+} , teniendo lugar la formación de óxido poroso o nanotubos.

La longitud de los nanotubos se define por el tiempo de anodizado, mientras que el diámetro es controlado linealmente por el voltaje aplicado y del tiempo de anodizado (Poulomi Roy, 2011).

2.4 Aplicaciones

Los diferentes poliformos de TiO_2 han sido buenos candidatos para aplicaciones biomédicas (Craig A. Grimes, 2009), celdas solares sensibilizadas (Junfeng Yan, 2011), sensores (Hiroshi Miyazaki, 2005) y sobre todo han demostrado ser excelentes fotocatalizadores debido a su estabilidad a largo plazo, la preparación de bajo costo y un fuerte poder oxidante suficiente para ser útil para la descomposición de compuestos orgánicos no deseados (Kauya Nakata, 2012).

Los nanotubos de TiO_2 para la separación de proteínas y la administración de fármacos (Craig A. Grimes, 2009) y los sustratos de matriz de nanotubos de dióxido de titanio poseen grandes superficies, uniformidad y adaptabilidad en grandes áreas, características necesarias para el diseño de biosensores electroquímicos.

Una de las aplicaciones más investigadas hoy en día, es en las celdas solares sensibilizadas. El Gap de TiO_2 para la estructura anatasa es de aproximadamente 3.2 eV, que corresponde a 387.5 nm en la región ultravioleta, por lo que es un material prometedor como fotoánodo. La combinación de TiO_2 y el colorante extienden el espectro de absorción a la región visible, mejorando la eficiencia de las celdas de 7.1% a 7.9% (Junfeng Yan, 2011).

Algunas investigaciones han demostrado que las películas de TiO_2 por sus características selectivas de absorción en el ultravioleta, lo hacen un candidato promisorio para la fabricación de sensores UV, sus ventajas también radican en el “Gap” por ser relativamente amplio, lo que hace que las películas de TiO_2 muestren una alta respuesta a la fotocorriente en el UV (340 nm), de esta forma,

no solo se obtiene capacidad de eliminación de las interferencias, sino también alta sensibilidad y resolución (Fu Yao, 2006).

Se considera que si la fase es Anatasa, la película tiene mayor actividad fotoeléctrica, de igual manera si aumenta el área superficial se podría mejorar la absorción UV, con esto también la probabilidad de recombinación de pares electrón-hueco se acelera.

2.5 Difracción de Rayos X

El fundamento de la difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) radica en el hecho de que en un cristal los átomos o iones que forman la estructura cristalina están ordenados en las tres direcciones del espacio y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X (Petrick Casagrande, 2005).

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva que proporciona información muy útil sobre la composición y estructura de los materiales. El campo de aplicación más importante de la técnica es la identificación, tanto cualitativa como cuantitativa, de las fases cristalinas presentes dado que cada elemento presenta un patrón de difracción único (Maldonado, 2013).

La identificación se realiza comparando la posición e intensidad relativa del difractograma obtenido con los patrones experimentales registrados y publicados por la ASTM (American Society for Testing and Materials), en particular por el ICDD (International Centre for Diffraction Data) (Matyi R.J., 1987), para ello hay que localizar la posición exacta de los picos del difractograma. Las medidas de difracción permiten obtener información de las propiedades estructurales del material como lo son la identificación de los planos cristalinos, la presencia de fases, el tamaño del cristal, etc.

2.5.1 Difracción de Rayos X de Bajo Ángulo

Es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros. La muestra es irradiada con un haz de r-x monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna.

Esta técnica se emplea en partículas con un tamaño comprendido entre 0.5 y 50 nm en materiales tales como: cristales líquidos, películas de polímeros, microemulsiones, catalizadores, proteínas, virus, etc (Kratky, 1982).

2.6 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) proporciona información local sobre una muestra bombardeada con un haz de electrones de alta energía (20-40 kV) a partir de los fenómenos de interacción detectados. La muestra ha de ser conductora o en su defecto recubierta con un material conductor como el carbón grafitico o el oro (Barbosa M., 1994), entre otros.

La microscopía construye imágenes con gran rango de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados, por medio de estas se pueden conocer las características morfológicas y grado de recubrimiento de la película depositada (Ledeo L.O., 2010).

Una imagen SEM, o comúnmente llamada micrografía, se produce por barrido, donde el número de electrones producidos por el proceso de interacción dependen de:

- *El material*, porque cuanto mayor sea el número atómico, mayor es la emisión (contraste por diferente elemento químico).
- *La forma*, dado que la emisión de una zona rugosa, borde o arista es mayor debido a la concentración de carga en esos puntos (contraste topográfico).

En los sistemas SEM-EDXS se tiene la facultad de asociar la morfología de la muestra con la composición química de la misma, el proceso se realiza generando la asociación de los valores de energía de los datos recolectados por el detector, a cada uno de los elementos que con mayor resolución corresponda (2012).

2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El

funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles.

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

Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo (Valencia, 2020).

CAPÍTULO III.
METODOLOGÍA

Este apartado contiene a detalle el procedimiento experimental que se siguió para la obtención de las películas nanoestructuradas de TiO_2 . Se describen la preparación de las placas iniciales de acero inoxidable, los pretratamientos y la etapa de depósito de Ti, y la técnica de anodización para la síntesis del material. Se especifican los materiales y los equipos que se requieren para la anodización de los recubrimientos de Ti previamente depositados mediante arco catódico.

3.1 Materiales

- Lamina de acero inoxidable 316
- Moneda de Titanio o blanco (99.5 % de pureza)
- Gases de proceso de ultra alta pureza (Ar, N₂)
- Etilenglicol
- Agua destilada
- Fluoruro de amonio
- Isopropanol
- Vaso de precipitado
- Agitador magnético

3.2 Equipos

- Tornamesa (cortadora y pulidora)
- Elmasonic X-tra equipo de ultrasonido
- PVD Oerlikon equipo de depósito
- Sistema planetario
- Potenciostato Bio-Logic
- Parrilla eléctrica con control de temperatura
- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (JSM 7200F)
- Difractómetro de rayos X (SmartLab de Rigaku)

3.3 Placas de acero

Para que el proceso de obtención de películas de TiO₂ sea más redituable se realiza el depósito de un recubrimiento de Ti puro (~ 3 - 4 μm) sobre una placa de *acero inoxidable tipo 316* que es un acero de cromo níquel austenítico que contiene molibdeno, esta adición aumenta la resistencia a la corrosión general, mejora la resistencia a picaduras de soluciones de iones de cloruro y proporciona mayor resistencia a temperaturas elevadas.

Inicialmente se cortan placas de distintos tamaños a partir de una lámina, el tamaño de las muestras iniciales es de $50 \times 10 \times 1 \text{ mm}$, en las que se realizaron pruebas para encontrar las mejores condiciones de obtención de material nanoestructurado. Posteriormente se escaló el método a placas de $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}$.

Las placas una vez que son cortadas en la tornamesa Struers, modelo labosystem (ver figura 9) fueron preparadas, primero mediante un desbaste con lijas y posteriormente fueron pulidas a espejo con pasta diamante de $3 \mu\text{m}$ obteniendo placas como se observa en la figura 10.



Figura 9. Tornamesa Struers, modelo labosystem.

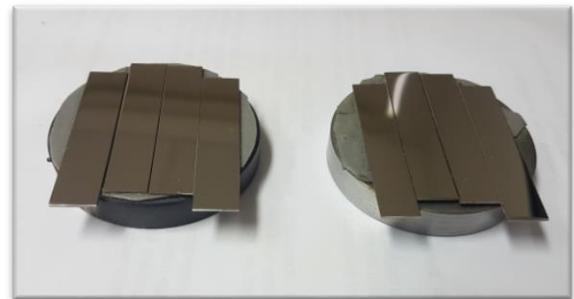


Figura 10. Placas ($50 \times 10 \times 1 \text{ mm}$) de acero inoxidable pulidas.

3.4 PVD de Ti sobre placa de acero

Antes del depósito las placas son sometidas a limpieza con equipo de ultrasonido elmasonic X-tra (ver figura 11) en solución de isopropanol durante 15 min.



Figura 11. Equipo de ultrasonido elmasonic X-tra

El depósito de Ti se llevó a cabo mediante la técnica de arco catódico para lo que se utilizó un equipo PVD marca DOMINO Mini de OERLIKON (ver figura 12), en este equipo se colocan las

placas dentro de la cámara de vacío (localizada en la puerta o zona de color negro en la imagen del equipo) sobre un sistema planetario con rotación de tres ejes (ver figura 14), cuyo cátodo es una moneda de titanio de 99.5% de pureza (PLANSEE) la cual se muestra en la figura 13.



Figura 12. Equipo PVD marca DOMINO Mini de OERLIKON.



Figura 13. Moneda de titanio 99.5 % pureza

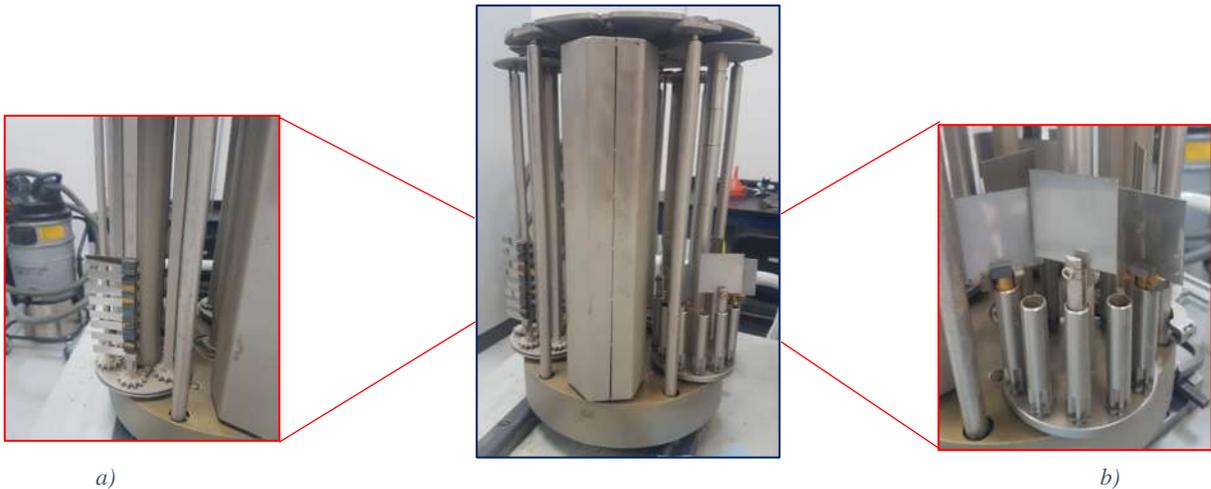


Figura 14. Sistema planetario: a) montaje de muestras (50 x 10 x 1 mm) b) montaje de muestras (50 x 50 x 1 mm)

Finalmente, se inicia el depósito dentro de la cámara de vacío (8×10^{-5} mbar) para eliminar el oxígeno remanente, se precalientan las muestras aproximadamente a 300 °C para continuar con una etapa de limpieza con iones de Ar; posteriormente durante 1.5 h la cámara se mantiene a 500 °C, 130 A y 700 Ah y se concluye con una etapa de enfriamiento de la cámara de depósito. Obteniendo muestras como se presentan en las figuras siguientes (15 y 16)



Figura 15. Muestras con recubrimiento de Ti (50x10x1 mm).



Figura 16. Muestras con recubrimiento de Ti (50x50x1 mm).

3.5 Síntesis – Anodización electroquímica

Para sintetizar el material se emplea la metodología de anodización, para la que se requiere la preparación de un electrolito; una solución de etilenglicol (EG) ($C_2H_6O_2$) 98 vol. %, agua (H_2O) 2 vol. %, y Fluoruro de amonio (NH_4F) 0.3 wt. %. Primero se disuelve el (NH_4F) en agua hasta lograr que la solución sea homogénea, luego se agrega el etilenglicol y se mantiene una agitación de 120 rpm, hasta que la solución electrolítica se torne transparente y uniforme

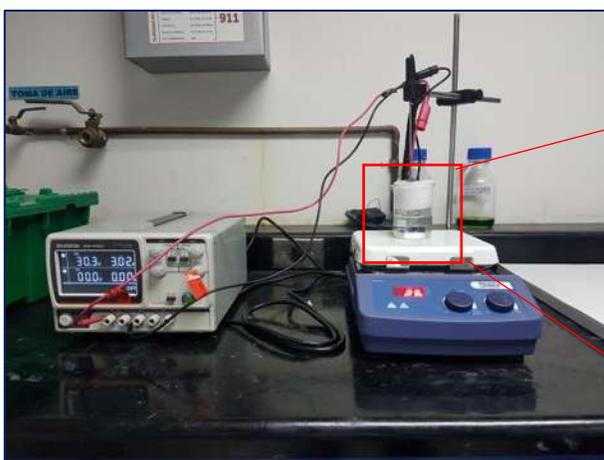


Figura 17. Sistema de anodización. Izq. Potenciostato, Derecha parrilla de calentamiento y agitación

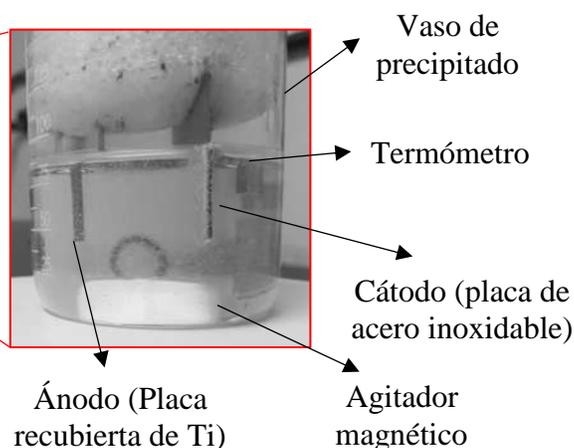


Figura 18. Sistema electrolítico

Las propiedades del sustrato, dependiendo de las condiciones de depositación, determinan la orientación cristalográfica, morfología superficial, tensión y concentración de defectos de la película, por lo tanto, para evitar que impurezas en la superficie de las láminas de Ti afecten el ataque del material, estas son limpiadas con metanol y secadas con aire.

Las películas de TiO_2 fueron sintetizadas en un proceso el cual consiste de un potenciostato marca Bio-Logic (ver figura 17) para aplicar una corriente directa con electrodos de acero inoxidable a

las placas ya recubiertas de Ti ($50 \times 10 \times 1 \text{ mm.}$), una parrilla eléctrica para mantener la temperatura y agitación constante y un vaso de precipitado que se utiliza como reactor debido a que dentro de él se lleva a cabo la síntesis del material (crecimiento de las películas sobre el sustrato) en este se prepara la solución electrolítica y una vez que esta uniforme se introduce de manera vertical y paralela dos placas, una de acero inoxidable que cumple con la función de cátodo y la otra es la placa recubierta con Ti que funge como ánodo, se mantiene una separación de 4 cm entre ellas y están conectadas a una fuente DC (ver figura 18). Se estudia el efecto del tiempo y voltaje; con los estudios pertinentes sobre las superficies planas y una vez encontrados los parámetros más adecuados se extrapolan a las recubiertas de Ti de $50 \times 50 \times 1 \text{ mm.}$

Se realizaron las anodizaciones para poder evaluar la técnica teniendo como parámetros variables el voltaje y el tiempo de síntesis. En la tabla 2 se incluyen las condiciones experimentales de crecimiento con las cuales se obtuvo crecimiento de la película de TiO_2 sobre la placa recubierta, y por medio de caracterizaciones (se muestran en el capítulo de resultados) se definen las mejores condiciones de síntesis.

Tabla 2. Parámetros variables para anodización

<i>Voltaje – corriente</i>	<i>Tiempo (min)</i>	
- 30 V – 3 A	- 30	- 90
- 60 V – 6 A	- 45	- 120
	- 60	- 210

Las muestras de Ti-acero inoxidable anodizadas obtenidas aplicando los diferentes parámetros mostrados en la tabla 2 se pueden observar en la figura 19, para las placas de $50 \times 10 \times 1 \text{ mm.}$ A simple vista se observó un cambio de color de las placas cubiertas con Ti (plateado) con respecto al de las sintetizadas (dorado). Lo anterior puede relacionarse con la formación de óxidos de Ti relativamente delgados ($< 1 \mu\text{m}$). De igual manera las placas con mayores dimensiones mostraron un cambio de color asociado al espesor del óxido de Ti formado, ver figura 20.



Figura 19. Muestras anodizadas con diferentes parámetros (50x10x1 mm)



Figura 20. Película de TiO_2 (50x50x1 mm)

3.6 Tratamiento térmico

Las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno tubular (ver figura 21 y 22) a 500 °C por 2 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, para eliminar residuos sin afectar las propiedades estructurales de las nanoestructuras resultantes. Este tratamiento se realizó bajo condiciones estándar y una atmósfera de aire de laboratorio.



Figura 21. Horno de tubo para tratamiento térmico.



Figura 22. Tubo de horno para tratamiento térmico con placas.

Una vez realizadas las corridas experimentales con los parámetros y sus niveles de variación se procedió a realizar un análisis de las características micro-estructurales y según las micrografías (presentadas en la siguiente sección) se establecen las mejores condiciones para el crecimiento de las películas nanoestructuradas (nanotubulares) de TiO_2 . Se realizaron las pruebas para escalamiento del método a las placas de $50 \times 50 \times 1 \text{ mm}$ obteniéndose resultados (ver figura 20) que se explican a detalle en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO IV.
RESULTADOS

En esta sección se presenta el concentrado de los resultados de los análisis que se le realizaron tanto al sustrato inicial, como a las placas depositadas con los recubrimientos de Ti y las películas nanoestructuradas de TiO_2 sintetizadas por la técnica de anodización. Se muestra los resultados obtenidos de la caracterización estructural a partir de XRD y las propiedades morfológicas de las nanoestructuras utilizando el microscopio electrónico de barrido.

4.1 Perfilometría – pruebas de rugosidad

Se realizaron pruebas para evaluar el comportamiento del material utilizado como sustrato (acero inoxidable 316), estos análisis consisten en pruebas de rugosidad y rayado a las placas sin ser pulidas a espejo y después del tratamiento de pulido (ver figura 24 y 25), lo que permite saber y definir el pretratamiento que deben recibir las placas del acero a recubrir. También se realizaron las pruebas de rugosidad a las placas antes y después del depósito de Ti, estos ensayos se realizaron con un perfilómetro de contacto DekTak de Bruker (ver figura 23).

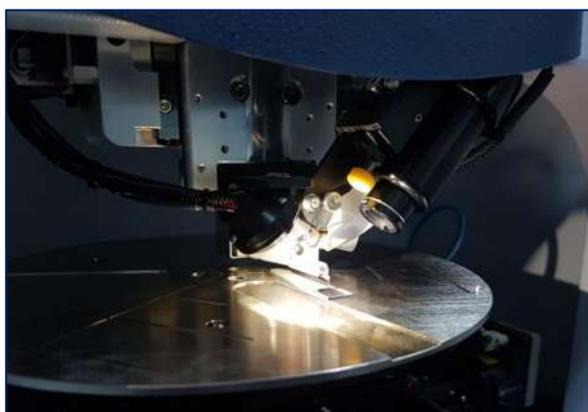


Figura 23. Perfilómetro de contacto (DekTak de Bruker)

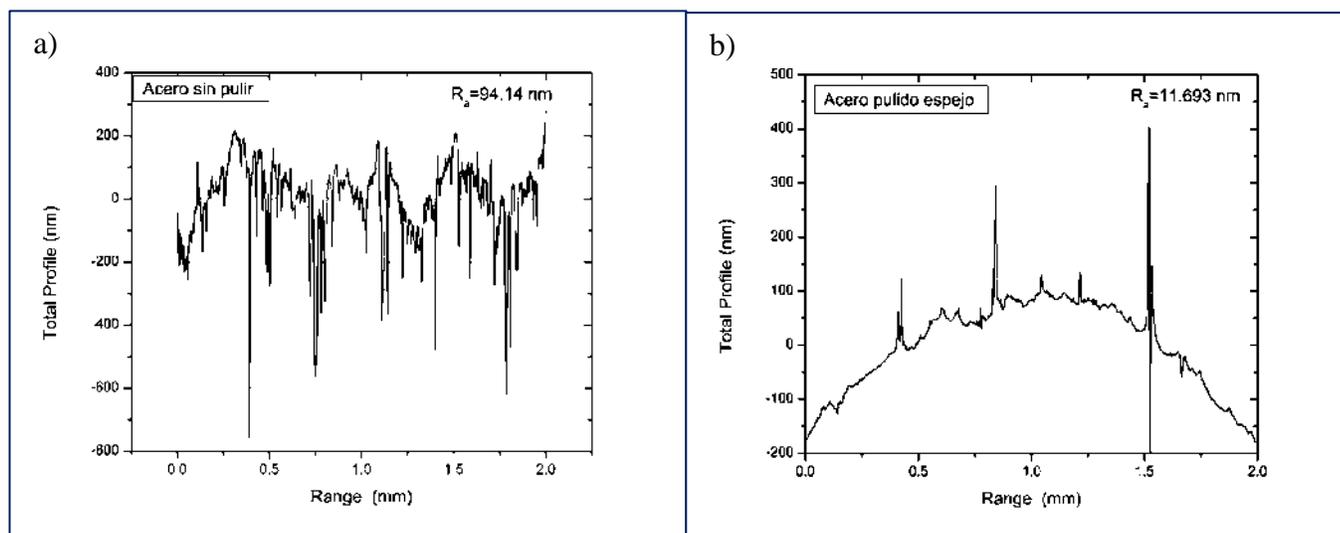


Figura 24. Media aritmética de rugosidades de muestras de acero a) acero sin pulir, b) acero pulido a espejo

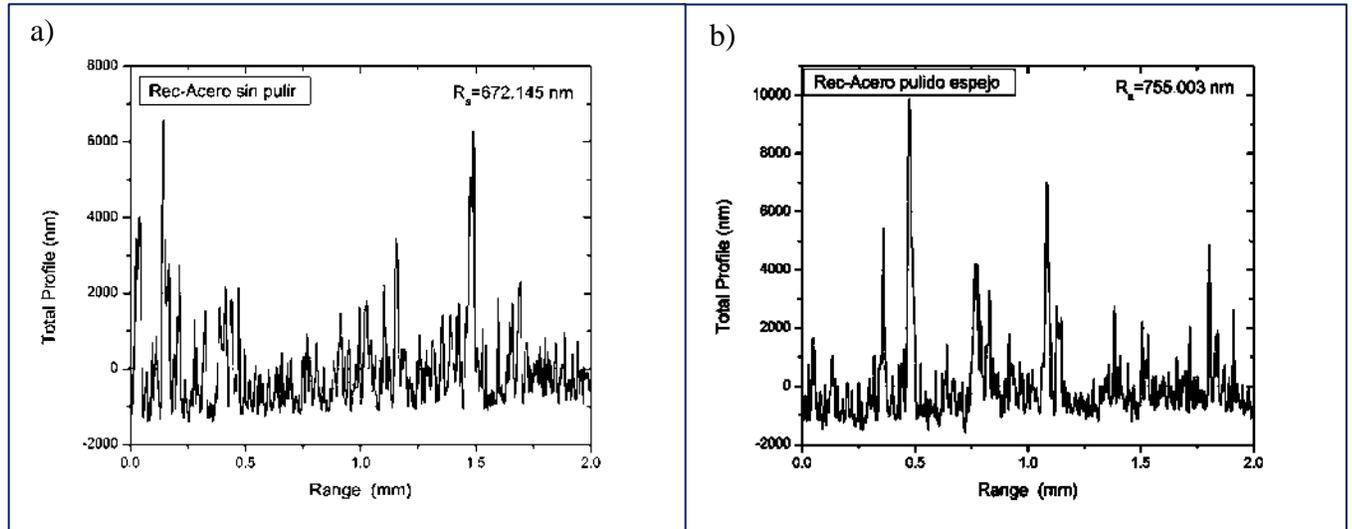


Figura 25. Media aritmética de rugosidades de muestras de placa recubiertas a) Placa recubierta de Ti sin pulir el acero, b) Placa recubierta de Ti con acero pulido

En la Figura 26, se presenta el concentrado de las medias aritméticas de los análisis de rugosidades realizados a las muestras (en la figura 24 y 25 se encuentran por separado las gráficas correspondientes a cada estudio). Como se puede apreciar, los primeros dos valores corresponden a las placas de acero y de acuerdo a lo anterior, la placa de acero sin pulir presenta mayor rugosidad con respecto al valor observado para el acero sin pulir. Por otro lado, un comportamiento inverso se presenta al incorporar el recubrimiento de Ti.

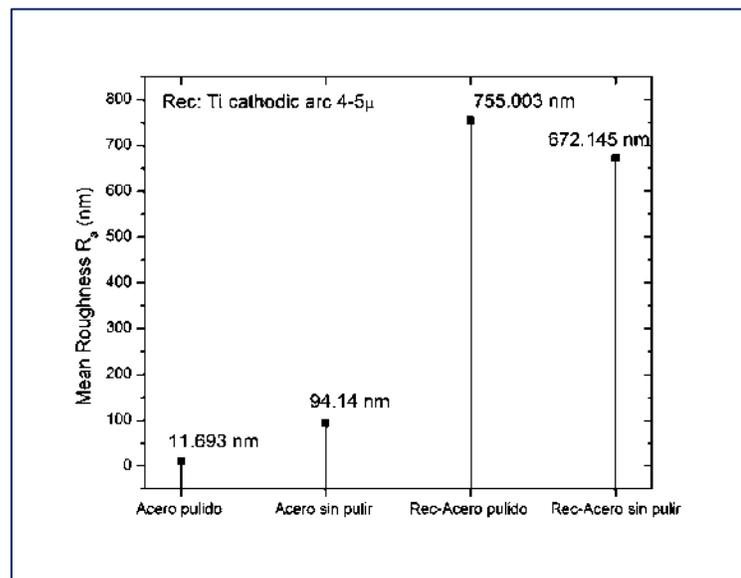


Figura 26. Comparación de media aritmética de rugosidades de todas las muestras.

Estos resultados muestran que si se disminuye considerablemente la rugosidad de la superficie del acero con el proceso de pulido. Aun así, el análisis de la superficie después del recubrimiento de Ti indica que se incrementa su rugosidad a pesar del acabado previo a “espejo” del acero. Por otra parte, el acero sin pulir muestra una rugosidad menor después del depósito de Ti, lo que indica que no es necesario preparar la superficie del acero a espejo, considerando que el mismo depósito compensa esta rugosidad. Por otra parte, no se observa un impacto considerable en el resultado después del proceso de anodizado en la superficie de ambas muestras de Ti sobre acero pulido y sin pulir. Esto probablemente está relacionado con la diferencia en la rugosidad promedio de ambas superficies que es menor a 100 nm. Para mejorar las propiedades finales del material sobre todo en la superficie de la película de TiO₂ no es necesario realizar como pretratamiento (un desbaste y pulido a espejo) a las placas de acero inoxidable antes de ser recubiertas con Ti. Otro aspecto importante a considerar es la adhesión del recubrimiento de Ti sobre la placa de acero. Para evaluar el efecto de los rangos de rugosidad antes mencionados en la adhesión del Ti se realizaron pruebas de rayado con un Scratch Tester marca Anton (ver figura 27).

4.2 Pruebas de Rayado

Los parámetros utilizados para realizar estos análisis de adhesión están basados en la norma ASTM C 1624-05, los cuales se muestran en la tabla 3.

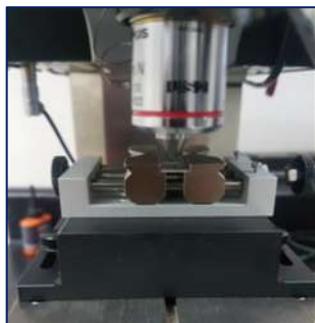


Figura 27. Scratch Tester (Anton)

Tabla 3. Parámetros del Scratch Tester

Parámetros	
Carga:	Progresiva (1-35 N)
Distancia	3.5 mm
Velocidad	10 mm/min
Indentador	Rockwell C

En las figuras 28 y 29 se muestran los resultados obtenidos de la prueba de rayado, estas gráficas representan el coeficiente de fricción, carga normal y el porcentaje de emisión acústica de las muestras analizadas ambas después de ser recubiertas con Ti, la diferencia radica en que la figura 28 corresponde al sustrato sin pretratamiento es decir que el acero no fue pulido y en la figura 29 el sustrato si recibió el pretratamiento antes de ser depositada. En la parte superior de las figuras se

observa la diferencia de la marca de rayado y de los daños superficiales entre ambas placas. Se puede observar que el recubrimiento de Ti sobre acero sin pulir muestra sólo fallas cohesivas incluso a cargas cercanas a 35 kN. Por el contrario, el recubrimiento de Ti sobre el acero pulido a “espejo” presenta tanto fallas cohesivas (< 25 kN) como adhesivas o desprendimiento del sustrato (> 25 kN). Cabe mencionar que estas fallas adhesivas ocurren a cargas muy elevadas que sólo serán relevantes para aplicaciones donde exista una presión de contacto elevada, p.ej. procesos de corte de metal o maquinados, deformado de metales, etc. En resumen, ambos recubrimientos de Ti muestran excelente nivel de adhesión al sustrato de acero. Por otro lado, es importante mencionar que de acuerdo a diversos autores, diferencias en la rugosidad (como se observó en la sección 4.1), también afectan la propiedades de adhesión de los recubrimientos (P.A. Steinmann, 1987).

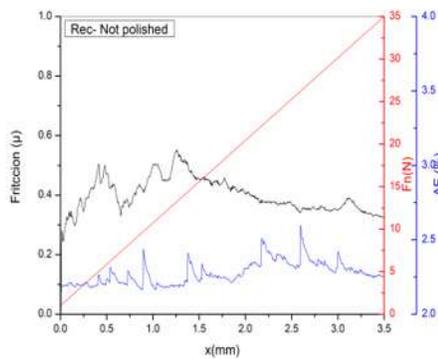
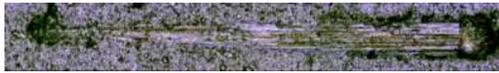


Figura 28. Gráfica de Scratch test de una placa recubierta con Ti con sustrato no pulido

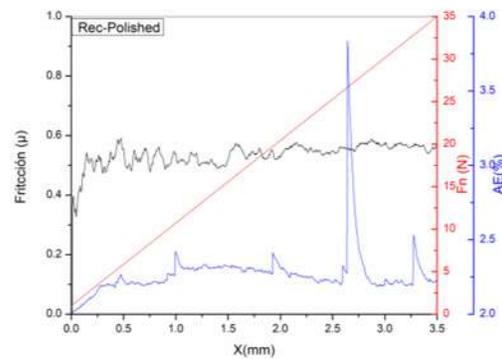


Figura 29. Gráfica de Scratch test de un sustrato pulido y recubierto con Ti.

4.3 Análisis de SEM

La morfología superficial de los recubrimientos de Ti y de los anodizados se estudió mediante microscopía electrónica de barrido, las micrografías fueron obtenidas con un Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL, modelo JSM 7200F (ver figura 30) que utiliza electrones secundarios, lo que permitió estudiar la morfología de la superficie de cada película. Primero se analizó el sustrato utilizado (placas de acero inoxidable tipo 316) y posteriormente se analizaron las muestras pequeñas ($50 \times 10 \times 1$ mm)



Figura 30. Microscopio electrónico de barrido.

preparadas con los diferentes parámetros, Finalmente se estudiaron las modificaciones en morfología de las muestras al variar la dimensión de la placa.

La micrografía de la figura 31 corresponde al análisis de superficie realizado al sustrato inicial, se puede observar la presencia de maclas y pequeñas imperfecciones que podrías estar relacionadas con las propiedades del acero inoxidable 316 con relación a su composición (carburos de cromo en los límites de grano), En la figura 32 se presenta la micrografía correspondiente a la placa de acero recubierta con Ti, en la que se observa morfología uniforme, se destaca la presencia de partículas (ingl. *droplets*) producidas durante el proceso de depositación física de vapor probablemente debidas a la alta energía y temperatura producidas por el arco catódico.

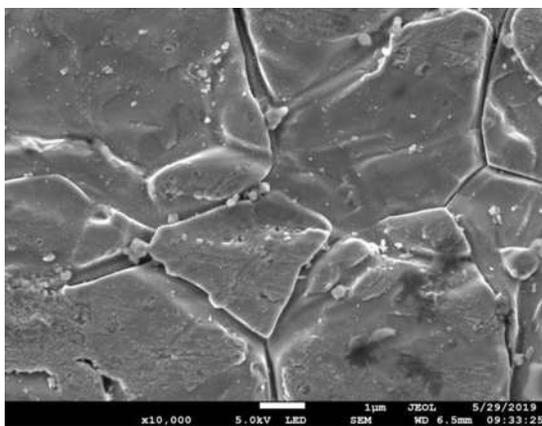


Figura 31. Micrografía de la superficie del acero 316.

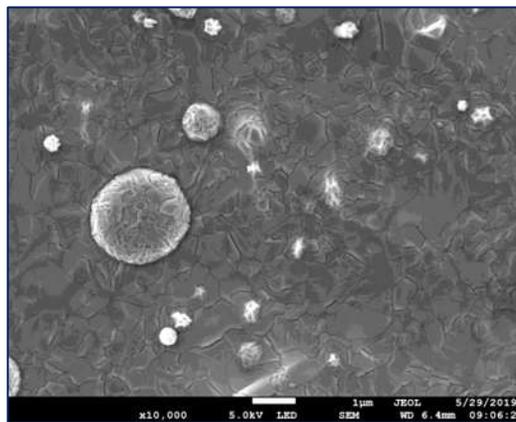


Figura 32. Micrografía del acero recubierto con Ti.

4.3.1 Efecto del tiempo de reacción

Las micrografías presentadas en las figuras 33 y 34 corresponden a los análisis realizados a las placas con dimensiones de 50x10x1 mm, en las cuales se estudió el efecto de la variación de parámetros mencionados en el apartado de metodología. Las pruebas se realizaron primeramente variando el tiempo de reacción, manteniendo constante la relación Voltaje-Corriente (30V-3A).

Como se puede observar en la figura 33, el tiempo de reacción afecta el crecimiento y formación de nanotubos obtenidos a partir del recubrimiento de Ti depositado sobre la placa de acero. Aunque se aprecia que la formación de la nanoestructura no es homogénea, el diámetro interno que presentan estas nanoestructuras es de ~ 33.8 nm (ver figura 33c). Estos resultados son muy similares a los obtenidos por Gong y col. (Gong D, 2001), utilizando HF como electrolito.

La formación de nanotubos de TiO_2 en una solución que contiene un electrolito de fluoruro podría ser el resultado de tres procesos que ocurren simultáneamente: (1) oxidación asistida de Ti mediante un campo eléctrico para formar TiO_2 , (2) disolución asistida de iones de Ti en el electrolito, (3) disolución química de TiO_2 y Ti debido al efecto de los iones Fluoruro (Mor GK V. O., 2003).

Con respecto a las micrografías de la figura 34 cuya variación es el tiempo de anodizado no hay una diferencia medible. En esta imagen se aprecia el crecimiento de los nanotubos que tienen una longitud de ~ 986 nm (ver figura 34c)), pero aún no es uniforme el crecimiento sobre toda la placa en la micrografía 34b). Por otro lado, es muy notoria la presencia de un “hueco”, lo anterior podría deberse a un desprendimiento parcial del óxido de Ti. En ambos casos, se puede observar en las micrografías que no todos los nanotubos se encuentran abiertos (o totalmente abiertos) en la superficie, y hay regiones compactas de TiO_2 . Dicho comportamiento podría estar relacionado a factores como la cantidad de agua y electrolito en la solución, el tipo de anodizado y al voltaje aplicado. M. Paulose y col. (2006), reportaron que una de las claves para lograr el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 utilizando un electrolito orgánico es minimizar la cantidad de agua (Paulose M, 2006).

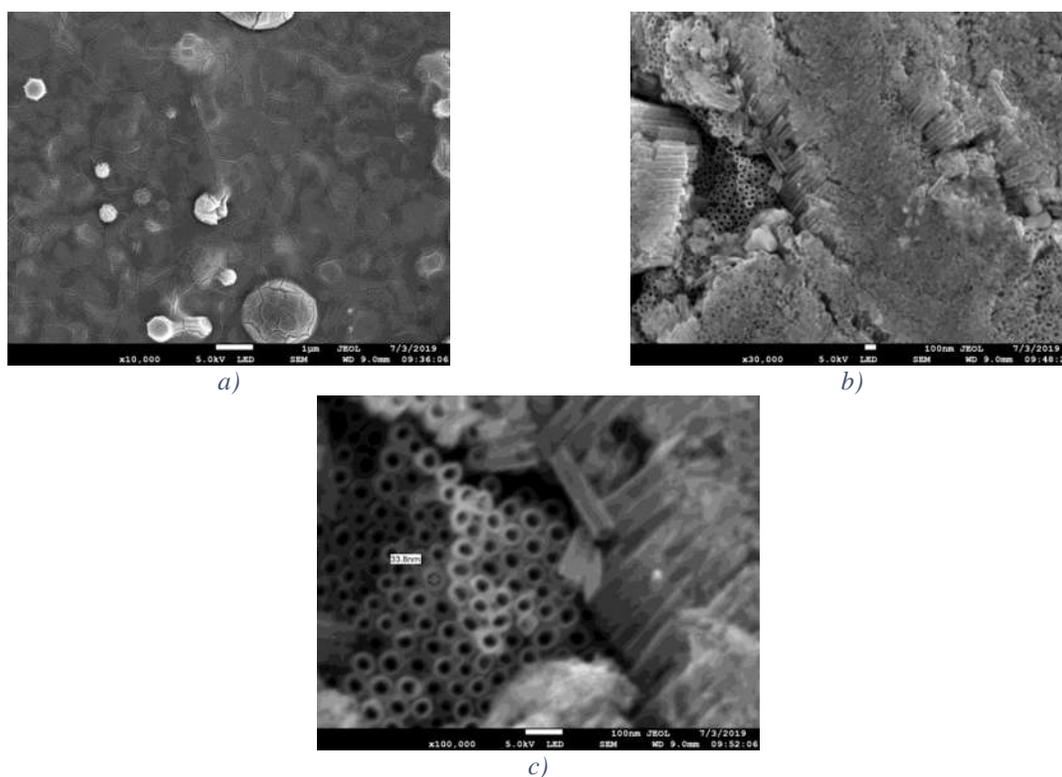


Figura 33. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas 30V y 30 min: a) $\times 10,000$, b) $\times 30,000$ y c) $\times 100,000$

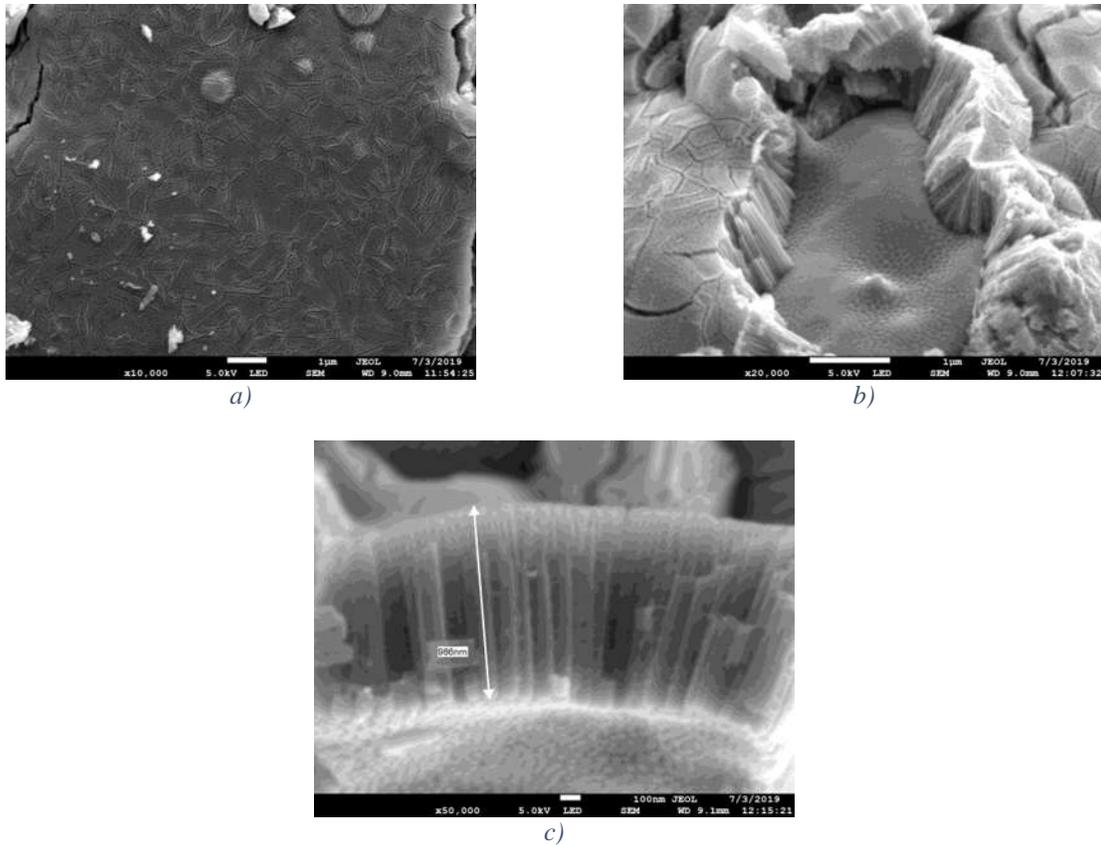


Figura 34. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas a 30V y 45 min: a) x10,000, b) x30,000 y c) x100,000

Las micrografías presentadas en la figura 35 corresponden a la prueba realizada con un tiempo de síntesis de 60 minutos. De acuerdo a las imágenes los resultados no son satisfactorios debido a que hay aglomeraciones de material y aunque se puede apreciar crecimiento sobre estas, la película de TiO_x no es homogénea; es decir, existe variación en el espesor. Con un tiempo de síntesis de 60 min hay un incremento en la longitud y en el diámetro de las nanoestructuras obtenidas (en promedio $\sim 1.10 \mu\text{m}$ y $\sim 40 \text{ nm}$ respectivamente) como se puede apreciar en la figura 35a) y 35c). Cabe recalcar que el crecimiento observado parece no ser uniforme, esto podría atribuirse al desprendimiento parcial del material. Aún cuando el tiempo de anodizado se incrementó a 90 minutos el material nanoestructurado sigue presentando aglomeraciones y desprendimiento parcial, aunque se podría considerar mínimo (ver figura 36). En las micrografías 36a) y 36b) se puede apreciar la formación de nanoestructuras tubulares en forma de panel, es decir nanoestructuras contiguas sobre toda la superficie anodizada.

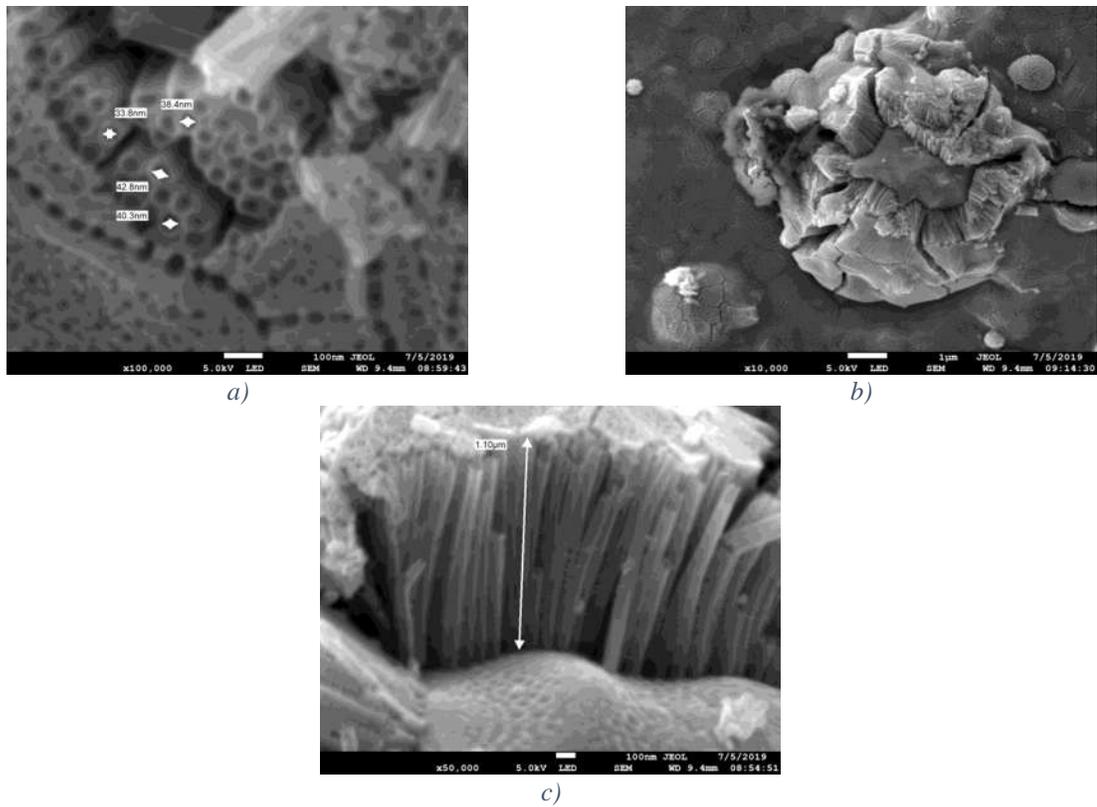


Figura 35. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas a 30V y 60 min. : a) $\times 100,000$, b) $\times 10,000$ y c) $\times 50,000$

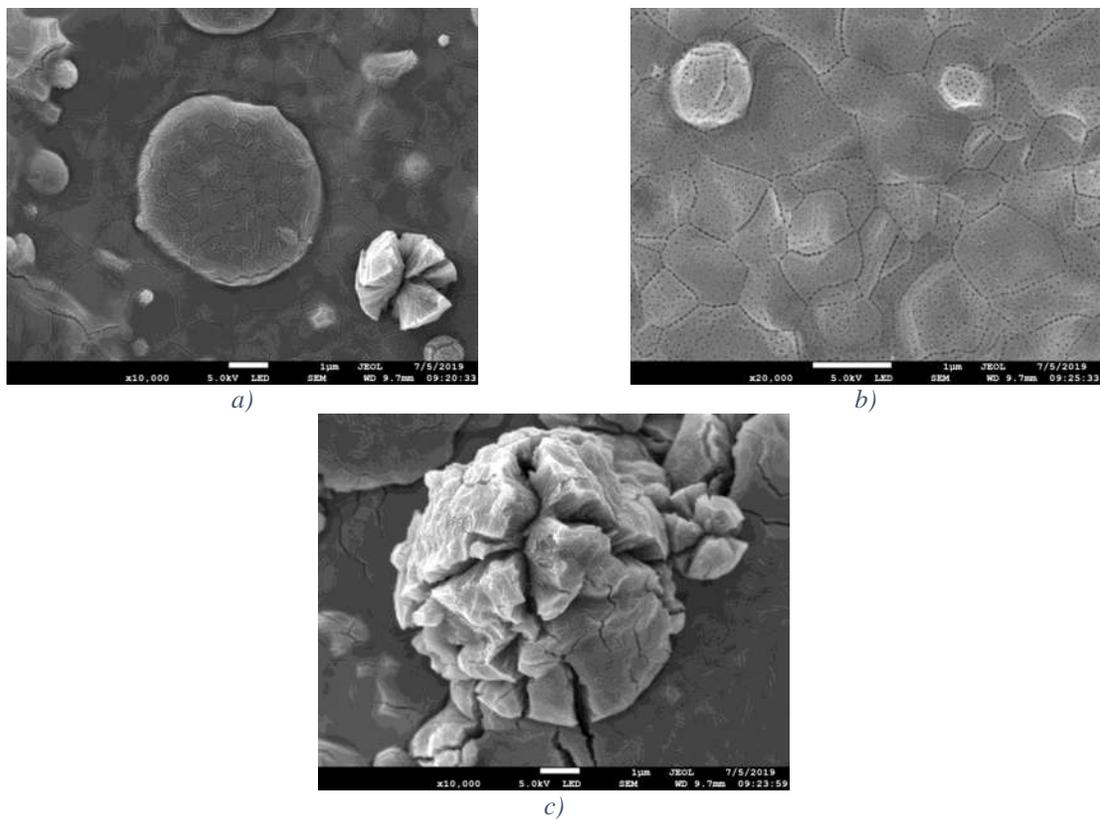


Figura 36. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas a 30V y 90 min. : a) $\times 10,000$, b) $\times 20,000$ y c) $\times 10,000$

4.3.2 Incremento del voltaje de anodizado

Con estos análisis se concluyó la primera parte de las pruebas de anodizado, posteriormente se incrementó el voltaje a 60 V y los resultados de estas pruebas se presentan en las imágenes 37-40.

El efecto del incremento del voltaje de anodizado se observa nuevamente claramente debido a la presencia y formación de nanoestructuras en forma de panal (ver figura 37), sin embargo, estas estructuras no estuvieron bien definidas. El incremento del voltaje benefició (o aceleró) la formación de la película nanoestructurada, sin embargo, 30 minutos de síntesis parece no ser suficiente, para que el crecimiento sea homogéneo. De acuerdo a trabajos previos de K. Shankar y col. (2007), a mayores voltajes de anodización, la fuerza impulsora para el transporte iónico a través de la barrera de la capa en el fondo del poro es mayor y resulta en un movimiento más rápido de la interface Ti/TiO₂ en el metal de Ti. Esta mayor profundidad del poro resulta en mayores longitudes de los nanotubos obtenidos a mayores voltajes de anodizado (Shankar K, 2007).

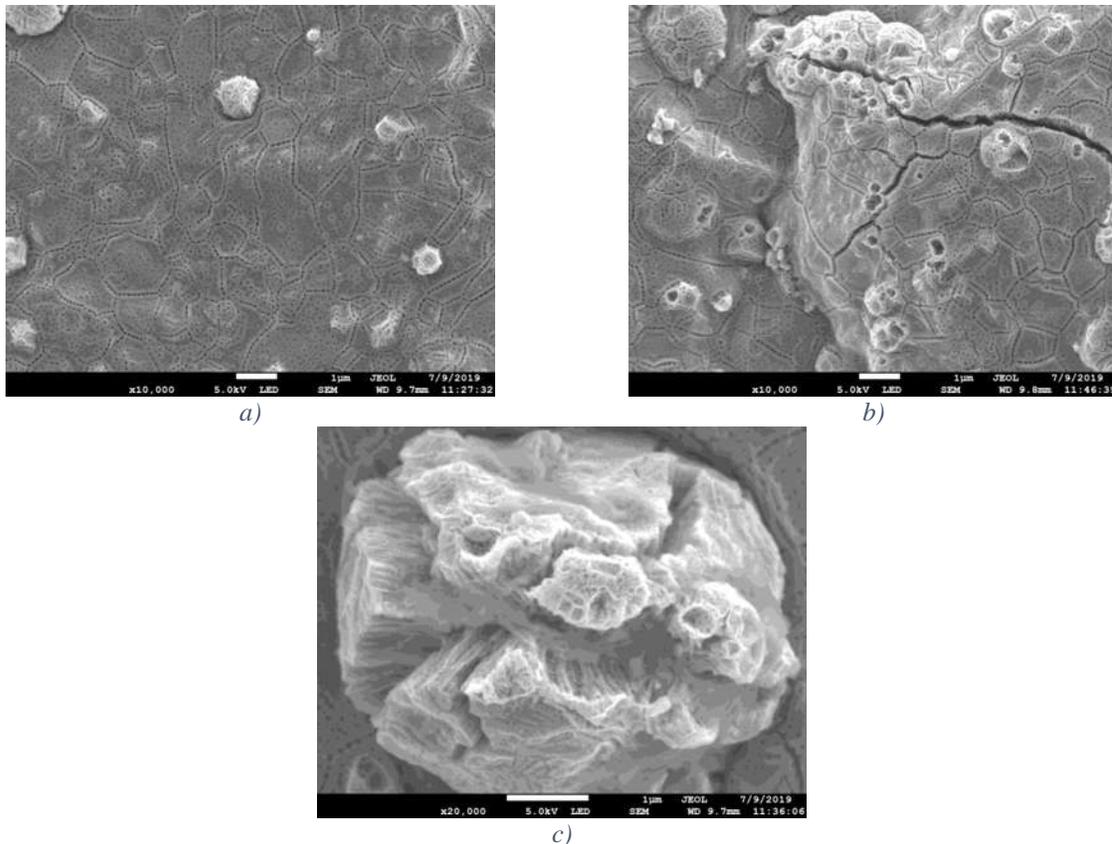


Figura 37. Micrografías de películas de TiO₂ anodizada a 60V y 30 min. : a)x10,000, b) x10,000 y c)x20,000

Como se puede observar en las micrografías de la figura 38 cuyo tiempo de anodizado es de 45 minutos, esto indica que la técnica es bastante eficiente para el crecimiento de las películas de

óxido. Esto se aprecia claramente en la micrografía 38b) y se corrobora con el aumento de la longitud de los nanotubos.

Comparando las micrografías obtenidas de la prueba con voltaje de 60V con respecto a las correspondientes a 30V, ambas con tiempo de síntesis de 45 min, hay diferencias considerables, la longitud de los nanotubos aumentó al incrementar el voltaje y el crecimiento es notablemente más homogéneo (ver figuras 38 y 35 c)).

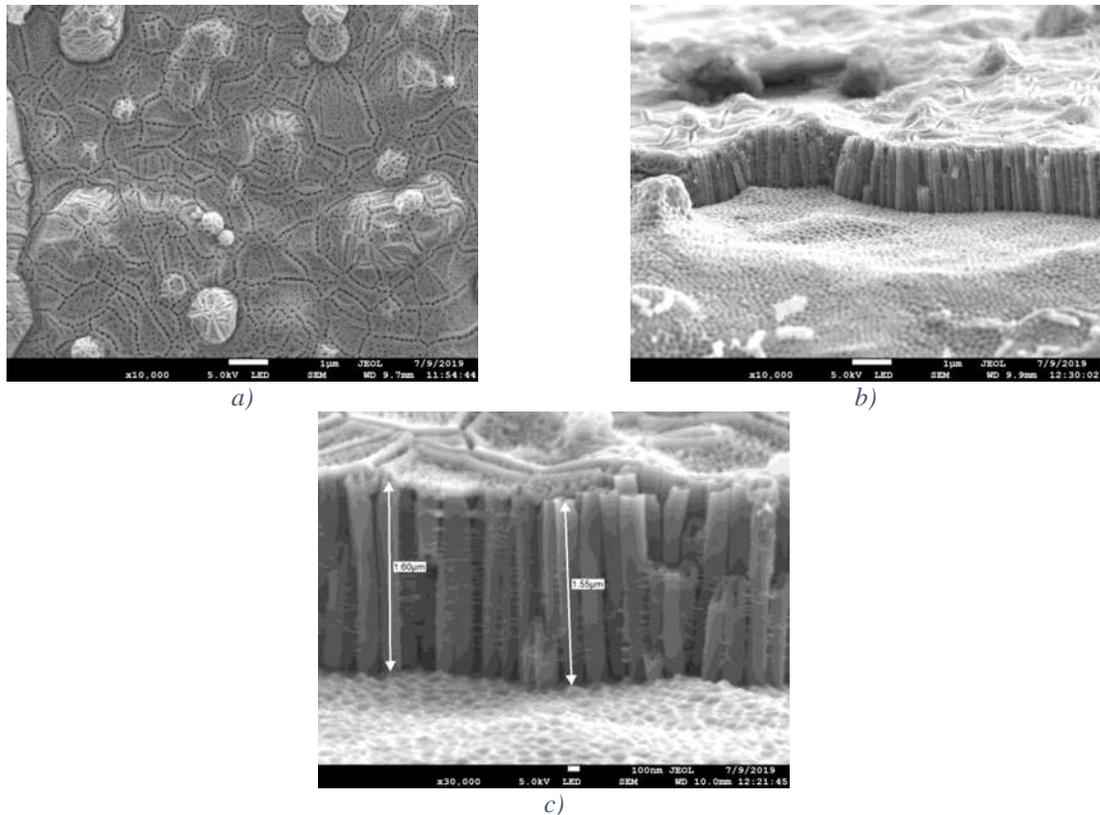


Figura 38. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas a 60V y 45 min. : a) x10,000, b) x10,000 y c) x30,000

En la figura 39 se puede observar la morfología de los nanotubos de óxido de Titanio incrementando el tiempo de síntesis a 60 minutos. Los resultados demuestran la presencia de material aglomerado en forma de gotas y con relación al desprendimiento del óxido este es menor comparado con los resultados obtenidos a partir de las anodizaciones anteriores. El crecimiento y formación de la película de TiO_x se pudo observar claramente pero los nanotubos no están totalmente abiertos en la superficie de la película, esto se observa en la figura 39c) que muestra una zona con un “hueco” en la que se puede apreciar que hay zonas todavía bloqueadas como se comenta anteriormente.

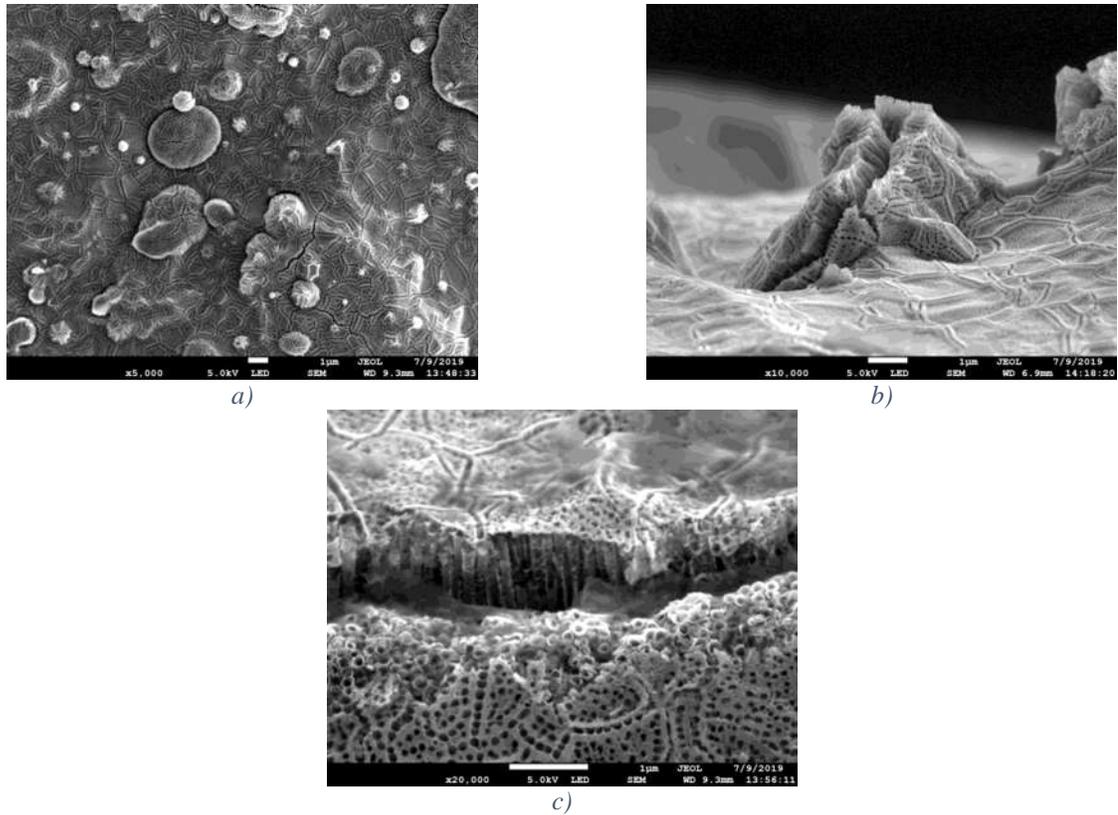


Figura 39. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas a 60V y 60 min. : a)x5,000, b) x10,000 y c)x20,000

En la figura 40a), se puede observar que el crecimiento del óxido es casi homogéneo, y aunque hay aún aglomeraciones ya no se presentan desprendimientos del material. En esta superficie se puede observar que la morfología de los nanotubos expuestos es relativamente uniforme. A diferencia de las muestras analizadas anteriormente, se observa la presencia de regiones que exhiben nanotubos abiertos en la superficie. En la figura 40c) se realizó un aumento a una de estas zonas, donde se aprecia con mayor claridad una región donde los nanotubos tienen una morfología cilíndrica de pared delgada. El diámetro interno de estas nanoestructuras formadas a partir de voltaje constante de 60V y 90 minutos de síntesis es superior a los 100 nm.

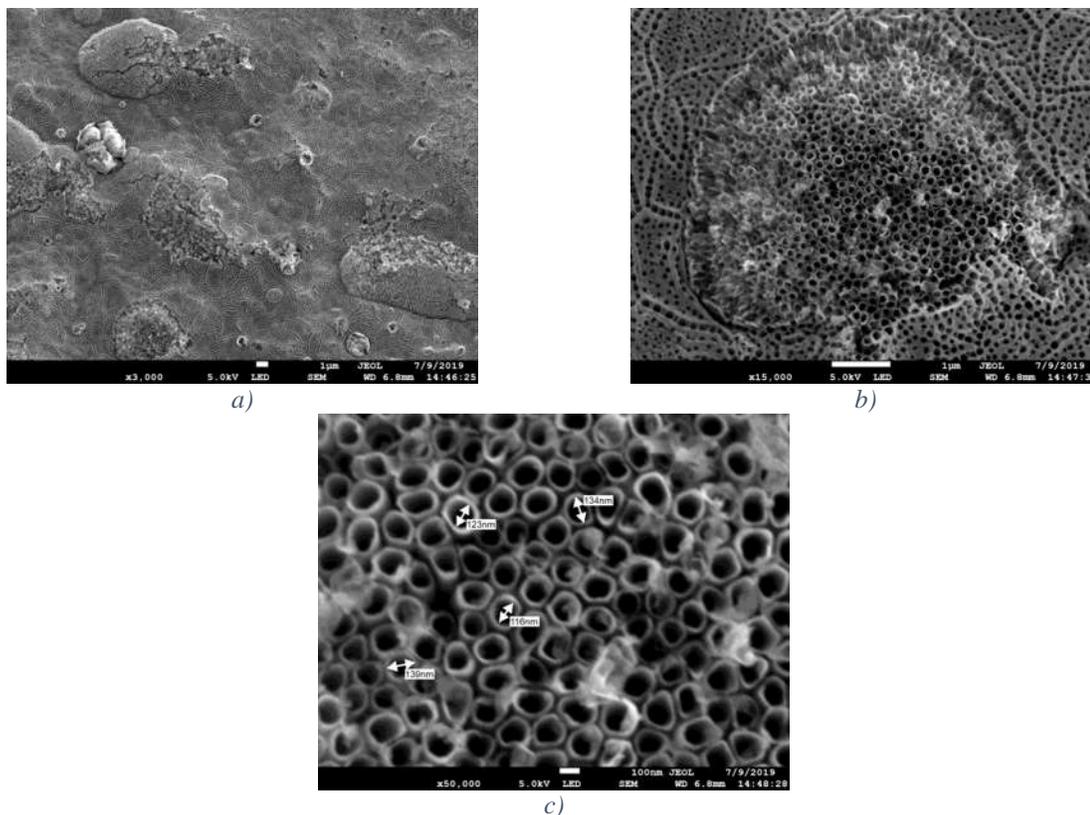


Figura 40. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas a 60V y 90 min. a) x3,000, b) x15,000 y c) x50,000

4.3.3 Incremento del tiempo aplicando 60 V

Cabe destacar que en todas las pruebas indistintamente del tiempo y voltaje utilizado el crecimiento de la capa de nanotubos para la formación de la película de TiO_2 se dio de manera vertical a partir de la capa de Ti. Sin embargo, a partir de los resultados morfológicos obtenidos se optó por hacer una prueba más, incrementando el tiempo (120 min) y manteniendo constante el voltaje de 60V. La prueba se realizó con valores de composición de electrolito y temperatura de síntesis (45 °C) similares que en las muestras anteriores. Los resultados de SEM correspondientes a las superficies anodizadas en esta prueba se muestran en la de la figura 41, Se observa que la morfología de la película es uniforme por lo que se considera que el espesor podría tener un valor relativamente similar. En la figura 41b) se puede apreciar la presencia de nanotubos con diámetros abiertos que crecen en gran parte de la superficie de la película de Ti. Por lo tanto, se puede mencionar que la película nanoestructurada de TiO_2 sintetizada mediante el método de anodizado electroquímico con voltaje constante de 60 V y tiempo de 120 minutos, es auto-organizada y altamente ordenada.

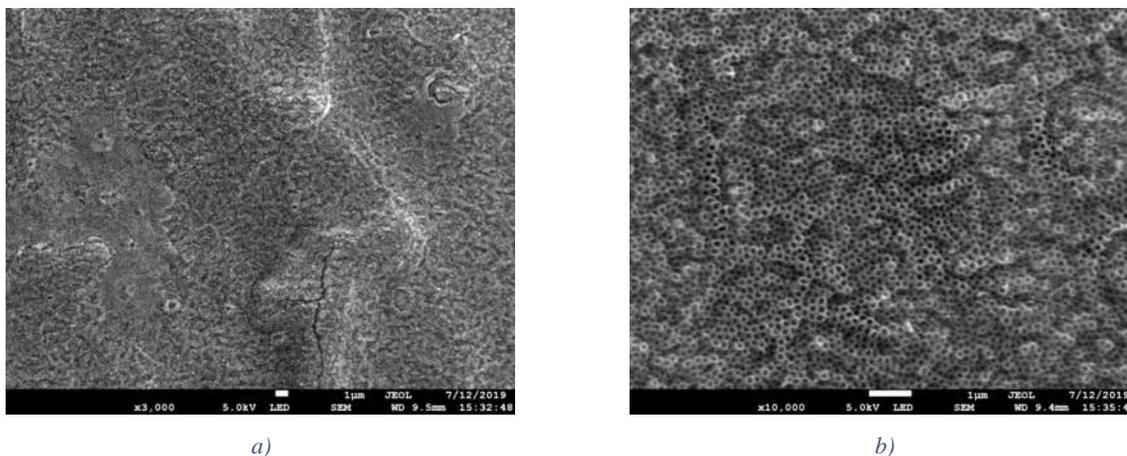


Figura 41. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 sintetizadas a 60V y 120 min: a) $\times 3,000$ y b) $\times 10,000$

En resumen se puede observar que las condiciones del proceso de anodizado y los voltajes aplicados, afectan considerablemente la morfología y topografía de los nanotubos, así como su diámetro interno, grosor de pared, morfología de la pared y longitud. Cuando al sistema se le aplicó un voltaje mayor (60 V) y el suministro es constante, el campo dentro del óxido se reduce progresivamente por el aumento de espesor de óxido, convirtiendo esto en un proceso auto-limitante. A partir de los resultados obtenidos, se puede mencionar que a partir de la técnica de anodización electroquímica se obtienen películas nanoestructuradas tubulares a 60V y 120 min.

Es posible apreciar en la figura 42 que efectivamente hay crecimiento vertical y auto-organizado de nanotubos sobre el Ti, con lo que se confirma que el método de anodización es capaz de formar este tipo de estructuras, sin embargo al incrementar el área del cátodo de Ti-acero no se obtienen los mismos resultados en la morfología. Lo anterior podría deberse a que la intensidad de corriente recibida por área superficial no es la misma dado que se mantuvieron constantes los parámetros de anodizado y sólo se incrementó el tamaño del cátodo. Para poder escalar el proceso de anodizado a superficies más grandes se tendrán que ajustar parámetros como son la densidad de corriente (con un equipo cuya capacidad de corriente directa sea mayor a 60 V) para mantener estos parámetros constantes, de otra forma hay que variar los parámetros como concentración del electrolito, y el tiempo de anodizado. Bajo estas condiciones se espera que el crecimiento y la formación de estas nanoestructuras podría escalarse en superficies más grandes, que sería el objetivo para su implementación en la solución de problemas y situaciones prácticas.

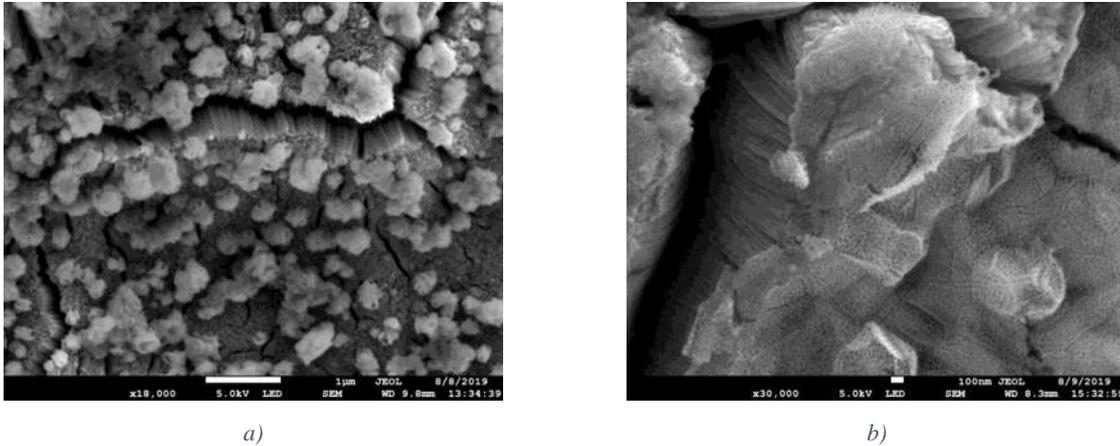
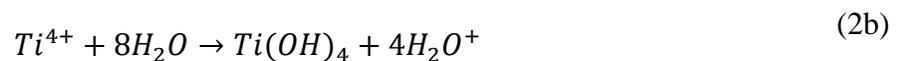
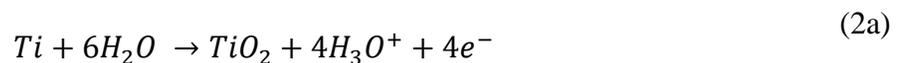


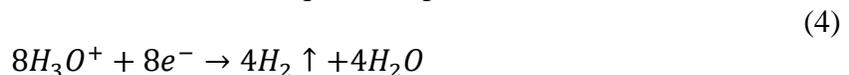
Figura 42. Micrografías de películas nanoestructuradas de TiO_2 anodizadas a 60V y 120 min., sin tratamiento térmico: a) $\times 18,000$ y b) $\times 30,000$

4.3.4 Mecanismo de formación de nanotubos

El mecanismo de formación de los nanotubos de TiO_2 se describe a grandes rasgos mediante las ecuaciones 1-4, al comienzo del proceso de anodización, el Ti se expone a la interacción entre el metal Ti y el H_2O como se describe en la ecuación (2a).



La capa de óxido obtenida inicialmente se somete a una disolución asistida por campo eléctrico para producir cationes Ti^{4+} donde, los enlaces Ti-O pueden romperse fácilmente debido al efecto de alta polarización que se origina en el campo eléctrico. Al mismo tiempo, se produce un desprendimiento de hidrogeno en el lado catódico como reacción complementaria según la ecuación 4. Con la aplicación del voltaje, el campo eléctrico induce la disolución anódica de la superficie de Ti para formar iones Ti^{4+} así como la generación de aniones de oxígeno (O^{2-}) por desprotonación de moléculas de H_2O u iones OH^{-} que están presentes en el electrolito.



Los aniones de oxígeno creados migran desde la interfaz electrolito/óxido a través de la capa de óxido previamente formada para alcanzar la superficie del metal mientras que los iones Ti^{4+} se difunden desde la superficie metálica en la interfaz metal/óxido hacia la interfaz óxido/electrolito. Por lo que el crecimiento de la capa de óxido descrito en la ecuación 3 depende principalmente del proceso de formación de iones (Ti^{4+} y O^{2-}), la interacción de estos y su velocidad de difusión en la capa de óxido es apoyada por el campo eléctrico (Wangzhu Cao, 2021). De hecho como se había previsto por las investigaciones realizadas anteriormente la presencia de iones de fluoruro en el electrolito representa la clave principal para producir una morfología tubular organizada en la capa de óxido compacta previamente formada. En general dos reacciones son forzadas por los iones de fluoruro, en la primera reaccionan los cationes Ti^{4+} expulsados a la interfaz óxido/electrolito a partir de $[TiF_6]^{2-}$ como se muestra en las ecuaciones 5 y 6. La segunda reacción es un ataque químico de la capa compacta explicada en la figura 43.

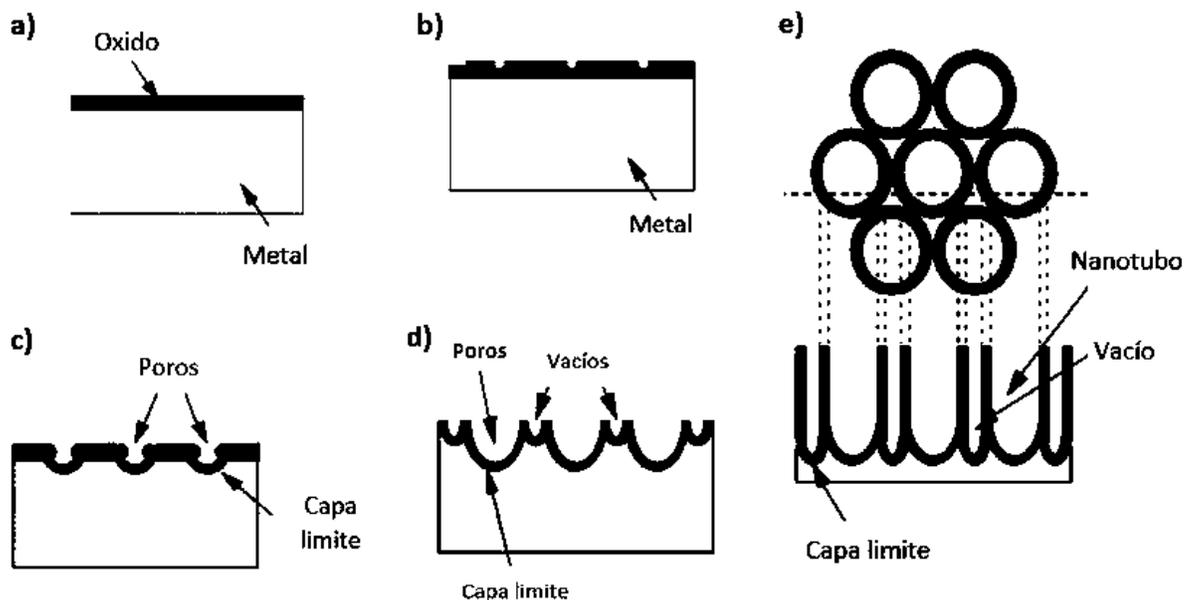
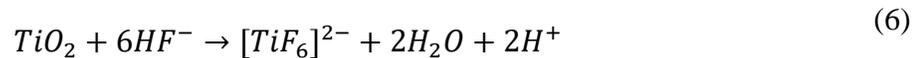


Figura 43. Diagrama esquemático de la evolución de nanotubos a voltaje de anodización constante: a) formación de capa de óxido, b) formación de picaduras en la capa de óxido, c) crecimiento del óxido en poros, d) la región metálica entre los poros sufre oxidación y disolución asistida, e) nanotubos completamente desarrollados con una vista superior correspondiente. (Mor GK V. O., 2003)

4.4 Análisis XRD

Los patrones de difracción se obtuvieron utilizando un Difractómetro de Rayos X modelo SmartLab de Rigaku (Figura 45), utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de Difracción se obtuvieron en el intervalo de $10 - 100^\circ$ en la escala 2θ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto.



Figura 44. Difractómetro de rayos X.

En los resultados de difracción de rayos X de la muestra antes del proceso de anodizado se puede observar que los picos están relacionados con solamente una fase presente (figura 45), la cual corresponde a Titanio con un sistema cristalino hexagonal y JCPDS (00-044-1294). El pico más intenso a $2\theta = 40.171^\circ$ se puede asociar con los planos (101) en una estructura cristalina hexagonal.

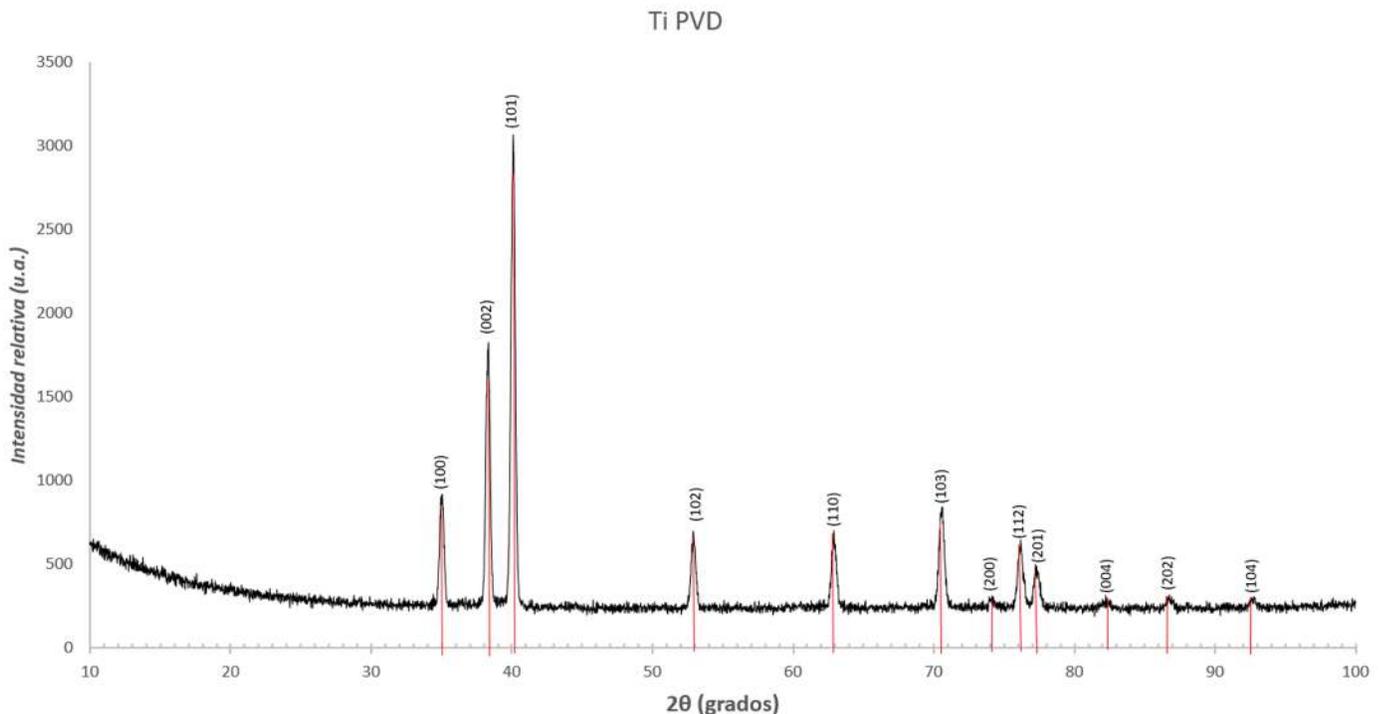
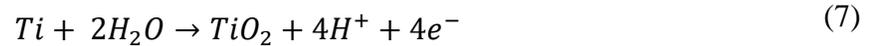


Figura 45. Patrón de difracción de rayos X de Ti antes de anodizado.

Posteriormente se realizó el proceso de anodizado de la muestra y su patrón difracción se presenta en la figura 46. Se observa la presencia de la fase cristalina hexagonal de titanio con JCPDS (00-044-1294). El mecanismo de crecimiento de las capas de nanotubos de TiO_2 está gobernada por la

competencia entre el TiO_2 que se forma por anodizado y el ataque químico al TiO_2 el cual es selectivo (M.B. Hassan, 2010).

La estructura del óxido de titanio nanotubular crece sobre el titanio que es oxidado durante la aplicación del voltaje de acuerdo a la siguiente ecuación:



Eventualmente, el TiO_2 se disuelve por efecto de los iones de Fluoruro generando la estructura porosa.

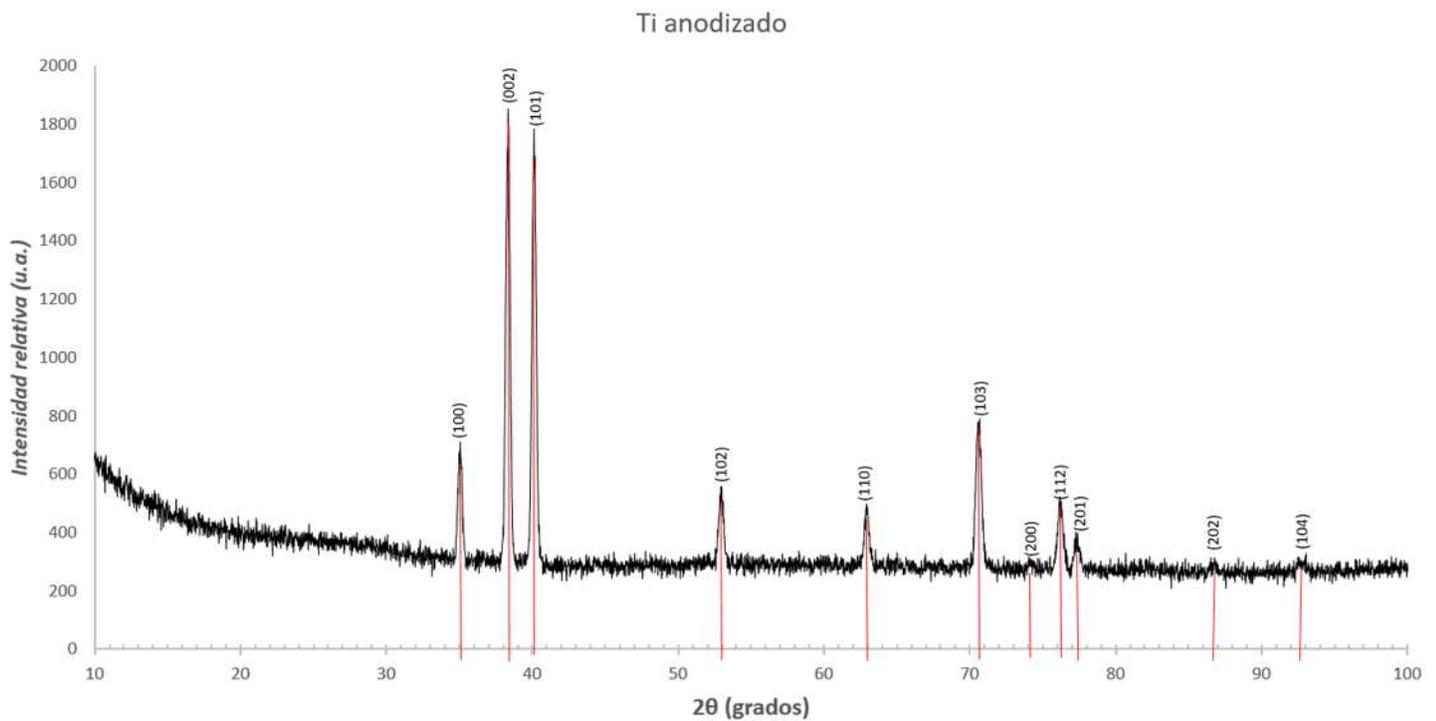
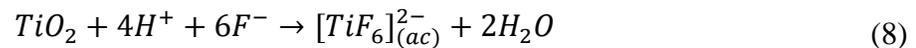


Figura 46. Patrón de difracción de rayos X de Ti anodizado.

Los resultados demuestran que las capas de nanotubos de TiO_2 son amorfas inicialmente debido a que solo se observa la presencia de la fase correspondiente al Ti el cual proviene del sustrato. Este comportamiento ya ha sido observado por Yakup Gönüllü y col. (2012) en la síntesis de nanotubos de TiO_2 para ser utilizados como sensor de gas (Yakup Gönüllü, 2012).

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 500 °C, durante este proceso las capas de TiO_2 amorfo se convierten en TiO_2 cristalino como se puede observar en la figura 47. En el patrón de

difracción de rayos X para esta muestra se observa la presencia de TiO_2 en su fase anatasa con JCPDS (00-064-0863) y picos característicos en $2\theta = 25.27^\circ$, 38.257° y 70.49° , que corresponden a los planos (101), (112) y (220) respectivamente. Adicionalmente se detectó la presencia de la fase de Ti beta JCPDS (00-044-1288) el cual proviene del sustrato.

De acuerdo a O.K. Varghese y col. (2003), la fase anatasa empieza a aparecer aproximadamente a 280°C . En este estudio no se detectó la presencia mediante esta técnica de la fase rutilo, la cual generalmente aparece a una temperatura cercana a 430°C y se completa en un intervalo entre 620 - 680°C . Por otro lado, la reflexión correspondiente al titanio se reduce a temperaturas entre 430 y 580°C , conforme las capas de rutilo van creciendo y desarrollando una barrera. En este estudio a 500°C de temperatura del tratamiento térmico y a las condiciones de síntesis previamente mencionadas en la metodología, no se observó mediante esta técnica la presencia de la fase cristalina de rutilo; por lo anterior es posible que las reflexiones correspondientes al Ti del sustrato sean aún visibles (Varghese OK, 2003).

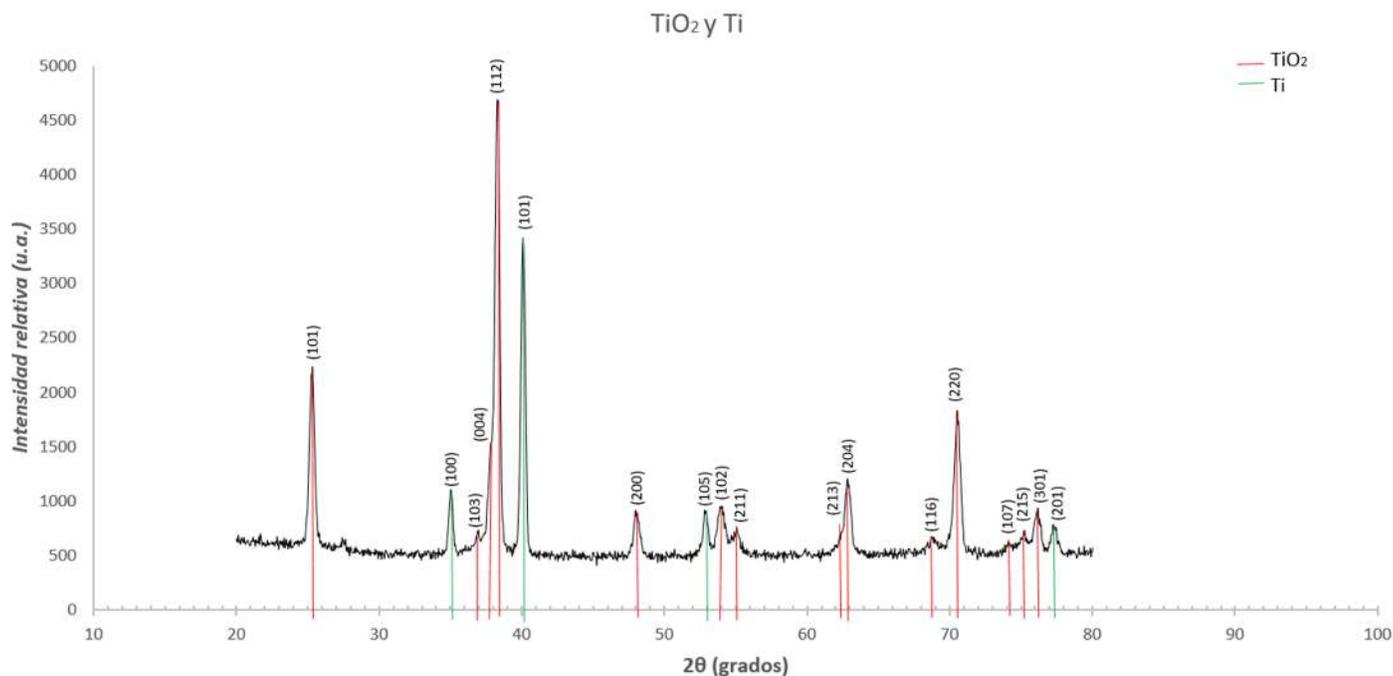


Figura 47. Patrón de difracción de rayos X de nanotubos de TiO_2 .

CONCLUSIONES

- I. La implementación de la placa de acero inoxidable tipo 316 como sustrato es un aporte significativo en la investigación sin embargo, es necesario realizar como pretratamiento, pulido a espejo para mejorar las propiedades de adherencia.
- II. Por medio de deposición física de vapor fue recubierta con Titanio metálico el sustrato obteniéndose una capa uniforme por ambos lados en las muestras.
- III. Se demostró que por medio del método de anodización electroquímica, se obtienen arreglos de nanotubos de TiO_2 altamente ordenados usando como electrolito etilenglicol, agua destilada y Fluoruro de Amonio, formando una película delgada de TiO_2 a partir de Ti metálico
- IV. Para el proceso de síntesis se usó como cátodo, a diferencia de lo reportado en la literatura, una placa de acero inoxidable tipo 316, esta implementación es un aporte importante a la técnica de anodizado para la fabricación de películas delgadas de Dioxido de Titanio.
- V. Se concluye que las variables permiten controlar la geometría final de las nanoestructuras, teniendo en cuenta que a partir de los parámetros, tiempo y voltaje de síntesis, se encontró una mejor arquitectura de nanotubos de TiO_2 , obteniendo estructuras cilíndricas de paredes delgadas.
- VI. Por medio de las micrografías del análisis SEM se determina que cuando se aplica un voltaje alto durante el proceso de anodización electroquímica, el crecimiento auto-organizado de nanotubos sobre una superficie de Ti metálico es mayor.
- VII. A partir del análisis XRD realizados a la película nanoestructurada de TiO_2 , se observó una mayor cristalinidad de las fases más estables de Anatasa y Rutilo.
- VIII. Se encontró, a partir de estudios realizados, que el tratamiento térmico posterior a la síntesis de las muestras no afecta la morfología de la película, en vista de que no se observó cambio en la estructura cristalina.

El desarrollo de este trabajo no solo ha generado la obtención de resultados importantes en la caracterización estructural y morfológica de películas nanoestructuradas de TiO_2 , sino que también se ha realizado un gran aporte en la síntesis de este tipo de nanoestructuras, lo que hace que este material sea considerado para diferentes tipos de aplicaciones. Teniendo en cuenta con estos hallazgos es necesario continuar con el estudio de este tipo de películas.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Adán-Más, D. W. (2013). Photoelectrochemical Properties of Graphene and Its Derivatives. *Nanomaterials* 3, 325-356.
- A. Fujishima, T. N. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, 1-21.
- A. H. Mayabadi, V. S. (2014). Evolution of structural and optical properties of rutile TiO₂ thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75, 182-187.
- A. H. Mayabadi, V. S. (2014). Evolution of structural and optical properties of rutile TiO₂ thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 182-187.
- A. Kubacka, M. F. (2012). Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews* 112, 1555-1614.
- A. M. More, T. P.-S. (2008). Growth of TiO₂ nanorods by chemical bath deposition method. *Applied Surface Science* 255, 2682-2687.
- A. Vittadini, M. C. (2007). Chemistry of and on TiO₂-anatase surfaces by DFT calculations: a partial review. *Theoretical Chemistry Accounts* 117, 663-671.
- Barbosa M., C. A. (1994). *Imaging Techniques in Biomaterials*. Amsterdam: Elsevier Science, B.V.
- Burte, N. R. (1993). Thin TiO₂ Films Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem Soc. Vol. 140, No. 1*, 145-149.
- Craig A. Grimes, G. K. (2009). *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties and Applications*. Springer ISBN 978-1-44-19-0065-5.
- D. Beydoun, R. A. (1999). Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* 1, 439-458.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* 48, 53-229.
- Evans, U. R. (2003). *Corrosiones Metálicas*. Reverté, ISBN 84-291-6044-2.
- Fu Yao, C. W. (2006). Preparation of transparent TiO₂ nanocrystalline film for UV sensor. *Chinese Science Bulletin* 51, Issue 14, 1657-1661.
- Gong D, G. C. (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J Mater Res* 16, 3331-3334.

- Hiroshi Miyazaki, T. H. (2005). Hydrogensensing properties of anodically oxidized TiO₂ film sensors Effects of preparation and pretreatment conditions. *Sensors and Actuators B* 108, 467-472.
- J. Valentí, J. G. (2004). Anodización del titanio para la mejora ante la degradación química de material quirúrgico. *Biomechanica*, 12 (1), 24-30.
- J.J. Ruiz Salinas, V. A. (2016). *Diseño de una planta piloto para el anodizado de aleaciones de titanio*. Obtenido de Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales Valencia: https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/73175/73657242_TFG_14683693174447343163157947834189.pdf?sequence=2
- Junfeng Yan, F. Z. (2011). TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells. *Journal of Materials Chemistry* 21, 9406-9418.
- K. Hashimoto, H. I. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 8269-8285.
- K. Kumar, K. K. (1992). Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation. *Nature* 358, 48-51.
- Kauya Nakata, T. O. (2012). Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta* 84, 103-111.
- Kratky, O. G. (1982). Small Angle X-ray Scattering. *New York: Academic Press*.
- Ledea L.O., C. F. (2010). Aplicación de la Microscopia Electrónica de Barrido en la Caracterización de la Poliapatita . *Revista CENIC, Ciencias Químicas, Vol. 41*, 1-6.
- M. R. Hoffmann, S. T. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95, 69-96.
- M. V. Dozzi, E. S. (2013). Specific facets-dominated anatase TiO₂: fluorine-mediated synthesis and photoactivity. *Catalysts* 3, 455-485.
- M.B. Hassan, H. N. (2010). Functionalization of electrochemically prepared titania nanotubes with Pt for application as catalyst for fuel cells. *Journal of Power Sources* 195, 5889-5895.
- Maldonado, M. S. (2013). *Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO₂ inmovilizado e irradiación solar*. Obtenido de https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf
- Matyi R.J., S. L. (1987). Particle Size, Particle Size Distribution, and Related Measurements of Supported Metal Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29, 41.
- Microanálisis por dispersión de energías de rayos X. EDXS conceptos básicos*. (2012). Obtenido de Servicio de Microscopia Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga.

- Mor GK, V. O. (2003). Fabrication of tapered conicalshaped titania nanotubes. *J Mater Res* 18, 2588-2593.
- Mor GK, V. O. (2003). Fabrication of tapered, conical-shaped titania naotubes. *J. Mater Res* 18, 2588-2593.
- N. Sharotri, D. S. (2015). A greener approach to synthesise visible light responsive nanoporous S-doped TiO₂ whit enhanced photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry* 39, 2217-2223.
- P. Manurung, Y. P. (2013). Synthesis and characterization of chemical bath deposited TiO₂ thin-films. *Ceramics International* 39, 255-259.
- P.A. Steinmann, Y. T. (1987). Thin Solid Films. 154, 333-349.
- Paulose M, S. K. (2006). Anodic growth of higly ordered TiO₂ nanotubes arrays to 134 mm in length. *J Phvs Chem B* 110, 16179-16184.
- Petrick Casagrande, S. C. (2005). Método de Tietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista de la Facultad de Ciencias de la UNI: REVCUNI, Vol. 9 No.1*, 1-5.
- Poulomi Roy, S. B. (2011). TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewanste Chemie International Edition* 50, 2904-2939.
- Powder Diffraction File*. (1998). Obtenido de JCPDS International Centre for Diffraction Data, ICDD, Newtown Square, PA: www.icdd.com
- Prado, M. (MARzo de 2018). *Películas de TiO₂ y TiO₂ modificaces con Ni por CVD*. Obtenido de Tesis Instituto Politécnico Nacional:
<https://tesis.ipn.mx/jspui/bitstream/123456789/26833/1/Pel%C3%ADculas%20de%20TiO2%20y%20TiO2%20modificadas%20con%20Ni%20por%20CVD.pdf>
- Remskar, M. (2011). Inorganic Nanotubes beyond Cylindrical Matter. *Comprehensive Nanoscience and Technology* 1, 315-333.
- Shankar K, M. G. (2007). Cation effect on the electrochemical formation of very high aspect ratio TiO₂ nanotube arrays in formamide–water mixtures. *J Phys Chem C* 111, 21-26.
- Skellie, B. (2013). Anodización titanio y niobio joyería del cuerpo. *Anodizado es impresionante, BMXnet, UKAPP, APP, LBP y 2º Congreso Educativo de golpes al cuerpo*. América del sur.
- T. D. Phan, H. D. (2009). A simple hydrothermal preparation of TiO₂ nanomaterials using concentrated hydrochloric acid. *Journal of Crystal Growth* 312, 79-85.
- Valencia, U. P. (2020). *Servicio de Microscopía Electrónica*. Obtenido de UPV GESTIÓN:
<http://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html#:~:text=El%20microscopio%20electr%C3%B3nico%20de%20barrido,rango%20de%20energ%C3%ADa%20mucho%20mayor.>

- Varghese OK, G. D. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. *J Mater Res* 18, 156-165.
- W. J. Ong, L. L. (2014). Highly reactive {001} facets of TiO₂-based composites: synthesis, formation mechanism and characterization. *Nanoscale* 6, 1946-2008.
- W. Wang, C. L. (2013). Crystal facet growth behavior and thermal stability of {001} faceted anatase TiO₂: mechanistic role of gaseous HF and visible-light photocatalytic activity. *Crystal Engineering Communication* 15, 2537-2543.
- Wangzhu Cao, K. C. (2021). Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays with Engineered Electrochemical Energy Storage Performances. *Materials*, 14, 510.
- Wold, A. (1993). Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). *Chemical Materials* 5, 280-283.
- X. Hu, T. Z. (2009). Single-crystalline anatase TiO₂ dots assembled micro-Sphere and their photocatalytic Activity. *Crystal Growth & Design* 9, 2314-2328.
- X. Yang, Y. Y. (2015). Size-tunable singlecrystalline anatase TiO₂ cubes as anode materials for lithium ion batteries . *Journal of Physical Chemistry C* 119, 3923-3939.
- Yakuup Gönüllü, G. C. (2012). Sensor and Actuators. *B169*, 151-160.
- Z. Ding, X. H. (2000). Novel Silica Gel Supported TiO₂ Photocatalyst Synthesized by CVD Method. *Langmuir* 16, 6216-6222.