



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
Unidad Iztapalapa

**ESTUDIO DEL CRECIMIENTO POTENCIOSTÁTICO DE  
PELÍCULAS DE NANOTUBOS DE  $\text{TiO}_2$  Y SU IMPACTO  
EN EL DESEMPEÑO FOTOELECTROQUÍMICO**

TESIS QUE PRESENTA EL:  
**M. ING. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS  
(QUÍMICA)**

ASESOR

**DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

*Ignacio González M.*

LA PRESENTE INVESTIGACIÓN FUE PARCIALMENTE FINANCIADA A TRAVÉS DEL PROYECTO  
CB-2008/105655 DEL CONACYT

MÉXICO, 27 DE AGOSTO DE 2013



A mi madre

## AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado:

Dra. Marina Rincón (IER-UNAM)

Dr. René Antaño (CIDETEQ)

Dr. Manuel Palomar (UAM-A)

Dr. Federico González (UAM-I)

Dr. Ignacio González (UAM-I)

Al CONACyT por la beca de sostenimiento otorgada durante mis estudios (no de Beca 240841).

Al Dr. Donato Valdez del Instituto de Física (UASLP), al Dr. Luis Lartundo Rojas del Centro de Nanociencias Micro y Nanotecnologías (IPN), a la Lic. Patricia Castillo del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica (UAM-I) y a la M.Ing. María Guadalupe Almanza (CIDETEQ), por su apoyo en la caracterización mediante AFM, XPS, SEM y RAMAN, respectivamente.

A mis amigos, a mis compañeros de laboratorio y a mi familia.

Es imposible no recordar los primeros días en México, cuando llegué accidentalmente durante mi maestría para realizar una corta estancia, que se extendió un par de años, y se convirtió en una auténtica aventura, un excelente viaje. Muchas han sido las personas que han caminado junto a mí, quienes me han permitido conocerles, quienes me compartieron vivencias y espacios, quienes me han enseñado. A todas estas personas les agradezco infinitamente por todo su apoyo, por su comprensión, por su amistad, por la compañía, por todo.

De manera muy atenta y especial quiero agradecerle al Profesor Nacho por todo su apoyo y su confianza. Gracias por creer en mí, por enseñarme y por permitirme conocerlo como investigador y como persona, pero por sobre todo, gracias por hacer su trabajo con tanta pasión y entrega.

## PUBLICACIONES

### PUBLICACIONES INDEXADAS

- [1] **Próspero Acevedo-Peña**, I. González, *EIS characterization of the barrier layer formed over Ti during its potentiostatic anodization in 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF*. J. Electrochem. Soc. 159 (2012) C101-C108.
- [2] **Próspero Acevedo-Peña**, I. González, *Modification of growth parameters of Ti anodic films by fluoride ion insertion*. J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 2709-2715.
- [3] **Próspero Acevedo-Peña**, D. Valdez-Pérez, I. González, *Effect of counter-ion and solvent on the morphology and barrier layer properties of nanoporous/nanotubular TiO<sub>2</sub> films grown by anodization in fluoride containing media*. J Electrochem Soc. 160 (2013) C247-C252.
- [4] **Próspero Acevedo-Peña**, J. Vázquez, R. Cabrera-Sierra, L. Lartundo-Rojas, I. González, *Ti Anodization in Alkaline Electrolyte: The Relationship between Transport of Defects, Film Hydration and Composition*, J Electrochem Soc. 160 (2013) C277-C284.
- [5] **Próspero Acevedo-Peña**, L. Lartundo-Rojas, I. González, *Effect of pH on the barrier layer of TiO<sub>2</sub> nanoporous films potentiostatically grown in aqueous media containing fluoride ions*, J Electrochem Soc. 160 (2013) C291-C297.
- [6] **Próspero Acevedo-Peña**, I. González, *TiO<sub>2</sub> nanotubes formed in aqueous media: relationship between morphology, electrochemical properties and photoelectrochemical performance for water oxidation*. J Electrochem Soc. 160 (2013) H452-H458.
- [7] **Próspero Acevedo-Peña**, L. Lartundo-Rojas, I. González, *Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO<sub>2</sub>nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes*. J. Solid State Electrochem. DOI 10.1007/s10008-013-2212-2.
- [8] **Próspero Acevedo-Peña**, L. Lartundo-Rojas, F. González, I. González, *Self Ordered TiO<sub>2</sub> Anodic Structures for Photoelectrochemical Water Oxidation: from Nanoporous to Sponges-like Films*. En preparación.

### OTRAS PUBLICACIONES

- [9] **Próspero Acevedo-Peña**, I. González, *Influence of the HClO<sub>4</sub> concentration over the morphology and growth of TiO<sub>2</sub> anodic porous films formed in 5 mM HF/x M HClO<sub>4</sub> (0.05 M ≤ x ≤ 1 M)*. ECS Trans. 36 (2011) 257-265.
- [10] **Próspero Acevedo-Peña**, I. González, *TiO<sub>2</sub> nanotubes formed in aqueous media: Relationship between morphology, electrochemical properties and the photoelectrochemical performance for water oxidation*. ECS Trans. 53 (2013) 81-90

# ÍNDICE

LISTA DE TABLAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1 Antecedentes.....	3
1.1 Formación de Películas de Nanotubos Ordenados de TiO <sub>2</sub> por Anodizado.....	4
1.4 Aplicación de Nanotubos Ordenados de TiO <sub>2</sub> en celdas fotoelectroquímicas.....	9
1.6 Hipótesis.....	11
1.7 Objetivos.....	11
CAPÍTULO 2 Metodología Experimental.....	12
2.1 Materiales y preparación.....	12
2.2 Estudio <i>in-situ</i> del crecimiento potenciostático de películas porosas de TiO <sub>2</sub> .....	12
2.3 Síntesis de películas de Nanotubos de TiO <sub>2</sub> en una celda de dos electrodos.....	15
2.4 Caracterización de las películas.....	16
2.4.1 Caracterización Morfológica.....	16
2.4.2 Caracterización estructural y óptica.....	16
2.4.3 Caracterización superficial mediante XPS.....	16
2.4.4 Caracterización (foto)electroquímica.....	17
CAPÍTULO 3 Efecto de la Concentración de HF en el Crecimiento de Películas Nanoporosas de TiO <sub>2</sub> .....	23
3.1 Crecimiento de películas anódicas en electrolitos libres de iones fluoruro.....	28
3.2 Efecto de la Concentración de HF sobre el Comportamiento Voltamperométrico del Electrodo de Ti.....	30
3.3 Caracterización Morfológica de las Películas Anódicas.....	33
3.4 Crecimiento Potenciostático.....	35
3.5 Caracterización <i>in-situ</i> del Crecimiento de la Película Compacta Mediante EIS.....	36
3.5.1 Circuito eléctrico equivalente.....	39
<i>Dominio de altas frecuencias.</i> .....	39
<i>Dominio de frecuencias intermedias</i> .....	41
<i>Dominio de bajas frecuencias</i> .....	42
3.5 Discusión de resultados.....	44
3.6 Conclusiones.....	46

CAPÍTULO 4 Efecto de la Composición del Electrolito sobre el Crecimiento de Películas Nanoporosas de TiO <sub>2</sub> .....	47
4.1 Efecto del contra-ion en las propiedades y morfología de películas formadas en medio acuoso.....	48
4.1.1 Caracterización Morfológica.....	49
4.1.2 Crecimiento potencioestático .....	51
4.3 Caracterización in-situ de la película compacta .....	52
4.2 Efecto del contenido de H <sub>2</sub> O y la concentración de NH <sub>4</sub> F en las propiedades y morfología de películas porosas de TiO <sub>2</sub> crecidas en etilenglicol .....	56
4.2.1 Efecto de la composición del electrolito en el comportamiento voltamperométrico del electrodo de Ti.....	57
4.2.2 Crecimiento potencioestático de películas porosas de TiO <sub>2</sub> .....	58
4.2.3 Caracterización morfológica de la película porosa .....	60
4.2.4 Caracterización In-situ de la película compacta.....	61
4.2.5 Caracterización de las películas anódicas mediante XPS .....	66
4.3 Conclusiones .....	68
CAPÍTULO 5 Impacto de las Propiedades Semiconductoras de Películas Nanoporosas de TiO <sub>2</sub> en su Desempeño (Foto)Electroquímico .....	70
5.1 Nanotubos de TiO <sub>2</sub> formados en medios acuosos: efecto del contra-ion en el baño de anodización sobre su morfología, propiedades semiconductoras y desempeño fotoelectroquímico. ....	72
5.1.1 Caracterización morfológica y estructural .....	72
5.1.2 Propiedades ópticas .....	74
5.1.3 Propiedades Semiconductoras.....	75
5.1.4 Desempeño fotoelectroquímico.....	80
<i>Potencial de circuito abierto (OCP)</i> . ....	80
<i>Voltamperometría lineal</i> . ....	82
<i>Transitorios de corriente</i> .....	82
5.2 Nanotubos de TiO <sub>2</sub> formados en etilenglicol: Efecto del contenido de H <sub>2</sub> O y NH <sub>4</sub> F en el baño de anodización sobre su morfología, estructura, propiedades semiconductoras y desempeño fotoelectroquímico. ....	84
5.2.1 Caracterización morfológica .....	85
5.2.2 Caracterización estructural.....	88
5.2.3 Caracterización mediante XPS.....	91
5.2.4 Propiedades ópticas .....	92
5.2.5 Propiedades semiconductoras .....	93
5.2.6 Desempeño fotoelectroquímico.....	97
<i>Potencial de Circuito Abierto (OCP)</i> .....	97

<i>Voltamperometría lineal y transitorios de corriente</i> .....	98
4.3 Conclusiones .....	101
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.....	104
REFERENCIAS .....	107
ANEXO A Efecto del tratamiento térmico sobre la morfología y el desempeño fot electroquímico de nanotubos de TiO <sub>2</sub> formados en medio acuoso .....	114
ANEXO B Efecto del voltaje y el tiempo de anodizado sobre la morfología y el desempeño fot electroquímico de nanotubos de TiO <sub>2</sub> formados en etilenglicol/agua .....	121
ANEXO C Efecto de la concentración de iones fluoruro sobre los parámetros de crecimiento de películas anódicas en electrolitos ácidos acuosos .....	127
ANEXO D Caracterización del crecimiento anómalo de películas anódicas de TiO <sub>2</sub> en 0.50 M NH <sub>4</sub> F etilenglicol/1% H <sub>2</sub> O.....	135

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Variación de la fracción de especies de titanio en la película, con las condiciones empleadas para el crecimiento, estimada de los espectros de XPS presentes en la Figura 4.13.	69
<b>Tabla 5.1.</b> Parámetros morfológicos de las películas porosas de TiO <sub>2</sub> formadas, estimados de imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura 5.1. Espesor de pared, $w$ ; distancia entre tubos, $d_i$ ; diámetro interno, $d_i$ ; longitud de los tubos, $l$ .	75
<b>Tabla 5.2.</b> Parámetros morfológicos de las películas formadas, estimados de las imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura 5.10. Diámetro interno, $d_i$ ; longitud de los tubos, $l$ ; espesor de pared, $w$ ; distancia entre tubos, $d_i$ ; porosidad, $P$ ; factor de rugosidad, $R$ .	88
<b>Tabla 5.3.</b> Variación de $E_g$ con la composición del electrolito empleado para crecer las películas de TiO <sub>2</sub> mediante anodizado a 30 V durante 2 h.	93
<b>Tabla 5.4.</b> Variación de las propiedades semiconductoras ( $N_d$ y $E_{fb}$ ) con la composición del electrolito empleado para crecer las películas de TiO <sub>2</sub> mediante anodizado a 30 V durante 2 h, evaluadas en una solución 0.10 M HClO <sub>4</sub> .	96
<b>Tabla B.1.</b> Parámetros morfológicos de las películas formadas bajo diferentes condiciones, estimados de imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura B.1. Diámetro interno, $d_i$ ; longitud de los tubos, $l$ ; espesor de pared, $w$ ; distancia entre tubos, $d_i$ ; porosidad, $P$ ; factor de rugosidad, $R$ .	124
<b>Tabla B.2.</b> Efecto de las condiciones de formación de la película de nanotubos de TiO <sub>2</sub> sobre sus propiedades semiconductoras (densidad de donadores, $N_d$ , y potencial de banda plana, $E_{fb}$ ), y la energía de banda prohibida ( $E_g$ ).	124
<b>Tabla C.1.</b> Parámetros cinéticos del crecimiento potencioestático de las películas pasivas de Ti en medios 0.1 M HClO <sub>4</sub> / $x$ M HF.	135

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.1.</b> Comparación del transporte de $e^-$ a través de (a) películas nanoestructuradas y (b) películas de nanotubos ordenados.	3
<b>Figura 1.2.</b> Transitorio de corriente típico obtenido durante la formación de nanotubos por anodizado de sustratos metálicos de Ti [31].	5
<b>Figura 1.3.</b> Modelo propuesto para la generación de nanotubos de $\text{TiO}_2$ por anodizado de sustratos de Ti [1]. (a) Formación de una capa compacta de óxido, (b) Generación de picaduras o poros en la película de óxido, (c) y (d) Crecimiento de poros y formación de nanotubos, y (e) Crecimiento y ordenamiento de nanotubos.	6
<b>Figura 1.4.</b> (a) Esquemización del proceso de adsorción e inserción de los iones fluoruro en la película de óxido durante el proceso de anodizado. (b) Esquema de la composición de la película anódica de $\text{TiO}_2$ formada en medios con iones fluoruros, y transición de una estructura nanoporosa a una estructura nanotubular por disolución química de la película rica en iones $\text{F}^-$ presente en las uniones de los tubos.	8
<b>Figura 2.1.</b> Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste de los datos de EIS obtenidos experimentalmente, durante la caracterización <i>in-situ</i> del crecimiento de películas anódicas de $\text{TiO}_2$ .	14
<b>Figura 2.2.</b> (a) Efecto del potencial impuesto (desde 0.75 V hasta 0.0 V vs Ag/AgCl) sobre los diagramas de Bode para el ángulo de fase, medidos en una solución 0.1 M $\text{HClO}_4$ , para la película de nanotubos de $\text{TiO}_2$ previamente crecida a 30 V durante 2 h en 0.20 M $\text{NH}_4\text{F}$ en etilenglicol (5% $\text{H}_2\text{O}$ ), y tratada térmicamente a 450°C durante 30 min. (b) Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste de los espectros de EIS obtenidos experimentalmente, donde: $R_s$ representa la resistencia del electrolito, $R_b$ y $Q_b$ representan la resistencia y el elemento de fase constante asociados a la película compacta de óxido y, $R_{ct}$ y $Q_{ct}$ representan la resistencia y el elemento de fase constante asociado a la transferencia de carga en la interfase película compacta/solución [114].	20
<b>Figura 3.1.</b> Diagramas Fracción vs pH para las especies de (a) Ti y (b) $\text{F}^-$ presentes en una solución 0.05 M $\text{F}^-$ y 10 $\mu\text{M}$ de especies disueltas de titanio, a temperatura ambiente.	24
<b>Figura 3.2.</b> Comportamiento voltamperométrico ( $v = 20$ mV/s) del electrodo de Ti recién pulido, en una solución 0.1 M $\text{HClO}_4$ .	29
<b>Figura 3.3.</b> Diagramas de Nyquist obtenidos para las películas formadas por el anodizado de Ti en 0.1 M $\text{HClO}_4$ , durante un tiempo de 2.5 horas.	30
<b>Figura 3.4.</b> Comportamiento voltamperométrico ( $v = 20$ mVs $^{-1}$ ) del electrodo de Ti en soluciones 0.1 M $\text{HClO}_4/x$ mM HF. El valor de $x$ está indicado en la figura, para cada voltamperograma.	31
<b>Figura 3.5.</b> Imágenes de SEM de las películas de óxido formadas después de 2.5 horas	34

de anodizado del electrodo Ti (6.5 V vs Pt) en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF. El valor de x está indicado en la imagen de SEM respectiva.

**Figura 3.6.** Cronoamperogramas obtenidos durante la primera media hora de anodizado del electrodo de Ti, en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF (6.5 V vs Pt). Con flechas se indican los incrementos de corriente, relacionados con la formación de poros en el óxido. 35

**Figura 3.7.** Efecto de la concentración de HF (mM) sobre la  $i_{ss}$  (mAcm<sup>-2</sup>) obtenida después de 2.5 h de anodizado potencioestático (6.5 V vs Pt) de electrodos de Ti, en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF. La línea discontinua (— —) representa el ajuste exponencial de los datos experimentales. La línea (— · —) representa el ajuste lineal en la región de altas concentraciones de HF. 37

**Figura 3.8.** Diagramas de (a) Nyquist, y de Bode para: (b) la magnitud de la impedancia y, (c) el ángulo de fase, obtenidos después de 2.5 horas de anodizado del electrodo Ti en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF, el valor x es indicado en la figura. 38

**Figura 3.9.** Efecto de la concentración de HF sobre (a) el espesor de la película compacta,  $d_{ox}$  (nm) y (b) la resistencia de la película compacta formada después de 2.5 horas de anodizado potencioestático del Ti. 40

**Figura 3.10.** Efecto de la concentración de HF sobre la constante de tiempo del pseudo-inductor,  $\tau_{SC} = L_{SC}/R_{SC}$ , observado a frecuencias intermedias en los diagramas de Bode (Figura 3.8). 42

**Figura 3.11.** Efecto de la concentración de HF sobre el coeficiente de difusión para los iones F<sup>-</sup> dentro de la película compacta, estimado de la frecuencia característica (Ecuación 2.2) de la capacitancia observada a bajas frecuencia (Figura 3.5). 43

**Figura 3.12.** Representación esquemática de la formación de las películas anódicas, obtenidas experimentalmente, dentro del intervalo de concentraciones de HF estudiado. 45

**Figura 4.1.** Imágenes de SEM de las películas formadas después de 2.5 h de anodizado potencioestático a diferentes potenciales de formación ( $E_F = 0.5$  V, 2.5 V, 4.5 V, 6.5 V y 8.0 V), en 0.1 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M F<sup>-</sup>, utilizando HF o NH<sub>4</sub>F, indicados en la figura. 50

**Figura 4.2.** Variación del diámetro interno del poro con el potencial empleado para la formación de las películas ( $E_F$ ), donde se indica el electrolito empleado para la formación de las películas. La razón de crecimiento de los poros se derivó de la regresión lineal de los datos (líneas rectas). Cada punto en la figura corresponde a un promedio de aproximadamente 100 mediciones. 51

**Figura 4.3.** Transitorios de corriente obtenidos durante los 10 primeros minutos del crecimiento potencioestático de las películas anódicas de titanio, a diferentes potenciales de formación ( $E_F$ ), indicados en la figura, en el electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M F<sup>-</sup>, utilizando: (a) HF y (b) NH<sub>4</sub>F. 52

**Figura 4.4.** Diagramas de Nyquist medidos después de 2.5 h de anodizado potencioestático a un  $E_F$  de 8.0 V vs Pt, en 0.1 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M F<sup>-</sup>, utilizando HF o NH<sub>4</sub>F, indicados en la figura. Las líneas continuas representan el mejor ajuste al *ecc* 53

presente en la Figura 2.1.

**Figura 4.5.** Efecto del potencial de formación ( $E_F$ ) sobre: (a) espesor ( $d_{ox}$ ), (b) resistencia ( $R_b$ ) de la película compacta, (c) constante de tiempo para la adsorción de los iones fluoruro en la interface película compacta/electrolito, y (d) coeficiente de difusión ( $D$ ) de los iones  $F^-$  a través de la película compacta, durante el anodizado en 0.1 M  $HClO_4/0.05 M F^-$ , utilizando  $HF$  o  $NH_4F$ , indicados en la figura. En la figura se muestran los resultados obtenidos en dos mediciones diferentes, en cada uno de los electrolitos. 54

**Figura 4.6.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 20 mV/s$ ) del electrodo de Ti, en las diferentes soluciones estudiadas: (a) efecto del porcentaje de agua en un electrolito 0.20 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ ; (b) efecto de la concentración de  $NH_4F$  en un electrolito  $x M NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ . 57

**Figura 4.7.** Transitorios de corriente obtenidos durante los 10 primeros minutos de anodizado potencioestático a 8.0 V del electrodo de Ti: (a) efecto del porcentaje de agua en un electrolito 0.2 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ ; (b) efecto de la concentración de  $NH_4F$  en un electrolito  $x M NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ . 59

**Figura 4.8.** Variación de la densidad corriente obtenida después de 2.5 h de anodizado potencioestático a 8.0 V del electrodo de Ti, con: el porcentaje de agua ( $\bullet$ ) en un electrolito 0.2 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ , y la concentración de  $NH_4F$  ( $\blacksquare$ ) en un electrolito  $x M NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ . 61

**Figura 4.9.** Imágenes de SEM obtenidas después del anodizado potencioestático a 8 V durante 2.5 h del electrodo de Ti en las diferentes soluciones estudiadas: (a) efecto del porcentaje de agua en la solución 0.2 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ ; (b) efecto de la concentración de  $NH_4F$  en la solución  $x M NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ . 62

**Figura 4.10.** Variación de (a) el diámetro interno del tubo (nm) y (b) la longitud de los tubos (nm), con: el porcentaje de agua ( $\bullet$ ) en un electrolito 0.2 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ , y la concentración de  $NH_4F$  ( $\blacksquare$ ) en un electrolito  $x M NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ . Cada punto corresponde a un promedio de 100 mediciones para el diámetro y 25 mediciones para la longitud de las imágenes de SEM correspondientes. 63

**Figura 4.11.** Diagramas de Nyquist (símbolos, experimentales; líneas, espectros contruidos con el  $ecc$  en la Figura 2.1) obtenidos después de 2.5 h de anodizado potencioestático a 8.0 V vs. Pt, del electrodo de Ti. (a) Efecto del porcentaje de agua en un electrolito 0.2 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ ; (b) efecto de la concentración de  $NH_4F$  en un electrolito  $x M NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ . El inserto en la figura (b) detalla la formación de una constante de tiempo adicional en la región de altas frecuencias, para los espectros obtenidos en los electrolitos 0.35 M y 0.50 M  $NH_4F$  (1%  $H_2O$ ). 64

**Figura 4.12.** Variación de las propiedades de la película compacta formada durante el anodizado de Ti, derivadas de los componentes del  $ecc$  (Figura 2.1), con la concentración de  $NH_4F$  ( $\blacksquare$ ) en un electrolito  $x M NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ , y el porcentaje de agua ( $\bullet$ ) en un electrolito 0.2 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ . (a) Espesor de la película compacta,  $d_{ox}$ ; (b) Resistencia de la película compacta,  $R_b$ ; (c) Constante 65

de tiempo de la adsorción del ion  $F^-$ ,  $\tau_{SC}$ , y; (d) Coeficiente de difusión del ion  $F^-$ ,  $D$ .

**Figura 4.13.** Espectros de XPS para el Ti 2p, obtenidos para las películas porosas de óxido de titanio formadas a 8.0 V vs Pt durante 2.5 h, en los electrolitos: (a) 0.05 M  $NH_4F$ , (b) 0.20 M  $NH_4F$ , (c) 0.50 M  $NH_4F$  en Etilenglicol/1%  $H_2O$ , y (d) 0.20  $NH_4F$  en etilenglicol/50%  $H_2O$ . El inserto muestra la fracción de cada una de las especies empleadas para el ajuste del espectro. 67

**Figura 5.1.** Influencia del contra-ion de fluoruro (indicado en la figura) y el voltaje de formación ( $V_F$ ) en la morfología de las películas formadas previamente por anodizado potenciostático durante 1 h en 0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M F^-$ , y tratada térmicamente a 450°C. Inserta en cada imagen, se encuentra la vista transversal de la película. 73

**Figura 5.2.** Difractogramas de rayos X de bajo ángulo ( $2.5^\circ$ ) medidos en películas de nanotubos de  $TiO_2$  crecidas a 15 V durante 1 h en 0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M F^-$ , y tratadas térmicamente a 450°C en atmósfera ambiente. 75

**Figura 5.3.** Espectros de reflectancia difusa UV-vis para las películas de  $TiO_2$  formadas a diferentes  $V_F$  (indicados en la figura) durante 1 h en: (a) HF (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M HF$ ) y (b)  $NH_4F$  (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M NH_4F$ ), y tratadas térmicamente a 450 °C. 76

**Figura 5.4.** Gráficas de Mott-Schottky obtenidas en un electrolito 0.1 M  $HClO_4$ , para las películas preparadas mediante anodizado potenciostático a diferentes voltajes de formación (indicado en la figura), durante 1 h y tratadas térmicamente a 450°C. El electrolito empleado para la formación de la película se muestra en la figura: HF (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M HF$ ) y  $NH_4F$  (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M NH_4F$ ). Las líneas a trazos muestran la región lineal en que se estimaron las propiedades semiconductoras de la película, presentes en la Figura 5.5. 77

**Figura 5.5.** Variación de las propiedades semiconductoras de las películas porosas de  $TiO_2$ : (a) potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) y, (b) densidad de donadores ( $N_d$ ), con el  $V_F$  empleado durante el anodizado. En la figura se indica en que electrolito se crecieron las películas: HF (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M HF$ ) y  $NH_4F$  (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M NH_4F$ ). 78

**Figura 5.6.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 50mVs^{-1}$ ) en la oscuridad, medido en una solución 0.1 M  $HClO_4$ , para las películas porosas de  $TiO_2$  formadas a diferentes  $V_F$  durante 1 h en: (a) HF (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M HF$ ) y (b)  $NH_4F$  (0.1 M  $H_2SO_4/0.05 M NH_4F$ ), y tratadas térmicamente a 450 °C. 79

**Figura 5.7.** Efecto de la iluminación UV sobre las curvas de OCP vs tiempo, medidas en un electrolito 0.10 M  $HClO_4$  para las películas porosas de  $TiO_2$  (tratadas térmicamente a 450°C), previamente preparadas mediante anodización a diferentes voltajes (indicados en la figura), en 0.10 M  $H_2SO_4$  y: (a) 0.05 M HF (b) 0.05 M  $NH_4F$ . 81

**Figura 5.8.** Curvas corriente vs  $E$  obtenidas mediante voltamperometría de barrido lineal ( $v = 20mVs^{-1}$ ) en la oscuridad y bajo iluminación UV, en un electrolito 0.10 M  $HClO_4$  para las películas porosas de  $TiO_2$  (tratadas térmicamente a 450°C), previamente preparadas mediante anodización a diferentes voltajes (indicados en la figura), en 0.10 M  $H_2SO_4$  y: (a) 0.05 M HF o, (b) 0.05 M  $NH_4F$ . 83

**Figura 5.9.** Efecto de la iluminación UV sobre las los transitorios de corriente, medidos a un potencial de 1.25 V vs Ag/AgCl, en un electrolito 0.10 M HClO<sub>4</sub> para la películas porosas de TiO<sub>2</sub> (tratadas térmicamente a 450°C), previamente preparadas mediante anodización a diferentes voltajes (indicados en la figura), en 0.10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y: (a) 0.05 M HF o, (b) 0.05 M NH<sub>4</sub>F. 84

**Figura 5.10.** Efecto de la concentración de NH<sub>4</sub>F y el porcentaje de H<sub>2</sub>O (indicados en la figura), sobre la morfología de la película de TiO<sub>2</sub> obtenida mediante anodizado a 30 V durante 2 h, y tratadas térmicamente a 450 °C durante 30 min. 86

**Figura 5.11.** (a) Espectros de XRD de las películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 30 V durante 2 h, en los diferentes electrolitos estudiados: (i) 0.05 M NH<sub>4</sub>F, (ii) 0.10 M NH<sub>4</sub>F, (iii) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol con 1% H<sub>2</sub>O, y 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol con (iv) 5% H<sub>2</sub>O, (v) 10% H<sub>2</sub>O, (vi) 25% H<sub>2</sub>O y (vii) 50% H<sub>2</sub>O. (b) tamaño de cristalito estimado mediante la ecuación de Scherrer para el plano (101) a 25.3°. 89

**Figura 5.12.** Espectros de Raman de películas de TiO<sub>2</sub> obtenidas mediante anodizado potencioestático a 30 V durante 2 h, y calcinadas a 450°C durante media hora. En la figura se indican los electrolitos empleados para crecer las películas. 90

**Figura 5.13.** Espectros de XPS para el (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) F 1s y (d) N 1s, medidos a las películas formadas a 30 V durante 2 h en (—) 0.05 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O), (—) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O) y (—) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (50% H<sub>2</sub>O), y tratadas térmicamente a 450°C (10°Cmin<sup>-1</sup>) durante 30 min. Cada espectro es el promedio de tres mediciones llevadas a cabo en diferentes zonas de la muestra. 91

**Figura 5.14.** Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Münk para transiciones indirectas [180, 181], para las películas de TiO<sub>2</sub> formadas a 30 V durante 2 h en: (a) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (x% H<sub>2</sub>O), y (b) x M NH<sub>4</sub>F in etilenglicol (1%H<sub>2</sub>O). 93

**Figure 5.15.** Gráficas de M-S obtenidas en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>, para las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formadas a 30 V durante 2 h, en los diferentes electrolitos estudiados: (a) 0.05 M NH<sub>4</sub>F, (b) 0.10 M NH<sub>4</sub>F, (c) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol con 1% H<sub>2</sub>O, y 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol con (d) 5% H<sub>2</sub>O, (e) 10% H<sub>2</sub>O, y (f) 25% y 50% H<sub>2</sub>O; y tratadas térmicamente a 450°C, durante 30 min. Las líneas a trazos muestran la región lineal en que se estimaron las propiedades semiconductoras de la película, presentes en la Tabla 5.4. 94

**Figura 5.16.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>, de las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formadas a 30 V durante 2 h, en los diferentes electrolitos estudiados: (a) x M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (1%H<sub>2</sub>O), y (b) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (x% H<sub>2</sub>O), tratadas térmicamente a 450°C durante 30 min. 96

**Figura 5.17.** Variación del OCP con la iluminación en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>, para las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, previamente crecidas a 30 V durante 2 h, en diferentes electrolitos: (a) x M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (1%H<sub>2</sub>O), y (b) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (x% H<sub>2</sub>O), tratadas térmicamente a 450°C durante 30 min. 97

**Figura 5.18.** Desempeño fotoelectroquímico en la oxidación de agua (0.1 M HClO<sub>4</sub>), medido mediante: (a y b) voltamperometría lineal ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ), y (c y d) Cronoamperometría (1.25 V vs Ag/AgCl), para las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formadas a 30 V durante 2 h, en los diferentes electrolitos estudiados: (a)  $x \text{ M NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O), y (b) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol ( $x\% \text{ H}_2\text{O}$ ), tratadas térmicamente a 450°C durante 30 min. 99

**Figura A.1.** Imágenes de SEM de las películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 30 min. 115

**Figura A.2.** Espectros de: (a) difracción de rayos X (XRD) y, (b) Raman, obtenidos para las películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 30 min. 117

**Figura A.3.** Diagramas de Bode para el ángulo de fase medidos en el potencial de circuito abierto, en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>, para las películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 30 min. 118

**Figura A.4.** Efecto de la temperatura de tratamiento térmico de películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, sobre las fotocorrientes generadas a 1.25 V vs Ag/AgCl en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>. 119

**Figura B.1.** Imágenes de SEM obtenidas para las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> crecidos a diferentes voltajes de formación durante 60 min, y a 30 V durante diferentes tiempos de anodizado. 122

**Figura B.2.** Efecto de las condiciones de formación de las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, sobre (a) el potencial de circuito abierto bajo iluminación (OCP<sub>on</sub>), y (b) la fotocorriente (1.25 V vs Ag/AgCl), medidos en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>. 125

**Figura B.3.** Variación de la fotocorriente medida en un electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub> a 1.25 V vs Ag/AgCl con el diámetro interno ( $d_i$ ), de las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático (Figura B.1) en 0.20 M NH<sub>4</sub>F Etilenglicol/10% H<sub>2</sub>O. 126

**Figura C.1.** Densidad de corriente en estado estacionario  $i_{ss}$ , en función de la concentración de HF. Cada punto representa el valor promedio obtenido a los 5 diferentes  $E_F$  en que se crecieron las películas (0.5 V, 2.5 V, 4.5 V, 6.5 V y 8.0 V vs Pt). 128

**Figura C.2.** Espectros de impedancia experimentalmente obtenidos después de 2.5 horas de anodizado del Ti, en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/ $x \text{ M HF}$ . Diagramas de (a y d) Nyquist y, de Bode para (b y e) la magnitud de la impedancia y (c y f) el ángulo de fase. Los diagramas en (a, b y c) muestran en efecto de la concentración de HF, imponiendo un  $E_F$  de 2.5 V. Los diagramas en (d, e y f) muestran el efecto del potencial de formación,  $E_F$ , en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M HF. 129

**Figura C.3.** Variación de los componentes del circuito eléctrico equivalente, con el potencial de formación ( $E_F$ ) de las películas anódicas. (a)  $d_{ox}$  y  $C_b$ . (d)  $R_b$ . (b)  $C_{SC}$ . (e)  $L_{SC}$ . Cálculo de (c)  $S$  (cm<sup>2</sup>/mC) y (f)  $\alpha$ , a partir de los valores obtenidos, del ajuste de los 132

espectros de impedancia de las películas crecidas en las diferentes soluciones estudiadas, al *ecc* de la Figura 2.1.

**Figura D.1.** Espectros de EIS (a) Nyquist, y Bode para (a) la magnitud de la impedancia, y (b) el ángulo de fase; medidos cada 15 min después de los primeros 30 min de anodizado, durante el crecimiento potencioestático (8.0 V vs Pt) de películas porosas de TiO<sub>2</sub> en un electrolito 0.50 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O). 136

**Figura D.2.** (a) Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste de los espectros experimentales mostrados en la Figura D.1. Efecto del tiempo anodizado sobre (b) la capacitancia para la película compacta de TiO<sub>2</sub> ( $C_b$ ) y la capacitancia de capa rica en iones F<sup>-</sup> ( $C_F$ ), (c) la resistencia de la película compacta de TiO<sub>2</sub> ( $R_b$ ) y la capa rica en iones F<sup>-</sup> ( $R_F$ ), (d) la constante de tiempo ( $\tau_{SC} = L_{SC}/R_{SC}$ ) para la adsorción de los iones F<sup>-</sup> en la interfase película compacta/electrolito y, (e) la frecuencia característica para la difusión de los iones F<sup>-</sup> a través de la película compacta de TiO<sub>2</sub>. 137

**Figura D.3.** Imágenes de SEM de las películas porosas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado a 8.0 V vs Pt durante (a) 30 min, (b) 90 min, (c) 150 min y (d-f) 240 min, en un electrolito 0.50 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O). 139

**Figura D.4.** Esquema de la variación en la película anódica de TiO<sub>2</sub> formada mediante anodizado potencioestático en un electrolito 0.50 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O). 140

**Figura D.5.** Imágenes de SEM de películas anódicas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 8.0 V vs Pt, en un electrolito 0.50 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O) a diferentes velocidades de rotación del electrodo de Ti: (a) 0 rpm durante 30 min de anodizado (b) 100 rpm durante 240 min de anodizado, (c) 500 rpm durante 240 min de anodizado, (d) 1000 rpm durante 240 min de anodizado, y (e) 2000 rpm durante 240 min de anodizado. El inserto en (d) muestra el detalle de la formación de una película sobre los tubos, en el centro de la muestra. 141

**Figura D.6.** Espectros de EIS (a) Nyquist, y Bode para (a) la magnitud de la impedancia, y (b) el ángulo de fase; medidos cada durante el crecimiento potencioestático (8.0 V vs Pt) de películas porosas de TiO<sub>2</sub> en un electrolito 0.50 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O), bajo condiciones estáticas (0 rpm) y para diferentes velocidades de rotación del electrodo de Ti indicadas en la figura. 142

## RESUMEN

---

La obtención de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado en electrolitos con iones fluoruro, ha tenido un gran auge en los últimos años debido a la facilidad de implementación de la técnica, su reproducibilidad, bajo costo y por sobre todo, la posibilidad de obtener nanotubos de  $\text{TiO}_2$  orientados verticalmente. Estas películas constan de dos capas, una externa porosa, y otra interna compacta en contacto con el titanio. Sin embargo, aún cuando se ha llevado a cabo un estudio extensivo de las diferentes variables operacionales sobre la morfología de este tipo de películas, poco se conoce sobre el efecto que puedan tener en sus propiedades semiconductoras y desempeño fotoelectroquímico.

Con este propósito se implementó una estrategia electroquímica, para tener acceso, de manera *in-situ*, a las propiedades de la película compacta, durante el anodizado de titanio en electrolitos con iones fluoruro. Los resultados mostraron que los iones fluoruro no sólo son los responsables del ataque químico de la película compacta, que origina los poros sobre ésta; sino que además, se insertan dentro de la película, modificando sus propiedades, y dependiendo de la magnitud con que ocurra este fenómeno, se pueden obtener películas con diferente morfología.

Esta estrategia se utilizó para llevar a cabo un estudio en dos etapas, en donde inicialmente se evaluaron las variaciones de las propiedades de la película durante su crecimiento, y posteriormente, se caracterizaron las películas después del tratamiento térmico, con el fin de obtener información sobre las modificaciones ocasionadas por la inserción de iones fluoruro, y su repercusión sobre las propiedades semiconductoras y el desempeño fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en la oxidación de agua.

La caracterización *in-situ* de las películas permitió revelar que la inserción de los iones  $\text{F}^-$  está estrechamente relacionada con composición del electrolito empleado para el anodizado del titanio, permitiendo evaluar el papel que desempeñan la presencia de diferentes contraiones en electrolitos ácidos acuosos y, el papel de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  y la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en electrolitos a base de etilenglicol. La modificación de las propiedades de la película de óxido, por la inserción de los iones fluoruro, repercutió directamente sobre las propiedades semiconductoras de las películas formadas, aún después de haber sido sometidas a una etapa de tratamiento térmico, determinando el desempeño fotoelectroquímico de las películas obtenidas en medios acuosos. En contraste, aunque las propiedades semiconductoras de las películas crecidas en medio orgánico, también fueron influenciadas por la inserción de estos iones en el óxido, su desempeño fotoelectroquímico mostró estar determinado por otros parámetros, como: su morfología, estructura cristalina y composición.

## ABSTRACT

---

TiO<sub>2</sub> nanotubes formed through anodization in fluoride-containing electrolytes has interested researchers in recent years because of its easy implementation, reproducibility, low cost, and, more importantly, due to the possibility of obtaining vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotubes. These films are composed by two layers: one porous on the outer part of the film and other compact, in contact with the metallic substrate. Despite the extensive research into the effect of different operational variables on the morphology of these films, little is known about the effect of these variables on the semiconducting properties and the photoelectrochemical performance of the films.

With this objective in mind, an electrochemical strategy was implemented to study the barrier layer properties during the anodization process of titanium in fluoride-containing electrolytes (*in-situ characterization*). The results showed that fluoride ions are not only responsible for the chemical attack of the barrier layer, originating the pores in this film, but also, are being inserted inside the barrier layer, modifying its properties. Depending on the extension in which this phenomenon takes place, it is possible to obtain films with different morphologies.

The strategy employed consisted of two steps; initially, the film property variation during its growth was evaluated. Subsequently, the films were characterized, after a heat treatment, to obtain information related to the changes caused by the insertion of fluoride ions and its impact on the semiconducting properties and photoelectrochemical performance of the TiO<sub>2</sub> nanotubes films in water oxidation.

The *in-situ* characterization revealed that F<sup>-</sup> ions insertion is closely related to the composition of the electrolyte employed during titanium anodization. This enabled evaluation of the role played by different counter-ions present in aqueous anodizing baths, and that of the H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>F contents in the ethylene glycol-based solution. Property changes in the oxide film, caused by fluoride ion insertion, directly affected their semiconducting properties, even after being heat treated, which determines the photoelectrochemical performance of the films grown in aqueous electrolytes. In contrast, even when the semiconducting properties of the films grown in ethylene glycol were also influenced by the fluoride ions insertion, their photoelectrochemical performance seemed to be related to other parameters, such as morphology, crystal structure and composition.

# INTRODUCCIÓN

---

La conversión de energía solar, en un tipo de energía que pueda ser aprovechada, es hoy en día, una de las líneas de investigación más importantes alrededor de todo el mundo. Una de las tecnologías alternativas que más ha llamado la atención, son las celdas fotoelectroquímicas, ampliamente estudiadas para la conversión de energía solar en energía eléctrica o química (combustibles). La ciencia y procesamiento de los materiales semiconductores es uno de los campos de investigación más relevantes para el desarrollo tecnológico en el aprovechamiento de la luz solar como fuente de energía, ya que la eficiencia de las celdas fotoelectroquímicas que se emplean para la conversión de la energía solar, es función de las propiedades de los materiales constituyentes de los fotoelectrodos.

El desarrollo de películas semiconductoras que permitan un transporte y colección eficientes de los  $e^-$  fotogenerados, ha sido uno de los tópicos de mayor relevancia para mejorar la eficiencia de las celdas fotoelectroquímicas. Recientemente, las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenados, están reemplazando a las películas nanoestructuradas tradicionales; debido a que el primer tipo de arreglos, ofrece un camino direccionado para el transporte de las cargas, y además, son crecidas directamente sobre un sustrato conductor, mediante una metodología económica, fácil de implementar y reproducible, como es el anodizado.

El mecanismo con mayor aceptación para la formación de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , en electrolitos que contienen cantidades controladas de iones fluoruro, señala que durante el crecimiento de este tipo de películas, el papel de los iones fluoruro presentes en el electrolito va más allá del simple ataque químico a la película de óxido (que da origen a nanoporos, y posteriormente a nanotubos); ya que además, este ion se inserta en la red cristalina del óxido, a través de las vacancias de oxígeno en la interfase óxido/electrolito, y migra hacia la interfase titanio/óxido, llevando a la formación de una película rica en iones fluoruro. Este fenómeno ciertamente repercutirá en las propiedades de la película obtenida, y sobre su desempeño en una posterior aplicación. Sin embargo, la caracterización de las películas formadas, se ha limitado principalmente

a un estudio *ex-situ* de su morfología y estructura, dejando a un lado el efecto que la inserción del ion fluoruro pueda tener en el crecimiento y desempeño de la película.

Por estos motivos se planteó emplear la espectroscopía de impedancia electroquímica, para llevar a cabo un estudio *in-situ* de la variación de las propiedades de la película de óxido durante las primeras etapas de su formación. De esta manera, contribuir al entendimiento que tienen diferentes variables relacionadas al electrolito, sobre la formación de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , y particularmente, la inserción de los iones fluoruro dentro del óxido.

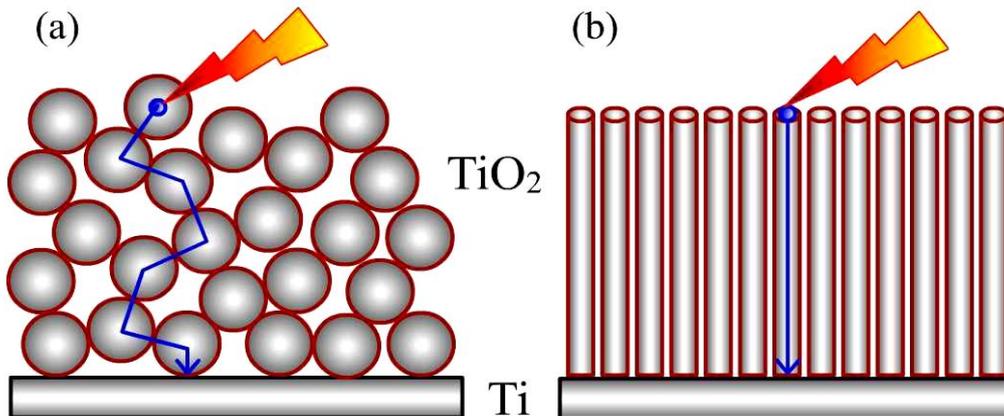
Por otra parte, después del anodizado de titanio en electrolitos que contienen iones fluoruro, se obtiene una película de  $\text{TiO}_2$  con estructura cristalina amorfa, cuya actividad fotoelectroquímica es bastante pobre, por lo que es necesario someter la película, a un tratamiento térmico. Esta etapa lleva normalmente a la obtención de anatasa, polimorfo con el mejor desempeño fotoelectroquímico. Sin embargo, este tratamiento conduce a la eliminación, o disminución considerable, de los iones fluoruro presentes dentro del material; fenómeno que depende del tiempo y temperatura del tratamiento. Entonces, las modificaciones ocasionadas durante el crecimiento de las películas, relacionadas a la inserción de iones fluoruro, podrían no repercutir directamente en el desempeño fotoelectroquímico de la película. Por lo que se hizo necesario emplear una estrategia en dos etapas, en donde inicialmente se estudiaron las variaciones de las propiedades de la película durante su formación, y posteriormente, se caracterizaron las películas después del tratamiento térmico, con el fin de obtener información sobre las modificaciones ocasionadas por la inserción de iones fluoruro, y su repercusión sobre las propiedades semiconductoras y el desempeño fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en la oxidación de agua.

La presente tesis está dividida en cinco capítulos, en los cuales se presentará el problema de investigación en el marco de la literatura actual, la metodología experimental empleada para la solución de este problema, y los resultados obtenidos. Adicionalmente, al final del documento se encuentran cuatro anexos, en donde se resumen algunos resultados interesantes obtenidos en el transcurso de la investigación, y que soportan las condiciones empleadas para la síntesis y el tratamiento de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , o brindan información adicional sobre los resultados obtenidos en la presente investigación.

# CAPÍTULO 1

## Antecedentes

Recientemente han surgido una serie de películas semiconductoras porosas altamente ordenadas [1-10], que están reemplazando a las películas porosas constituidas por nanopartículas semiconductoras, comúnmente empleadas en celdas fotoelectroquímicas [11-16]. Entre las ventajas que ofrecen este tipo de estructuras altamente ordenadas, es que su preparación es fácil y económica, y que el camino de difusión de los electrones es direccional, haciéndolo más corto (ver Figura 1.1) [1-10]; esto además, disminuye las posibilidades de que el electrón quede atrapado en algunos de los estados superficiales, con valores de energía menores al de la banda de conducción del semiconductor (“band gap”) [1-10]. Adicionalmente, al disminuir considerablemente los límites de grano, también se disminuye la cantidad de trampas presentes en el material, contribuyendo a mejorar la actividad fotoelectroquímica del mismo [12, 17].



**Figura 1.1.** Comparación del transporte de  $e^-$  a través de (a) películas nanoestructuradas y (b) películas de nanotubos ordenados.

A continuación se presenta una breve discusión sobre los mecanismos de formación de estructuras de óxido altamente ordenado, por medio de la anodización de sustratos de TiO<sub>2</sub> en medios con F<sup>-</sup>; que bajo las condiciones electroquímicas

adecuadas, puede llevar a la formación de estructuras nanotubulares con un empaquetamiento hexagonal.

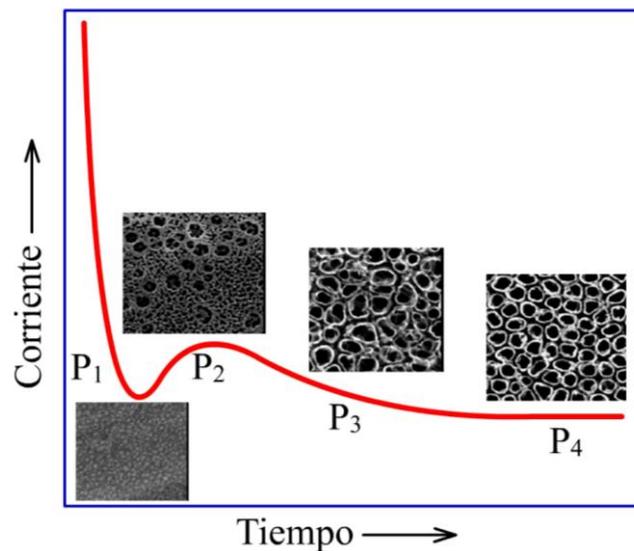
## 1.1 Formación de Películas de Nanotubos Ordenados de TiO<sub>2</sub> por Anodizado

El TiO<sub>2</sub> tiene propiedades casi únicas que llevan a que este material exhiba un gran número de aplicaciones, tales como celdas solares fotoelectroquímicas [9], eliminación fotocatalítica [8] y fotoelectroquímica de contaminantes [18], sensores [19], dispositivos electrocrómicos [20], superficies con mojabilidad contralada [21], entre otras tantas. De esta manera, la posibilidad de crecer películas de óxido de titanio altamente ordenadas, por anodización de sustratos de Ti en medios que contienen iones fluoruro (descubrimiento hecho por Zwillling *et. al.* [22]), ha atraído un amplio interés [1-10, 17-22]; pues durante el anodizado de sustratos de Ti, controlando parámetros tales como composición del electrolito [23], temperatura del electrolito [24], concentración de los iones fluoruro [2], voltaje [25] y tiempo [26], se pueden obtener estructuras con diferentes morfologías (longitud, diámetro y espesor de los nanotubos). Todo esto permite su optimización para cada una de las aplicaciones deseadas; en la actualidad, se pueden obtener estructuras casi con un empaquetamiento hexagonal, con longitudes individuales de cientos de micrómetros [1-7, 27-30].

Esencialmente, el anodizado es un proceso químico que involucra la transferencia de electrones, por lo que, la variación de la corriente con el tiempo, es un buen reflejo de los procesos que están ocurriendo. Los transitorios de corriente normalmente obtenidos durante la formación potencioestática de nanotubos, presentan cuatro diferentes etapas o pasos [1, 2, 7, 31], Figura 1.2. En el primer paso **P<sub>1</sub>**, se presenta una caída abrupta de la corriente, seguido por un repentino incremento, segundo paso **P<sub>2</sub>** que lleva a la formación de un pico de corriente; después de éste, se presenta una disminución lenta, tercer paso **P<sub>3</sub>**, y finalmente, la corriente alcanza un valor estacionario, cuarto paso **P<sub>4</sub>**.

Estos pasos están relacionados con el mecanismo de crecimiento de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, Figura 1.3. Durante **P<sub>1</sub>**, se forma una capa de óxido compacta, por lo que se observa una caída de corriente (Figura 1.3. (a)); posteriormente, debido a la presencia de especies F<sup>-</sup> en el electrolito, se forman pequeñas poros o picaduras en la superficie del óxido, **P<sub>2</sub>**, mostrando un pequeño incremento en la corriente, debido a la

disminución localizada del espesor de la película de óxido (Figura 1.3. (b)) [1, 2, 7, 31]. Una de las razones por la que se forman estas picaduras en el óxido, está asociada a que el Ti metálico es más denso que el TiO<sub>2</sub>, ocupando un menor espacio, por lo que la oxidación del metal induce ciertos esfuerzos en el material, generando microgrietas, en donde el campo eléctrico se concentra, lo que lleva a un incremento localizado de la [F] en estas zonas, por atracción electrostática, y a un debilitamiento de las uniones Ti-O, facilitando de esta manera la disolución del óxido, según la siguiente reacción [1-10].

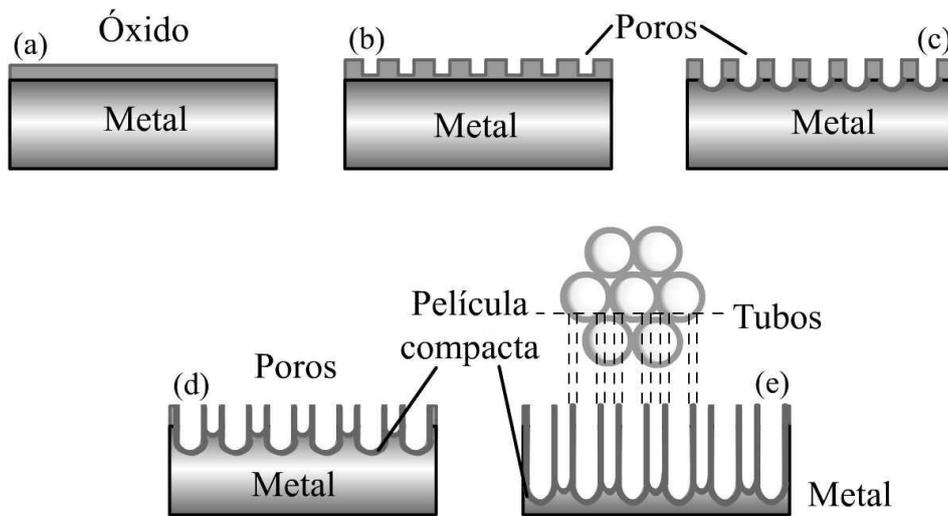


**Figura 1.2.** Transitorio de corriente típico obtenido durante la formación de nanotubos por anodizado de sustratos metálicos de Ti [31].

El campo eléctrico, que es impuesto para la formación de la película, se concentra en la parte inferior de los poros, provocando que el diámetro de éstos se haga mayor, y continúen creciendo de una manera direccionada, **P<sub>3</sub>**; hasta que finalmente, la velocidad de disolución de óxido, en la parte externa, se hace igual a la velocidad de crecimiento del óxido (en la parte interna), entonces, se alcanza una corriente estacionaria **P<sub>4</sub>** [31]. Cabe aclarar que en este punto, el proceso no se detiene, sencillamente alcanza un estado estacionario, por lo que el metal continuará oxidándose a la misma velocidad que se está disolviendo el óxido [32].

Para el crecimiento de nanotubos de TiO<sub>2</sub> existen tres factores claves, que son (1) expansión de volumen (el volumen del óxido formado es mayor al espacio ocupado por el metal), (2) Distribución del campo eléctrico (se presenta una localización del campo eléctrico en el fondo de los tubos) y (3) Acidez localizada, pues normalmente la

anodización genera cationes, que al hidrolizarse, ocasionan una disminución del pH en la base de los poros, aumentando la solubilidad del mismo [8].



**Figura 1.3.** Modelo propuesto para la generación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  por anodizado de sustratos de Ti [1]. (a) Formación de una capa compacta de óxido, (b) Generación de picaduras o poros en la película de óxido, (c) y (d) Crecimiento de poros y formación de nanotubos, y (e) Crecimiento y ordenamiento de nanotubos.

La incorporación de aniones, presentes en el electrolito, en el óxido formado ha sido informada para la mayoría de las condiciones en las que se realiza la anodización de sustratos metálicos [33-38]. Por lo que la modificación de la película anódica de  $\text{TiO}_2$ , por la inserción de iones presentes en el electrolito, puede estar jugando un papel importante en la formación de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, éste es un tópico un poco controvertido, por lo que aún no existe un común acuerdo sobre el mecanismo por el cual se lleva a cabo la formación de estructuras nanotubulares durante la anodización de metales válvula, en electrolitos que contienen iones fluoruro.

Grimes y col. [1, 39] propusieron que el origen de los nanotubos se debe a que el titanio metálico, que no ha sido anodizado y que se encuentra alrededor de los poros, puede sufrir un proceso de disolución asistida por el potencial, y así, generar los espacios, que separan a los nanotubos de sus vecinos.

Por otra parte, Zhou y col. [40-44] sugirieron inicialmente que durante el anodizado de titanio se forma una película de óxido compuesta por dos capas, una externa (alrededor de los poros) compuesta por hidróxidos de titanio, y una capa interna compuesta de  $\text{TiO}_2$ . La deshidratación de la película externa lleva a una variación en el volumen, que provoca la separación de los poros vecinos, dando origen a la formación

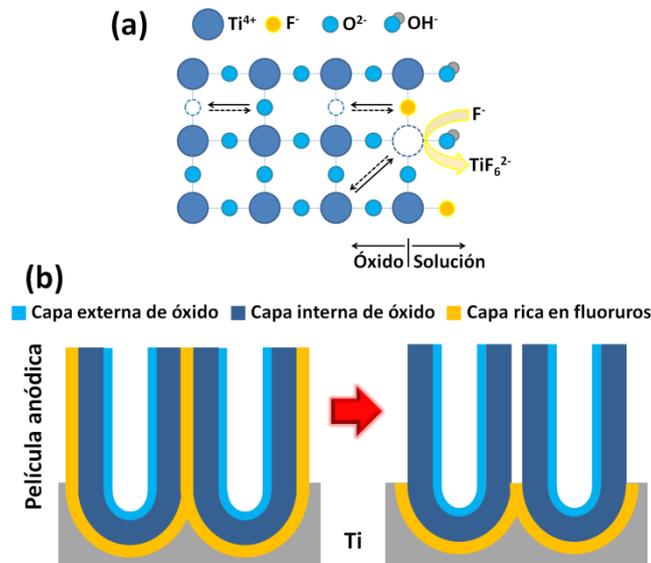
de tubos. El origen de la película hidratada está asociado a la inserción de iones hidroxilo en la red cristalina del óxido de titanio, a través de defectos como vacancias de oxígeno. Diferentes investigadores han informado la inserción de hidroxilos durante el crecimiento de películas anódicas de titanio, mostrando la factibilidad de esta propuesta [38]. Sin embargo, Zhou y col. [45] se retractaron de su mecanismo inicial, proponiendo que en las uniones triples de los poros, existe un alto grado de rompimiento dieléctrico localizado que da origen a un gran número de cavidades y separa los nanotubos de sus vecinos.

Sin embargo, estas propuesta nunca tomaron en consideración la inserción de los iones fluoruro dentro del óxido, y las variaciones en las propiedades de la película que este fenómeno puede ocasionar, como ha sido reportado por otros investigadores [23, 46-48].

Schmuki y col. [7, 49, 50] propusieron otro modelo basado en el flujo viscoso [51, 52], en el que la inserción de los iones fluoruro dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , y su migración a través del óxido crecido durante la anodización, lleva a la formación de una película rica en iones fluoruro en la interface titanio/óxido. Este fenómeno se cree que determina la morfología finalmente obtenida, ya que la disolución química de esta película, en el electrolito empleado para el anodizado, lleva a la transición de una estructura porosa a una estructura nanotubular [53].

Durante el anodizado, los iones fluoruro presentes en el electrolito se adsorben específicamente sobre la superficie del óxido de titanio formado [46, 54, 55] (Figura 1.4 (a)), y junto con las vacancias metálicas generadas por el ataque químico al óxido, crean un exceso de carga superficial negativo que acelera el transporte de las vacancias de oxígeno hacia la interfase óxido/electrolito. Al llegar a esta interfase, las vacancias de oxígeno son aniquiladas por moléculas de agua en el electrolito, que se disocian liberando uno o dos protones, insertándose de esta manera un ion  $\text{OH}^-$  o un ion  $\text{O}^{2-}$  dentro de la estructura cristalina del óxido, respectivamente. Sin embargo, debido a su tamaño, los iones  $\text{F}^-$  también pueden insertarse en las vacancias de oxígeno [54]. Thompson y col. [56] mostraron que los iones  $\text{F}^-$  migran más rápido que los  $\text{O}^{2-}$ , llevando a la formación de una película rica en iones fluoruro en la interface metal/óxido. Por otra parte, para la difusión de vacancias de oxígeno o de  $\text{OH}^-$  en el  $\text{TiO}_2$  se reportan coeficientes de difusión del orden de  $10^{-16}$  y  $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ , respectivamente [38]; mientras que para la difusión de  $\text{F}^-$  dentro del  $\text{TiO}_2$  se han

estimado coeficientes de difusión del orden de  $10^{-12}$   $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  [54], confirmando lo observado por Thompson.



**Figura 1.4.** (a) Esquematación del proceso de adsorción e inserción de los iones fluoruro en la película de óxido durante el proceso de anodizado. (b) Esquema de la composición de la película anódica de  $\text{TiO}_2$  formada en medios con iones fluoruros, y transición de una estructura nanoporosa a una estructura nanotubular por disolución química de la película rica en iones  $\text{F}^-$  presente en las uniones de los tubos.

La inserción de los iones fluoruro dentro de la película de óxido, no sólo lleva a la formación de una película rica en estos iones, en la interfase titanio/óxido; sino que además, incrementa considerablemente la movilidad iónica dentro de la película de óxido durante su crecimiento. Esto, junto con los esfuerzos de compresión causados por la variación de volumen del óxido, y la localización del campo eléctrico en la base de los poros; provoca un flujo viscoso del óxido que empuja la película alrededor de los poros [49-52].

Todos estos fenómenos, llevan a que la película anódica formada esté compuesta por diferentes capas de composición variable, Figura 1.4 (b). En la parte más externa de la película se encuentra una capa rica en oxígeno,  $\text{OH}^-$  y otras especies del electrolito con baja movilidad dentro del óxido. En la parte intermedia, se presenta una película de composición variable, deficiente de oxígeno y con presencia de iones fluoruro. Finalmente, en la interfase metal/óxido se forma una película rica en iones fluoruro. Sin embargo, debido al flujo viscoso ocasionado por la alta movilidad iónica dentro de la película de óxido, la película rica en iones fluoruro también se encuentra en las uniones de los poros adyacentes que, dependiendo de la agresividad química del electrolito, llevan a la formación de nanotubos, ver Figura 1.4 (b) [7, 47-50].

Aunque se ha mostrado que las propiedades de la película de óxido compacta están relacionadas con la morfología de la película obtenida [57], el efecto de la inserción de iones fluoruro dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  sobre las propiedades de las películas finalmente obtenidas, han sido escasamente exploradas. Este hecho se debe probablemente, a que para la aplicación de estas películas, se someten a un tratamiento térmico, en donde se espera se eliminen los iones fluoruro presentes dentro del material [58-60]. Sin embargo, este proceso depende de las condiciones en que se realice el tratamiento térmico [61, 62]. Thompson y col. [63] han mostrado que para el caso de película de nanotubos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formadas mediante anodizado en electrolitos con iones fluoruro, permanece una película rica en iones fluoruro en la base de los tubos (película compacta de óxido), aún después del tratamiento térmico.

#### **1.4 Aplicación de Nanotubos Ordenados de $\text{TiO}_2$ en celdas fotoelectroquímicas**

Las películas de nanotubos ordenados, obtenidos por anodizado, presentan una estructura amorfa [1-10, 58-62], con algunos grados de microcristalinidad [47]. Cuando estas películas son evaluadas con técnicas fotoelectroquímicas, muestran una baja eficiencia, porque sólo la película compacta que está en contacto directo con el Ti, es la que está generando las fotocorrientes; mientras que en los nanotubos, la recombinación es tal, que no hay una contribución significativa a las corrientes generadas. Sin embargo, cuando estas películas son tratadas térmicamente a temperaturas entre 300 y 500°C, se obtienen nanotubos con la estructura cristalina anatasa, mejorando considerablemente las fotocorrientes obtenidas, ya que los nanotubos contribuyen a la generación de la fotocorriente [64]. También se ha encontrado que la actividad de las películas de nanotubos ordenados de  $\text{TiO}_2$ , es incrementada con la cristalinidad [65]; por lo que los mejores desempeños fotoelectroquímicos se han informado en películas tratadas térmicamente a temperaturas intermedias, evitando la transformación de anatasa a rutilo [58-62, 66].

La evaluación de la actividad de las películas de nanotubos ordenados de  $\text{TiO}_2$ , se lleva a cabo mediante su utilización, sea como fotocatalizador, fotoelectrocatalizador o en celdas solares. Sin embargo, una caracterización fotoelectroquímica, puede resultar una primera aproximación, más rápida y eficiente, permitiendo no sólo la evaluación del material [11-16, 67]; sino que también brinda información adicional, como por ejemplo:

distribución de estados superficiales en el material [13], propiedades semiconductoras [11-16, 46, 64-66], tiempo de vida media de los electrones fotogenerados [12, 16, 68-70], entre otras. A pesar de que la caracterización fotoelectroquímica tiene un uso generalizado, aún existe gran controversia sobre el tipo de mediciones realizadas, así como en la interpretación de los resultados obtenidos.

El desempeño fotoelectroquímico de los nanotubos ha mostrado ser dependiente de las diversas variables operacionales del proceso de anodizado, como son: la composición del electrolito [71, 72], tratamiento superficial del sustrato de titanio [73, 74], el material empleado como cátodo durante el anodizado [75], la temperatura de anodizado [76, 77], voltaje/corriente [78] y tiempo de anodizado [79], entre muchos otros. Todas estas variables implican modificaciones morfológicas en la película de  $\text{TiO}_2$  finalmente obtenida, pero también modificaciones en la estructura y propiedades de la misma, que han sido escasamente exploradas. Diferentes trabajos han relacionado el desempeño fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a sus características morfológicas, como: diámetro de poro [80-84], longitud de tubo [80, 83-89], espesor de pared [76], y porosidad [86, 90]. Sin embargo, la correlación entre las propiedades semiconductoras de las películas y su desempeño fotoelectroquímico, ha sido escasamente explorada [65, 72, 91], aún cuando éstas alteran el desempeño fotoelectroquímico de las películas de  $\text{TiO}_2$ . Esto hace necesario llevar a cabo investigaciones fundamentales con el objetivo de entender la relación existente entre las diferentes variables de procesamiento, que alteran la morfología de las películas, con sus propiedades semiconductoras. Esto, eventualmente, llevará a un mejor entendimiento de la correlación existente entre síntesis, morfología, propiedades y desempeño fotoelectroquímico, de las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante anodizado en medios con iones F<sup>-</sup>.

*“El  $\text{TiO}_2$  es un material con propiedades casi únicas, lo que motiva continuar con investigaciones en torno a éste, y por la presencia de diferentes vacíos en la literatura consultada, en cuanto al procesamiento y su influencia sobre el desempeño fotoelectroquímico del material. Estas razones motivaron la presente investigación, en la que se buscó contribuir al estado actual del conocimiento, sobre los procesos relacionados con el crecimiento de películas de nanotubos ordenados de  $\text{TiO}_2$ , su impacto en las propiedades semiconductoras, y su relación con el desempeño fotoelectroquímico, empleando principalmente técnicas electroquímicas”.*

## 1.6 Hipótesis

Para el desarrollo de la presente investigación se esbozó la siguiente hipótesis, que se encuentran soportadas en la literatura consultada.

A pesar del extenso trabajo realizado en el campo de la ciencia de materiales, para el mejoramiento de la eficiencia fotoelectroquímica de diferentes semiconductores, aún no está completamente comprendido cómo las diferentes variables de procesamiento a los que es sometido el material, particularmente el  $\text{TiO}_2$ , alteran su desempeño; por estas razones, se propone que: *El seguimiento in-situ del crecimiento de las películas anódicas en medios que contienen iones  $\text{F}^-$ , empleando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, contribuirá a la comprensión del mecanismo, y de las condiciones necesarias para la formación de nanotubos ordenados de  $\text{TiO}_2$ , permitiendo entender el cómo y el por qué, el procesamiento del fotoánodo, afecta su desempeño fotoelectroquímico.*

## 1.7 Objetivos

### Objetivo General

✓ Evaluar el efecto del procesamiento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crecidos anódicamente, sobre su desempeño fotoelectroquímico.

### Objetivos Específicos

✓ Estudiar el crecimiento anódico de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en medios que contienen iones  $\text{F}^-$  empleando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

✓ Proponer una estrategia electroquímica efectiva para la caracterización de películas semiconductoras, que permita correlacionarse con su desempeño fotoelectroquímico.

✓ Comprender el efecto que tiene la composición del electrolito empleado para el anodizado, sobre las propiedades de la película finalmente formada, y su desempeño fotoelectroquímico.

# CAPÍTULO 2

## Metodología Experimental

---

### 2.1 Materiales y preparación

Los electrodos empleados para el estudio *in-situ* del crecimiento potenciostático de la película anódica, se elaboraron a partir de una barra de Ti, 99.99% de pureza Alfa-Aesar, embebida en teflón; dejando descubierta un área circular de  $0.283 \text{ cm}^2$ . Para garantizar las mismas condiciones iniciales para los estudios electroquímicos, los electrodos se desbastaron con una serie de lijas de carburo de silicio, posteriormente se pulieron a espejo con Alúmina de 50 nm, en una pulidora automática Minimet 1000 de Buehler, y finalmente se limpiaron en un baño de ultrasonido durante 5 min en agua Millipore ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ).

Para la segunda etapa del presente estudio, se crecieron películas de nanotubos en una celda de dos electrodos, empleando láminas de Ti (Alfa aesar 99.5%) de 0.25 mm de espesor. Las láminas se cortaron en probetas de  $2 \times 2.5 \text{ cm}$ , se sometieron a un proceso de desengrasado en un baño de ultrasonido durante 15 min en acetona y agua Millipore ( $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ), y finalmente se almacenaron en un desecador hasta su anodizado.

### 2.2 Estudio *in-situ* del crecimiento potenciostático de películas porosas de $\text{TiO}_2$

Para estudiar las etapas iniciales de la formación de la película de óxido, se emplearon técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, cronoamperometría, y espectroscopía de impedancia electroquímica. Previo a cada experimento, el electrolito empleado para el anodizado de las películas, se burbujeó con  $\text{N}_2$  durante 15 minutos, y se mantuvo la atmósfera de  $\text{N}_2$  durante la experimentación. Las pruebas de voltamperometría cíclica fueron llevadas a cabo en un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB (modelo PGSTAT 30). El crecimiento

potenciostático y las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato, EG&G, PAR, modelo 283; acoplado a un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260.

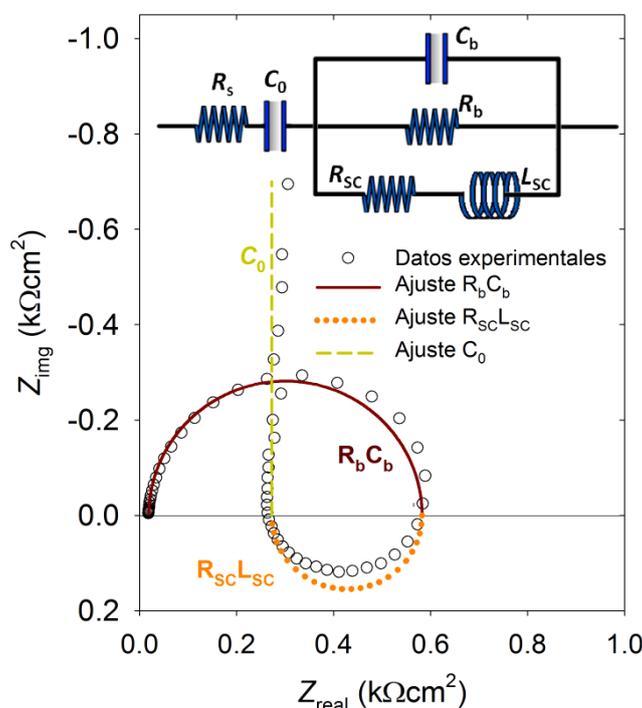
La caracterización voltamperométrica de los electrodos de titanio se llevó a cabo con el fin de seleccionar la ventana de potencial, o el potencial, para el crecimiento potenciostático del óxido; además de obtener información adicional sobre el crecimiento de la película. Todos los experimentos se iniciaron en el potencial de circuito abierto, medido inmediatamente después de poner en contacto el electrodo de titanio recién pulido, con el electrolito. El potencial se barrió en dirección anódica a una velocidad,  $v$ , de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , en la ventana de potencial comprendida entre  $8.5 \text{ V}$  y  $-1.5 \text{ V}$  vs Pt.

Las películas anódicas formadas sobre el electrodo de Ti, se crecieron de manera potenciostática, imponiendo un potencial de formación  $E_F$ , durante un periodo de 2.5 h, adquiriendo los espectros de impedancia cada 15 minutos, después de la primera media hora de su formación. La caracterización por impedancia se realizó con los siguientes parámetros: *i)* El espectro de impedancia se midió al mismo potencial impuesto en que fue crecida la película; *ii)* La amplitud de la perturbación sobre el  $E_F$  fue de  $\pm 10 \text{ mV/s}$ ; y *iii)* El intervalo barrido de frecuencias fue de  $100 \text{ kHz}$  hasta  $100 \text{ mHz}$ .

Para el ajuste de los espectros de EIS obtenidos experimentalmente, se empleó el circuito eléctrico equivalente presentado en la Figura 2.1, usando el programa *Equivalent Circuit*. En la Figura también se muestra el ajuste, y la contribución de cada uno de los componentes del circuito eléctrico, a un espectro de impedancias experimentalmente obtenido.

El circuito eléctrico equivalente (*eec*) presente en el Figura 2.1, fue originalmente propuesto por Bojinov, en el modelo de “*surface charge approach*” [92-97], para estudiar el crecimiento de películas anódicas de metales, crecidas en electrolitos agresivos. A grandes rasgos, el modelo propone, que debido al ataque químico del electrolito al óxido formado, se generan una gran cantidad de vacancias metálicas en la interfase óxido/electrolito; este fenómeno, lleva a la generación de un exceso de carga superficial negativo, que actúa como fuerza propulsora adicional al potencial impuesto, acelerando el transporte de los defectos puntuales mayoritarios, vacancias de oxígeno, lo que genera un comportamiento inductivo.

Según el modelo propuesto por Bojinov [92, 93], en el circuito eléctrico equivalente en la Figura 2.1:  $R_s$  representan la resistencia de la solución;  $R_b$  y  $C_b$ , representan la resistencia y la capacitancia de la película de óxido compacta formada sobre el sustratos;  $R_{SC}$  y  $L_{SC}$  representan el comportamiento inductivo debido exceso de carga superficial presente sobre el material por la generación de vacancias metálicas; y  $C_0$  que representa la modulación del espesor de la película compacta de óxido a bajas frecuencias. Sin embargo, el significado físico del comportamiento capacitivo observado a bajas frecuencias ha sido algo controversial, llegándose a tomar como una respuesta no esperada [98], o arrojando eficiencias de crecimiento de la película iguales o superiores al 100% [96].



**Figura 2.1.** Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste de los datos de EIS obtenidos experimentalmente, durante la caracterización *in-situ* del crecimiento de películas anódicas de  $\text{TiO}_2$ .

El significado físico de los componentes del *eec* presente en la Figura 2.1, dado originalmente por Bojinov, fue adaptado por Kong, quien propuso un modelo de incorporación de aniones [54], para el caso particular del anodizado de Ti en electrolito que contienen iones  $\text{F}^-$ . En su propuesta,  $L_{SC}$  y  $R_{SC}$  no sólo representan el exceso de carga superficial negativo debido a la generación de vacancias metálicas en la interfase óxido/electrolito, sino que además, incluye la adsorción de iones  $\text{F}^-$  sobre la superficie

del TiO<sub>2</sub> (fluoración [54]). Adicionalmente, debido a que en su modelo propone que los iones F<sup>-</sup> se incorporan/insertan dentro de las vacancias de oxígeno en la interfase óxido/solución y, son transportados hacia la interface Ti/óxido (como ha sido informado por diferentes autores mediante medidas de XPS o GDS [47-50]), gracias al alto campo impuesto para la formación de la película; Kong propone reemplazar la capacitancia C<sub>0</sub> en el *eec* de la Figura 2.1, por un elemento de difusión, cuya impedancia está descrita por el modelo de difusión de longitud finita [54]. Este elemento predice un comportamiento tipo Warburg a frecuencias altas, y una línea vertical capacitiva, a bajas frecuencias.

La frecuencia característica de este elemento ( $\omega_0$ ), que corresponde a la frecuencia en que se empieza a presentar el comportamiento pseudo-capacitivo [54], se puede relacionar al coeficiente de difusión de iones F<sup>-</sup> dentro de la película de óxido,  $D$ , y al espesor de película de óxido  $d_{ox}$ , mediante la relación expresada en la ecuación (2.1):

$$\omega_0 = \frac{D}{d_{ox}^2} \quad (2.1)$$

En el presente trabajo de investigación, se adoptó la interpretación dada por Kong. Sin embargo, por practicidad en el ajuste de los espectros de EIS obtenidos experimentalmente, se continuó utilizando el *eec* presente en la Figura 2.1, por lo que la estimación del coeficiente de difusión de los iones F<sup>-</sup> dentro de la película anódica, se realizó de la frecuencia característica  $\omega_0$ , del pseudocapacitor C<sub>0</sub>.

### 2.3 Síntesis de películas de Nanotubos de TiO<sub>2</sub> en una celda de dos electrodos

Las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> se prepararon mediante anodizado potencioestático, en una celda de dos electrodos, empleando Pt como cátodo, y una lámina de Ti como ánodo. La separación de los electrodos fue de 2 cm. Durante el anodizado, la solución se mantuvo bajo agitación. En electrolitos acuosos, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.05 M HF y 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.05 M NH<sub>4</sub>F, el crecimiento de las películas de TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo a cuatro diferentes voltajes de formación, V<sub>F</sub> (10 V, 15 V, 20 V y 25 V), durante 1 h. En electrolitos a base de etilenglicol, las películas porosas de TiO<sub>2</sub>

se prepararon imponiendo un voltaje de 30 V durante 2 h en:  $x$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol/1%  $\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.05, 0.10$  y  $0.20$ ); y en  $0.20$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol/ $x\%$   $\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1, 5, 10, 25$  y  $50$ ). Después del proceso de anodizado, las películas se lavaron con agua y etanol, se dejaron secar en aire, y se almacenaron en un desecador. Finalmente, se trataron térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) durante 30 min, para obtener la fase cristalina anatasa.

Para la selección de la temperatura de tratamiento térmico, y de las condiciones de anodizado en electrolitos orgánicos, se llevaron a cabo estudios adicionales, que se resumen en los Anexos A y B, respectivamente.

## **2.4 Caracterización de las películas**

### **2.4.1 Caracterización Morfológica**

La morfología de las películas obtenidas, fue analizada con ayuda de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución, HR-SEM, marca JEOL JSM-7401F. Las imágenes fueron tomadas a 1.0 kV, a una distancia de trabajo de 4.5 mm. La medición del tamaño de poro se realizó con ayuda del software iTEM de Olympus soft imaging solutions.

### **2.4.2 Caracterización estructural y óptica**

Las mediciones de XRD se llevaron a cabo en un Bruker-D8 Advance X-ray powder diffractometer en la geometría Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . La fuente de rayos consiste en una radiación de  $\text{Cu K}_\alpha$  y la detección fue llevada a cabo empleando un Lynxeye, que es un tipo de detector lineal. Los espectros de Raman se midieron en un Thermo Scientific DXR Raman microscope. Para la excitación de la muestra se empleó un rayo laser de ion de argon, con longitud de onda de 780 nm. Un microscopio óptico equipado con lentes objetivo MPlan  $10\times/0.25$  BD, se utilizó para ajustar el rayo laser en la superficie de la muestra. Los espectros de reflectancia difusa UV-vis, se midieron empleando un espectrómetro Varian Cary-100, equipado con una esfera de integración.

### **2.4.3 Caracterización superficial mediante XPS**

Los análisis de XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones inducidos por rayos X Thermo Scientific. Para las muestras analizadas en este estudio se utilizó una fuente monocromada de  $\text{Al K}_\alpha$  con una potencia de bombardeo de 200 W.

El vacío que se alcanzó en la cámara fue de  $3 \times 10^{-9}$  mbar. El analizador se colocó cubriendo una superficie de 400  $\mu\text{m}$ . Debido a que el oxígeno es el elemento predominante en las muestras sintetizadas en este estudio, la posición del pico O 1s a 531.0 eV se monitoreó en cada una de las muestras para asegurar que no hay variación en la energía de enlace, relacionado con fenómenos de carga de la muestra durante la experimentación; esta aproximación ha sido propuesta por diferentes investigadores [99, 100]. Adicionalmente, los valores obtenidos utilizando el pico O1s para la compensación de la carga, son más cercanos para a los valores reportados para  $\text{TiO}_2$ ,  $458.0 \pm 0.4$  eV [101-113], que aquellos obtenidos cuando se utiliza el pico C 1s para la compensación de la carga.

### 2.4.4 Caracterización (foto)electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, equipada con una ventana de cuarzo para permitir la iluminación UV a toda la sección ( $1.23\text{cm}^2$ ) circular de la película nanoporosa de  $\text{TiO}_2$  en contacto con el electrolito. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl). Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito (99.999% Alfa Aesar). Como electrodo de trabajo, la lámina de Ti previamente anodizada y tratada térmicamente. La caracterización se llevó a cabo en un electrolito 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , preparado con agua milli-Q ( $18.2 \text{M}\Omega \text{cm}^{-1}$ ) y  $\text{HClO}_4$  (JT Baker) con una pureza de 69 %; éste fue burbujeadado con  $\text{N}_2$  durante 30 minutos antes de cada prueba. La iluminación se realizó con un Newport Q Housing (Model 60025), equipado con una lámpara de arco de Hg de 100 W.

La caracterización (foto)electroquímica, con técnica de corriente directa, de la película de  $\text{TiO}_2$  tratada térmicamente, se llevó a cabo en un potencióstato/galvanostato marca BAS-Epsilon. Las mediciones de las propiedades semiconductoras, se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato, E&GG, PAR, modelo 283; acoplado a un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260.

Las propiedades semiconductoras normalmente se estiman empleando gráficas de Mott-Schottky, obtenidas de la medición potenciodinámica de la capacitancia del espacio carga del semiconductor, a una frecuencia determinada [12, 38, 46, 64, 72]. Sin embargo, debido a que las propiedades semiconductoras de las películas varían con la frecuencia de medición, y a que la caracterización se lleva a cabo de manera dinámica,

sin darle tiempo a las interfases para que se relajen; existe una controversia en torno al verdadero significado físico de la información obtenida de estas mediciones. Para evitar la dispersión de los datos con la frecuencia, y hacer la medición de manera cuasi-estacionaria; en la presente investigación se estimó la capacitancia del espacio carga de la película de óxido, del espectro de impedancias obtenido en un amplio intervalo de frecuencias, a un potencial fijo [11, 91, 114-116].

Las mediciones de los espectros de impedancia de las películas de  $\text{TiO}_2$ , se llevaron a cabo en una solución 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , después de imponer un potencial constante, durante 10 minutos para estabilizar las interfases, en ausencia de iluminación. El intervalo del potencial de medición del espectro de impedancia electroquímica, estuvo comprendido entre -450 mV y 550 mV vs. Ag/AgCl (con un paso de potencial de 50 mV) para las películas de nanotubos obtenidas en medios acuosos; y entre -750 mV y 0 mV vs. Ag/AgCl (con un paso de potencial de 50 mV) para las películas de nanotubos obtenidas en medios a base de etilenglicol. Estos intervalos de potencial corresponden a la ventana de potencial donde no se presentan reacciones faradaicas sobre la superficie del electrodo, en ausencia de iluminación. Los espectros de EIS se obtuvieron con una amplitud de la perturbación sobre el potencial de medición de  $\pm 10$  mV, y en un intervalo de frecuencias de  $10 \text{ kHz} \leq f \leq 10 \text{ mHz}$ . A modo de ejemplo, en la Figura 2.2 (a) se muestran los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente, para la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  previamente crecida a 30 V durante 2 h en 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ), y tratada térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  durante 30 min, dentro del intervalo de potenciales de medición seleccionado.

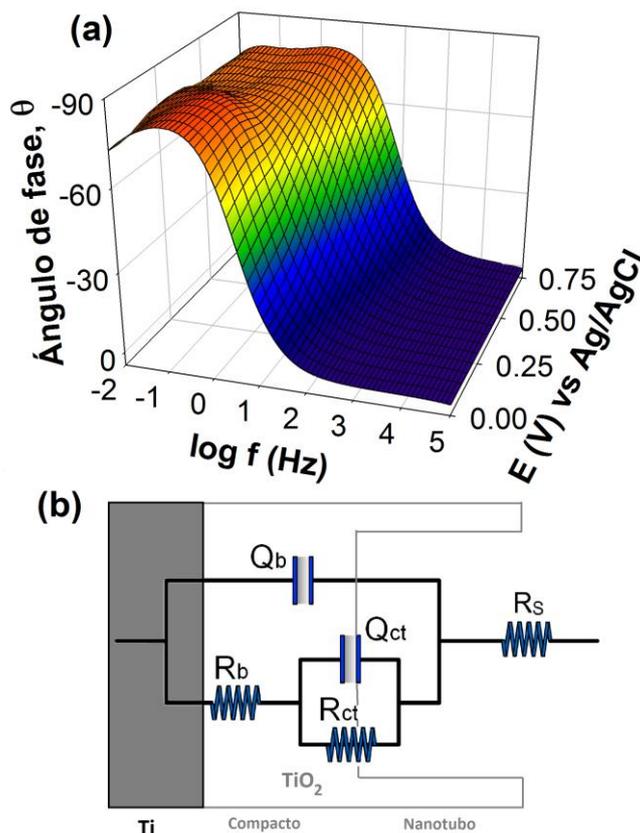
A diferencia del estudio inicial del crecimiento de la película porosa de óxido, esta caracterización se llevó a cabo con las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , previamente formadas por anodización en una celda de dos electrodos (etapa 2.3), y tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  durante 30 min, a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Estas películas presentan una estructura cristalina (Anatasa), a diferencia de la estructura amorfa de las películas formadas y caracterizadas *in-situ*. Adicionalmente, la caracterización en esta etapa se llevó a cabo en un electrolito libre de iones fluoruro; por lo que ya no se podrá detectar mediante EIS, fenómenos relacionados a la inserción y difusión de los iones  $\text{F}^-$ , dentro de la película de óxido. Todo esto hace que sea necesario emplear un circuito eléctrico diferente al utilizado para el estudio del crecimiento de las películas porosas en la etapa 2.2 (Figura 2.1).

Para obtener información de los espectros de impedancia experimentalmente obtenidos (Figura 2.2 (a), como ejemplo), se realizó un ajuste de los espectros de EIS con el circuito eléctrico equivalente (*eec*) presente en la Figura 2.2 (b), previamente empleado por otros investigadores para estimar las propiedades semiconductoras de películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> [114]. Este *eec* se seleccionó, porque fue el que brindó un mejor ajuste a los datos experimentales obtenidos en este trabajo de investigación ( $\chi^2 \leq 10^{-4}$ ). Vale la pena señalar que las películas formadas mediante anodizado en este estudio, están compuestas por dos capas de óxido, una interna compacta y otra externa y porosa (Ver Figura 2.2 (b)). En la literatura especializada aún existe una controversia respecto al significado físico de los componentes del *eec* empleado para el ajuste de los espectros de impedancia. Mientras algunos investigadores han propuesto que el comportamiento observado a altas frecuencias corresponde a la capa externa porosa y el de bajas frecuencias, a la capa compacta de óxido [64]; otros investigadores han mostrado que la alta conductividad del electrolito presente dentro de los nanotubos, causa un efecto de cortocircuito evitando detectar la película externa porosa [117, 118]. Para la determinación de las propiedades semiconductoras, en este trabajo se utiliza la segunda interpretación, debido a que la capacitancia estimada del CPE detectado a altas frecuencias, presentó un comportamiento Mott-Schottky. De esta manera, en el *eec* presente en la Figura 2.2 (b),  $R_S$  representa la resistencia del electrolito,  $R_b$  y  $Q_b$  representan la resistencia y el elemento de fase constante asociados a la película compacta de óxido y,  $R_{ct}$  y  $Q_{ct}$  representan la resistencia y el elemento de fase constante asociado a la transferencia de carga en la interfase película compacta/solución [114].

La capacitancia del espacio carga ( $C_{sc}$ ) se derivó de los valores de  $Q_b$  obtenidos del mejor ajuste al *eec* en la Figura 2.2 (b), empleando la siguiente ecuación [114]:

$$C_{sc} = Q_b^{\frac{1}{n_b}} \left( \frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_b} \right)^{\frac{n_b-1}{n_b}} \quad (2.2)$$

donde  $n_b$  compensa las heterogeneidades del sistema, este valor se obtiene del ajuste de los espectros experimentales al *eec* en la Figura 2.2 (b).



**Figura 2.2.** (a) Efecto del potencial impuesto (desde 0.75 V hasta 0.0 V vs Ag/AgCl) sobre los diagramas de Bode para el ángulo de fase, medidos en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>, para la película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> previamente crecida a 30 V durante 2 h en 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (5% H<sub>2</sub>O), y tratada térmicamente a 450°C durante 30 min. (b) Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste de los espectros de EIS obtenidos experimentalmente, donde:  $R_s$  representa la resistencia del electrolito,  $R_b$  y  $Q_b$  representan la resistencia y el elemento de fase constante asociados a la película compacta de óxido y,  $R_{ct}$  y  $Q_{ct}$  representan la resistencia y el elemento de fase constante asociado a la transferencia de carga en la interfase película compacta/solución [114].

En las gráficas de Mott-Schottky,  $C_{sc}^{-2}$  vs  $E$ , la región lineal de la cual se estimaron las propiedades semiconductoras para las películas anódicas de TiO<sub>2</sub>, presentaron una pendiente positiva, por lo que la densidad de donadores,  $N_d$ , y el potencial de banda plana,  $E_{fb}$ , se estimaron empleando la relación de Mott-Schottky para semiconductores *tipo-n*, que se muestra en la ecuación (2.3).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left( E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (2.3)$$

donde:  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $N_d$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) es la densidad de donadores,  $F$  es la constante de Faraday ( $\sim 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  es la permitividad

relativa (se asumió un valor de 50 [12]),  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8.8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ),  $E$  (V) es el potencial en el cual se realiza la medición,  $E_{fb}$  (V) es el potencial de banda plana,  $R$  la constante de los gases ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) y  $T$  la temperatura absoluta en Kelvin ( $\sim 298 \text{ K}$ ).

Adicionalmente, las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica en la oscuridad, para identificar los procesos catódicos que ocurren dentro del material, relacionados al llenado de los estados energéticos presentes debajo o en la banda de conducción del óxido [15]. Esta caracterización, se llevó a cabo a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , en el intervalo de potencial comprendido entre  $-850 \text{ mV} \leq \text{OCP} \leq 750 \text{ mV}$  vs  $\text{Ag/AgCl}$  (3M).

Finalmente, se evaluó el desempeño fotoelectroquímico de las películas anódicas de  $\text{TiO}_2$ , en la oxidación de agua, empleando tres técnicas diferentes:

*i) potencial de circuito abierto (OCP):* El electrodo se mantuvo en la oscuridad hasta estabilizar el OCP, en este punto, el valor de potencial medido está compuesto por el potencial redox de la solución y el nivel de fermi de los electrones en la película de óxido. Posteriormente, el electrodo se iluminó durante un periodo de 2 minutos, generando pares  $e^-h^+$  dentro del óxido; los  $h^+$  migran rápidamente hacia la interface óxido/electrolito y oxidan el agua en la interfase, mientras que los  $e^-$ , al no tener un potencial lo suficientemente reductor, para llevar a cabo la evolución de hidrógeno, se acumulan en la banda de conducción del semiconductor, y en los estados energéticos cercanos a ésta. Este fenómeno ocasiona una variación del OCP del electrodo hacia valores negativos, reflejando esencialmente el nivel de fermi de los electrones en el óxido, bajo iluminación. Posteriormente, se interrumpió la iluminación por un periodo de 3 min, y el electrodo fue nuevamente iluminado por un periodo de 2 min, para evaluar la estabilidad del potencial bajo iluminación. Finalmente, el electrodo se dejó en la oscuridad, en donde lentamente recuperó su potencial inicial, a medida que los electrones fotoexcitados, regresaron nuevamente a la banda de valencia del óxido.

*ii) voltamperometría lineal:* Inicialmente se midió un voltamperograma lineal, a una velocidad de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , desde el potencial de circuito abierto del electrodo, hasta un potencial de 1.75 V, para comprobar que no se presentan reacciones faradaicas sobre el electrodo en este intervalo de potencial. Cuando el electrodo recuperó nuevamente su OCP en la oscuridad, se iluminó hasta que se estabilizó la medición, y se inició

nuevamente el barrido de potencial, a una velocidad de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , hasta un potencial de 1.75 V.

*iii) transitorios de corrientes:* Para esta medición, inicialmente se impuso un potencial de 1.25 V durante 2 min en la oscuridad, para estabilizar las corrientes medidas, posteriormente, el electrodo se iluminó durante un periodo de 1 min, para medir la fotocorriente generada con el tiempo; la iluminación se interrumpió por un periodo de 1 min y se repitió la perturbación con la iluminación hasta 4 veces, con el fin de evaluar la estabilidad de las fotocorrientes generadas por las películas de  $\text{TiO}_2$ .

# CAPÍTULO 3

## Efecto de la Concentración de HF en el Crecimiento de Películas Nanoporosas de TiO<sub>2</sub>

---

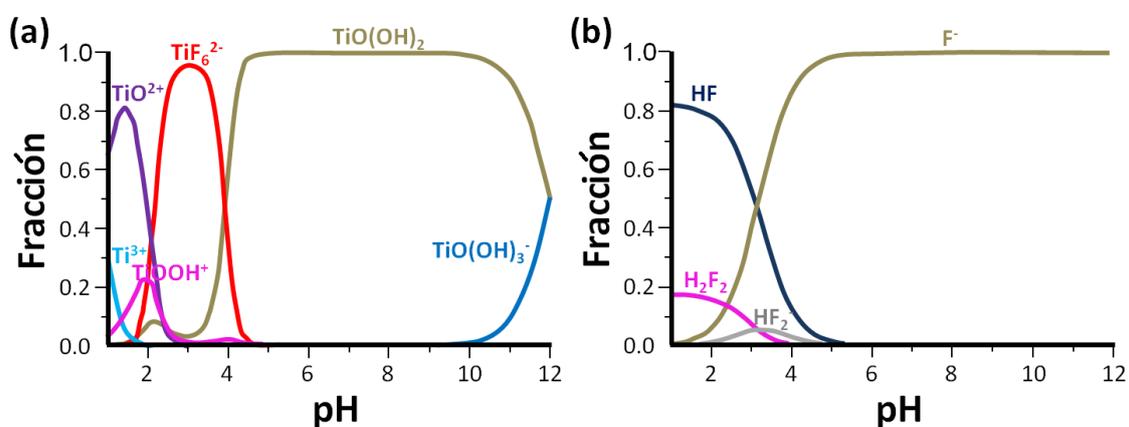
En este capítulo se estudia el efecto de la concentración de HF sobre la morfología y el crecimiento de la película compacta formada durante el anodizado de electrodos de Ti. Las películas anódicas se crecieron de manera potencioestática (6.5 V vs Pt). Con el incremento en la concentración de HF, las imágenes de SEM mostraron dos transiciones en la morfología de la película externa, que coincidieron con las variaciones en la corriente en estado estacionario. Sin embargo, la caracterización *in-situ* de la película compacta mediante EIS sólo mostró una transición. El ajuste de los espectros de EIS mediante un circuito eléctrico equivalente, comúnmente empleado para el estudio de películas pasivas en medios agresivos, mostró una variación monótonica en las propiedades de la película compacta formada, evidenciando que los iones fluoruros están insertándose en la vacancias de oxígeno del óxido formado, desempeñando un papel importante durante la formación de la película anódica porosa auto-organizada.

---

Existen tres generaciones de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, dependiendo del solvente empleado en el baño de anodizado. La primera generación de nanotubos TiO<sub>2</sub> son los formados en electrolitos ácidos acuosos con iones fluoruro [1-10], en donde difícilmente se logra obtener nanotubos con longitudes mayores a 500 nm. La segunda generación de nanotubos de TiO<sub>2</sub> corresponde a los formados en electrolitos neutros con iones fluoruro, que permiten la obtención de nanotubos con una longitud mayor a 1 µm. Finalmente, los nanotubos de tercera generación son los formados en solventes orgánicos o mezclas de agua y algún solvente orgánico. La presencia del solvente orgánico modula la agresividad del electrolito, disminuyendo el ataque químico a la película de óxido formada, lo que permite la obtención de nanotubos con espesores de

hasta cientos de micrómetros, en un amplio intervalo de potencial, a diferencia de los electrolitos acuosos que normalmente se limita a 30 V.

Para iniciar este estudio, se decidió seleccionar un electrolito de primera generación (ácido acuoso). Para establecer las especies que podrían estar involucradas durante la formación de la película de nanotubos, se construyeron diagramas de fracción vs pH obtenidos para las especies de Ti y F<sup>-</sup> en el electrolito, Figura 3.1. A valores de pH ácidos, y en presencia de iones F<sup>-</sup>, especies solubles del Ti (ver Figura 3.1 (a)), como el TiO<sup>2+</sup> y el TiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, son estables en solución [119]; sin embargo, a medida que se incrementa el pH, inicia la formación de hidróxidos, que posteriormente, formarán precipitados de TiO<sub>2</sub> [119]. Para el caso del F<sup>-</sup> (ver Figura 11 (b)), a valores de pH menores a 3.17, éste se encuentra mayoritariamente como HF, pero, para valores mayores de pH, el F<sup>-</sup> es la única especie predominante. La formación de la estructura porosa de TiO<sub>2</sub> durante el anodizado en soluciones de iones F<sup>-</sup>, es comúnmente atribuida al ataque químico, que lleva a la formación de picaduras y posterior formación de nanotubos; por lo que según la Figura 3.1, es posible obtener este tipo de estructuras a pH menores a 4.6.



**Figura 3.1.** Diagramas Fracción vs pH para las especies de (a) Ti y (b) F<sup>-</sup> presentes en una solución 0.05 M F<sup>-</sup> y 10 μM de especies disueltas de titanio, a temperatura ambiente.

El mecanismo propuesto para la formación de los nanotubos, grosso modo, abarca 3 etapas que pueden ser claramente diferenciadas [1-10], durante el crecimiento potencioestático de las películas. Primero se presenta la formación de una capa de óxido compacta, debido a la oxidación de sustrato metálico, Ti, lo que se muestra como una drástica caída en la corriente registrada. Entonces, los iones F<sup>-</sup> empiezan a atacar el

óxido, formando poros que llevan a la disminución localizada del espesor del óxido crecido, provocando un incremento de la corriente, por la “re-oxidación” del sustrato. Finalmente, se presenta un lento decaimiento de la corriente, en donde se forma la estructura nanotubular; hasta que se alcanza un estado estacionario, en el que la corriente se mantiene constante, debido a que la velocidad de oxidación del sustrato se iguala con la velocidad de disolución del óxido, por el ataque químico de los iones  $F^-$ .

A pesar de que este mecanismo es ampliamente aceptado, existen diferentes procesos que ocurren durante la formación de la película, cuya función en la formación de películas porosas auto-organizadas no está completamente establecida. Por ejemplo, la inserción de iones  $F^-$  en la red del óxido crecido, que lleva a la formación de una capa rica en iones  $F^-$  ( $TiF_4$  y  $TiOF_2$ ), en la interface Ti/óxido y en los límites entre los nanotubos [7, 47]. Esta acumulación de fluoruros da origen a la formación de oxifluoruros de titanio, solubles en agua; que determinan la transición entre una estructura porosa autorganizada, a una de nanotubos de  $TiO_2$  [49, 50]. Otro fenómeno observado durante la formación de nanotubos de  $TiO_2$ , atribuido a la inserción y migración de los iones fluoruro dentro del óxido, es que el espesor de la película, al final del anodizado, es mayor al que se podría estimar de la carga que pasó durante el proceso de anodizado. Este comportamiento durante el crecimiento del óxido [120], también presente en la obtención de estructuras porosas mediante anodizado de Al [51, 52], se ha atribuido al flujo viscoso del óxido, asociado al considerable movimiento iónico, junto con los esfuerzos de compresión inducidos por el incremento de volumen.

Para poder comprender mejor el papel que tiene la inserción de iones  $F^-$  en la red del óxido, durante la formación de estructuras porosas ordenadas, es necesario de una caracterización *in situ* que permita seguir la variación en las propiedades y la morfología de la película de óxido formada. Existen herramientas sencillas de implementar que aún no han sido ampliamente exploradas, y que permitirían un estudio *in situ* de la película durante el proceso de anodizado; como por ejemplo, la espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS. La EIS es una herramienta versátil y ampliamente utilizada para el estudio de películas semiconductoras formadas sobre sustratos metálicos [121-123], que permite el estudio de procesos que no son estrictamente faradaicos, mostrando fenómenos como la adsorción de iones, o su difusión [38, 54].

La caracterización mediante EIS, de la formación de películas de óxidos sobre diferentes sustratos, en medios que contienen iones fluoruro, ha sido previamente informada [54, 95, 97, 98, 113, 124-131]. Tzvetkov *et al* [127], estudiaron la formación de películas nanoporosas de Nb en soluciones 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.2 % HF, mostrando que la descripción de los fenómenos que están ocurriendo sobre el electrodo, mediante un capacitor o un inductor clásico, no permiten un ajuste satisfactorio de los espectros experimentales de EIS, que interpretaron como una variación de la conductividad de la película pasiva, con su espesor. Además, también se menciona que el espesor estimado de la capacitancia presente en altas frecuencias, es muy cercano al medido mediante TEM. Bojinov *et al* [97, 113, 131], emplearon un modelo cinético para describir el comportamiento electroquímico (espectros de EIS y cronoamperogramas) durante el crecimiento de películas pasivas de W en soluciones 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0-0.25 M HF. Sus resultados mostraron que el principal efecto provocado por el incremento de la concentración de HF, radica en la alteración del crecimiento del óxido, y la disolución del mismo. Sin embargo, cabe mencionar que, a pesar de que diferentes investigadores han informado la inserción de los iones F<sup>-</sup> [23, 46-48], y la alta movilidad de éstos dentro de la película que está siendo formada [56], los autores no incluyeron este fenómeno dentro de su modelo cinético.

La mayoría de los estudios con EIS, de películas de óxido de Ti en medios con iones F<sup>-</sup>, están dirigidos a la evaluación de la velocidad de corrosión del sustrato metálico en fluidos corporales, como la saliva [129, 132]. Sin embargo, existen algunas investigaciones previas en la que se estudia mediante la EIS, la anodización de sustratos de Ti en medios con F<sup>-</sup> [54, 94, 113, 124, 125, 130, 131]. En estos estudios no se relacionó el comportamiento electroquímico con la morfología de la película formada. No obstante, es muy claro que el comportamiento electroquímico de la película de óxido formado, y sus propiedades, están siendo considerablemente modificadas por la presencia y concentración de los iones F<sup>-</sup> en la solución. Peñafiel *et al.* [130] mostraron la gran utilidad de la técnica de EIS para el estudio del crecimiento de películas de nanotubos ordenados de óxido de Ti, durante la anodización del sustrato metálico en medio orgánico con iones fluoruro; permitiendo evaluar el efecto de diferentes variables de proceso, sobre las propiedades de la película formada. Sin embargo, la respuesta obtenida mediante EIS, de la película que estaba siendo formada sobre el sustrato de Ti, no mostró correlacionarse directamente con la morfología de la misma, por lo que la

respuesta observada, muy probablemente haya sido la de la película compacta formada en la interface Ti/óxido, y no la estructura porosa externa (nanotubos), como lo esperaban los autores del trabajo.

Estas observaciones están de acuerdo con lo encontrado por Muñoz y col. [133], quienes caracterizaron con EIS, películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> previamente formadas por anodizado, informando que la respuesta electroquímica observada era controlada por la película compacta formada en la interface Ti/óxido. Adicionalmente, Santamaría y col. [134] informaron que el comportamiento electroquímico en medio acuoso, de películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> previamente formadas en medio orgánico, y sin calcinar, estaban controladas por la película compacta formada en medio acuoso, después de un proceso de post-anodización.

Por otra parte, Kong [54] ha propuesto recientemente, la reinterpretación del circuito eléctrico equivalente, propuesto originalmente por Bojinov [92, 93], y normalmente empleado para el ajuste de los espectros de impedancia electroquímica obtenidos experimentalmente, durante el crecimiento potencioestáticos de películas anódicas en medios agresivos. De manera similar que para la inserción de Li<sup>+</sup> y H<sup>+</sup>, el comportamiento pseudocapacitivo observado a bajas frecuencias durante el anodizado de titanio en medios con iones fluoruro, puede interpretarse como una difusión química, que ocurre en estado sólido, de los iones F<sup>-</sup> dentro de la película compacta de óxido; relacionando la frecuencia característica a la que se presenta este elemento, con el coeficiente de difusión de los iones F<sup>-</sup> dentro del la película formada.

Entonces, debido a que empleando la EIS se puede tener acceso de manera *in situ*, a las propiedades de la película compacta formada en la interface Ti/óxido durante el anodizado [113, 121, 133, 134], permitiendo evaluar el efecto que tiene la inserción de los iones F<sup>-</sup> sobre la película compacta [54]; a continuación se presenta un estudio mediante EIS, del crecimiento potencioestático de películas anódicas de Ti en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF (1 mM ≤ x ≤ 500mM), buscando contribuir al entendimiento de la influencia de la inserción de iones F<sup>-</sup> sobre el mecanismo de formación de estructuras porosas. El amplio intervalo de concentraciones seleccionado, raramente empleado para la formación de películas porosas auto-organizadas, corresponde a la formación de películas con diferentes morfologías [135]. Cabe señalar que se seleccionó un electrolit soporte 0.1 M HClO<sub>4</sub>, debido a que los iones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> no se adsorben, o introducen dentro

de la estructura del óxido formado [46]. Un estudio adicional, sobre el efecto de la concentración de HF sobre los parámetros de crecimiento de la película de óxido, empleando el Modelo de “*Surface Charge Approach*”, propuesto por Bojinov [92-96], se presenta en el Anexo C.

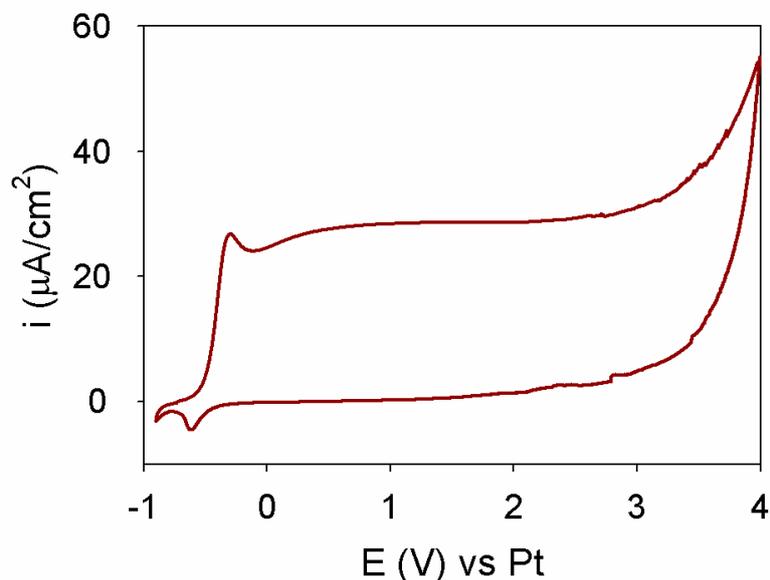
### **3.1 Crecimiento de películas anódicas en electrolitos libres de iones fluoruro**

Para entender el efecto de la presencia de iones  $F^-$  sobre el crecimiento de la película de óxido formada durante el anodizado de Ti, es necesario realizar estudiar la formación de la película de óxido en ausencia de éstos. Para tal fin, se seleccionó un electrolito 0.1 M  $HClO_4$ .

La Figura 3.2 muestra un voltamperograma típico del electrodo de titanio en una solución 0.1 M  $HClO_4$ . El barrido de potencial se realizó en dirección anódica, o hacia potenciales menos negativos al OCP ( $\sim -0.7$  V), medido inmediatamente después de sumergir el electrodo de Ti en el electrolito. Cuando se inicia el barrido de potencial, se presenta un rápido incremento de la corriente hasta que un pequeño pico es formado. Este comportamiento, es atribuido a la oxidación del sustrato de Ti y posterior formación de una película de óxido sobre su superficie, por lo que la corriente presenta una pequeña disminución. Con el incremento del valor del potencial con el tiempo, se muestra un leve incremento de la corriente, y posterior formación de una meseta, ocasionado por el crecimiento de la película de óxido. Cuando se alcanza un potencial de 3 V, se presenta un incremento en la corriente provocado por la oxidación del agua para formar oxígeno, el cual continúa hasta que el límite superior anódico impuesto es alcanzado, que para este caso fue de 4.0 V. En este potencial la dirección del barrido se invierte; en el barrido inverso, la corriente disminuye con un comportamiento que es típico de este tipo de películas anódicas, donde en una primera etapa hay una rápida disminución de la corriente, seguida de una disminución lenta hasta llegar a un valor cercano a cero.

Al alcanzar, durante el barrido inverso de potencial, valores de potencial más negativos al OCP, se presenta un incremento de la corriente, formando un pequeño pico, que representa un proceso de reducción, probablemente de la película de óxido formada sobre el Ti. Después de este pico, la corriente comienza nuevamente a incrementar,

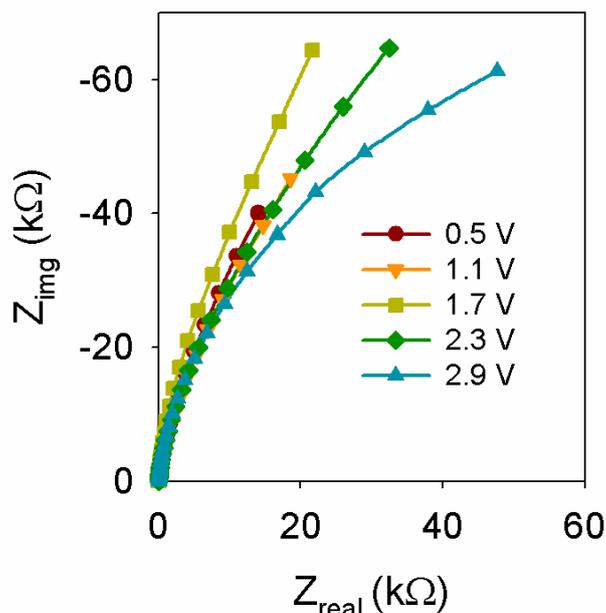
debido a la reducción del agua para formar hidrógeno. Sin embargo, el barrido es nuevamente invertido y la corriente disminuye hasta que el potencial alcanza el mismo valor del OCP y la prueba se detiene.



**Figura 3.2.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 20$  mV/s) del electrodo de Ti recién pulido, en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

Para el crecimiento de las películas anódicas de Ti en HClO<sub>4</sub>, se seleccionaron 5 potenciales de formación ( $E_F = 0.5, 1.1, 1.7, 2.3$  y  $2.9$  V) dentro de la zona pasiva observada en la Figura 3.2. El crecimiento de las películas anódicas fue seguido con ayuda de la EIS, técnica que permitió establecer que las películas alcanzaron un estado estable después de la primera hora de anodización, ya que los diagramas de impedancia, no mostraron mayores variaciones con el tiempo (resultados no presentados aquí). Los diagramas de Nyquist, obtenidos en estado estacionario, a cada uno de los  $E_F$  seleccionados, se muestran en la Figura 3.3. Sólo una constante de tiempo es observada en el intervalo de frecuencias seleccionado para la medición, que puede ser representado por un circuito RC en paralelo. Estos elementos eléctricos son atribuidos a la resistencia de la película formada, y su capacitancia. Este comportamiento, previamente observado en nuestro laboratorio, es típico de películas de óxido compactas [122, 123].

Para el estudio de la influencia de la concentración de iones F<sup>-</sup>, sobre las películas formadas por anodización del Ti, se agregaron diferentes cantidades de HF a la solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Los resultados obtenidos, se presentan a continuación.



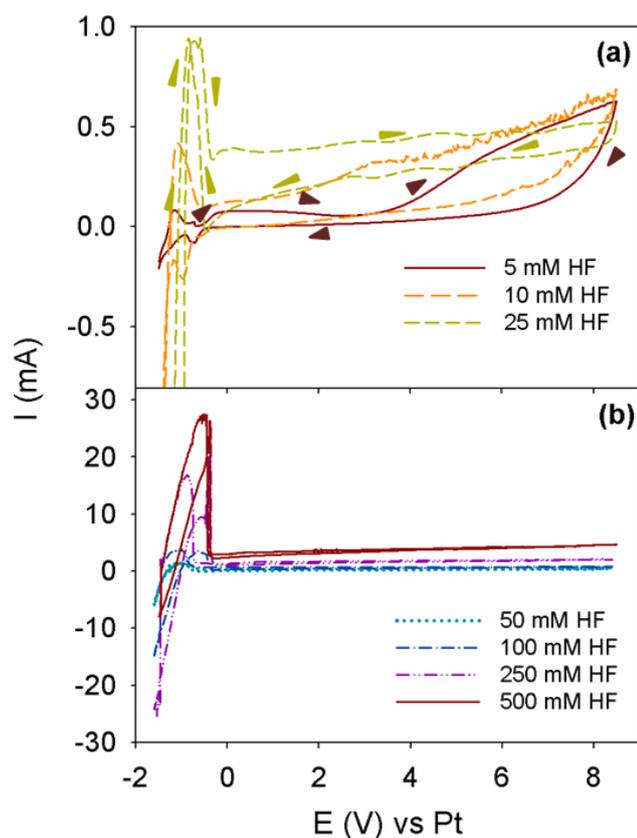
**Figura 3.3.** Diagramas para el ángulo de fase en función de la frecuencia de medición, obtenidos para las películas formadas por el anodizado de Ti en 0.1 M HClO<sub>4</sub>, durante un tiempo de 2.5 horas.

### 3.2 Efecto de la Concentración de HF sobre el Comportamiento Voltamperométrico del Electrodo de Ti

Para conocer la ventana de potencial dentro de la que se forma una película de óxido sobre el sustrato de Ti, en presencia de los iones fluoruro, se realizó una caracterización voltamperométrica del electrodo de Ti, en soluciones con diferentes concentraciones de HF. Las respuestas obtenidas en los diferentes electrolitos estudiados, se presentan en la Figura 3.4. El electrodo presentó dos tendencias diferentes dependiendo de la concentración de HF, indicando que los diferentes fenómenos que ocurren durante la formación de la película de óxido, están estrechamente relacionados con la concentración de HF.

Al iniciar el barrido de potencial, indicado con una flecha, en la solución 5 mM HF (Figura 3.4 (a)), se presenta un incremento de la corriente hasta que se forma una película de óxido sobre la superficie metálica, ocasionando que la corriente registrada alcance un máximo, después del cual empieza a disminuir lentamente, hasta que el barrido alcanza un potencial de 3.8 V. Entonces, se presenta un incremento continuo de corriente, haciéndose cada vez menos pronunciado, con el incremento de potencial durante el barrido. Este incremento de corriente, ha sido previamente atribuido a la

formación de una estructura porosa [94, 136]. Sin embargo, un fenómeno similar también ha sido relacionado con la hidratación/deshidratación de la película, por lo que también puede estar asociado a la inserción de los iones  $F^-$  dentro del óxido. Cuando se alcanza un potencial de 8.5 V vs Pt, el barrido es invertido, y se registra una disminución lenta de la corriente hasta alcanzar valores cercanos a cero, indicando la presencia de una película pasiva. A potenciales más negativos del OCP, se presenta un pico catódico, debido a la reducción del óxido formado sobre la superficie metálica [15, 16, 59]. Finalmente, cuando la dirección del potencial es nuevamente invertida, en un valor de -1.5 V vs Pt, se presenta un pico anódico, normalmente atribuido a la desorción de protones [15]. Este último pico anódico es comúnmente informado para películas de  $TiO_2$  [15, 16, 59]. El incremento en la concentración de HF a un valor de 10 mM,



**Figura 3.4.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ) del electrodo de Ti en soluciones  $0.1 \text{ M HClO}_4/x \text{ mM HF}$ . El valor de  $x$  está indicado en la figura, para cada voltamperograma.

Figura 3.4 (a), llevó a un desplazamiento de potencial de circuito abierto hacia valores más negativos, durante el barrido de potencial se presentó un pico anódico asociado al crecimiento de una película de óxido sobre el sustrato metálico. Posteriormente,

presentó un comportamiento similar al observado en el electrolito 5mM HF, pero con un incremento en la magnitud de las corrientes medidas.

El comportamiento voltamperométrico en las soluciones con concentraciones de HF entre 25 y 500 mM, Figura 3.4 (a y b), mostró un comportamiento muy similar. Al iniciar el barrido de potencial se presenta un rápido y considerable incremento de la corriente, hasta que se forma una capa de óxido sobre la superficie del metal, que provoca un pronunciado pico de corriente. La magnitud de la corriente medida en esta zona, muestra una clara dependencia con la concentración de HF en la solución, haciéndose notoriamente mayor, con el incremento en la concentración de HF. Después de este pico, la corriente se mantiene prácticamente constante durante todo el barrido de potencial, no obstante la magnitud de esta corriente es modificada con el incremento de la concentración de HF. Cuando el potencial es invertido, la magnitud de la corriente registra valores menores a los presentados en el barrido inicial (Figura 3.4 (a), para 25 mM HF); pero, a medida que se incrementa la concentración de HF en la solución, la diferencia entre las corrientes medidas en ambas direcciones de barrido, se hace cada vez más estrecha (Figura 3.4 (b)), debido al incremento en la severidad con que el óxido, formado sobre la superficie del metal, está siendo atacado por los iones  $F^-$  en la solución, como se resume en la ecuación (1.1). Cuando el potencial alcanza el mismo valor en el que se presentó el máximo de corriente en el barrido directo, nuevamente ocurre un incremento de corriente, pero de menor magnitud al previamente observado, y un nuevo pico anódico es formado. Debido al despojamiento del óxido formado en la superficie metálica, al continuar con el barrido se observa un considerable incremento de magnitud de la corriente, mostrando la presencia de una reacción de reducción, hasta que el barrido de potencial es nuevamente invertido.

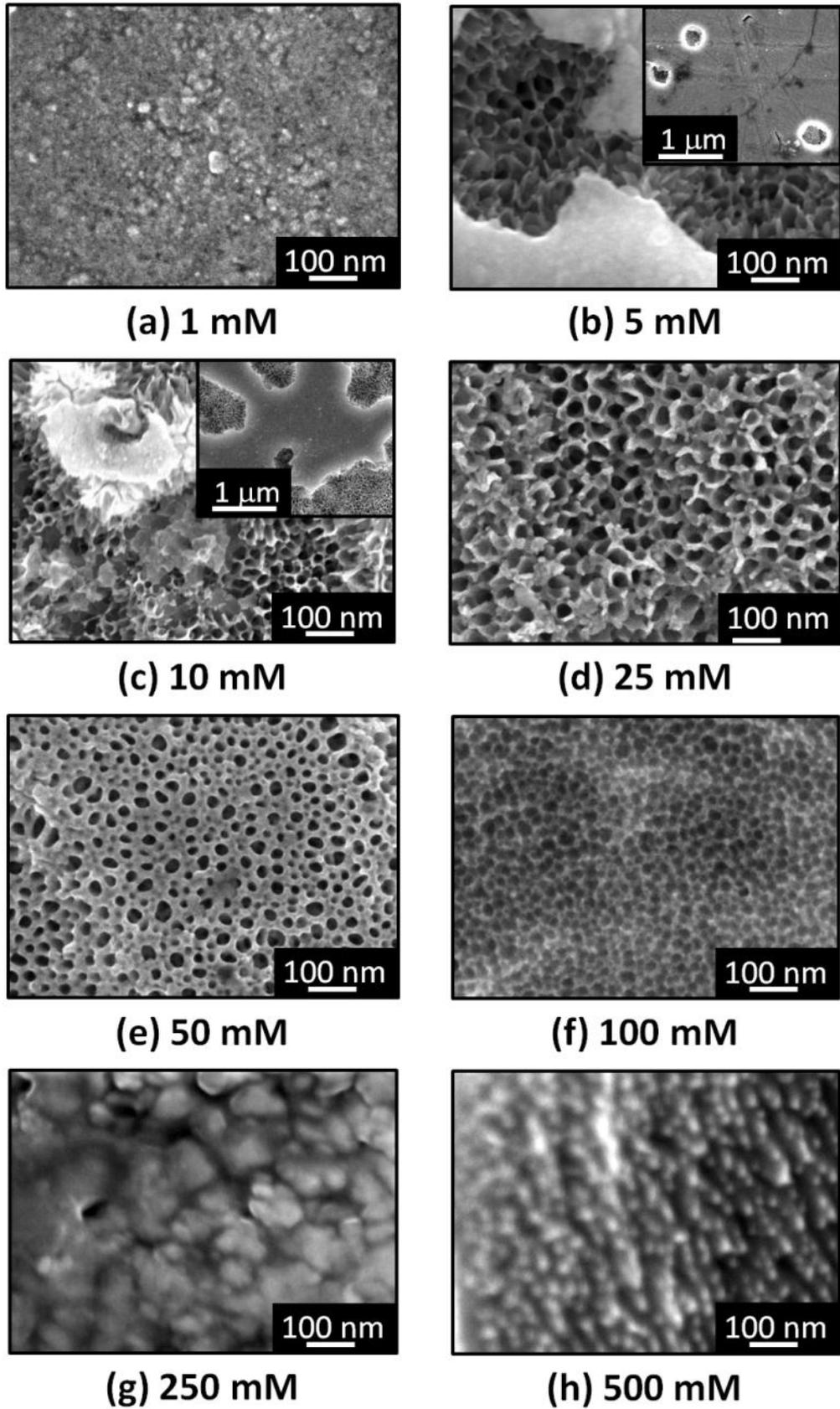
Vale la pena señalar que la presencia de iones fluoruro en el electrolito alteró considerablemente el comportamiento voltamperométrico del electrodo de Ti recién pulido, incrementando considerablemente las corrientes registradas y desplazando la reacción de oxidación del  $H_2O$  hacia potenciales mayores a los observados en ausencia de fluoruros, Figura 3.2 [123]. Adicionalmente, la presencia de iones fluoruro en el electrolito ocasionó que en el barrido inverso se registraran corrientes con magnitudes similares a las medidas en el barrido directo (Figura 3.4), a diferencia de cuando el óxido es formado en ausencia de iones fluoruro, que la corriente cae a valores cercanos a cero (Figura 3.2). Este comportamiento muestra que la presencia de iones fluoruro en

el electrolito altera las propiedades de la película de óxido formada sobre la superficie de titanio.

### 3.3 Caracterización Morfológica de las Películas Anódicas

El efecto de la concentración de HF sobre la morfología de las películas obtenidas después del anodizado potencioestático (6.5 V vs Pt) del Ti, se evaluó mediante la adquisición de imágenes de SEM, Figura 3.5. La morfología de las películas, después de 2.5 horas de anodizado, mostró ser dependiente de la concentración de HF en la solución, presentando dos transiciones; primero pasando de una estructura compacta a una porosa (Figuras 3.5 (a-d)), y luego de una estructura porosa a, nuevamente, una compacta (Figuras 3.5 (e-h)).

Para una concentración 1 mM HF, Figura 3.5 (a), se observó una película compacta sobre toda la superficie del electrodo. Con el incremento de la concentración a 5 mM, la película compacta mostró la presencia de defectos tipo picadura (ver figura inserta), dentro de los cuales se revelaba una estructura porosa interna; dicho en otras palabras, la estructura porosa parecía estar siendo recubierta por un depósito compacto de óxido, Figura 3.5 (b). Al incrementar la concentración de HF, a un valor de 10 mM, los depósitos no recubren por completo la película, presentándose de manera aislada, ver Figura 3.5 (c); por lo que, básicamente, se observa una estructura porosa. En las películas formadas a concentraciones de HF de 25 y 50 mM, se observa la presencia de nanotubos que se encuentran unidos entre ellos Figuras 3.5 (d y e). Esta estructura también conocida como estructura nanoporosa, es formada en medio acuoso cuando el  $E_F$  impuesto para su formación es menor a 10 V [135]. Con el incremento de la concentración de HF en la solución a 100 mM, la estructura porosa antes observada, parece estar siendo severamente atacada, presentándose como una superficie rugosa, Figura 3.5 (f). Esto indica que los nanotubos formados en estas condiciones están sufriendo ataque químico por los  $F^-$  en solución, llevando a una velocidad de disolución química de la estructura porosa formada, similar a la velocidad con la que están creciendo los poros que llevan a la formación de los nanotubos. Este ataque se hace más evidente con el incremento posterior en la concentración de HF (250 mM y 500 mM), en donde sólo se observa una película compacta con depósitos o nanopartículas en su superficie, Figuras 3.5 (g y h).

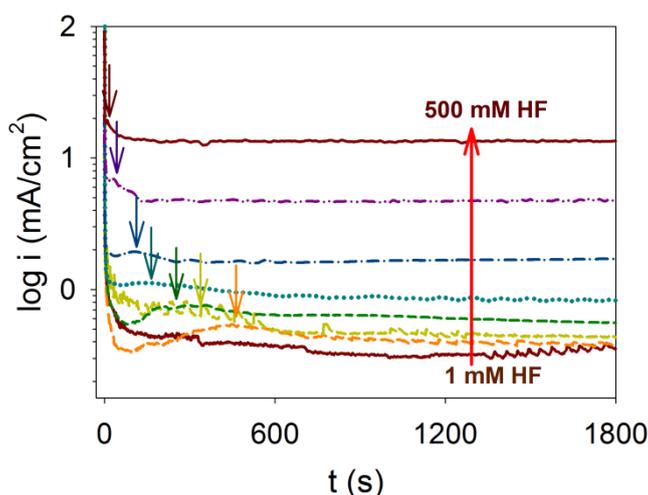


**Figura 3.5.** Imágenes de SEM de las películas de óxido formadas después de 2.5 horas de anodizado del electrodo Ti (6.5 V vs Pt) en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/*x* mM HF. El valor de *x* está indicado en la imagen de SEM respectiva.

Baurer *et al* [135], estudiaron el efecto de un amplio intervalo de concentraciones de HF (0.01%-1%) en soluciones 1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, sobre la morfología de las película formadas después del anodizado potencioestático durante 2 horas a 10 V. La variación de la concentración de HF también llevó a observar dos transiciones en la morfología de la película, mostrando una capa compacta a bajas concentraciones, y una película de nanotubos ordenados, a concentraciones intermedias, que es destruida por el severo ataque químico, a altas concentraciones de HF.

### 3.4 Crecimiento Potencioestático

Los cronoamperogramas obtenidos durante los 30 primeros minutos de crecimiento potencioestático de las películas, se muestran en la Figura 3.6, para cada una de las concentraciones de HF evaluadas.



**Figura 3.6.** Cronoamperogramas obtenidos durante la primera media hora de anodizado del electrodo de Ti, en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF (6.5 V vs Pt). Con flechas se indican los incrementos de corriente, relacionados con la formación de poros en el óxido.

Con excepción del cronoamperograma obtenido a 1 mM HF, las curvas *i vs t*, en la Figura 3.6, muestran las tres etapas típicamente observadas durante la formación de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Primero se presenta una rápida disminución de la corriente, debido a la formación de una película de óxido compacta sobre la superficie del metal. Después, se presenta un incremento de la corriente debido al ataque químico del F<sup>-</sup> (indicado en la figura con una flecha), provocando la disminución localizada del espesor de la película por la formación de poros, y re-oxidación del material. Posteriormente, la corriente

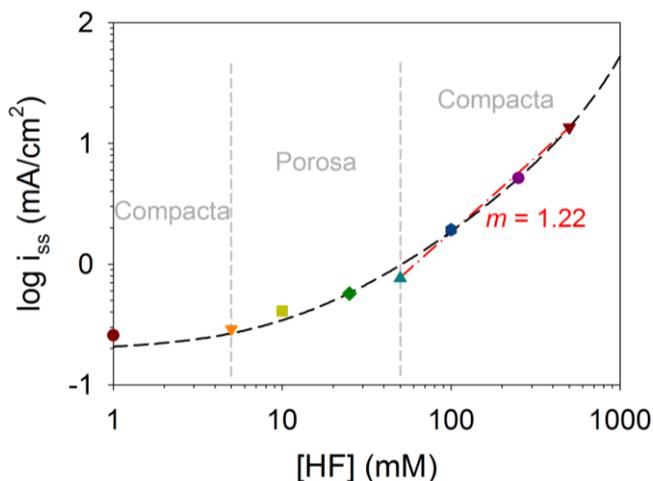
comienza a disminuir lentamente, hasta que finalmente alcanza un valor estacionario; valor en el que la velocidad de formación del óxido, es igual a la velocidad con la que se está disolviendo [1-10]. Cabe notar que el tiempo en que aparece el incremento de corriente, indicado con una flecha, se hace cada vez menor, a medida que se incrementa la concentración de HF en la solución, fenómeno que puede estar relacionado con el aumento en la agresividad del medio. Además, el incremento en la concentración de HF desde 1 mM hasta 500 mM, lleva a una variación de un orden de magnitud, en las corrientes registradas.

La densidad de corriente en estado estacionario,  $i_{ss}$ , medida después de 2.5 horas, en función de la concentración de HF en el electrolito, se encuentra graficada en la Figura 3.7. El valor de  $i_{ss}$  se incrementa en 2 órdenes de magnitud, con la variación de la concentración de HF desde 1 mM hasta 500 mM. Cabe señalar, que la curva obtenida al graficar  $\log i_{ss}$  vs  $\log [\text{HF}]$  muestra una dependencia exponencial entre estos dos parámetros: a bajas concentraciones (1 mM y 5 mM) la variación de la corriente es casi nula, correspondiendo a la zona donde se observaron las películas compactas sobre el electrodo (Figura 3.5). En el intervalo de concentraciones intermedias (entre 5 mM y 50 mM), se muestra un incremento en el valor de  $\log i_{ss}$ . Finalmente, a altas concentraciones de HF, la corriente incrementa de una manera más pronunciada. Este comportamiento, y su relación con la morfología observada, Figura 3.5, parecen indicar que están ocurriendo cambios en el crecimiento de la película, posiblemente asociados a la inserción de los iones fluoruro, que están controlando la morfología de la película porosa. Tribollet y Col. [94] mostraron una dependencia lineal entre la  $i_{ss}$  y la  $[\text{F}^-]$  para el anodizado potencioestático de Ta, con una pendiente de 1.2, similar a la obtenida del ajuste lineal (1.22) en la zona de altas concentraciones (Figura 3.7).

### **3.5 Caracterización *in-situ* del Crecimiento de la Película Compacta Mediante EIS**

Los espectros de impedancia obtenidos en los electrolitos evaluados, mostraron que después de 1 hora de anodizado, se alcanza un estado estacionario, concordando con los transitorios de corriente registrados durante el crecimiento de la película de óxido (ver Figura 3.6). Los diagramas de impedancia, experimentalmente obtenidos después de 2.5 horas de anodizado (6.5 V vs Pt), se presentan en la Figura 3.8, para cada una de las concentraciones de HF, que están siendo estudiadas.

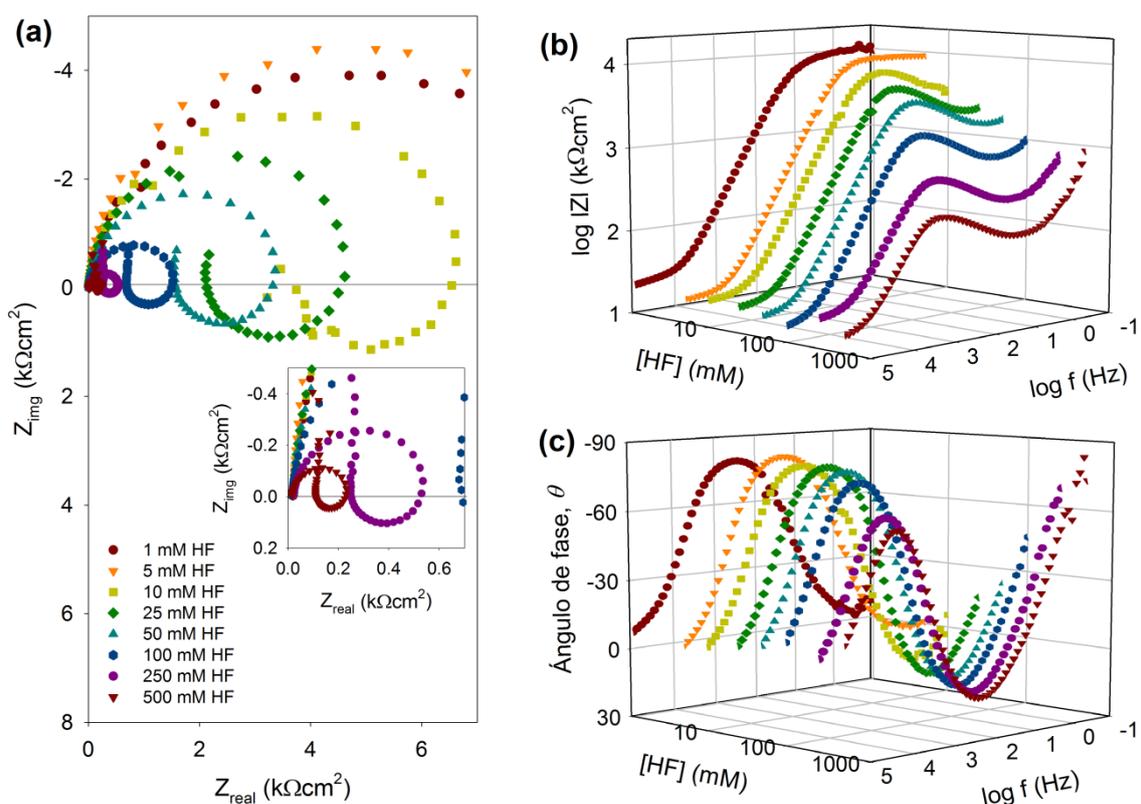
Para las concentraciones de 1 y 5 mM de HF, sólo una constante de tiempo puede ser identificada dentro del intervalo de frecuencias empleados para la caracterización, y es atribuida a la resistencia y capacitancia de la película de óxido formada sobre el sustrato metálico (Figura 3.8), similar a lo observado en la Figura 3.3 cuando la película anódica es formada en 0.1 M HClO<sub>4</sub>, libre de iones fluoruro. Este comportamiento se presenta en el intervalo de concentraciones de HF, en donde se observa la formación de una película de óxido compacta, Figura 3.5 (a y b).



**Figura 3.7.** Efecto de la concentración de HF (mM) sobre la  $i_{ss}$  (mAcm<sup>-2</sup>) obtenida después de 2.5 h de anodizado potencioestático (6.5 V vs Pt) de electrodos de Ti, en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x mM HF. La línea discontinua (---) representa el ajuste exponencial de los datos experimentales. La línea (- · -) representa el ajuste lineal en la región de altas concentraciones de HF.

Los espectros de impedancia (Figura 3.8) muestran, para las películas crecidas a concentraciones de HF mayores o iguales a 10 mM, la presencia de por lo menos 3 constantes de tiempo, como ha sido previamente informado por otros investigadores, para el anodizado del Ti en medios con iones F<sup>-</sup> [54, 94, 113, 124, 125, 130, 131]. En la región de altas frecuencias, se observa un comportamiento típico de un circuito RC en paralelo, debido a la resistencia y capacitancia de la película de óxido formada sobre la superficie del metal. Posteriormente, se observa un comportamiento inductivo comúnmente relacionado a la adsorción de especies de carga negativa sobre la superficie del óxido, en este caso los iones F<sup>-</sup> [54]. Finalmente, se presenta un comportamiento pseudocapacitivo, mostrándose como un incremento de la impedancia imaginaria (Figura 3.8 (a y b)), y del ángulo de fase (Figura 3.8 (c)).

En los diagramas de impedancia obtenidos cuando la película es formada en ausencia de iones fluoruro, sólo se detecta un bucle capacitivo asociado a la resistencia y capacitancia de la película de óxido (Figura 3.3), por lo que el comportamiento inductivo y pseudo-capacitivo observados en la Figura 3.8, están asociados con la presencia de iones fluoruro en el electrolito. La ausencia del comportamiento inductivo y el pseudo-capacitivo, a bajas concentraciones de iones fluoruro (Figura 3.8), no necesariamente indican que estos procesos no se estén llevando a cabo durante la formación de las películas en estos electrolitos, sino que el tiempo de relajación de estos procesos es muy pequeño, como para ser detectados dentro del intervalo de frecuencias empleados para la caracterización.



**Figura 3.8.** Diagramas de (a) Nyquist, y de Bode para: (b) la magnitud de la impedancia y, (c) el ángulo de fase, obtenidos después de 2.5 horas de anodizado del electrodo Ti en soluciones 0.1 M  $\text{HClO}_4/x$  mM HF, el valor  $x$  es indicado en la figura.

El incremento de la concentración de HF provocó importantes variaciones en los diagramas de impedancia, Figura 3.8. En general, el incremento de la concentración llevó a una disminución de la magnitud de las impedancias en la región de altas frecuencias, Figura 3.8 (a y b), acompañado con una disminución en el ángulo de fase,

Figura 3.8 (c). El bucle inductivo también fue afectado, presentándose a mayores frecuencias, y con una menor impedancia, con el incremento de la concentración de HF. El elemento pseudocapacitivo, se presenta a frecuencias cada vez mayores con el incremento de la concentración de HF, alcanzado valores de  $\theta$  de hasta  $-90^\circ$  cuando la concentración de HF es 0.5 M.

Cabe señalar, que aunque en el intervalo de concentraciones comprendido entre 10 mM y 500 mM, los espectros de impedancia mostraron ser dependientes de la concentración de HF, no se observó una alteración en el comportamiento electroquímico del electrodo, que pudiera relacionarse con lo observado en las imágenes de SEM (Figura 3.5).

### 3.5.1 Circuito eléctrico equivalente.

Para obtener información cuantitativa de los diagramas de impedancia experimentales, éstos son ajustados con el circuito eléctrico equivalente, *eec*, que se muestra en la Figura 2.1, previamente reportado para el comportamiento EIS de este tipo de películas [54, 92-97].

Es importante mencionar que, a pesar de las modificaciones morfológicas de la interface óxido/solución observadas en el amplio intervalo de concentraciones de HF (Figura 3.5), se utilizó el mismo *eec* para analizar los espectros de las películas formadas en presencia de concentraciones de HF mayores a 10 mM.

Para el caso de las películas formadas a concentraciones de HF de 1 mM y 5 mM, en dónde sólo se observa una constante de tiempo, se empleó un *eec*,  $R(RC)$ , que consta de una resistencia  $R_s$ , resistencia de la solución, en serie con un circuito  $R_bC_b$ , que representan la resistencia y la capacitancia de la capa de óxido.

La discusión de los resultados obtenidos de los ajustes al *eec*, se presenta según el intervalo de frecuencias:

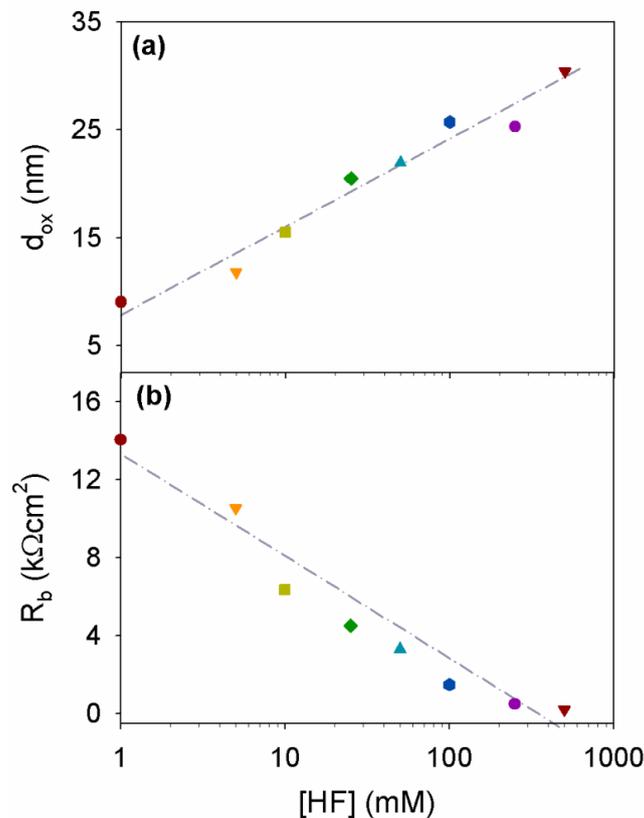
**Dominio de altas frecuencias.** Las películas nanoporosas de  $\text{TiO}_2$  cuentan con una capa compacta interna que se forma durante el anodizado. La formación de esta capa en la interface Ti/óxido, obedece a la oxidación del metal en las primeras etapas de la formación de la película. No obstante, esta capa siempre estará presente en todo el proceso de formación de los nanotubos, y su espesor parece estar relacionado con el

diámetro interno de los nanotubos [57]. Desafortunadamente los análisis *ex situ* (i.e. SEM, TEM), modifican la naturaleza de esta película, en la preparación previa al análisis (cortes transversales). Por lo que el estudio de esta capa compacta no es comúnmente reportado. Sin embargo, con ayuda de la EIS, y de una manera no invasiva, se tiene acceso a información de esta película de óxido, que está representado por las componentes  $R_b$  y  $C_b$  del *eec* (Figura 2.1).

El espesor de la película compacta,  $d_{ox}$ , se obtuvo de la capacitancia  $C_b$  mediante la siguiente ecuación (3.1):

$$d_{ox} = \frac{\varepsilon \times \varepsilon_0}{C_b} \quad (3.1)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8.85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ ) y  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica de la película de óxido, asumida a un valor 50 [12]. La variación del  $d_{ox}$  estimado, en función de la concentración de HF, se muestran en la Figura 3.9 (a).



**Figura 3.9.** Efecto de la concentración de HF sobre (a) el espesor de la película compacta,  $d_{ox}$  (nm) y (b) la resistencia de la película compacta formada después de 2.5 horas de anodizado potenciostático del Ti.

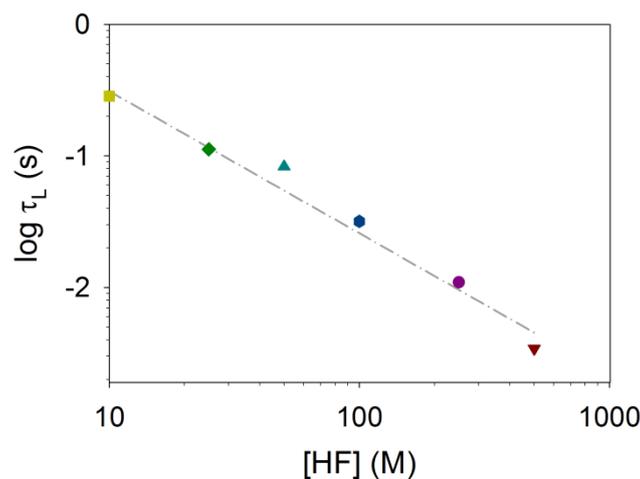
El incremento de la concentración de HF en la solución, provocó un aumento considerable en el espesor de la película compacta, lo que puede entenderse como un incremento en la razón de crecimiento del óxido con el potencial impuesto. La variación en la razón de crecimiento de la película compacta, en electrolitos que contienen iones F<sup>-</sup>, ha sido informada por otros investigadores, presentando resultados contradictorios, pues así como se ha informado un incremento en la razón de crecimiento, también se ha informado una disminución en este valor [94, 124, 125]. El incremento en el espesor de la película compacta ( $d_{ox}$ ) aquí observado, puede estar relacionado con la variación en las propiedades eléctricas de las películas, debido a la inserción de iones F<sup>-</sup> [54], que muestran la formación de un óxido cada vez menos resistivo con el incremento en la concentración de HF, Figura 3.9 (b); por lo que la caída de potencial a través de la película anódica es cada vez menor, permitiendo la formación de películas con mayores espesores.

La disminución de  $R_b$  con la concentración de HF, Figura 3.9 (b), confirma lo observado en la Figura 3.7, en donde se observó una dependencia exponencial entre  $\log i_{ss}$  y  $\log [HF]$ . En este caso, la dependencia lineal de  $R_b$  con el  $\log [HF]$ , muestra un decaimiento exponencial de la resistencia de la película de óxido formado con la concentración de iones fluoruro en la solución. La disminución exponencial de la resistencia de la película, muestra que los iones fluoruro modifican gradualmente las propiedades de la película de óxido formada durante el anodizado.

Vale la pena resaltar que la magnitud de la resistencia medida para la película de óxido formada en presencia de iones fluoruro es, y hasta en más de un orden de magnitud, menor que la que podría estimarse de los diagramas de impedancia en la Figura 3.3 para películas anódicas de Ti formadas en un electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub>, libre de iones fluoruro. Esto muestra que los iones fluoruro presentes en el electrolito modifican considerablemente las propiedades de la película de óxido formada.

***Dominio de frecuencias intermedias.*** El bucle inductivo observado en el intervalo de frecuencias intermedias, ha sido observado para películas pasivas de otros metales válvula, que son formadas en medios agresivos [92-98, 113, 130, 131]. Este comportamiento ha sido relacionado con un exceso de carga superficial negativo, debido a la acumulación de vacancias metálicas en la interface óxido/electrolito, que acelera el transporte de vacancias de oxígeno [92, 93]. Este comportamiento se puede

describir mediante la constante de tiempo del pseudoinductor que se está presentando  $\tau_{SC}$ , donde:  $\tau_{SC} = L_{SC}/R_{SC}$  [54]. En la Figura 3.10 (a) se presenta la variación de  $\tau_{SC}$  con la concentración de HF, en doble escala logarítmica. La disminución del  $\tau_{SC}$  con la concentración de HF, muestra que este fenómeno se hace presente cada vez más rápido, conforme la solución se hace más agresiva, indicando un efecto acelerador de la adición de HF a la solución, sobre el exceso de carga superficial negativo creado en la interface óxido/electrolito; comportamiento que está de acuerdo con lo observado durante la anodización del W en medios con iones  $F^-$  [97], donde el comportamiento pseudo-inductivo (o capacitancia negativa) mostró un incremento en la velocidad de transporte de los defectos puntuales dominantes. Normalmente, estos defectos son atribuidos a las vacancias de oxígeno que se generan en la interface Ti/óxido y migran hacia la interface óxido/electrolito; para el caso particular aquí estudiado, podría estar relacionado con el incremento en la aniquilación de las vacancias de oxígeno, por la inserción de los iones  $F^-$  dentro del óxido metálico formado [54].

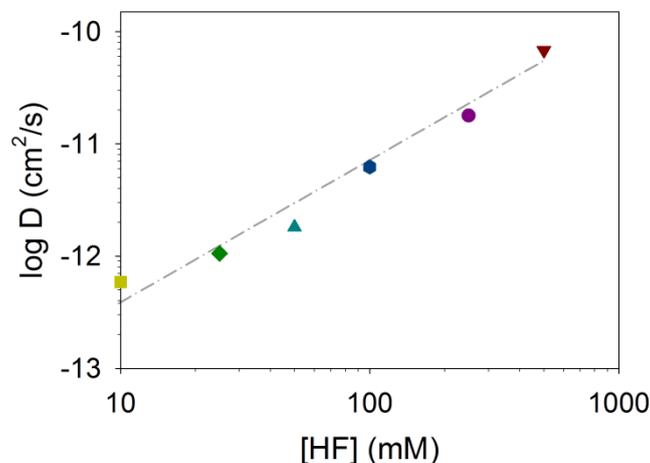


**Figura 3.10.** Efecto de la concentración de HF sobre la constante de tiempo del pseudo-inductor,  $\tau_{SC} = L_{SC}/R_{SC}$ , observado a frecuencias intermedias en los diagramas de Bode (Figura 3.8).

**Dominio de bajas frecuencias.** Los valores del coeficiente de difusión de los iones fluoruros en la película compacta  $D$ , estimados de la frecuencia característica de la capacitancia observada a bajas frecuencias (Ecuación 2.2), para las películas formadas en electrolitos con diferente concentración de HF, se encuentran en la Figura 3.11. Los valores de  $D$  estimados se encuentran en el mismo orden de magnitud a los reportado por Kong para el anodizado de Ti en electrolitos con HF/HClO<sub>4</sub> [54]. El incremento de

la concentración de HF de 10 mM hasta 500 mM, provoca que el valor de  $D$  aumente en aproximadamente dos órdenes de magnitud. El por qué de esta dependencia, puede estar ligado a que, como se muestra en las Figuras 3.4 y 3.6, el incremento en la concentración de HF llevó a una disminución en la resistencia a la transferencia de carga para la oxidación del Ti, provocando que la oxidación del sustrato metálico se presente más rápidamente. Esto conlleva a una mayor formación de vacancias de oxígeno en el óxido de titanio, incrementando así el coeficiente de difusión de los iones  $F^-$  en la película compacta; pues es a través de estos defectos, que los iones  $F^-$  se insertan y migran, dentro de la película de óxido formada.

Otra razón que puede estar asociada al incremento observado en  $D$ , está relacionado con a la disminución de  $\tau_{SC}$ , que representa un incremento en el exceso de carga superficial negativo debido a: la adsorción de  $F^-$  y al incremento de vacancias metálicas en la interfase óxido/electrolito [92, 93]. Como se señaló anteriormente, el incremento en este parámetro, representa un aumento en el transporte de las vacancias de oxígeno dentro de la película, por entre las cuales, los iones  $F^-$  en solución, se insertan en el óxido.



**Figura 3.11.** Efecto de la concentración de HF sobre el coeficiente de difusión para los iones  $F^-$  dentro de la película compacta, estimado de la frecuencia característica (Ecuación 2.2) de la capacitancia observada a bajas frecuencia (Figura 3.5).

El incremento en el valor de  $D$  explica la fuerte variación en la resistencia de la película ( $R_b$ ), con la variación en la concentración de HF, ver Figuras 3.7 y 3.9 (b), ya que al incrementarse el coeficiente de difusión, la velocidad con la que viajan los iones  $F^-$  dentro del material va a ser mayor, esperándose la acumulación de estos iones en la

interface Ti/TiO<sub>2</sub>. La mayor inserción de iones fluoruro dentro de la película anódica, también lleva a que ésta sea más propensa a la disolución por parte del electrolito, razón por la que en el Figura 3.5 (f-h) se observó un cambio morfológico debido al considerable ataque químico de la película.

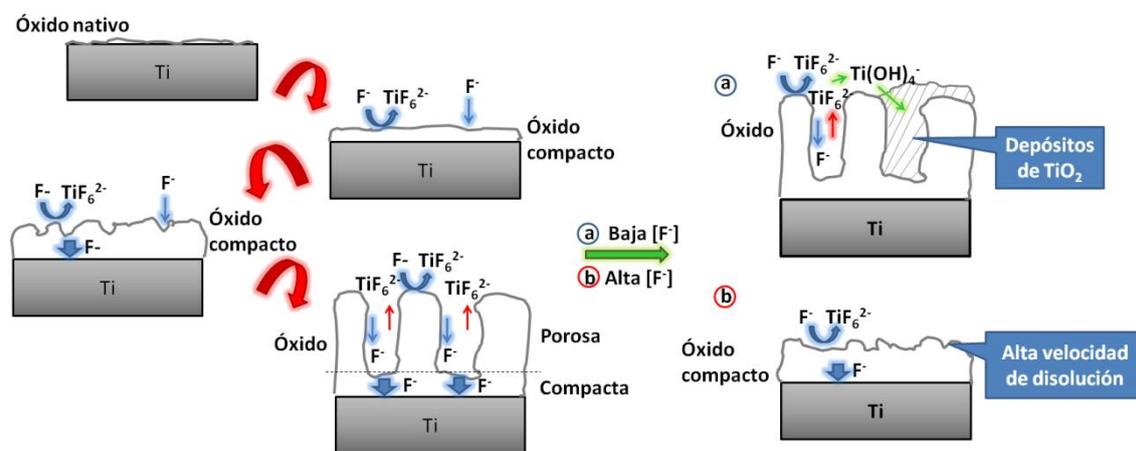
### 3.5 Discusión de resultados

La incorporación de aniones, presentes en el electrolito al óxido crecido, ha sido informada para la mayoría de las condiciones en las que se realiza la anodización de sustratos metálicos [33-38]. Para el caso particular de la anodización de sustratos de Ti en medios que contienen F<sup>-</sup>, se ha encontrado que la parte interna consta de una película rica en iones F<sup>-</sup>, mientras que la parte externa, está compuesta principalmente por el óxido metálico formado [7, 47-50]. La acumulación de iones F<sup>-</sup> ha sido atribuida a la alta migración de estos iones, comparada con la de los O<sup>2-</sup> [56]. Sin embargo, aun no está completamente claro, qué papel específico cumple este proceso, en la formación de los nanotubos ordenados de TiO<sub>2</sub> [54].

En los resultados obtenidos en este estudio, se observó una variación considerable en las propiedades de las películas de TiO<sub>2</sub> formadas por anodizado, con la composición del electrolito empleado, debido a la inserción de iones F<sup>-</sup> [47-50, 54, 56]. Adicionalmente, este fenómeno también tuvo repercusiones importantes en la morfología de la película de óxido formado, Figura 3.5, lo que deja entre ver que puede existir una relación entre la morfología de la película porosa y las propiedades de la película compacta. Sin embargo, a pesar de que la variación de la concentración de iones F<sup>-</sup> llevó a cambios sistemáticos en las propiedades de la película ( $d_{ox}$ ,  $R_b$ ,  $D$ ), la aparición de una morfología tipo nanotubos, parece estar influenciada por otros procesos que también están ocurriendo sobre la superficie del óxido.

En la Figura 3.12 se esquematiza la formación de las películas anódicas en medios con F<sup>-</sup>, y la influencia de la concentración de F<sup>-</sup> sobre la morfología finalmente obtenida, basado en lo observado en las imágenes de SEM de la Figura 3.5. Al imponer el potencial, para la anodización del sustrato, se forma una película de óxido compacta, que es atacada por los iones F<sup>-</sup> llevando a la formación de poros, provocando el incremento de corriente observado en las cronoamperometrías de la Figura 3.6. La disolución del óxido, provoca que se generen vacancias metálicas en la interface

óxido/electrolito, creando un exceso de carga superficial negativo, que incrementa la migración de las vacancias de oxígeno hacia la interface óxido/electrolito [92-97], defectos por los cuales los iones  $F^-$  presentes en la solución se insertan dentro del óxido y se transportan hacia el sustrato metálico. La fuerza propulsora para el transporte de los iones  $F^-$  dentro de la película de óxido, es el potencial impuesto para la formación de la película óxido. El crecimiento de la película externa porosa se ha atribuido al flujo del óxido en la película compacta que “empuja” al óxido alrededor de la base de los poros formados por el ataque químico inicial. Este fenómeno se origina debido a la plasticidad generada por el incremento sustancial en el movimiento de los iones ( $F^-$ ,  $O^{2-}$  y  $Ti^{4+}$ ) dentro del campo eléctrico impuesto para formar la película; así como, a los esfuerzos generados por el incremento de volumen [7, 51, 52]. De esta manera, la inserción del ion  $F^-$  y la magnitud en la modificación de las propiedades de la película compacta, está jugando un rol determinante en la formación de la película porosa, así como, también lo hará, en sus propiedades.



**Figura 3.12.** Representación esquemática de la formación de las películas anódicas, obtenidas experimentalmente, dentro del intervalo de concentraciones de HF estudiado.

Finalmente, dependiendo de la concentración de iones  $F^-$  en la solución, se van a obtener diferentes morfologías. A bajas concentraciones de HF, los iones  $Ti^{4+}$  formado en la base de los tubos por la oxidación electroquímica, no son efectivamente complejados por los iones  $F^-$  presentes en la solución, para formar  $TiF_6^{2-}$ , por lo que estos forman precipitados de  $TiO_2$  sobre la estructura porosa, que pueden llevar a la formación de una película compacta sobre el electrodo de Ti, Figuras 3.5 (a-c). Para concentraciones intermedias, la estructura porosa es conservada, Figuras 3.5 (d-e).

Mientras que a concentraciones altas de iones  $F^-$ , debido al severo ataque químico por la alta inserción de los iones  $F^-$  dentro del óxido, la capa porosa es disuelta, dejando sólo la película compacta, Figuras 3.5 (f-h).

### 3.6 Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran claramente que las propiedades de la película están siendo considerablemente alteradas por la inserción del anión  $F^-$  en la estructura del óxido. La inserción de este anión dentro del material, modifica notoriamente el crecimiento y las propiedades de la película compacta formada en la interface Ti/óxido. Entonces, la función principal de los iones  $F^-$  puede no estar únicamente relacionada con la formación de las picaduras, que dan origen a los nanotubos, sino que también, con el crecimiento de la estructura porosa ordenada. Por lo tanto, la aparición de los nanotubos, estará determinada no sólo por la velocidad con la que se presenten procesos como la formación y crecimiento de las picaduras, y la disolución del óxido; sino que también, la magnitud en la modificación de las propiedades de la película anódica, provocada por la inserción de iones  $F^-$ .

# CAPÍTULO 4

## Efecto de la Composición del Electrolito sobre el Crecimiento de Películas Nanoporosas de TiO<sub>2</sub>

---

En el presente capítulo se lleva a cabo un estudio del efecto de la composición del electrolito sobre las propiedades y el crecimiento de la película anódica de TiO<sub>2</sub>. El empleo de diferentes contra-iones (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) en el crecimiento de la película de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en electrolitos ácidos acuosos, provoca una variación en el tamaño de poro, asociado a un incremento en la inserción de los iones fluoruros, que hacen que la película formada sea más propensa al ataque químico. Por otra parte, en electrolitos a base de etilenglicol, el porcentaje de H<sub>2</sub>O mostró controlar el ataque químico del electrolito al óxido; mientras que la concentración de NH<sub>4</sub>F llevó a una mayor variación en las propiedades de la película compacta, asociado a un incremento en la inserción de los iones fluoruro dentro del óxido. Adicionalmente, un análisis superficial empleando XPS muestra que en el electrolito a base de etilenglicol, la composición del electrolito también influye en la estequiometría del óxido formado.

---

En el capítulo anterior se mostró la posibilidad de emplear la espectroscopía de impedancia electroquímica para el estudio del crecimiento de películas anódicas de TiO<sub>2</sub> en electrolitos con iones fluoruro. Los resultados mostraron que la inserción de los iones F<sup>-</sup> y la magnitud en la modificación de las propiedades de la película compacta, juegan un papel muy importante en la formación de la estructura porosa. Sin embargo, existen diferentes formas de alterar el entorno químico de los iones fluoruro, y así su interacción con el óxido, controlando la composición y morfología de la película.

En la literatura la mayor cantidad de reportes sobre el crecimiento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en medios acuosos, emplean HF o  $\text{NH}_4\text{F}$  indistintamente [1-10, 137, 138]; desconociéndose si el contra-ion empleado puede afectar las propiedades de la película de óxido, y de qué manera lo hace.

Adicionalmente, las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  más comúnmente reportadas hoy en día, son las llamadas de tercera generación, en donde el solvente consiste de mezclas de  $\text{H}_2\text{O}$  y etilenglicol, desde 1% hasta 50% en volumen. Por otra parte, la fuente de fluoruro en estos electrolitos es el  $\text{NH}_4\text{F}$ , reportándose la obtención de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en un amplio intervalo de concentraciones de esta sal. Sin embargo, aparte del trabajo recientemente publicado por Bojinov [113, 131], se conoce poco sobre el efecto de estas dos variables (%  $\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{NH}_4\text{F}]$ ) sobre las propiedades de la película formada mediante anodizado.

Con el fin de contribuir al entendimiento de la influencia de las variables operacionales, relacionadas a la composición y naturaleza del electrolito empleado para la formación potenciostática de películas nanoporosas de  $\text{TiO}_2$ , a continuación se presenta un estudio en el que se evalúa el efecto del contraion en electrolitos acuosos, y el efecto de la  $[\text{NH}_4\text{F}]$  y el %  $\text{H}_2\text{O}$  en electrolito a base de etilenglicol, sobre la morfología de la película anódica, y las propiedades de la película compacta.

#### **4.1 Efecto del contra-ion en las propiedades y morfología de películas formadas en medio acuoso**

Diferentes investigadores han comparado el uso de varios contra-iones para la formación de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado [137-143]. Sin embargo, estos estudios se llevaron a cabo en electrolitos con diferente: pH, tiempo de anodizado, o solvente; por lo que hay poca información para esclarecer el papel que desempeña el contra-ion, en la formación de estas estructuras porosas auto-organizadas. Por estas razones, la evaluación del efecto del contra-ión sobre el crecimiento y las propiedades de la película compacta del óxido se evaluó en un electrolito acuoso 0.1 M  $\text{HClO}_4/0.05 \text{ M F}^-$ , utilizando HF o  $\text{NH}_4\text{F}$ . Para efectos prácticos, en este capítulo se hará referencia a HF o  $\text{NH}_4\text{F}$  para citar cualquiera de estos dos electrolitos, respectivamente. El crecimiento y caracterización de las películas se llevó a cabo según el procedimiento indicado en la sección 2.2.

### 4.1.1 Caracterización Morfológica

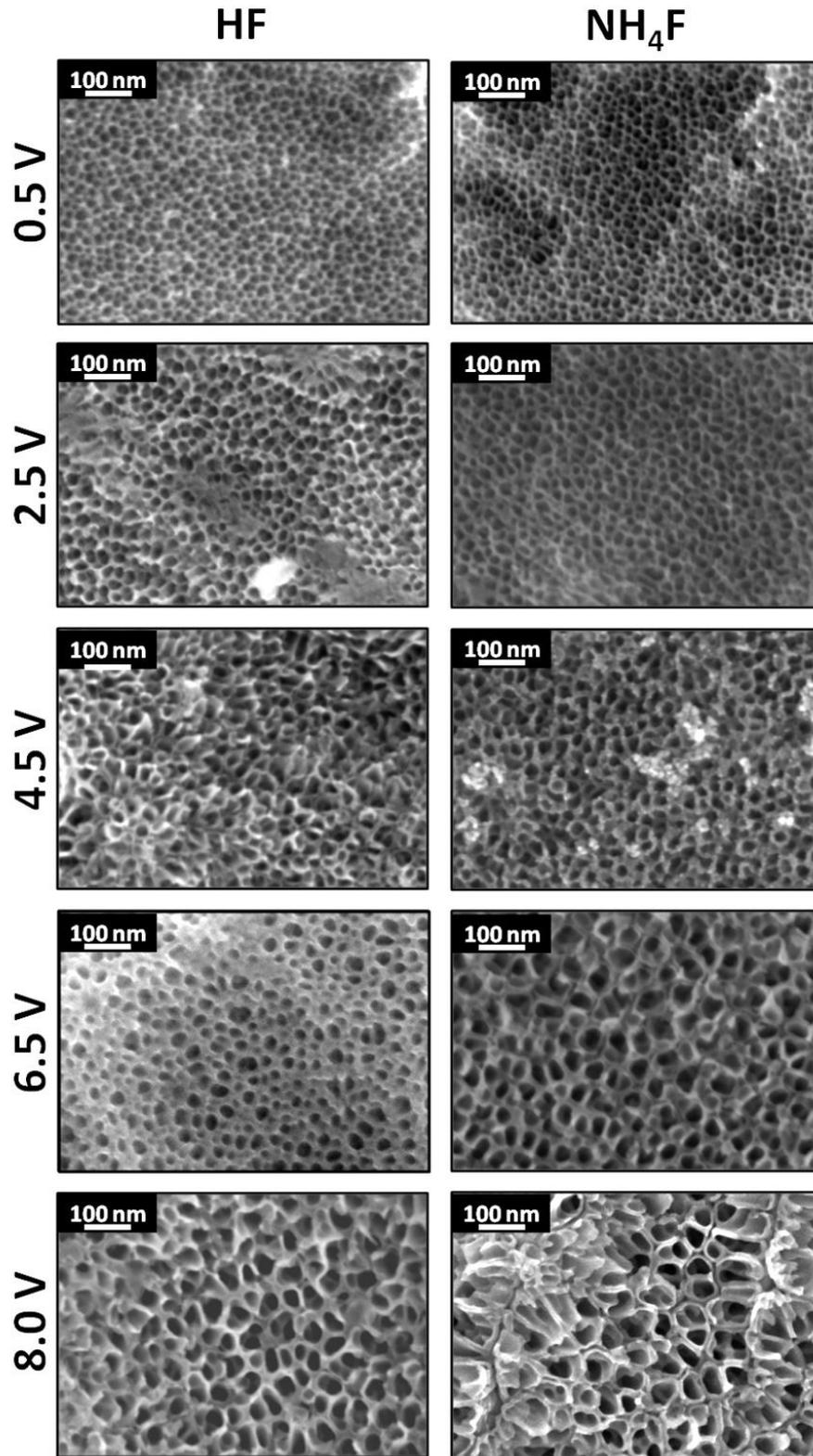
Las imágenes de SEM de las películas formadas después de 2.5 h de anodizado potencioestático a diferentes potenciales de formación ( $E_F$ ), en los dos electrolitos HF y  $\text{NH}_4\text{F}$ , se muestran en la Figura 4.1.

La Figura 4.1 muestra que en ambos casos, el incremento en  $E_F$  lleva a un incremento del diámetro interno de los poros. Sin embargo, el tamaño y la forma de los poros se modifican con la naturaleza del electrolito empleado para la formación de las películas. Cuando se utilizó HF, se formó una estructura nanoporosa, nanotubos con paredes unidas. En contraste, cuando se utilizó  $\text{NH}_4\text{F}$  en lugar de HF, las paredes de los nanoporos se separan a un  $E_F$  de 6.5 V formando nanotubos. La formación de este tipo de estructuras también en electrolitos que contienen HF, se ha observado sólo a potenciales mayores a 10 V [135, 144].

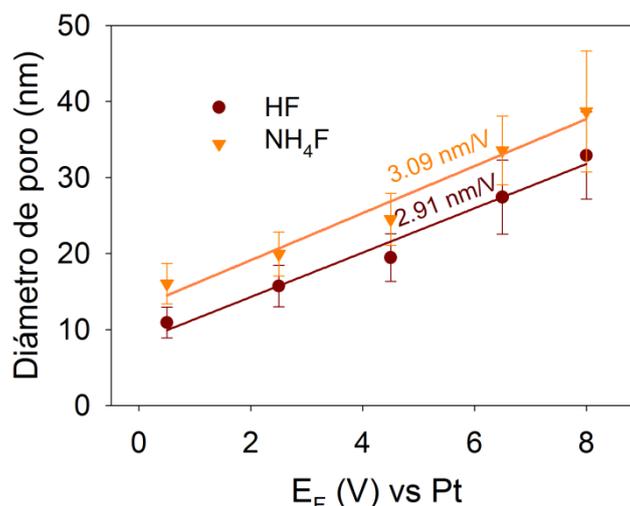
Schmuki y col. [140] estudiaron la influencia de diferentes sales de flúor en el anodizado de láminas de titanio, a 20 V durante 6 h en electrolitos con pH neutro, y observaron la formación de precipitados en la superficie de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , cuando se empleó  $\text{K}^+$  o  $\text{Cs}^+$  como contraiones, lo que no permitió comparar el papel específico de cada una de las sales en la formación de películas porosas. Adicionalmente, ellos reportan un diámetro de poro similar cuando las películas son formadas en presencia de  $\text{Na}^+$  o  $\text{NH}_4^+$  como contra-ion. Grimes y col. [141] estudiaron la influencia de diferentes contra-iones ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{BnMe}_3\text{N}^+$ ) en el anodizado de láminas de titanio a diferentes potenciales de formación, en mezclas de formamida y agua. Los resultados obtenidos no son comparables, ya que se emplearon diferentes tiempos de anodización para el crecimiento de las películas. Sin embargo, vale la pena señalar que los autores atribuyeron las diferencias morfológicas observadas a que las sales cuaternarias de amonio modifican la doble capa eléctrica, alterando el ataque químico producido por los iones fluoruro, durante la formación de la película.

De imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura 4.1, se estimó el diámetro interno de los poros (de un promedio de aproximadamente 100 datos), en función del  $E_F$  impuesto para formar la película (2.5 h) en los diferentes electrolitos, ver Figura 4.2. En ambos casos se obtuvo una correlación lineal de los datos, como ha sido previamente encontrado por diferentes investigadores. Sin embargo, cabe señalar que el diámetro promedio de los poros formados en  $\text{NH}_4\text{F}$ , es ligeramente mayor que el

obtenido para la película crecida en HF, indicando un mayor ataque químico por parte del electrolito.



**Figura 4.1.** Imágenes de SEM de las películas formadas después de 2.5 h de anodizado potenciales de formación ( $E_F = 0.5$  V, 2.5 V, 4.5 V, 6.5 V y 8.0 V), en 0.1 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M F<sup>-</sup>, utilizando HF o NH<sub>4</sub>F, indicados en la figura.

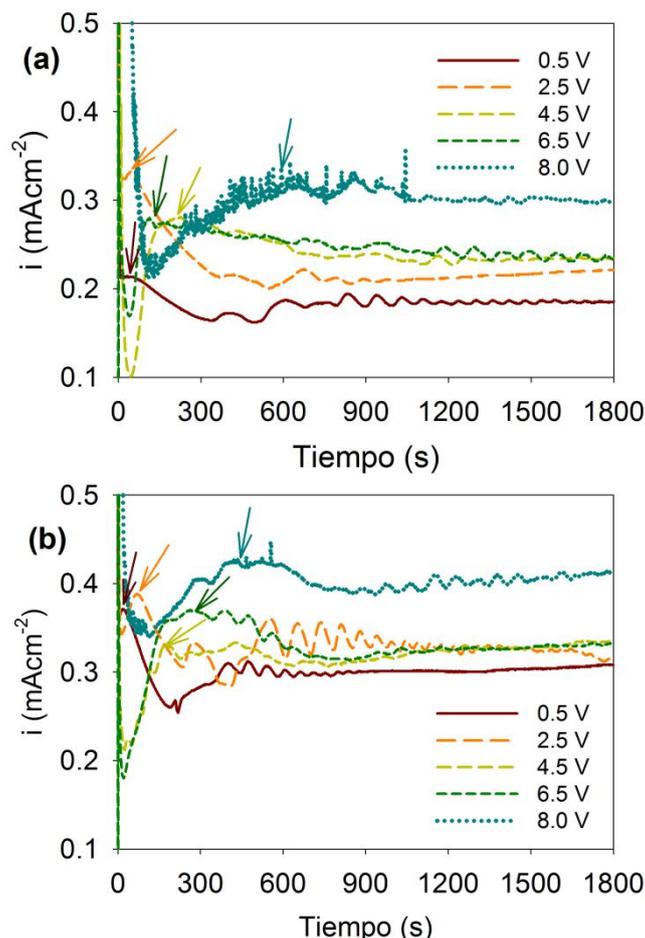


**Figura 4.2.** Variación del diámetro interno del poro con el potencial empleado para la formación de las películas ( $E_F$ ), donde se indica el electrolito empleado para la formación de las películas. La razón de crecimiento de los poros se derivó de la regresión lineal de los datos (líneas rectas). Cada punto en la figura corresponde a un promedio de aproximadamente 100 mediciones.

#### 4.1.2 Crecimiento potencioestático

Los cronoamperogramas obtenidos durante los 10 primeros minutos de crecimiento potencioestático de las películas anódicas de titanio en los electrolitos HF y  $NH_4F$ , se muestran en las Figuras 4.3 (a y b), respectivamente. En todos los casos, la variación de la corriente con el tiempo, muestra el comportamiento típico para el anodizado de titanio en electrolitos con iones  $F^-$ . Primero se presenta una rápida disminución de la corriente, debido a la formación de una película de óxido compacta sobre la superficie del metal. Después, se presenta un incremento de la corriente debido al ataque químico del  $F^-$  (indicado en la figura con una flecha), provocando la disminución localizada del espesor de la película, y re-oxidación del material. Posteriormente, la corriente comienza a disminuir lentamente, hasta que finalmente alcanza un valor estacionario; valor en el que la velocidad de formación de óxido, es igual a la velocidad con la que se está disolviendo [1-10]. La composición del electrolito parece no afectar la dependencia del comportamiento observado en los transitorios de corriente, con el potencial de formación ( $E_F$ ) empleado para crecer la película; sin embargo, vale la pena señalar que las corrientes registradas en el electrolito  $NH_4F$  (Figura 4.1 (b)), son mayores que las registradas en el electrolito HF (Figura 4.1 (a)), mostrando que no sólo hay un mayor ataque químico como se observó en la imágenes

de SEM, sino que además, también puede estar ocurriendo una modificación en las propiedades de la película formada.

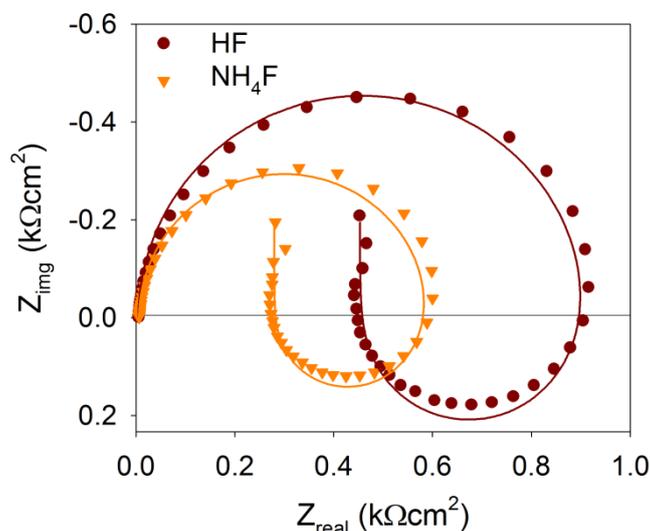


**Figura 4.3.** Transitorios de corriente obtenidos durante los 10 primeros minutos del crecimiento potencioestático de las películas anódicas de titanio, a diferentes potenciales de formación ( $E_F$ ), indicados en la figura, en el electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M F<sup>-</sup>, utilizando: (a) HF y (b) NH<sub>4</sub>F.

### 4.3 Caracterización *in-situ* de la película compacta

Para determinar las propiedades de la película compacta formada en la interface titanio/óxido, se empleó la espectroscopía de impedancia electroquímica de manera *in-situ* durante el crecimiento potencioestático. La Figura 4.4 muestra a manera de ejemplo los diagramas de Nyquist obtenidos después de 2.5 h de anodizado potencioestático a 8.0 V vs Pt, en los dos electrolitos estudiados (HF y NH<sub>4</sub>F). Los espectros muestran tres características importantes atribuidas a: la capacitancia y resistencia de la película compacta, en el dominio de altas frecuencias; la adsorción de iones fluoruro en la interface óxido/electrolito, en el dominio de frecuencias

intermedias; y a la difusión de los iones fluoruro en la película compacta, dominio de bajas frecuencias. Las líneas continuas en la Figura 4.4, representan el mejor ajuste al circuito eléctrico equivalente en la Figura 2.2 (b).

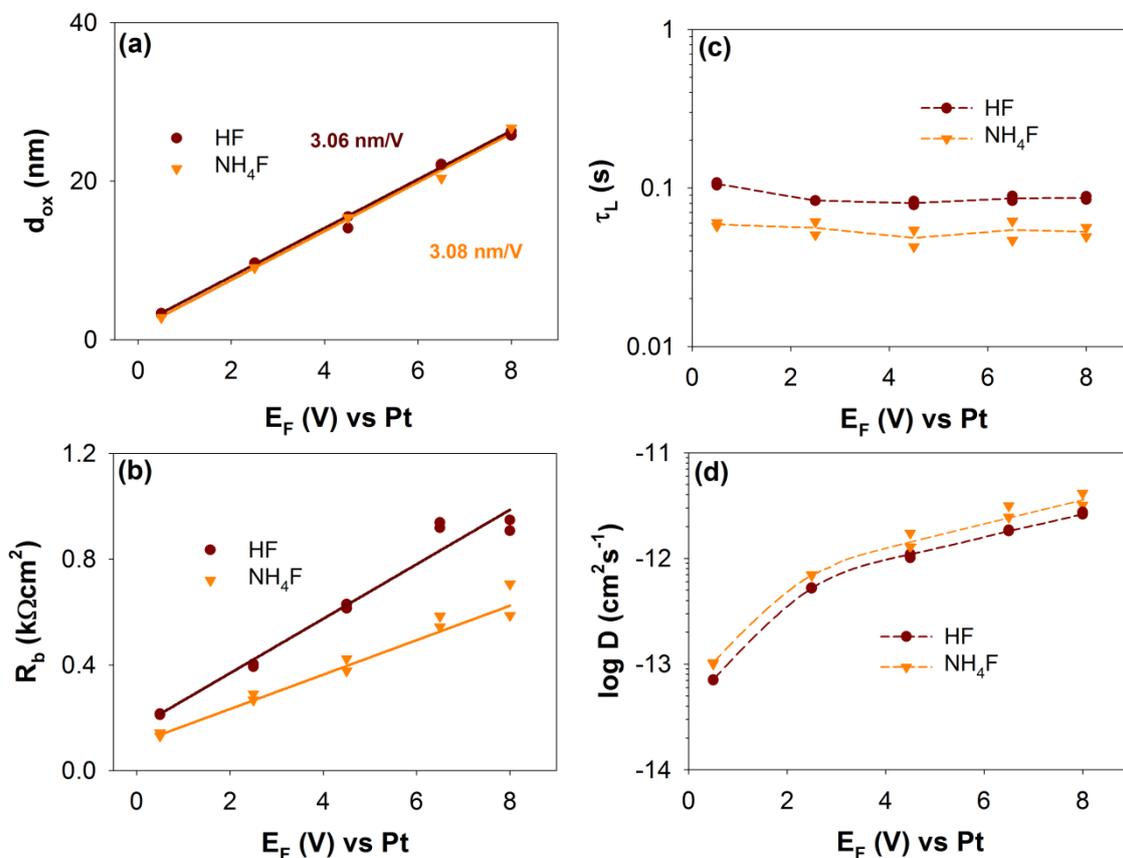


**Figura 4.4.** Diagramas de Nyquist medidos después de 2.5 h de anodizado potencioestático a un  $E_F$  de 8.0 V vs Pt, en 0.1 M  $HClO_4/0.05 M F^-$ , utilizando HF o  $NH_4F$ , indicados en la figura. Las líneas continuas representan el mejor ajuste al *ec* presente en la Figura 2.1.

El espesor de la película compacta se derivó del capacitor  $C_b$ , mediante la ecuación 3.1, Figura 4.5 (a). La variación de la composición del electrolito no varió la razón de crecimiento de la película compacta de óxido con  $E_F$ , obtenida de la regresión lineal de los datos experimentales (3.06 y 3.08  $nmV^{-1}$ , para HF y  $NH_4F$ , respectivamente). Sin embargo, este valor es mayor al comúnmente reportado para el crecimiento de películas anódicas de titanio en electrolitos libres de iones fluoruro (1-2.5  $nmV^{-1}$ ) [38, 123, 145-148], mostrando que la presencia de  $F^-$  en el electrolito está alterando el crecimiento de la película compacta de óxido [46, 54, 124, 125].

Diferentes autores han propuesto que la razón de crecimiento del diámetro del poro con  $E_F$ , es proporcional al doble de la razón de crecimiento de la película compacta con el  $E_F$ . Sin embargo, esta relación es derivada asumiendo que la razón de crecimiento de la película de óxido no se ve afectada por la presencia de iones fluoruro, o la naturaleza del solvente en que se lleva a cabo el proceso de anodizado; contradiciendo lo que ha sido informado por diferentes investigadores, en donde se observa que efectivamente sí hay modificación de la razón de crecimiento, tanto para titanio, como para otros metales [38, 121-123, 145-148]. Por lo que es necesario incluir otros

factores a la dependencia entre el diámetro de poro con la razón de crecimiento de la película compacta.



**Figura 4.5.** Efecto del potencial de formación ( $E_F$ ) sobre: (a) espesor ( $d_{ox}$ ), (b) resistencia ( $R_b$ ) de la película compacta, (c) constante de tiempo para la adsorción de los iones fluoruro en la interface película compacta/electrolito, y (d) coeficiente de difusión ( $D$ ) de los iones  $F^-$  a través de la película compacta, durante el anodizado en 0.1 M  $HClO_4/0.05$  M  $F^-$ , utilizando HF o  $NH_4F$ , indicados en la figura. En la figura se muestran los resultados obtenidos en dos mediciones diferentes, en cada uno de los electrolitos.

La variación de la resistencia de la película compacta,  $R_b$ , con  $E_F$  se muestra en la Figura 4.5 (b).  $R_b$  es una medida compuesta por la resistencia de la película compacta, que representa el flujo de defectos a través de la película compacta, y la resistencia a la transferencia de carga debido a la oxidación del sustrato metálico [54]. Esta propiedad también presenta una dependencia lineal con  $E_F$ , mostrando una pendiente diferente según el electrolito empleado durante el anodizado, siendo menor cuando la película se creció en el electrolito con  $NH_4F$ .

En un estudio adicional llevado a cabo por los autores, se evaluó el efecto del pH del electrolito, sobre el crecimiento de la película compacta durante el anodizado de

titanio en un electrolito 0.10 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M NH<sub>4</sub>F [149], observándose que aunque la razón de crecimiento de la película compacta no varía con el pH, sí se modifica  $R_b$ . Estos resultados, junto con los aquí presentados, muestran que en los electrolitos acuosos la concentración de F<sup>-</sup> determina la razón de crecimiento de la película compacta, pero sus propiedades están siendo modificadas por la naturaleza del electrolito empleado para el anodizado.

La Figura 4.5 (c) muestra la dependencia de la constante de tiempo ( $\tau_{SC} = L_{SC}/R_{SC}$ ) asociada a la adsorción de los iones fluoruro en la interface película compacta/electrolito. Cuando NH<sub>4</sub><sup>+</sup> está presente como contra-ion,  $\tau_{SC}$  es menor que cuando sólo se encuentra el H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en el electrolito. Esto sugiere que la presencia de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el electrolito puede facilitar la adsorción de iones F<sup>-</sup> en la superficie de la película compacta en contacto con el electrolito, que es el primer paso necesario para que los iones F<sup>-</sup> se inserten dentro de la red cristalina del óxido. Adicionalmente, un mayor exceso de carga superficial negativa, debido a la facilitación de la adsorción de los F<sup>-</sup>, puede incrementar el flujo de las vacancias de oxígeno dentro de la película compacta, como fue propuesto por Bojinov en el modelo “*surface charge approach*” [92-97].

El coeficiente de difusión de los iones F<sup>-</sup> dentro de la película compacta,  $D$ , puede ser estimado del producto del cuadrado de  $d_{ox}$  (Figura 4.5 (a)) y la frecuencia característica del pseudocapacitor presente a bajas frecuencias ( $\omega_0$ ) [54], que corresponde a la frecuencia en la que se inicia el comportamiento pseudocapacitivo (Figura 4.4). Los valores de  $D$  estimados para las películas crecidas en los dos electrolitos (HF y NH<sub>4</sub>F), se muestran en la Figura 4.5 (d) en función del  $E_F$ . La dependencia de  $D$  con  $E_F$  es similar a la informada por Kong [54]. La presencia de los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en el electrolito llevó a un ligero incremento en los valores estimados de  $D$ . Esta diferencia parece no ser significativa, ya que la difusión de los iones F<sup>-</sup> dentro de la película de óxido compacta, se lleva a cabo a través de las vacancias de oxígeno. La cantidad de estos defectos se espera, sean similares para ambas películas, ya que el crecimiento se llevó a cabo en electrolitos acuosos, donde el H<sub>2</sub>O es la fuente de oxígeno para el crecimiento de la película.

Si se considera que las películas con menor resistencia, en este caso las formadas en NH<sub>4</sub>F, son aquéllas con mayor cantidad de iones F<sup>-</sup> dentro de la estructura cristalina del óxido, es de esperarse que las películas crecidas en NH<sub>4</sub>F sean más propensas al

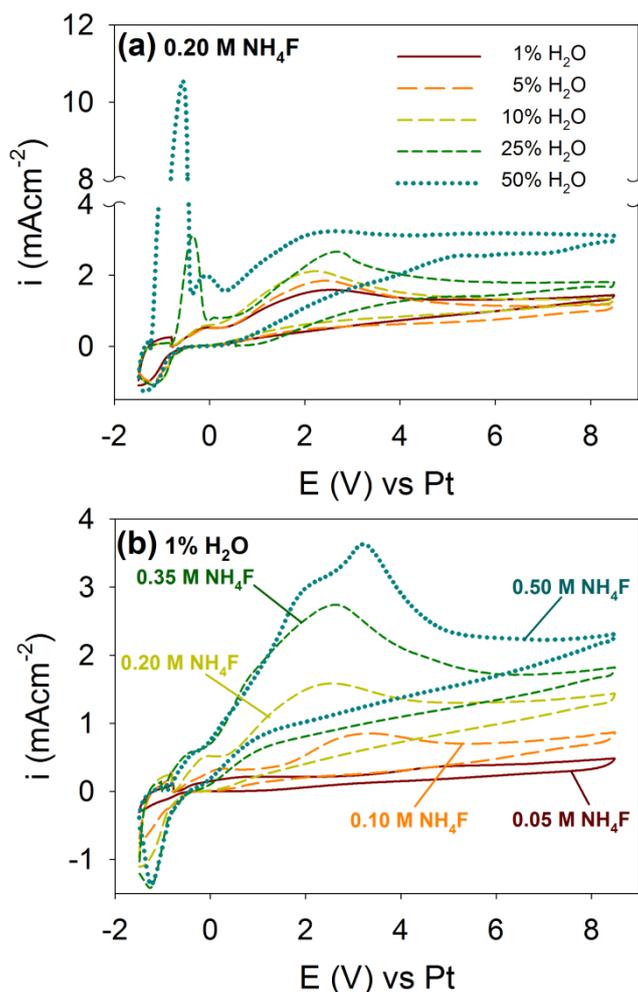
ataque químico por parte del electrolito, lo que contribuyó a que se presentara la transición de nanoporos a nanotubos (Figura 4.1), y a un incremento en el diámetro interno de los poros (Figura 4.2). Este comportamiento puede estar relacionado a la adsorción específica de los iones  $\text{NH}_4^+$  en la superficie del  $\text{TiO}_2$  [150], por lo que, para compensar la carga positiva adsorbida, debe haber una carga negativa en la doble capa eléctrica (iones fluoruro), facilitando la entrada de éstos en la red cristalina del óxido formado durante su crecimiento potenciostático. Esta propuesta está soportada por la disminución en la constante de tiempo atribuida a la adsorción de los iones fluoruro, obtenida cuando los iones  $\text{NH}_4^+$  se encuentran en la solución (ver Figura 4.5 (c)).

## **4.2 Efecto del contenido de $\text{H}_2\text{O}$ y la concentración de $\text{NH}_4\text{F}$ en las propiedades y morfología de películas porosas de $\text{TiO}_2$ crecidas en etilenglicol**

Los llamados nanotubos de tercera generación, son aquéllos crecidos en electrolitos orgánicos, como el etilenglicol, que contienen iones fluoruro y cantidades controladas de agua. Estos electrolitos ofrecen ciertas ventajas sobre aquéllos ciento por ciento acuosos, debido a que permiten el crecimiento de películas mucho más gruesas, un mayor intervalo de potencial y corriente para el control de su morfología; y además, las películas formadas en estos electrolitos presentan una morfología mejor definida [4-8]. El efecto de las variables relacionadas al electrolito (% de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{F}^-]$ ) sobre la morfología de las películas ha sido ampliamente estudiado [3-8, 40-45, 47-50, 80-90, 152-154]. Sin embargo, la mayor parte de la información corresponde a la caracterización de la película externa porosa formada (nanotubos), pero poco se conoce sobre las propiedades de la película compacta formada en la interface óxido/sustrato metálico, aún cuando diferentes estudios han indicado que las propiedades de esta capa, determinan la morfología de los nanotubos obtenidos [57]. Por esta razón, se llevó a cabo una caracterización sistemática del crecimiento nanotubos de Ti de tercera generación, mediante técnicas electroquímicas, para esclarecer el efecto del porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  y la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ , sobre las propiedades de la película compacta de las películas anódicas de  $\text{TiO}_2$  formadas en etilenglicol, y su relación con la morfología obtenida.

### 4.2.1 Efecto de la composición del electrolito en el comportamiento voltamperométrico del electrodo de Ti

El barrido de potencial para la caracterización voltamperométrica de los electrodos de Ti recién pulidos, se inició desde el OCP medido al entrar en contacto con la solución. En la Figura 4.6 se muestra el comportamiento voltamperométrico de los electrodos de Ti, en las diferentes soluciones en que serán posteriormente crecidas las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 4.6.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 20$  mV/s) del electrodo de Ti, en las diferentes soluciones estudiadas: (a) efecto del porcentaje de agua en un electrolito 0.20 M NH<sub>4</sub>F Etilenglicol/ $x$ % H<sub>2</sub>O; (b) efecto de la concentración de NH<sub>4</sub>F en un electrolito  $x$  M NH<sub>4</sub>F Etilenglicol/1% H<sub>2</sub>O.

El comportamiento del electrodo mostró ser dependiente del electrolito empleado (Figura 4.6). En términos generales, al iniciar el barrido de potencial (OCP) en dirección anódica, se presentó un incremento de corriente, hasta la formación de una meseta,

debido al crecimiento de una película de óxido sobre su superficie. Posteriormente, se presentó un incremento de corriente (0.5 V vs Pt), dando origen a un pico ancho normalmente atribuido a la formación de poros en la película de óxido [94, 136]. Al continuar con el barrido de potencial, la corriente continuó incrementándose, hasta un potencial de 8.5 V vs. Pt, donde la dirección de barrido fue invertida. Finalmente, la corriente disminuyó lentamente hasta un valor cercano a cero, presentándose la reducción de los óxidos crecidos sobre el sustrato metálico.

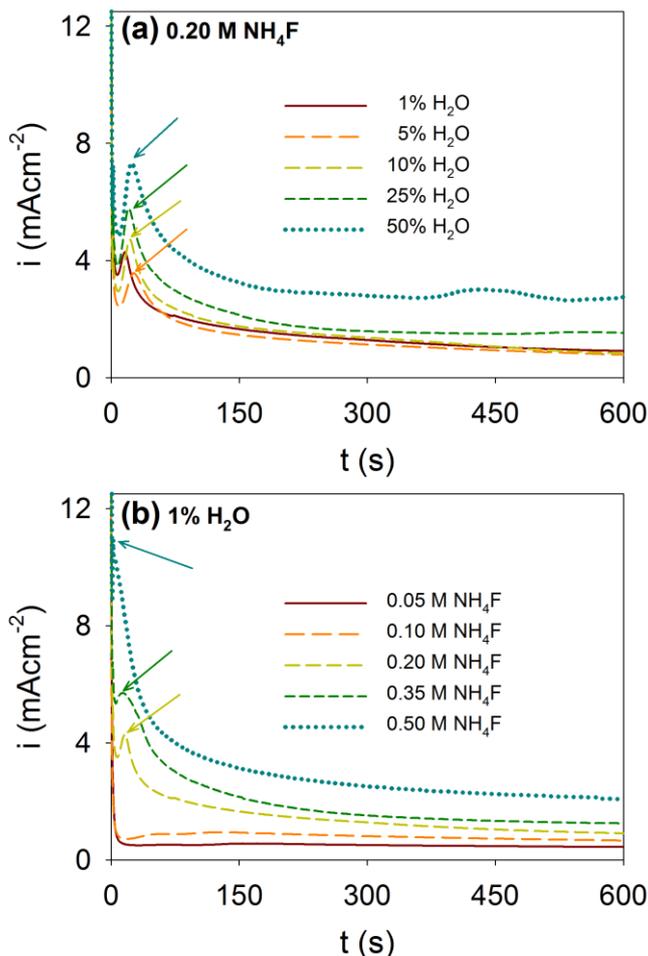
El incremento en el porcentaje de agua en el electrolito ( $[\text{NH}_4\text{F}] = 0.20 \text{ M}$ ), Figura 4.6 (a), lleva a un incremento de las corrientes registradas. Para los electrolitos con 25% o más de  $\text{H}_2\text{O}$  se formó un pico anódico debido a la electrodisolución del Ti, y posterior formación de la película de óxido. Este comportamiento también es observado en soluciones acuosas ácidas con iones  $\text{F}^-$  [149]. Por otra parte, cuando se incrementó la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\% \text{H}_2\text{O} = 1\%$ ), Figura 4.6 (b), sólo se observó un incremento de las corrientes registradas, y un desplazamiento del potencial al que inicia la formación de poros, a valores cada vez menos positivos con el incremento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

La caracterización voltamperométrica del electrodo de Ti en la Figura 4.6 muestra que el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  y la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ , presentes en el electrolito en que se lleva a cabo la anodización, desempeñan un papel diferente en la formación de la película de óxido, como se mostrará a continuación en el crecimiento y caracterización de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formadas mediante anodizado potencioestático.

#### **4.2.2 Crecimiento potencioestático de películas porosas de $\text{TiO}_2$**

El anodizado potencioestático de los electrodos, se realizó a 8.0 V vs. Pt durante un tiempo de 2.5 h, en las diferentes soluciones estudiadas. El potencial se seleccionó porque los procesos anódicos asociados a la formación de la estructura porosa, pico ancho de corriente, se presentaron a potenciales menores en la caracterización voltamperométrica (Figura 4.6). Excepto por los transitorios de corriente obtenidos en los electrolitos 0.05 M y 0.1 M  $\text{NH}_4\text{F}$  (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), los transitorios de corriente obtenidos durante los 10 primeros minutos de anodizado en la diferentes soluciones, Figura 4.7, muestran las tres etapas características en la formación de películas anódicas de titanio en electrolito con iones fluoruros [1-10]. Primero se presenta una rápida disminución de

la corriente, debido a la formación de una película de óxido compacta sobre la superficie del metal. Después, se presenta un incremento de la corriente debido al ataque químico del  $F^-$  (indicado en la figura con una flecha), provocando la disminución localizada del espesor de la película, y re-oxidación del material. Posteriormente, la corriente comienza a disminuir lentamente, hasta que finalmente alcanza un valor estacionario; valor en el que la velocidad de formación de óxido, es igual a la velocidad con la que se está disolviendo [1-10].



**Figura 4.7.** Transitorios de corriente obtenidos durante los 10 primeros minutos de anodizado potenciostático a 8.0 V del electrodo de Ti: (a) efecto del porcentaje de agua en un electrolito 0.2 M NH<sub>4</sub>F Etilenglicol/ $x$ % H<sub>2</sub>O; (b) efecto de la concentración de NH<sub>4</sub>F en un electrolito  $x$  M NH<sub>4</sub>F Etilenglicol/1% H<sub>2</sub>O.

La variación del porcentaje de agua en el electrolito parece sólo llevar a un incremento en las corrientes registradas, sin modificar notoriamente el incremento de corriente asociado a la formación de poros en la película de óxido. Por su parte, la variación de la concentración de NH<sub>4</sub>F mostró un comportamiento similar al observado

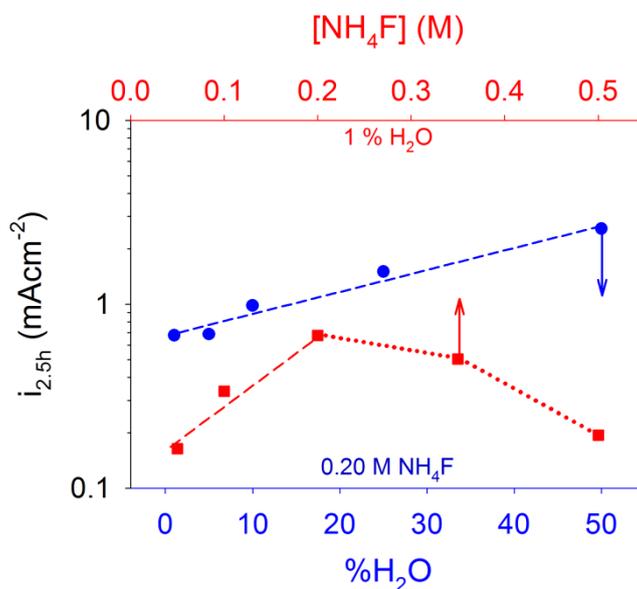
previamente en electrolitos acuosos (capítulo 3), en donde el incremento en la concentración de iones  $F^-$  en la solución, provocó un aumento en las corrientes registradas, y una disminución en el tiempo en que se presenta el incremento de corriente comúnmente asociado con la formación de poros en el óxido [1-10]. Nuevamente, la respuesta electroquímica está indicando que aunque el incremento del  $\%H_2O$  o de la concentración de  $NH_4F$ , incrementan la agresividad del electrolito, es claro que el papel de cada una de estas variables en la formación de la película de óxido, es diferente.

Después de 2.5 h de anodizado potencioestático a 8.0 V se alcanzó un estado estacionario para casi todas las películas, excepto para las crecidas en las soluciones 0.35 M y 0.50 M de  $NH_4F$  (1%  $H_2O$ ). Las corrientes registradas ( $i_{2.5h}$ ) se encuentran en la Figura 4.8, en función de la concentración de  $NH_4F$  y del porcentaje de  $H_2O$  en el electrolito. El incremento en el porcentaje de  $H_2O$  llevó a un aumento monótonico de la  $i_{2.5h}$  registrada, mientras que el incremento de la concentración de  $NH_4F$  presenta dos tendencias claras, entre 0.05 y 0.20 M un rápido incremento de  $i_{2.5h}$  y, entre 0.20 y 0.50 M una considerable disminución en  $i_{2.5h}$ . La densidad de corriente en estado estacionario es un producto de tres diferentes corrientes asociadas con el transporte de iones a través de la película ( $Ti^{4+}$ ,  $O^{2-}$  and  $F^-$ ) [54]. El incremento observado en  $i_{2.5h}$  con el porcentaje de  $H_2O$  y  $NH_4F$  puede ser asociado con un aumento en el transporte de  $O^{2-}$  y  $F^-$ , respectivamente. Sin embargo, la disminución en  $i_{2.5h}$  observada en los electrolitos 0.35 M y 0.50 M está indicando la aparición un proceso adicional bajo estas condiciones, que requiere de un estudio más detallado para su interpretación (Anexo D).

### 4.2.3 Caracterización morfológica de la película porosa

En la Figura 4.9 se presentan las imágenes de SEM de la capa porosa externa obtenida. Para un porcentaje de agua de 1% (0.20 M  $NH_4F$ ) se obtuvo una película nanoporosa organizada, donde los tubos están unidos por sus paredes, Figura 4.9 (a). El incremento en el porcentaje de agua llevó a que poco a poco, la película de oxifluoruros de titanio que une las paredes de los nanotubos, se disolviera, hasta que finalmente, a partir de 25% de  $H_2O$ , se obtuvieron películas de nanotubos de  $TiO_2$ . Las imágenes transversales insertadas en la Figura 4.9 (a), muestran claramente el efecto que tiene este fenómeno sobre la morfología de los nanotubos obtenidos. Por su parte, el incremento de la concentración de  $NH_4F$  (1%  $H_2O$ ) mostró un comportamiento contrario, Figura 4.9 (b); provocando la formación de precipitados que llevan a la

destrucción de la estructura nanoporosa; no obstante, las imágenes transversales muestran que la estructura nanotubular se mantiene, y que los precipitados sólo se presentan en la superficie de la película, esto es debido al considerable ataque químico de los iones  $F^-$  en la base de los tubos formando grandes cantidades de  $TiF_6^{2-}$ , que precipitan en la interface óxido/electrolito, por su baja solubilidad [155].

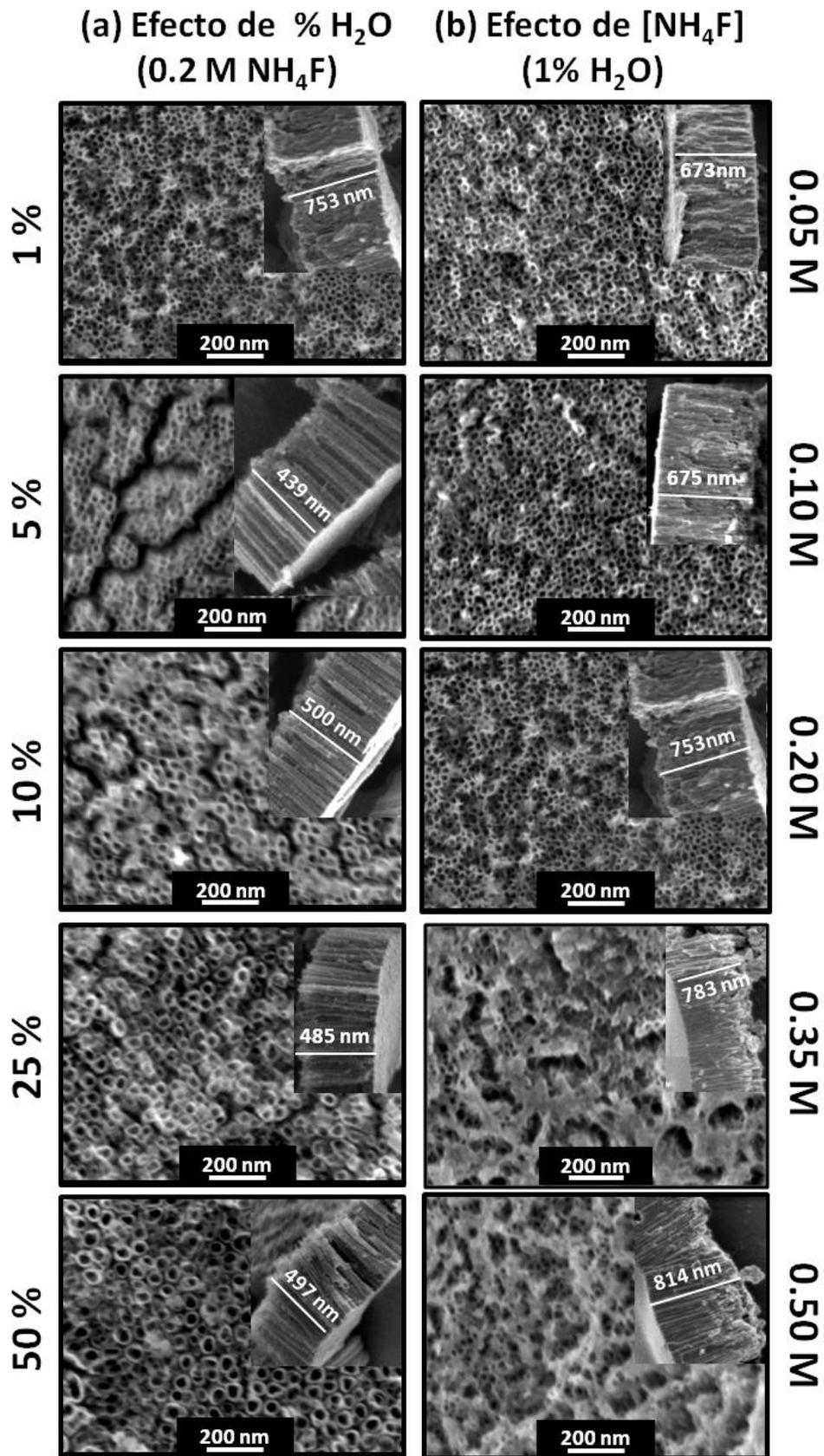


**Figura 4.8.** Variación de la densidad corriente obtenida después de 2.5 h de anodizado potenciostático a 8.0 V del electrodo de Ti, con: el porcentaje de agua (●) en un electrolito 0.2 M  $NH_4F$  Etilenglicol/ $x\%$   $H_2O$ , y la concentración de  $NH_4F$  (■) en un electrolito  $x$  M  $NH_4F$  Etilenglicol/1%  $H_2O$ .

En la Figura 4.10 se presentan las variaciones en el diámetro interno (Figura 4.10 (a)) y la longitud (Figura 4.10 (b)) de los nanotubos formados, en función del porcentaje de  $H_2O$  (0.20 M  $NH_4F$ ), y de la concentración de  $NH_4F$  (1%  $H_2O$ ). El efecto que tienen el  $\%H_2O$  y la  $[NH_4F]$ , sobre estos dos parámetros es contrario: mientras que el incremento del  $\%H_2O$  llevó a un aumento en el diámetro interno de los nanotubos, pero a una disminución de su longitud, el incremento en  $[NH_4F]$  causó una disminución del diámetro de los poros, y un incremento en la longitud de los tubos.

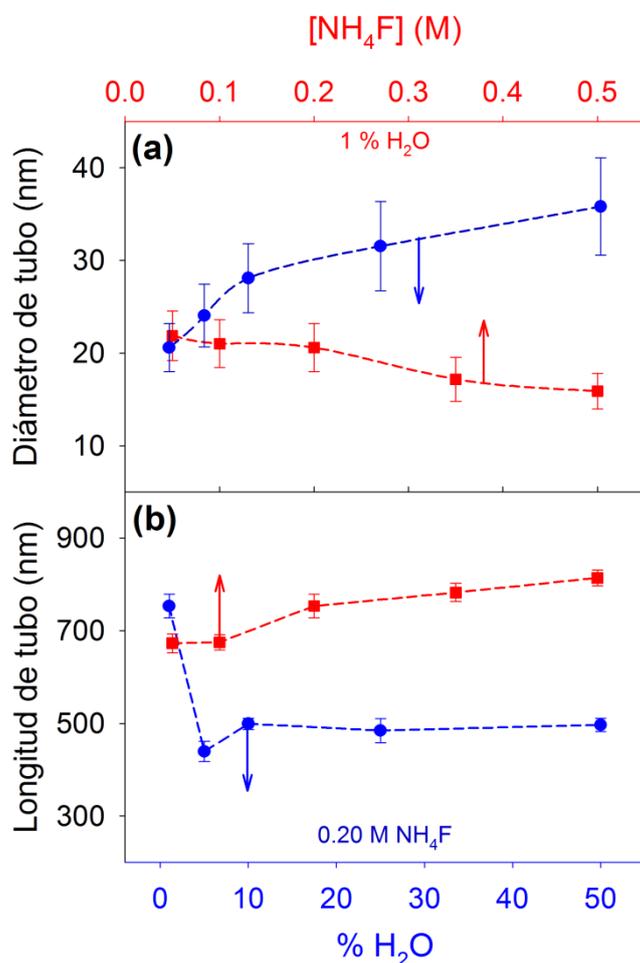
#### 4.2.4 Caracterización In-situ de la película compacta

El efecto de la variación del porcentaje de  $H_2O$  (0.20 M  $NH_4F$ ) y de la concentración de  $NH_4F$  (1%  $H_2O$ ), en los espectros de EIS medidos experimentalmente después de 2.5 h de crecimiento potenciostático a 8.0 V vs. Pt, se presentan en las



**Figura 4.9.** Imágenes de SEM obtenidas después del anodizado potencioestático a 8 V durante 2.5 h del electrodo de Ti en las diferentes soluciones estudiadas: (a) efecto del porcentaje de agua en la solución 0.2 M NH<sub>4</sub>F Etilenglicol/x% H<sub>2</sub>O; (b) efecto de la concentración de NH<sub>4</sub>F en la solución x M NH<sub>4</sub>F Etilenglicol/1% H<sub>2</sub>O.

figuras 4.11 (a) y 4.11 (b), respectivamente. En el inserto de la Figura 4.11 (b) se presenta una ampliación de la región de altas frecuencias, en donde se muestra la formación de un bucle capacitivo para las concentraciones de 0.35 M y 0.5 M. Este comportamiento muestra la presencia de un fenómeno adicional en estas concentraciones, alterando completamente la interpretación de los resultados obtenidos; explicar el origen de este comportamiento, está por fuera del alcance de este capítulo, por lo que en el Anexo D se encuentran algunas evidencias experimentales sobre el origen de este fenómeno. De esta manera, el estudio de la influencia del  $\text{NH}_4\text{F}$  mediante EIS sólo se consideró para concentraciones menores o iguales de 0.20 M

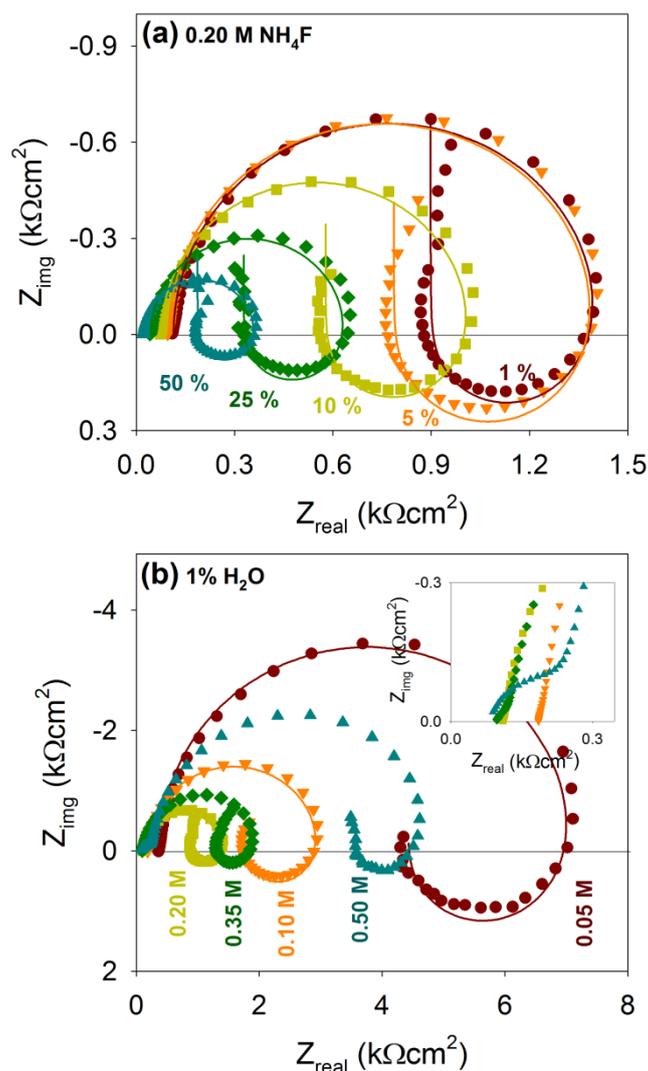


**Figura 4.10.** Variación de (a) el diámetro interno del tubo (nm) y (b) la longitud de los tubos (nm), con: el porcentaje de agua (●) en un electrolito 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  Etilenglicol/ $x\%$   $\text{H}_2\text{O}$ , y la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  (■) en un electrolito  $x$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  Etilenglicol/1%  $\text{H}_2\text{O}$ . Cada punto corresponde a un promedio de 100 mediciones para el diámetro y 25 mediciones para la longitud de las imágenes de SEM correspondientes.

Los espectros en la Figura 4.11 (a y b) muestran tres características importantes: a altas frecuencias, se presenta un comportamiento *RC*; a frecuencias intermedias, se

presenta un comportamiento inductivo y finalmente, a frecuencias más bajas, un comportamiento capacitivo.

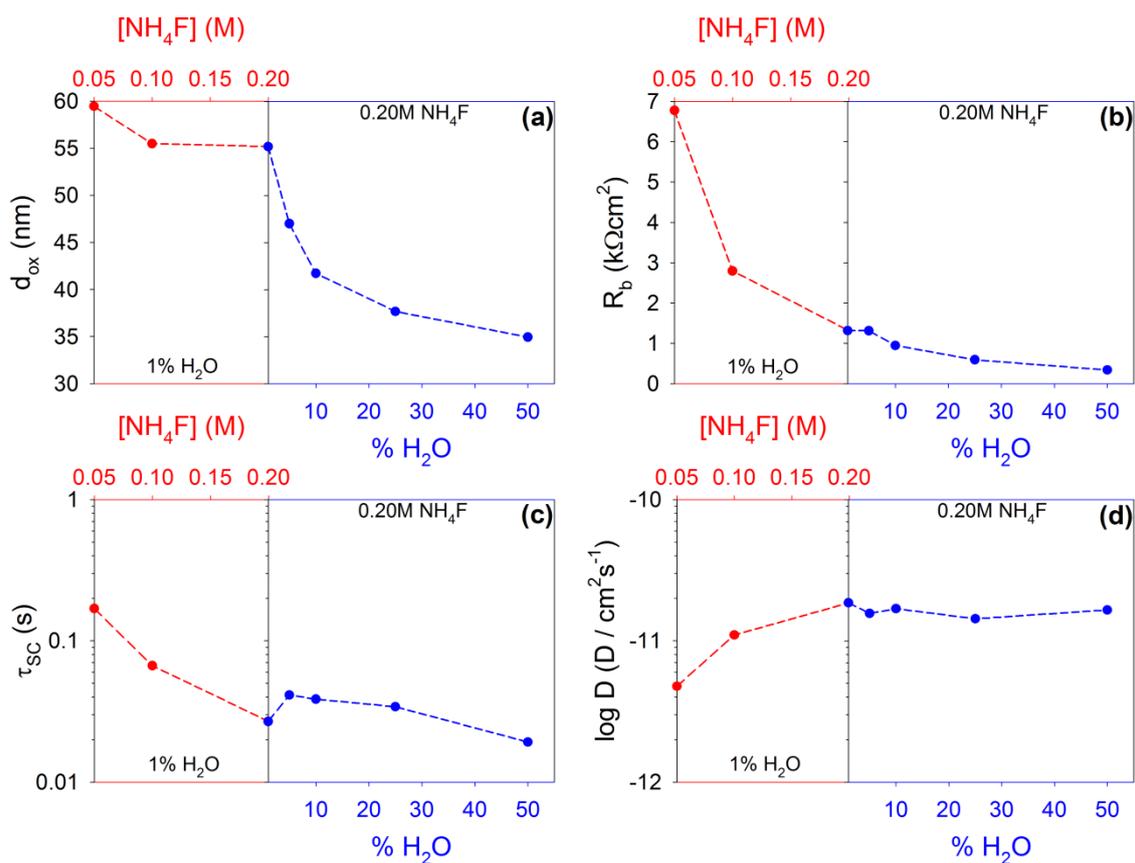
El incremento en el porcentaje de agua, Figura 4.11 (a), provocó una disminución de las impedancias registradas, haciendo que el diámetro del semicírculo obtenido, se hiciera cada vez más pequeño. Por otra parte, el incremento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ , Figura 4.11 (b), también llevó a una disminución en las impedancias registradas, hasta una concentración de 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$ ; después de ésta, las impedancias volvieron a incrementarse. Para obtener información cuantitativa de los espectros de impedancia en la Figura 4.11, los datos experimentales se ajustaron al circuito eléctrico equivalente presente en la Figura 2.1.



**Figura 4.11.** Diagramas de Nyquist (símbolos, experimentales; líneas, espectros construidos con el *cec* en la Figura 2.1) obtenidos después de 2.5 h de anodizado potencioestático a 8.0 V vs. Pt, del electrodo de Ti. (a) Efecto del porcentaje de agua en un electrolito 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  Etilenglicol/ $x$ %  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) efecto de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en un electrolito  $x$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  Etilenglicol/1%  $\text{H}_2\text{O}$ . El inserto en la figura (b) detalla la formación de una constante de tiempo

adicional en la región de altas frecuencias, para los espectros obtenidos en los electrolitos 0.35 M y 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

El espesor de la película compacta ( $d_{\text{ox}}$ ) se derivó del capacitor  $C_b$ , mediante la ecuación 3.1. El incremento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  llevó a una ligera disminución de  $d_{\text{ox}}$ , mientras que el incremento en el porcentaje de agua provocó una disminución del espesor de la película de óxido, al 60% de su valor inicial, que puede ser asociado a un mayor ataque químico del óxido, Figura 4.12 (a)



**Figura 4.12.** Variación de las propiedades de la película compacta formada durante el anodizado de Ti, derivadas de los componentes del *ec* (Figura 2.1), con la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  (■) en un electrolito  $x$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  Etilenglicol/1%  $\text{H}_2\text{O}$ , y el porcentaje de agua (●) en un electrolito 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  Etilenglicol/ $x$ %  $\text{H}_2\text{O}$ . (a) Espesor de la película compacta,  $d_{\text{ox}}$ ; (b) Resistencia de la película compacta,  $R_b$ ; (c) Constante de tiempo de la adsorción del ion  $\text{F}^-$ ,  $\tau_{\text{SC}}$ ; y (d) Coeficiente de difusión del ion  $\text{F}^-$ ,  $D$ .

La variación de la resistencia de la película compacta  $R_b$ , se muestra en la Figura 4.12 (b). En esta ocasión, el incremento en la concentración de agua, llevó sólo a una ligera disminución en el valor de la resistencia, comparado con el considerable cambio observado con el incremento de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  desde 0.05 M hasta 0.2 M.

Considerando la variación en el  $d_{\text{ox}}$  (Figura 4.12 (a)), las variaciones en  $R_b$  observadas parecen estar relacionadas con la alteración de las propiedades de la película compacta, más que con la disminución en su espesor.

La constante de tiempo ( $\tau_{\text{SC}} = L_{\text{SC}}/R_{\text{SC}}$ ), relacionada con la adsorción de iones  $\text{F}^-$ , Figura 4.12 (c), varía ligeramente con el porcentaje de agua en la solución; sin embargo el aumento de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  de 0.05 a 0.20 M provoca una disminución del  $\tau_{\text{SC}}$  en aproximadamente un orden de magnitud.

Finalmente, el coeficiente de difusión de iones  $\text{F}^-$  dentro de la película compacta ( $D$ ), derivado de la frecuencia característica,  $\omega_0$ , del elemento capacitivo a bajas frecuencias [54], mediante la relación  $D = d_{\text{ox}}^2 \times \omega_0$ ; mostró también ser independiente del porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 4.12 (d)). Sin embargo, éste incrementa monótonicamente con la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito.

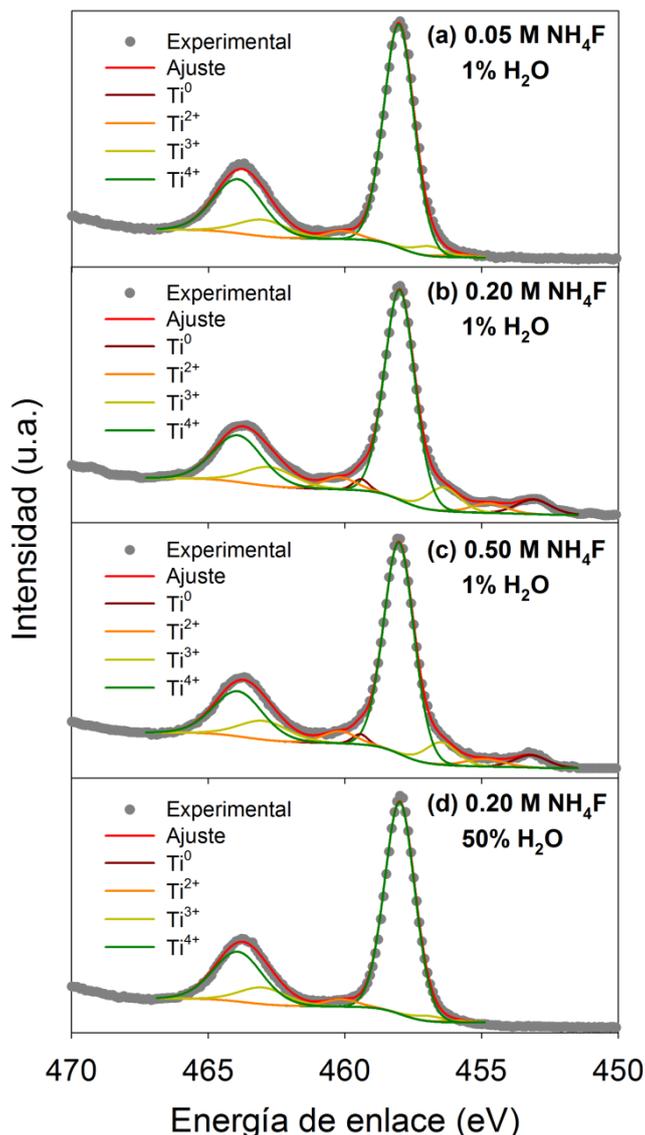
La variación de las propiedades de la película compacta (Figura 4.12), junto a la caracterización morfológica de la película externa porosa (Figura 4.9), muestran que el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  controla el ataque químico de la película de óxido formado, razón por la que se observó una disminución considerable en el  $d_{\text{ox}}$  (Figura 4.12 (a)); mientras que la variación en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  controla la inserción de los iones  $\text{F}^-$  en la película de óxido, observándose una mayor variación en la resistencia de la película compacta (Figura 4.12 (b)), y un incremento tanto en la adsorción de los iones  $\text{F}^-$  (Figura 4.12 (c)), como en el coeficiente de difusión de los iones  $\text{F}^-$  dentro de la película compacta (Figura 4.12 (d)).

Sin embargo, el papel del  $\text{H}_2\text{O}$  en el crecimiento de la película anódica en electrolitos orgánicos, no se limita únicamente al ataque químico, ya que el agua presente en estos electrolitos es la fuente de oxígeno para el crecimiento de la película de óxido [3-8, 40-45, 47-50, 80-90, 152-154], por lo que puede desempeñar un papel importante en la variación de la estequiometría del óxido. Por estas razones, se realizó una caracterización mediante XPS de las películas de óxidos formadas en los diferentes electrolitos aquí estudiados.

#### **4.2.5 Caracterización de las películas anódicas mediante XPS**

Cuatro diferentes películas crecidas durante 2.5 h a un  $E_{\text{F}}$  de 8.0 V vs Pt, en diferentes electrolitos, se caracterizaron mediante XPS para evaluar la presencia de diferentes sub-óxidos de titanio y su relación con la naturaleza del electrolito empleado

para el crecimiento de la película. La Figura 4.13 muestra el espectro de XPS para el doblete Ti 2p (Ti 2p<sub>1/2</sub> y Ti 2p<sub>3/2</sub>). Vale la pena mencionar que los espectros de XPS presentados en la Figura 4.13, corresponde a un promedio de 3 mediciones en diferentes puntos de la muestra. Los picos Ti 2p<sub>1/2</sub> y Ti 2p<sub>3/2</sub> fueron modelados asumiendo hasta cuatro contribuciones para cada uno de ellos, debido al Ti<sup>0</sup>, Ti<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>4+</sup>. La energía de enlace de cada una de las contribuciones se obtuvo de un promedio de diferentes valores informados en la literatura [101-113], y en la base de datos NIST [156].



**Figura 4.13.** Espectros de XPS para el Ti 2p, obtenidos para las películas porosas de óxido de titanio formadas a 8.0 V vs Pt durante 2.5 h, en los electrolitos: (a) 0.05 M NH<sub>4</sub>F, (b) 0.20 M NH<sub>4</sub>F, (c) 0.50 M NH<sub>4</sub>F en Etilenglicol/1% H<sub>2</sub>O, y (d) 0.20 NH<sub>4</sub>F en etilenglicol/50% H<sub>2</sub>O. El inserto muestra la fracción de cada una de las especies empleadas para el ajuste del espectro.

La variación en la fracción de las especies de titanio empleadas para la deconvolución de las señales observadas en la Figura 4.13, se encuentran tabuladas en la Tabla 4.1. El incremento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito empleado para el crecimiento de las películas, ocasionó una variación en la fracción de estas especies, incrementando la cantidad de  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{2+}$  (Figura 4.13 (a-c)). Este incremento puede asociarse a un aumento en las vacancias de oxígeno presentes en la película, ocasionado sea por la pequeña cantidad de agua o bien por la inserción de iones fluoruro. La presencia de una señal relacionada a  $\text{Ti}^0$ , aún cuando esta medición es superficial, muestra que la alta porosidad de las películas da acceso a las capas internas de óxido y al sustrato, como ha sido reportado por otros investigadores [112]. En contraste, el incremento en el contenido de agua en el electrolito ocasiona una disminución en la proporción de sub-óxidos dentro de la película (Figura 4.13 (b y d)). Estos resultados confirman el papel que desempeñan el  $\text{NH}_4\text{F}$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  en la formación de la película anódica.

**Tabla 4.1.** Variación de la fracción de especies de titanio en la película, con las condiciones empleadas para el crecimiento, estimada de los espectros de XPS presentes en la Figura 4.13.

Especie	1 % $\text{H}_2\text{O}$			50% $\text{H}_2\text{O}$
	0.05 M $\text{NH}_4\text{F}$	0.20 M $\text{NH}_4\text{F}$	0.50 M $\text{NH}_4\text{F}$	0.20 M $\text{NH}_4\text{F}$
$\text{Ti}^0$	--	0.06	0.05	--
$\text{Ti}^{2+}$	0.03	0.06	0.06	0.03
$\text{Ti}^{3+}$	0.10	0.15	0.14	0.09
$\text{Ti}^{4+}$	0.87	0.73	0.75	0.88

### 4.3 Conclusiones

La información obtenida mediante la caracterización *in-situ* empleando la espectroscopía de impedancia electroquímica, de las modificaciones que ocurren en la película de óxido de titanio formado por anodizado, permitieron un mejor entendimiento del efecto que tienen diferentes variables de procesamiento (relacionadas a la composición del electrolito), que continuaban siendo controversiales.

El principal papel del contra-ion en electrolitos acuosos parece estar relacionado con la inserción de los iones fluoruro en la red cristalina del óxido. La presencia de iones  $\text{NH}_4^+$  modificó la adsorción de los iones  $\text{F}^-$  sobre la película compacta,

permitiendo una mayor inserción de éstos dentro del óxido, reflejado en una menor resistencia de la película. Así mismo, este fenómeno ocasionó que la película formada en este electrolito fuera más propensa al ataque químico por parte del electrolito, formándose poros con un mayor diámetro interno, y una estructura nanotubular, a potenciales en donde las películas formadas con HF continuaban mostrando una estructura nanoporosa.

Los resultados obtenidos muestran que el incremento del porcentaje de H<sub>2</sub>O, así como de la concentración de NH<sub>4</sub>F en el etilenglicol, conducen a un aumento en el ataque químico del óxido formado. No obstante, cada una de estas variables juega un papel diferente en la formación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> en electrolitos orgánicos. Por un lado, el incremento del porcentaje de H<sub>2</sub>O en el electrolito lleva a: la transición de una estructura nanoporosa a una estructura nanotubular, a un incremento en el diámetro de los tubos y una disminución en su longitud, así como a la disminución del espesor de la película compacta. Sin embargo, la constante de tiempo asociada a la adsorción de los iones F<sup>-</sup> y el coeficiente de difusión de los iones F<sup>-</sup> dentro de la película compacta, no son notoriamente afectados por la variación en el porcentaje de H<sub>2</sub>O en el electrolito. En contraste, el incremento en la concentración de NH<sub>4</sub>F, llevó a una disminución en el diámetro de los nanotubos, incrementando su longitud y modificando las propiedades de la película compacta por la inserción de iones F<sup>-</sup>, lo que se reflejó como una disminución en la resistencia de la película compacta y un incremento tanto en la adsorción como en el coeficiente de difusión de iones F<sup>-</sup>.

Finalmente, los diferentes papeles desempeñados por el H<sub>2</sub>O y el NH<sub>4</sub>F en la formación de la película anódica, también están asociados con la presencia de sub-óxidos de titanio. El agua presente en estos electrolitos es la fuente de oxígeno para el crecimiento de la película de óxido, conduciendo a una disminución en la proporción de sub-óxido dentro de la película anódica crecida; mientras que el incremento en la concentración de NH<sub>4</sub>F, a bajos contenidos de agua, lleva a una variación en la estequiometría del óxido en la película anódica.

# CAPÍTULO 5

## Impacto de las Propiedades Semiconductoras de Películas Nanoporosas de TiO<sub>2</sub> en su Desempeño (Foto)Electroquímico

---

En este capítulo se presenta el estudio del efecto de algunas variables de proceso sobre las propiedades semiconductoras de películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, y su relación con el desempeño (foto)electroquímico de la película, en la oxidación de agua. Vale la pena mencionar, que se seleccionaron los mismos electrolitos en que se crecieron las películas en el capítulo anterior, con el fin de mostrar que aún después de someter las películas a un tratamiento térmico para obtener la fase cristalina anatasa, el electrolito en que se prepararon las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> determina las propiedades semiconductoras de la misma. Sin embargo, la medición de las propiedades semiconductoras mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, está limitada a la película compacta, por lo que sólo se correlacionan con el desempeño fotoelectroquímico cuando la película de nanotubos es de unos cuantos nanómetros (< 300 nm). Por otra parte, cuando la película de nanotubos supera los 1000 nm, su desempeño está ligado a otros factores como su morfología y estructura cristalina.

---

La obtención de películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante anodizado en electrolitos que contiene iones fluoruro, es una metodología que ha venido ganando importancia ya que es flexible, económica y reproducible. Adicionalmente, estas estructuras ofrecen un camino direccional para el transporte de los electrones, mostrando un desempeño sobresaliente en aplicaciones tales como: fotocatalisis, celdas solares fotoelectroquímicas, producción de hidrógeno, entre otras tantas en que se han

dado a estas películas [1-10]. Particularmente, la oxidación de agua ha recibido gran atención, ya que esta es la semi-reacción que ocurre en el ánodo (Película de  $\text{TiO}_2$ ) durante la producción de hidrógeno a partir de agua.

Diferentes trabajos han tratado de correlacionar el desempeño fotoelectroquímico de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con sus características morfológicas (e.g. longitud de los tubos, tamaño de poro y porosidad) [71-90], dejando a un lado la influencia de las propiedades semiconductoras [65, 72, 91], que están estrechamente relacionadas con la metodología y las variables operacionales empleadas para el crecimiento de la película de  $\text{TiO}_2$  [11-16], y han mostrado alterar el desempeño de las películas en diferentes aplicaciones. Por lo que se hace necesario conocer cómo las propiedades semiconductoras de los tubos están siendo modificadas durante la anodización.

En el capítulo anterior se presentó un estudio *in-situ* de la variación de las propiedades de la película de óxido compacta formada en la interface titanio/nanotubos, empleando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica [54]. Esta investigación fundamental, junto con otros trabajos adicionales llevados a cabo en nuestro laboratorio, han contribuido al entendimiento de la relación entre las variables de proceso (composición del electrolito), propiedades de la película compacta y morfología. Este estudio se llevó a cabo a bajos potenciales de formación ( $\leq 8.0$  V vs Pt), que aunque permitieron la caracterización de las etapas iniciales del crecimiento de la película anódica, las películas formadas en estas condiciones, no son adecuadas para su aplicación en una celda fotoelectroquímica. Para obtener películas de mayor grosor se empleó una celda de dos electrodos, en la que fue posible imponer una diferencia de potencial de hasta 35 V para el crecimiento de las películas. Sin embargo, por limitaciones experimentales, no se pudo llevar a cabo un estudio sistemático del crecimiento de este tipo de películas, empleando la EIS de manera *in-situ*. Por lo que se hace necesario proponer la siguiente hipótesis, que será demostrada a través del presente capítulo: *“el efecto de las variables de proceso (composición del electrolito) sobre las características de la película anódica obtenidas a bajos potenciales, son extrapolables a potenciales de formación mayores. Por lo que, las modificaciones en las propiedades de la película de óxido crecida, asociadas a la composición del electrolito, alterarán las propiedades semiconductoras y el desempeño fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ”*.

Sin embargo, se desconoce si estas modificaciones impactarán directamente en las propiedades electrónicas de las películas, aún después de someterlas a un tratamiento térmico, que es normalmente aplicado a las películas amorfas obtenidas del anodizado, para formar la fase cristalina anatasa, y emplearlas como fotoánodos [58-62].

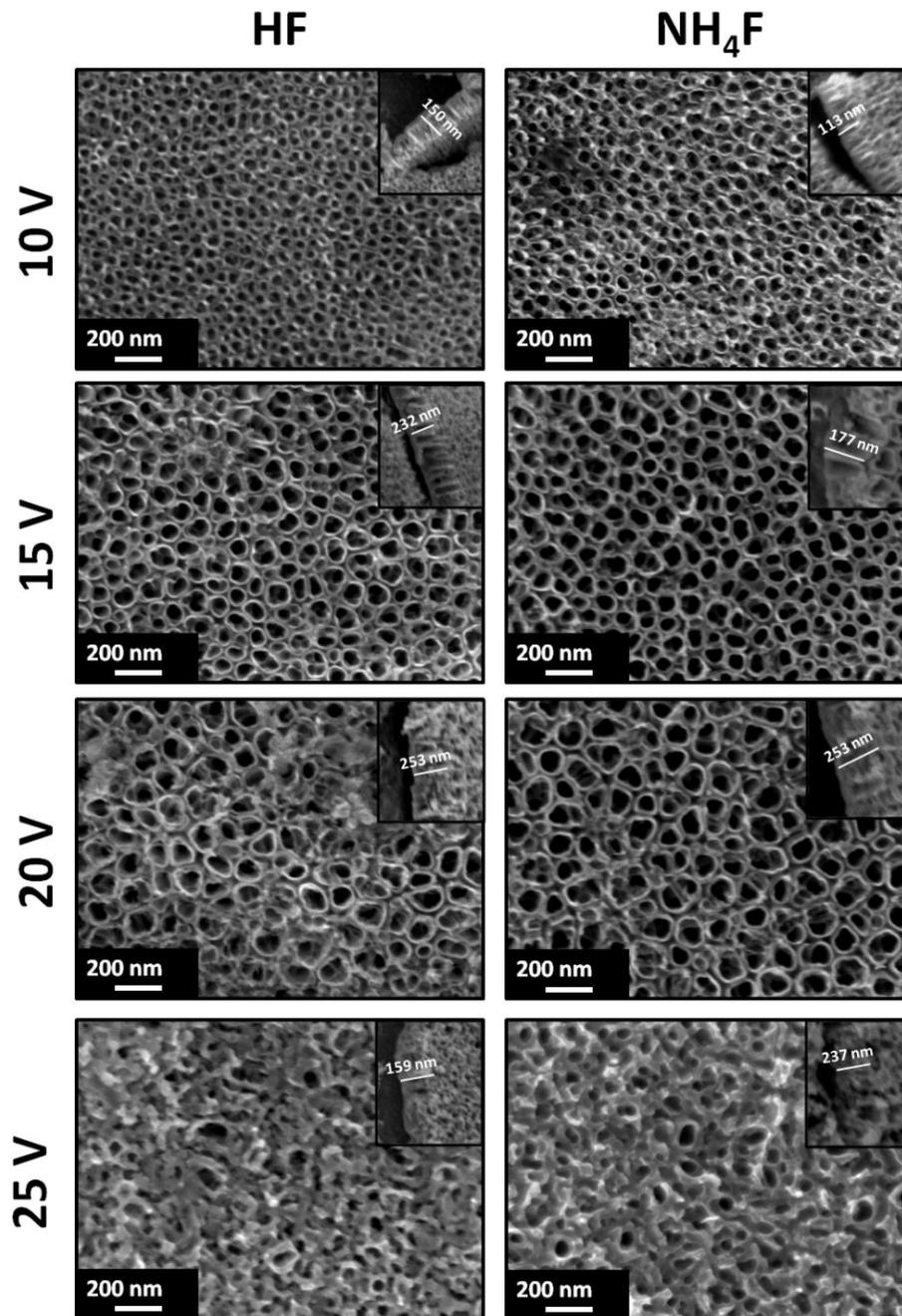
Por estas razones, en el presente capítulo se evaluarán las modificaciones inducidas por diferentes variables de procesamiento, relacionadas al electrolito empleado para el anodizado, como: el contra-ion (electrolitos ácidos acuosos) y, el porcentaje de agua y la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  (electrolitos a base de etilenglicol), sobre la morfología, la estructura, las propiedades semiconductoras y el desempeño fotoelectroquímico en la oxidación de agua.

## **5.1 Nanotubos de $\text{TiO}_2$ formados en medios acuosos: efecto del contra-ion en el baño de anodización sobre su morfología, propiedades semiconductoras y desempeño fotoelectroquímico.**

### **5.1.1 Caracterización morfológica y estructural**

Para el desarrollo de este estudio, se prepararon diferentes películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en electrolitos ácidos acuosos (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) con 0.05 M HF o  $\text{NH}_4\text{F}$ , a 4 diferentes voltajes de formación ( $V_F = 10, 15, 20$  y  $25$  V) durante 1 h, en una celda de dos electrodos. Finalmente, las películas fueron tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) durante 30 min. Las imágenes de SEM de las películas obtenidas (vista superior y lateral) se muestran en la Figura 5.1. Desde un  $V_F$  de 10 V se obtuvo una película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  auto-organizada en ambos electrolitos empleados (HF y  $\text{NH}_4\text{F}$ ). El incremento en el  $V_F$  lleva a un aumento en el diámetro interno de los tubos. Sin embargo, a un  $V_F$  de 25 V, la estructura de nanotubos colapsó, obteniéndose una película tipo esponja, presumiblemente debido a un mayor ataque químico de la película de óxido. Investigaciones previas, dedicadas al crecimiento de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en electrolitos acuosos, han mostrado que entre 25 V y 30 V hay un voltaje límite para el crecimiento de nanotubos [157, 158].

Los parámetros morfológicos derivados de imágenes de SEM similares a las presentadas en la Figura 5.1, empleando el software iTEM de Olympus Soft Imaging Solutions, se encuentran tabulados en la Tabla 5.1. Vale la pena señalar que cada uno de los datos reportados en la Tabla 5.1 corresponde a un promedio de 500 mediciones, excepto para la longitud de los tubos, que es un promedio de 100 mediciones. El espesor



**Figura 5.1.** Influencia del contra-ion de fluoruro (indicado en la figura) y el voltaje de formación ( $V_F$ ) en la morfología de las películas formadas previamente por anodizado potencioestático durante 1 h en 0.1 M  $H_2SO_4/0.05$  M  $F^-$ , y tratada térmicamente a 450°C. Inserta en cada imagen, se encuentra la vista transversal de la película.

de la pared ( $w$ ) y la distancia entre los tubos ( $d_i$ ) son similares para las películas formadas tanto en HF como en  $NH_4F$ , y sólo dependen del  $V_F$ . En contraste, el diámetro interno ( $d_i$ ) y la longitud de los tubos ( $l$ ) cambiaron considerablemente con la composición del electrolito empleado para la formación de las películas. El uso de  $NH_4F$  en el electrolito llevó a la formación de películas con mayor  $d_i$  y menor  $l$ ,

mostrando que cuando la película anódica es crecida en este electrolito es más propensa al ataque químico, que cuando se forma en el electrolito que contiene HF. Este comportamiento concuerda con lo observado en el capítulo anterior, y parece estar asociado a la adsorción específica de los iones  $\text{NH}_4^+$  sobre el óxido formado, que incrementa la presencia de iones  $\text{F}^-$  en la doble capa eléctrica, favoreciendo su inserción dentro de la red cristalina del óxido formado (ver capítulo anterior).

**Tabla 5.1.** Parámetros morfológicos de las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  formadas, estimados de imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura 5.1. Espesor de pared,  $w$ ; distancia entre tubos,  $d_i$ ; diámetro interno,  $d_i$ ; longitud de los tubos,  $l$ .

$V_F$ (V)	$w^*$ (nm)		$d_i^*$ (nm)		$d_i^*$ (nm)		$l^{**}$ (nm)	
	HF	$\text{NH}_4\text{F}$	HF	$\text{NH}_4\text{F}$	HF	$\text{NH}_4\text{F}$	HF	$\text{NH}_4\text{F}$
10	$10.5 \pm 1.5$	$9.1 \pm 1.4$	$56 \pm 8$	$58 \pm 8$	$37 \pm 5$	$47 \pm 7$	$157 \pm 9$	$121 \pm 7$
15	$11.1 \pm 1.8$	$11.3 \pm 2.4$	$97 \pm 13$	$99 \pm 12$	$53 \pm 7$	$70 \pm 11$	$242 \pm 20$	$183 \pm 11$
20	$12.7 \pm 2.2$	$13.1 \pm 1.7$	$124 \pm 21$	$126 \pm 15$	$93 \pm 14$	$95 \pm 12$	$271 \pm 28$	$213 \pm 14$
25	--	--	--	--	--	--	$183 \pm 18$	$245 \pm 14$

\* Promedio de 500 mediciones

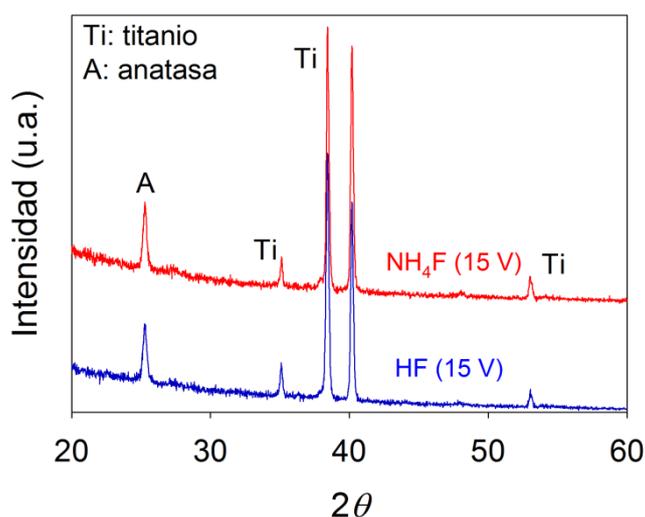
\*\* Promedio de 100 mediciones

La Figura 5.2 muestra los patrones de XRD de las películas crecidas a 15 V en electrolitos ácidos conteniendo HF o  $\text{NH}_4\text{F}$ , y tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  en aire. En ambas películas, la anatasa fue la única fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  detectada, como ha sido reportado por otros investigadores [58-62]. La anatasa es el polimorfo del  $\text{TiO}_2$  más activo para aplicaciones fotoelectroquímicas [159, 160], e incluso cuando mezclas de anatasa y rutilo pueden incrementar la actividad de las películas de  $\text{TiO}_2$ , la presencia de rutilo normalmente destruye la morfología nanotubular de la película [58-62]. En el Anexo A, se presenta el efecto de la temperatura del tratamiento térmico, mostrando que a  $450^\circ\text{C}$ , se obtiene la película con mayor actividad fotoelectroquímica en la oxidación de agua.

### 5.1.2 Propiedades ópticas

Los espectros de reflectancia difusa de las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  preparadas a diferentes  $V_F$  y tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ , se muestran en la Figura 5.3. En todas las películas se observa la presencia de picos anchos de absorción, en la región del espectro electromagnético visible. Este fenómeno se atribuye a los estados energéticos presentes dentro de la banda prohibida del óxido [161, 162], evidenciando la presencia

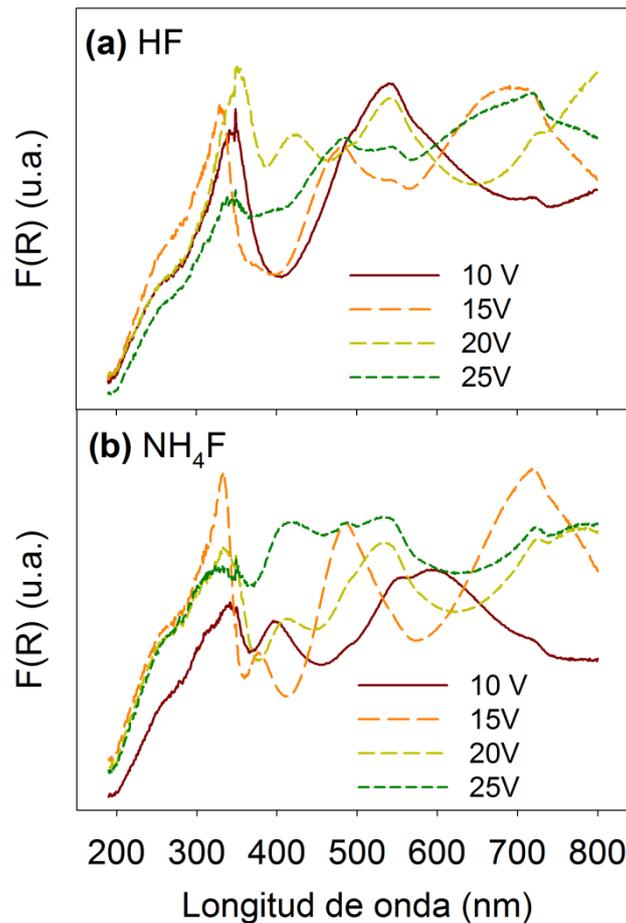
de defectos en las películas. La transición banda-banda en las películas, se presenta en el mismo intervalo de longitudes de onda ( $\lambda < 400$  nm), indicando que la mayor inserción de  $F^-$  en la película formada en  $NH_4F$  no altera considerablemente el energía de la banda prohibida. Cuando el  $TiO_2$  es dopado con iones  $F^-$  no se espera que hayan cambios considerables en las propiedades ópticas de las películas [163-165], por lo que las pequeñas variaciones en las propiedades ópticas de las películas, podrían estar asociadas a la inserción de otras especies presentes en el electrolito (e.g. N " $NH_4^+$ " o S " $SO_4^{2-}$ "), dentro del óxido formado. La ausencia de la transición banda-banda para las películas formadas a 25 V, puede estar asociada a la variación de la morfología de la película observada en la Figura 5.1, que afecta la interacción de la película de óxido con la luz.



**Figura 5.2.** Difractogramas de rayos X de bajo ángulo ( $2.5^\circ$ ) medidos en películas de nanotubos de  $TiO_2$  crecidas a 15 V durante 1 h en 0.1 M  $H_2SO_4/0.05$  M  $F^-$ , y tratadas térmicamente a  $450^\circ C$  en atmósfera ambiente.

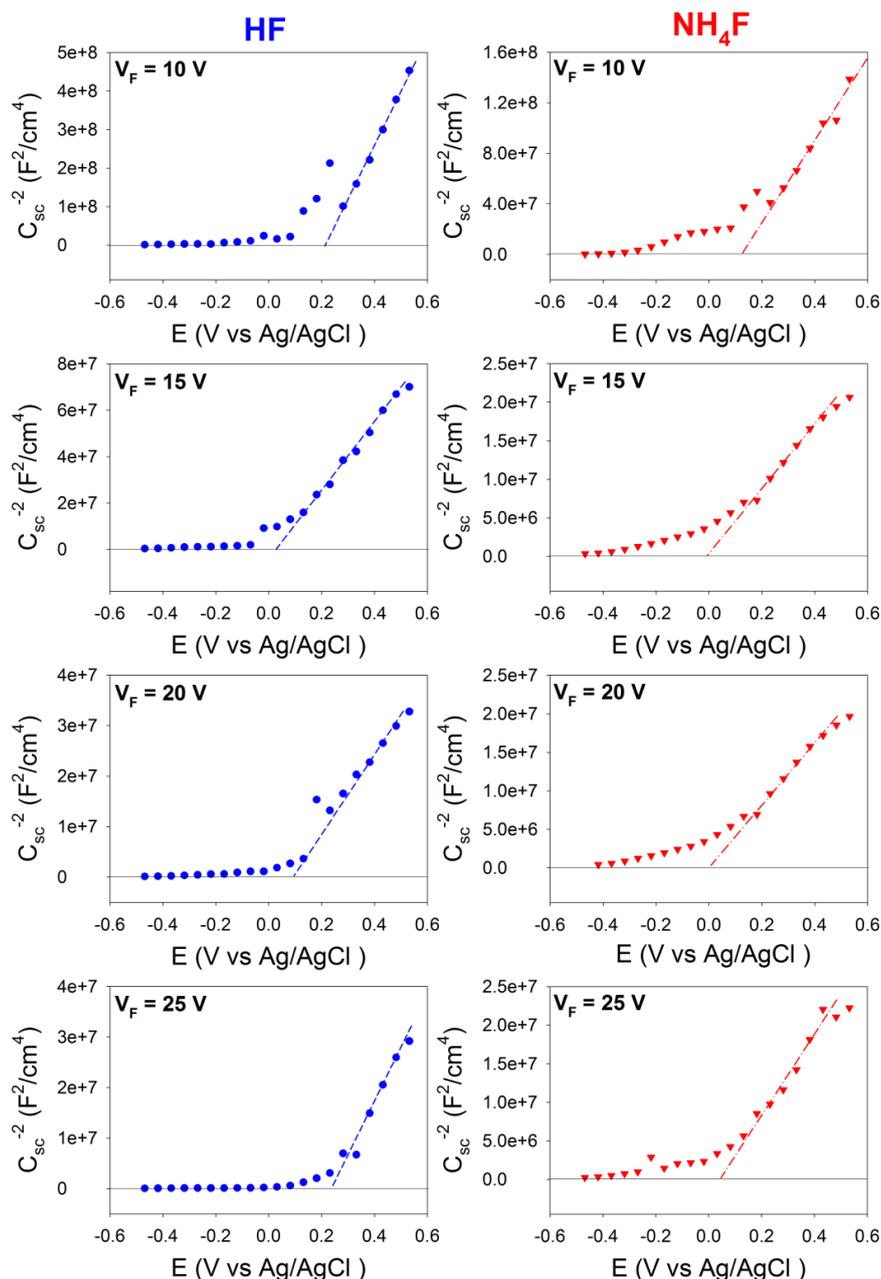
### 5.1.3 Propiedades Semiconductoras

La curvas de Mott-Schottky para todas las películas preparadas, derivadas según el procedimiento descrito en la Sección 2.4.4, se muestran en la Figura 5.4. Vale la pena recordar, que la medición de las propiedades semiconductoras se llevó a cabo en un electrolito 0.1 M  $HClO_4$ , libre de iones fluoruro. En todos los casos la región lineal entre  $C_{SC}^{-2}$  y el  $E$ , muestra una pendiente positiva, indicando que las películas presentan un carácter semiconductor *tipo n*, como se ha reportado comúnmente para el  $TiO_2$ . La densidad de donares,  $N_d$ , y el potencial de banda plana,  $E_{fb}$ , derivados empleando la ecuación 2.3, se muestran en la Figura 5.5 en función del  $V_F$  impuesto para formar las películas.



**Figura 5.3.** Espectros de reflectancia difusa UV-vis para las películas de  $\text{TiO}_2$  formadas a diferentes  $V_F$  (indicados en la figura) durante 1 h en: (a) HF (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0.05 M HF) y (b)  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$ ), y tratadas térmicamente a 450 °C.

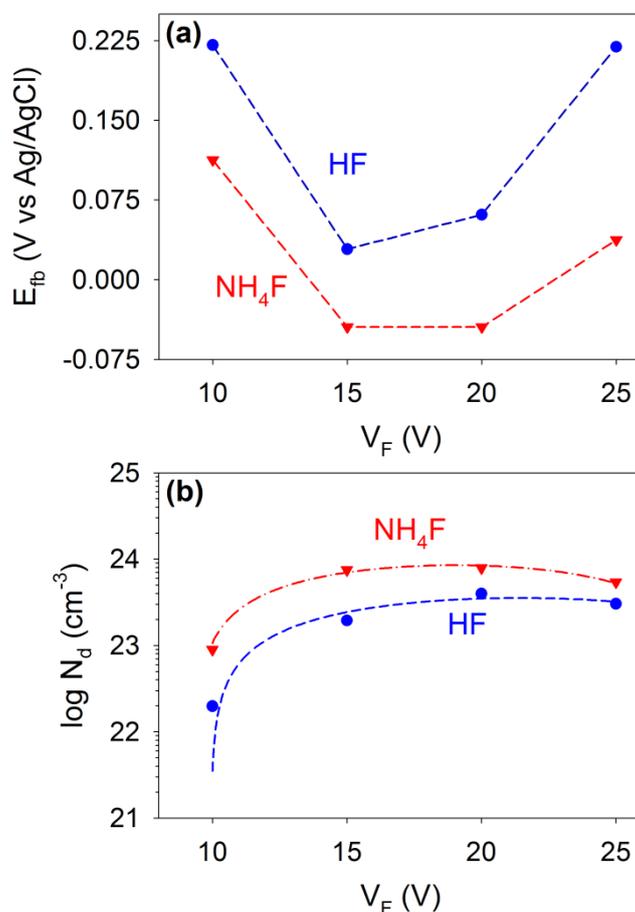
Al incrementar el  $V_F$ ,  $N_d$  incrementa monótonicamente, mientras que  $E_{fb}$  muestra la formación de un mínimo, al mismo  $V_F$  para ambos electrolitos, e incrementa nuevamente, ver Figura 5.5. Se desconoce la razón de por qué esta dependencia entre  $E_{fb}$  y  $V_F$ , pero puede estar asociada a la variación morfológica observada en la figura 5.1, para las películas crecidas a 25 V, en donde se presenta una estructura tipo esponja. Por otro lado, el mayor valor de  $N_d$  observado para las películas formadas en  $\text{NH}_4\text{F}$ , concuerda con lo observado en el capítulo anterior, donde se observa una mayor inserción de iones  $\text{F}^-$  dentro de la película de óxido formada. Por lo que las modificaciones ocasionadas en la película durante su crecimiento, continúan repercutiendo en las propiedades de la película de óxido formado, aún después de haber sido sometidas a una etapa adicional de tratamiento térmico.



**Figura 5.4.** Gráficas de Mott-Schottky obtenidas en un electrolito 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , para las películas preparadas mediante anodizado potencioestático a diferentes voltajes de formación (indicado en la figura), durante 1 h y tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ . El electrolito empleado para la formación de la película se muestra en la figura: HF (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4/0.05$  M HF) y  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4/0.05$  M  $\text{NH}_4\text{F}$ ). Las líneas a trazos muestran la región lineal en que se estimaron las propiedades semiconductoras de la película, presentes en la Figura 5.5.

A pesar del mayor valor de  $N_d$  obtenido para las películas crecidas en  $\text{NH}_4\text{F}$ , el  $E_{fb}$  de estas películas es menor comparado con el obtenido para las películas formadas en HF; lo que indica que los defectos inducido por los iones  $\text{F}^-$  en el óxido, actúan como dopantes, generando estados energéticos próximos a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y desplazando el nivel de Fermi del semiconductor hacia valores más cercanos a la banda

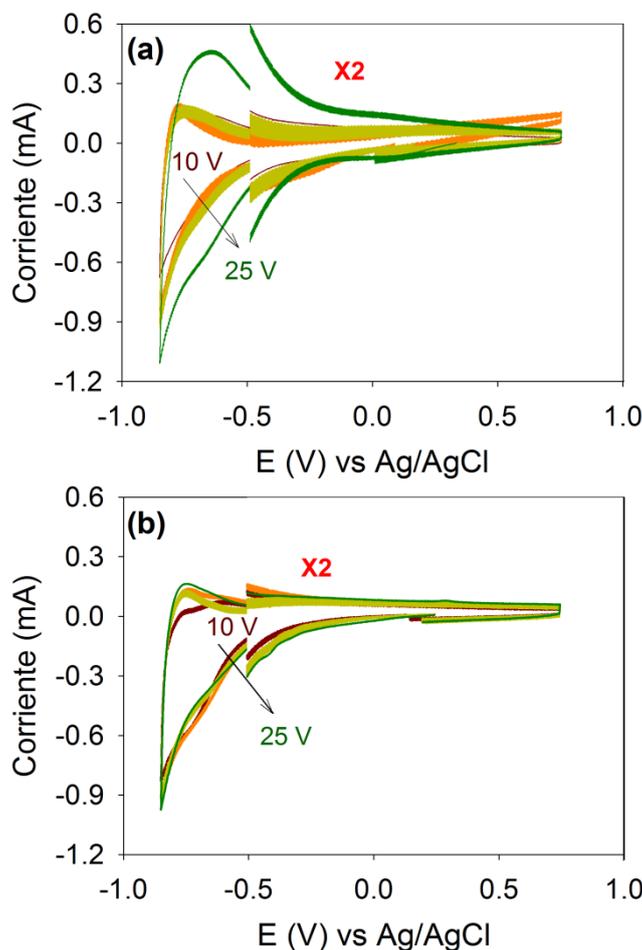
de conducción. Lo que concuerda con lo informado en la literatura, cuando el  $\text{TiO}_2$  es dopado con este ion [166]. Estudios teóricos recientes muestran que la inserción de  $\text{F}^-$  dentro del  $\text{TiO}_2$ , lleva a la formación de especies  $\text{Ti}^{3+}$  hexa-coordinadas, induciendo estados energéticos dentro de la banda prohibida, más cercanos que aquéllos inducidos por la presencia de vacancias de oxígeno, o por la inserción de hidroxilos o cationes metálicos [167, 168]. Aunque el  $\text{F}^-$  presente en el material, puede salir de éste durante el tratamiento térmico [58-62], los defectos inducidos por esta modificación, parecen ser diferentes a aquéllos generados por las vacancias de oxígeno, produciendo un efecto similar al dopaje.



**Figura 5.5.** Variación de las propiedades semiconductoras de las películas porosas de  $\text{TiO}_2$ : (a) potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) y, (b) densidad de donadores ( $N_d$ ), con el  $V_F$  empleado durante el anodizado. En la figura se indica en que electrolito se crecieron las películas: HF (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0.05 M HF) y  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$ ).

Adicionalmente, las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica en la oscuridad, para identificar los procesos catódicos que ocurren dentro del material (Figura 5.6). Aunque aún existe cierta controversia respecto

a la interpretación de las corrientes registradas, éstas son normalmente asociadas con el llenado/vaciado de los estados energéticos presentes debajo, o en la banda de conducción de  $\text{TiO}_2$  [15, 16, 55, 166]. La magnitud de las corrientes medidas es directamente proporcional al área electroactiva de los electrodos, y no depende de la cantidad de estados energéticos presentes en el material [15, 166].



**Figura 5.6.** Comportamiento voltamperométrico ( $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$ ) en la oscuridad, medido en una solución 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , para las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  formadas a diferentes  $V_F$  durante 1 h en: (a) HF (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4/0.05$  M HF) y (b)  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4/0.05$  M  $\text{NH}_4\text{F}$ ), y tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ .

La caracterización voltamperométrica de los electrodos, se inició desde el potencial de circuito abierto en dirección catódica, en donde se registra un incremento exponencial de la corriente, asociada al llenado de estados energéticos presentes en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , este fenómeno lleva a que los protones presentes en el electrolito se inserten dentro del óxido para compensar la carga, por lo que en el barrido inverso, se presenta una pico anódico ancho asociado con la desorción de los protones

[15, 16, 55, 169]. Posteriormente, la corriente registrada disminuye debido a que no se presentan procesos faradaicos adicionales, en esta zona de potencial.

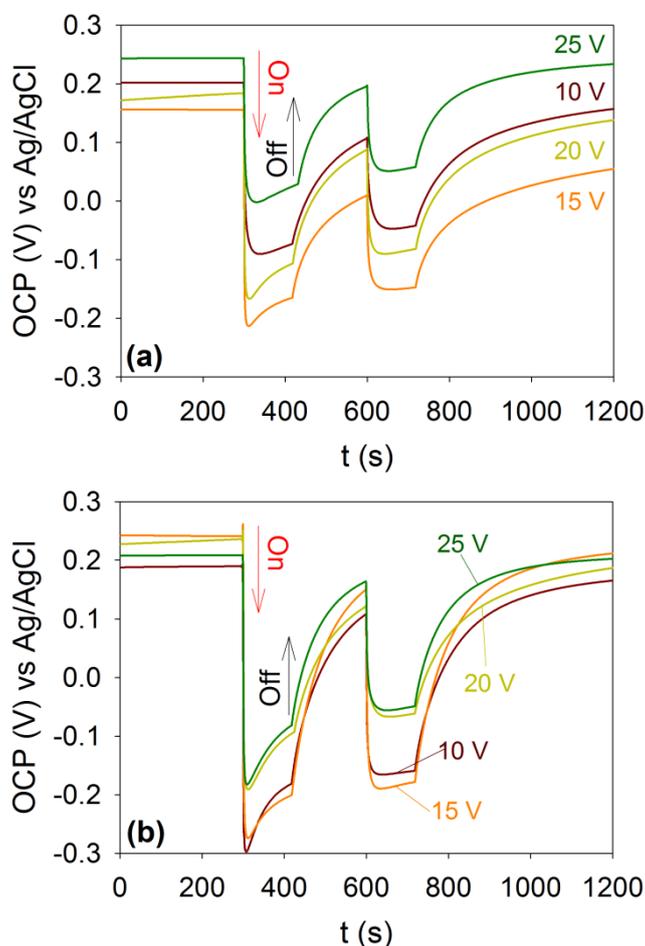
El incremento en el  $V_F$  sólo llevó a una ligera variación en la magnitud de las corrientes medidas, sin modificar considerablemente la forma del voltamperograma. Sin embargo, en el caso particular de las películas formadas en HF (Figura 5.6 (a)), un pequeño hombro de corriente aparece a potenciales menos negativos, fenómeno que es normalmente atribuido a los defectos en el material, generados por estados energéticos exponencialmente distribuidos por debajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . En contraste, las películas formadas en  $\text{NH}_4\text{F}$  (Figura 7 (b)), sólo mostraron la corriente asociada con el llenado de los estados energéticos de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Esta diferencia en el comportamiento electroquímico de las películas, muestra que los defectos en la película formada en HF generan estados energéticos más profundos (probablemente una mayor cantidad vacancias de oxígeno) que aquéllos en las películas formadas en  $\text{NH}_4\text{F}$ , razón por la que el  $E_{fb}$  de las películas formadas en HF es mayor que el de las películas formadas en  $\text{NH}_4\text{F}$ .

#### 5.1.4 Desempeño fotoelectroquímico

**Potencial de circuito abierto (OCP).** Cuando un semiconductor *tipo n* inmerso en un electrolito acuoso es iluminado, en ausencia de un agente oxidante, los electrones fotoexcitados se acumulan en la banda de conducción del semiconductor, o en estados energéticos cercanos a ésta; mientras que los huecos en la banda de valencia, son transportados rápidamente a la interfase óxido/electrolito para llevar a cabo la oxidación de una especie reductora en la solución (en este caso, el agua) [12, 16]. Estos fenómenos causan un desplazamiento del OCP hacia valores negativos, representando una medida indirecta del nivel energético de los electrones en el semiconductor bajo iluminación. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que los valores obtenidos con estas mediciones deben ser manejados con cautela, ya que el potencial de circuito abierto, bajo iluminación, depende de la intensidad y el espectro electromagnético de la luz empleada en la medición [170].

En la Figura 5.7 se muestran la mediciones de OCP en la oscuridad y bajo iluminación, para las películas preparadas a diferentes  $V_F$  en el electrolito con HF (Figura 5.7 (a)), y en el electrolito con  $\text{NH}_4\text{F}$  (Figura 5.7 (b)). Cuando la película porosa de  $\text{TiO}_2$  es iluminada, se registra una variación rápida del OCP (hasta en 500 mV),

seguido de una etapa de relajación, donde el potencial se hace menos negativo; entonces, la iluminación es interrumpida durante 3 min, y la película es nuevamente iluminada, mostrando una variación rápida del OCP, pero en esta ocasión, se alcanza un valor de OCP casi estacionario.



**Figura 5.7.** Efecto de la iluminación UV sobre las curvas de OCP vs tiempo, medidas en un electrolito 0.10 M HClO<sub>4</sub> para la películas porosas de TiO<sub>2</sub> (tratadas térmicamente a 450°C), previamente preparadas mediante anodización a diferentes voltajes (indicados en la figura), en 0.10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y: (a) 0.05 M HF (b) 0.05 M NH<sub>4</sub>F.

El comportamiento observado durante la primera etapa de iluminación, podría estar asociado al llenado de los estados energéticos vacíos, presentes bajo la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>; por lo que, cuando la película es iluminada en una segunda ocasión, esta etapa no se presenta debido que estos estado energéticos, ya fueron ocupados durante la primera perturbación con la luz UV.

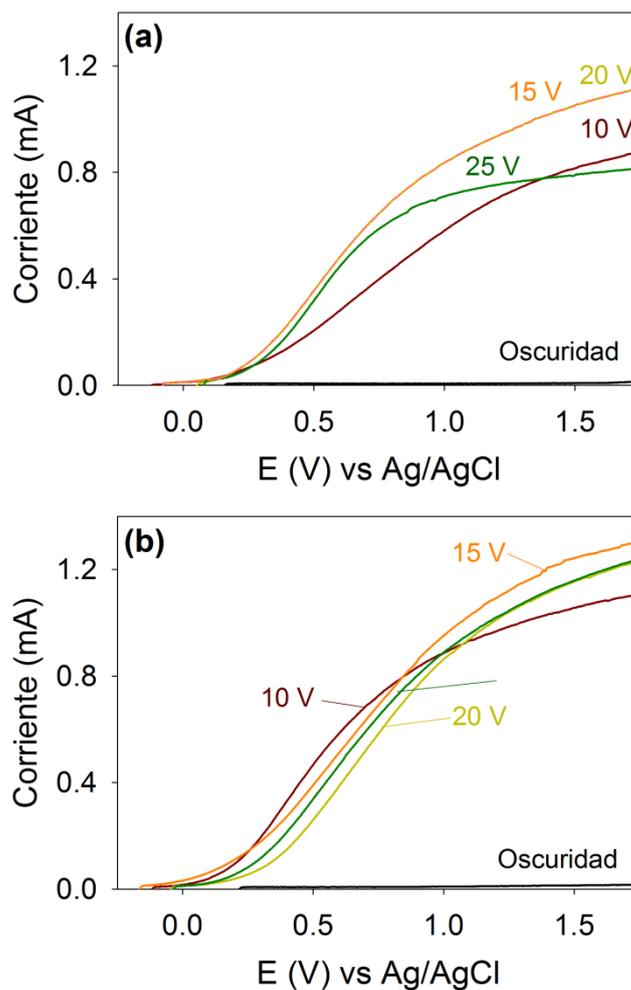
El OCP medido en la segunda etapa de iluminación, para las películas de TiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 450°C, presentan una dependencia similar a la mostrada por el

$E_{fb}$  con el  $V_F$  (ver Figura 5.5), alcanzando valores más negativos para las películas porosas de  $TiO_2$  preparadas en  $NH_4F$ . Este comportamiento puede estar asociado con el incremento en la inserción de los iones  $F^-$  dentro de la red cristalina del óxido, cuando la película es formada en  $NH_4F$ , como se mostró en el capítulo anterior. Vale la pena mencionar que las propiedades semiconductoras son estimadas de la capacitancia del espacio carga de la película compacta (ver sección 2.4.4), por lo que su correlación con las mediciones de OCP bajo iluminación, pueden estar asociadas a la pequeña longitud de tubos crecidos que permiten la penetración de la iluminación hasta la película compacta.

**Voltamperometría lineal.** La Figura 5.8 muestra las curvas de corriente vs  $E$  obtenidas mediante voltamperometría de barrido lineal ( $v = 20mVs^{-1}$ ) en la oscuridad y bajo iluminación, para las películas porosas de  $TiO_2$  preparadas a diferentes  $V_F$ , en HF (Figura 5.8 (a)) y  $NH_4F$  (Figura 5.8 (b)). Las curvas Corriente vs  $E$  medidas en la oscuridad, Figura 5.8, muestran que no hay procesos faradaicos en la ventana de potencial estudiado. Una vez que el barrido de potencial inicia, se presenta un incremento de corriente, debido a que el potencial impuesto para la polarización del electrodo, crea un campo eléctrico dentro de éste que favorece la separación de los pares  $e^-h^+$  fotogenerados [12, 16]. Las corrientes medidas bajo iluminación presentan una dependencia similar con el  $V_F$  para ambos electrolitos, alcanzando un máximo para la película crecida a 15 V. Sin embargo, siempre se registraron mayores corrientes, para las películas crecidas en  $NH_4F$  (figura 5.8 (b)).

**Transitorios de corriente.** Los voltamperogramas en la Figura 5.8, no alcanzaron la corriente de saturación, típicamente observada durante la caracterización fotoelectroquímica; sin embargo, se seleccionó un potencial de 1.25 V vs Ag/AgCl para la medición de los transitorios de corriente bajo iluminación, ya que a potenciales mayores, la fotocorriente no varió considerablemente. Durante esta medición, un potencial de 1.25 V vs Ag/AgCl es impuesto al electrodo de  $TiO_2$  en la oscuridad y después de 2 min, la película es iluminada por un periodo de 1 min, para observar la fotocorrientes generadas asociadas a la oxidación del  $H_2O$ . Con el fin de evaluar la estabilidad de las corrientes fotogeneradas, se realizaron tres perturbaciones adicionales de 1 min, después de dejar el sistema en la oscuridad por 1 min, entre cada perturbación, ver Figura 5.9. Nuevamente, las fotocorrientes mostraron un máximo a un  $V_F$  de 15 V, para las películas porosas de  $TiO_2$  formadas tanto en HF como en  $NH_4F$ .

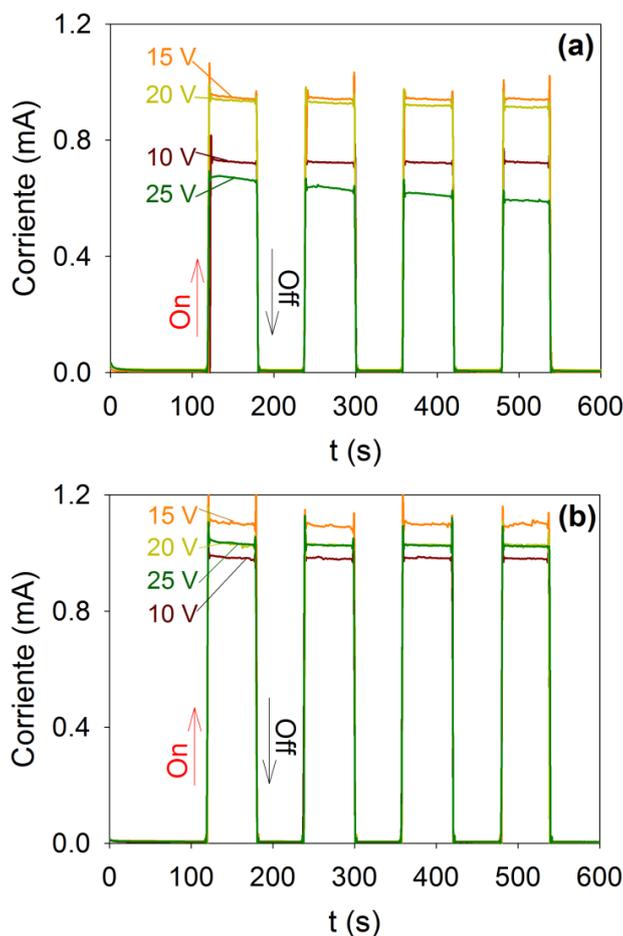
Es de resaltar que la película crecida en HF a 25 V no sólo mostró una disminución en la fotocorriente, sino que además disminuyó su estabilidad cuando se iluminó repetidamente. Este comportamiento puede estar relacionado con el drástico cambio morfológico de la película, observada a este voltaje de formación (Figura 5.1), que modifica la interacción de la película con la iluminación y no permitió la estimación de la energía de banda prohibida, Figura 5.3.



**Figura 5.8.** Curvas corriente vs  $E$  obtenidas mediante voltamperometría de barrido lineal ( $v = 20\text{mVs}^{-1}$ ) en la oscuridad y bajo iluminación UV, en un electrolito  $0.10\text{ M HClO}_4$  para las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  (tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ ), previamente preparadas mediante anodización a diferentes voltajes (indicados en la figura), en  $0.10\text{ M H}_2\text{SO}_4$  y: (a)  $0.05\text{ M HF}$  o, (b)  $0.05\text{ M NH}_4\text{F}$ .

Las propiedades semiconductoras de las películas son alteradas por las variables de proceso empleadas para su formación, en este caso voltaje de formación y composición del electrolito; y a su vez, éstas están directamente asociadas al desempeño fotoelectroquímico de las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  crecidas mediante anodizado potencioestático en los electrolitos acuosos. La mayor inserción de iones fluoruro dentro

del óxido, favorecida por la presencia de los iones  $\text{NH}_4^+$  en el electrolito empleado para el crecimiento de la película, llevó a la formación de estados energéticos dentro de la banda prohibida, cercanos a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , lo que ocasionó una disminución en el  $E_{fb}$ , y un incremento en  $N_d$ , favoreciendo el transporte de los electrones a través de la película.



**Figura 5.9.** Efecto de la iluminación UV sobre los transitorios de corriente, medidos a un potencial de 1.25 V vs Ag/AgCl, en un electrolito 0.10 M  $\text{HClO}_4$  para las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  (tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ ), previamente preparadas mediante anodización a diferentes voltajes (indicados en la figura), en 0.10 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y: (a) 0.05 M HF o, (b) 0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$ .

## 5.2 Nanotubos de $\text{TiO}_2$ formados en etilenglicol: Efecto del contenido de $\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4\text{F}$ en el baño de anodización sobre su morfología, estructura, propiedades semiconductoras y desempeño fotoelectroquímico.

Para el crecimiento de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en medios orgánicos, se emplearon los mismos electrolitos en los que se llevó a cabo el estudio *in-situ* del crecimiento de la película compacta. Para limitar la cantidad de variables, se llevó a

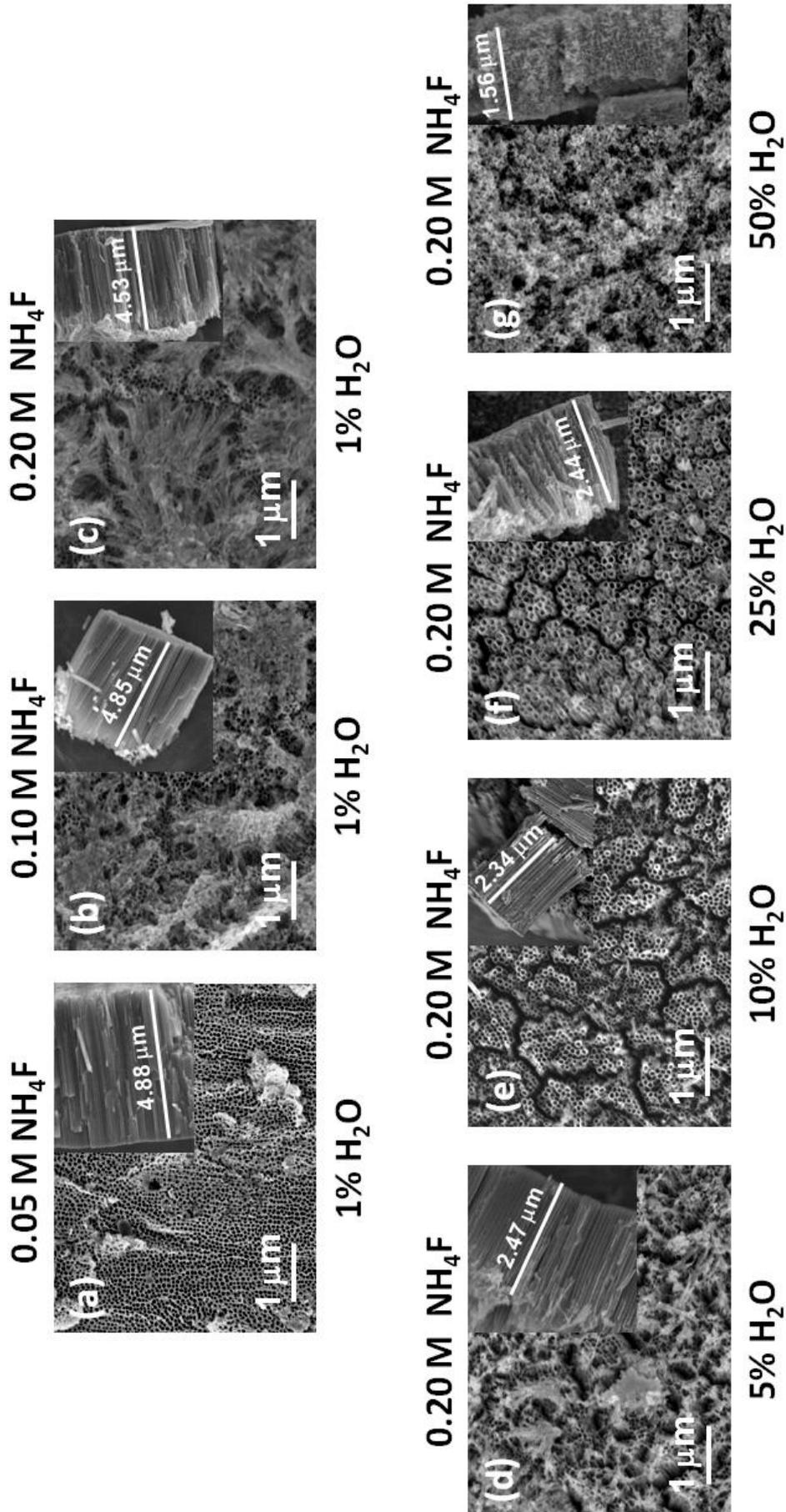
cabo un estudio previo en un electrolito 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (10%  $\text{H}_2\text{O}$ ), en el que se seleccionó el tiempo y el voltaje para el crecimiento de las películas. Por cuestiones de espacio, este estudio no se incluirá en el capítulo, pero se encuentra resumido en el Anexo B. Vale la pena señalar que las películas crecidas en los electrolitos 0.35 M y 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), no se consideran en este estudio, porque no resistieron el tratamiento térmico. El origen de este fenómeno, está en la alta inserción de iones fluoruro dentro del óxido a estas concentraciones.

### 5.2.1 Caracterización morfológica

La morfología de las películas obtenidas después de 2 h de anodizado a 30 V y tratadas térmicamente a 450°C, se caracterizó mediante imágenes de SEM. Las vistas superiores y transversales de las películas formadas en los diferentes electrolitos, se muestran en la Figura 5.10.

La película crecida en el electrolito con menor concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.05 M) con 1% de  $\text{H}_2\text{O}$ , presenta una estructura nanoporosa, en la que los tubos se encuentran unidos por sus paredes (Figura 5.10 (a)) [4-7]. Este tipo de estructuras se forman, cuando la agresividad del electrolito es muy baja, por lo que no se disuelven los oxifluoruros de titanio formados en las uniones triples de los tubos [7, 47-50]. Adicionalmente, sobre la superficie de la película, se empiezan a formar precipitados, que con el incremento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ , aumentan en proporción (Figuras 5.10 (b y c)), debido a la mayor cantidad de especies  $\text{TiF}_6^{2-}$  generadas en la base de los tubos, que no son solubles en el electrolito por su bajo contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  [155], o al ataque químico de los tubos formados [171, 172]. Estos precipitados, son conocidos como *nanograss*, y han sido previamente reportados cuando la película de  $\text{TiO}_2$  es crecida mediante anodizado en electrolitos orgánicos [4-7, 154, 171, 172]. Sin embargo, la aparición de estos precipitados no alteró la morfología nanotubular de las películas, como se observa en las vistas laterales insertas en la Figura 5.10 (a, b y c).

El incremento del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$ , manteniendo fija la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en 0.20 M, lleva a la disolución de los depósitos sobre la superficie de las películas, debido al incremento en la agresividad del electrolito (Figura 5.10 (d)); provocando además, la disolución de los oxifluoruros de titanio en las paredes de los tubos, dando origen a una estructura nanotubular bien definida, a 10% de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 5.10 (e)). El posterior incremento del contenido de  $\text{H}_2\text{O}$  a 25% aumenta el ataque químico sobre el



**Figura 5.10.** Efecto de la concentración de NH<sub>4</sub>F y el porcentaje de H<sub>2</sub>O (indicados en la figura), sobre la morfología de la película de TiO<sub>2</sub> obtenida mediante anodizado a 30 V durante 2 h, y tratada térmicamente a 450 °C durante 30 min.

óxido formado de manera tal, que aunque no modifica la estructura nanotubular, las paredes de los tubos son mucho más rugosas (inserto Figura 5.10 (f)), que las formadas en los electrolitos con menores cantidades de H<sub>2</sub>O (Figuras 5.10 (c, d y e)). Finalmente, cuando la cantidad de H<sub>2</sub>O en el electrolito se incrementó a un valor de 50%, el ataque químico sobre el óxido formado es tan severo que se obtiene una película tipo esponja (Figura 5.10 (g)).

De imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura 5.10, se estimaron los diferentes parámetros morfológicos de las películas de TiO<sub>2</sub> (Tabla 5.2): diámetro interno de los tubos ( $d_i$ ), longitud de los tubos ( $l$ ), espesor de pared ( $w$ ), distancia entre ( $d_t$ ), la porosidad de las películas,  $P$ , que se estimó de la ecuación (5.1) [173], y el factor de rugosidad,  $R$ , que se estimó de la ecuación (5.2) [174]. Vale la pena indicar que cada dato reportado en la Tabla 5.2 es un promedio de 500 mediciones, excepto para el espesor de la película, que es un promedio de 100 mediciones.

$$P = 1 - \frac{2\pi w(w + d_i)}{\sqrt{3}(d_i + 2w)^2} \quad (5.1)$$

$$R = 1 + \frac{4\pi L(w + d_i)}{\sqrt{3}(d_i + 2w)^2} \quad (5.2)$$

**Tabla 5.2.** Parámetros morfológicos de las películas formadas, estimados de las imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura 5.10. Diámetro interno,  $d_i$ ; longitud de los tubos,  $l$ ; espesor de pared,  $w$ ; distancia entre tubos,  $d_t$ ; porosidad,  $P$ ; factor de rugosidad,  $R$ .

[NH <sub>4</sub> F] (M)	%H <sub>2</sub> O	$d_i$ (nm)	$l$ (nm)	$w$ (nm)	$d_t$ (nm)	$P$	$R$
0.05	1	58 ± 6	4878 ± 18	10.3 ± 2.1	71 ± 7	0.72	392
0.10	1	59 ± 9	4853 ± 47	10.4 ± 1.3	85 ± 11	0.71	383
0.20	1	58 ± 10	4536 ± 50	12.0 ± 1.8	84 ± 9	0.70	344
0.20	5	64 ± 7	2473 ± 49	11.5 ± 2.2	92 ± 12	0.71	181
0.20	10	77 ± 9	2343 ± 52	9.4 ± 1.2	100 ± 11	0.75	161
0.20	25	94 ± 11	2443 ± 56	9.6 ± 1.9	128 ± 16	0.77	144

El incremento en la concentración de NH<sub>4</sub>F no ocasionó variaciones considerables en  $d_i$  y  $l$ , repercutiendo ligeramente en la porosidad de las películas. En contraste, el incremento en la cantidad de H<sub>2</sub>O en el electrolito, ocasionó un incremento considerable en  $d_i$  y una disminución tanto en  $l$  como  $w$ , debido al mayor ataque químico del óxido formado, provocando un incremento en la porosidad de la película formada. El valor de  $d_t$  aumentó con la concentración de NH<sub>4</sub>F y el porcentaje de H<sub>2</sub>O debido a la disolución de la película de oxifluoruros de titanio formada en las paredes de

los tubos durante su crecimiento [7, 49]. El factor de rugosidad, que representa el área superficial de la película por unidad de área geométrica, disminuyó conforme se incrementó la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  y el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  en el electrolito.

Las variaciones en la morfología con la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  y la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 5.10 y Tabla 5.2) muestran que aunque el incremento de estas dos variables conlleva a una mayor agresividad del electrolito, cada una de éstas juega un papel diferente en la formación de la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . En la sección 4.2, se mostró que mientras el aumento en la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  lleva a una mayor solubilidad del óxido en el electrolito, el aumento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  lleva a una mayor variación en las propiedades de la película formada, debido a la inserción de los iones  $\text{F}^-$ .

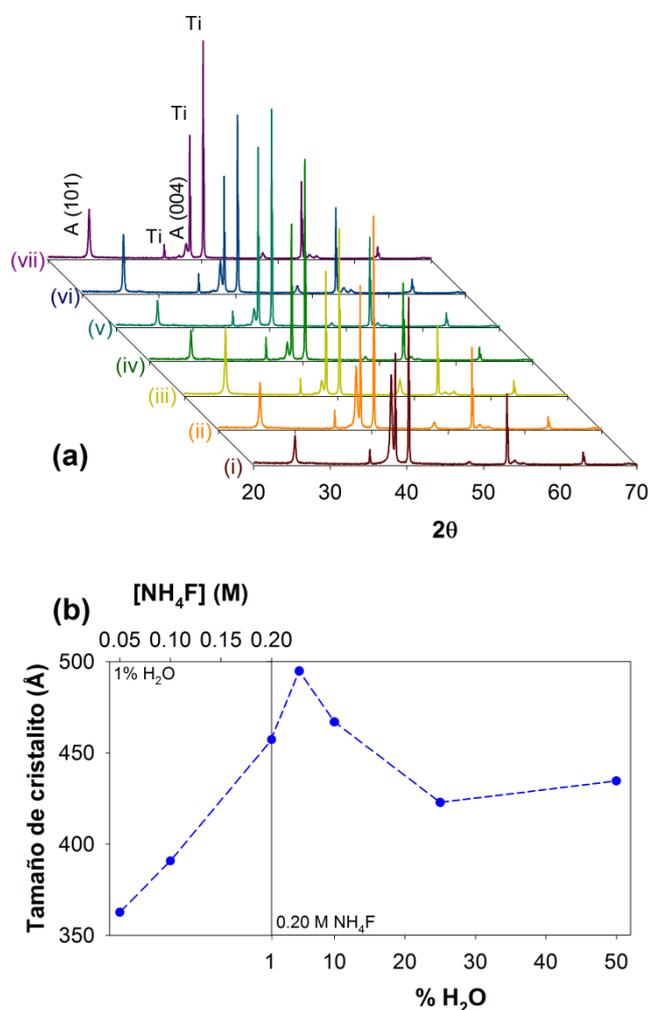
### 5.2.2 Caracterización estructural

Las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante anodizado en medios con iones  $\text{F}^-$ , presentan una estructura amorfa, por lo que se requiere de un tratamiento térmico posterior para la obtención del polimorfo anatasa [1-10, 58-62]. En la Figura 5.11 (a) se presentan los espectros de XRD para todas las películas preparadas, después de ser tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  durante 30 min, a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ Cmin}^{-1}$ . La única fase cristalina presente en las películas es la anatasa. Cuando los cristales de la anatasa se encuentran orientados al azar, el pico más intenso para la anatasa es el correspondiente al plano (101), presente a  $25.3^\circ$  [160]; sin embargo, a bajas concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  (Figuras 2 (i y ii)), el pico correspondiente al plano (004), presente a  $38^\circ$  [175, 176], es mucho más intenso que el del plano (101), indicando que dependiendo de las condiciones en que se crezcan los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , estos pueden presentar una orientación cristalográfica preferente. Este comportamiento, informado en trabajos anteriores [114], no ha sido considerado, por lo que poco se conoce sobre su origen y sus repercusiones sobre el desempeño y propiedades de la película. Gordon y colaboradores, han mostrado que para el caso del  $\text{TiO}_2$ , la orientación preferencial hacia alguno de estos dos planos, modifica notoriamente la morfología de los cristales de  $\text{TiO}_2$ , alterando su actividad fotocatalítica [177]. Adicionalmente, en un estudio reciente Tsui y colaboradores [65] mostraron que la variación en la cristalinidad de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tiene una fuerte influencia sobre el desempeño fotoelectroquímico de la película, obteniendo el mejor desempeño para la película que mostró un mayor grado de cristalinidad.

El tamaño del cristalito ( $L$ ), para el plano principal de la anatasa (101) presente a  $25.3^\circ$ , se estimó empleando la ecuación de Scherrer [178]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.3)$$

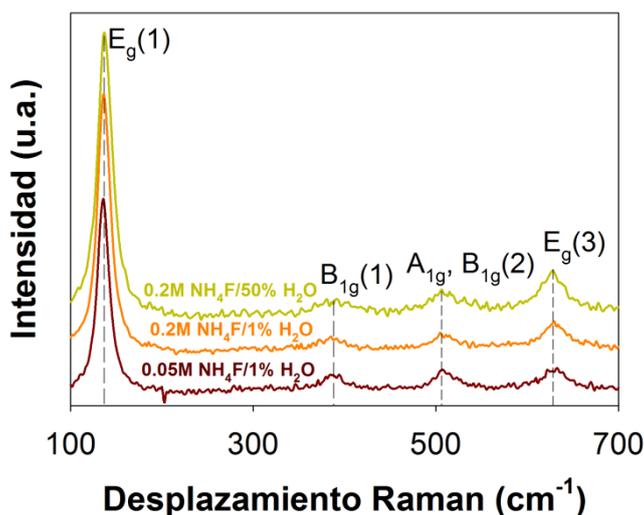
donde  $\lambda$  es la longitud de los rayos X en nanómetros (0.154 nm),  $\beta$  es el ancho del pico de difracción a la mitad de la intensidad máxima, y  $K$  es una constante relacionada a la forma del cristalito, asumida como 0.9. La aberración del instrumento empleado para la medición, se corrigió midiendo el valor de  $\beta$  para una muestra estándar de  $\text{LaB}_6$ , y se eliminaron las contribuciones  $k\alpha_2$ .



**Figura 5.11.** (a) Espectros de XRD de las películas de  $\text{TiO}_2$  formadas mediante anodizado potencioestático a 30 V durante 2 h, en los diferentes electrolitos estudiados: (i) 0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$ , (ii) 0.10 M  $\text{NH}_4\text{F}$ , (iii) 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol con 1%  $\text{H}_2\text{O}$ , y 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol con (iv) 5%  $\text{H}_2\text{O}$ , (v) 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , (vi) 25%  $\text{H}_2\text{O}$  y (vii) 50%  $\text{H}_2\text{O}$ . (b) tamaño de cristalito estimado mediante la ecuación de Scherrer para el plano (101) a  $25.3^\circ$ .

La variación del tamaño de cristalito para el plano (101), con la composición del electrolito empleado para el crecimiento de las películas de  $\text{TiO}_2$ , se muestra en la Figura 5.11 (b). Para la película crecida en el electrolito 0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$  (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ) se obtuvo un mínimo en el tamaño de cristalito, que incrementó con la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ . En contraste, con el incremento del porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  en el electrolito (0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$ ), se obtuvo un máximo a 5%, y luego disminuyó. Esta variación puede estar asociada a la disminución del espesor de las paredes de los nanotubos por el incremento considerable en el ataque químico con el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  (Tabla 5.2), limitando el crecimiento de los cristales de anatasa.

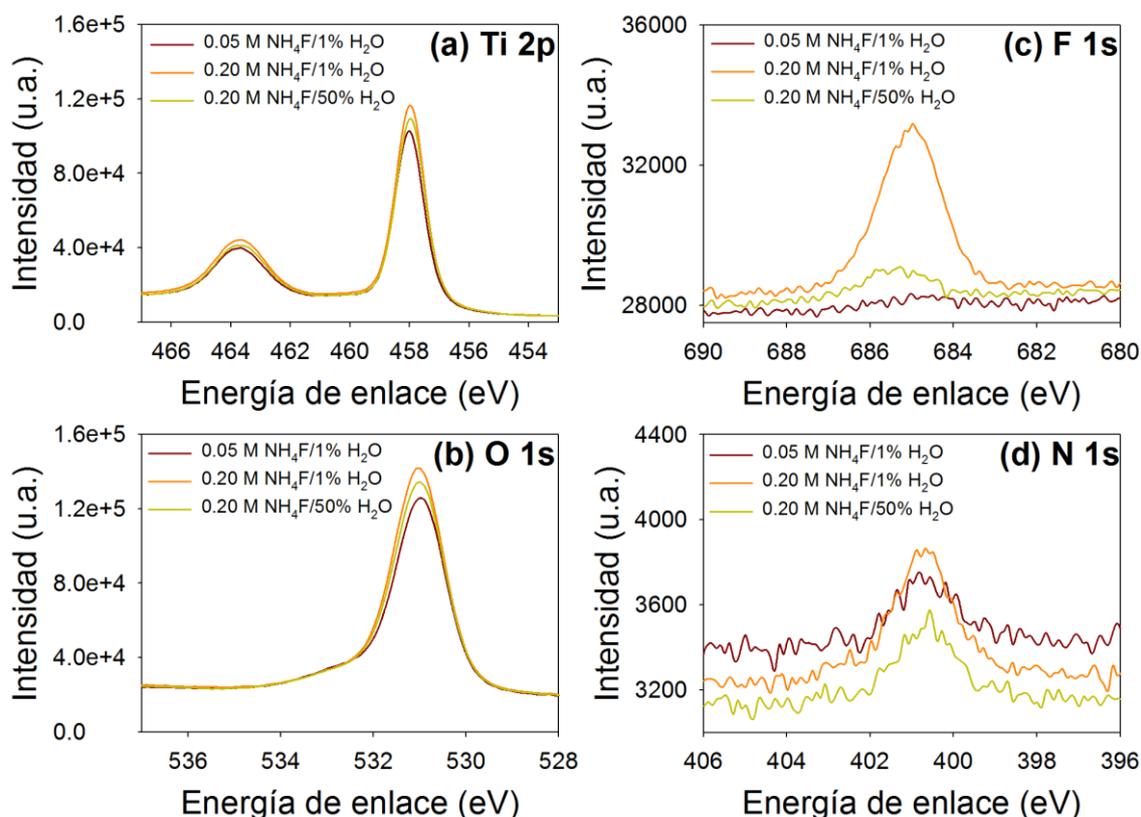
Los espectros de Raman para tres de las películas preparadas (en las condiciones límite) y calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  (Figura 5.12), confirman que los óxidos presentan la fase cristalina anatasa, exhibiendo 4 de las 5 bandas características de esta fase [179-182]. La espectroscopía de Raman es una herramienta adecuada para el estudio de la cristalinidad y los defectos estructurales presentes en los materiales, tales como vacancias de oxígeno [179-182]; que causan un desplazamiento y ensanchamiento de los picos observados. Sin embargo, las bandas de la anatasa no presentan ningún corrimiento que pueda relacionarse con la presencia de vacancias de oxígeno en el material, pero sí una variación en la intensidad de las bandas  $E_g$ , que puede estar correlacionada con el crecimiento orientado de los cristales de anatasa observado en la Figura 5.11.



**Figura 5.12.** Espectros de Raman de películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas mediante anodizado potencioestático a 30 V durante 2 h, y calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  durante media hora. En la figura se indican los electrolitos empleados para crecer las películas.

### 5.2.3 Caracterización mediante XPS

Durante el crecimiento potenciales de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , diferentes especies presentes en el electrolito pueden insertarse dentro del óxido, tales como F, N y C [3-8, 40-45, 47-50, 80-90, 152-154]. Sin embargo, poco se conoce sobre si estas especies pueden continuar en la película, aún después de someterlas a un tratamiento térmico, y de su relación con las propiedades ópticas y el desempeño fotoelectroquímico de las películas. En la Figura 5.13 se presentan los espectros de XPS para el (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) F 1s y (d) N 1s, medidos en tres películas crecidas en diferentes electrolitos (en las condiciones límite), y tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) durante 30 min.



**Figura 5.13.** Espectros de XPS para el (a) Ti 2p, (b) O 1s, (c) F 1s y (d) N 1s, medidos a las películas formadas a 30 V durante 2 h en (—) 0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), (—) 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ) y (—) 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (50%  $\text{H}_2\text{O}$ ), y tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) durante 30 min. Cada espectro es el promedio de tres mediciones llevadas a cabo en diferentes zonas de la muestra.

Los espectros obtenidos para Ti 2p (Figura 4 (a)) y el O 1s (Figura 4 (b)) no presentan variaciones considerables para las tres películas. Sin embargo, la señal del F (Figura 5.13c) si depende del electrolito empleado para el crecimiento de la película de

óxido, mostrando que aún después del tratamiento térmico, la película formada en el electrolito 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  con 1%  $\text{H}_2\text{O}$  presenta un pico a 685 eV mucho más intenso que para las películas formadas en el electrolito 0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$  con 1%  $\text{H}_2\text{O}$ , donde apenas se puede ver una señal, y en el electrolito 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  con 50%  $\text{H}_2\text{O}$ , donde se presenta una pequeña señal desplazada a mayor energía de enlace. Por otra parte, en las tres películas se observó un pico relacionado con el N a 400.7 eV, siendo más intenso para la película crecida en la solución 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$  con 1%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Estas variaciones en la composición aunque superficiales, repercuten en las propiedades ópticas y semiconductoras de la película, como se mostrará a continuación.

### 5.2.4 Propiedades ópticas

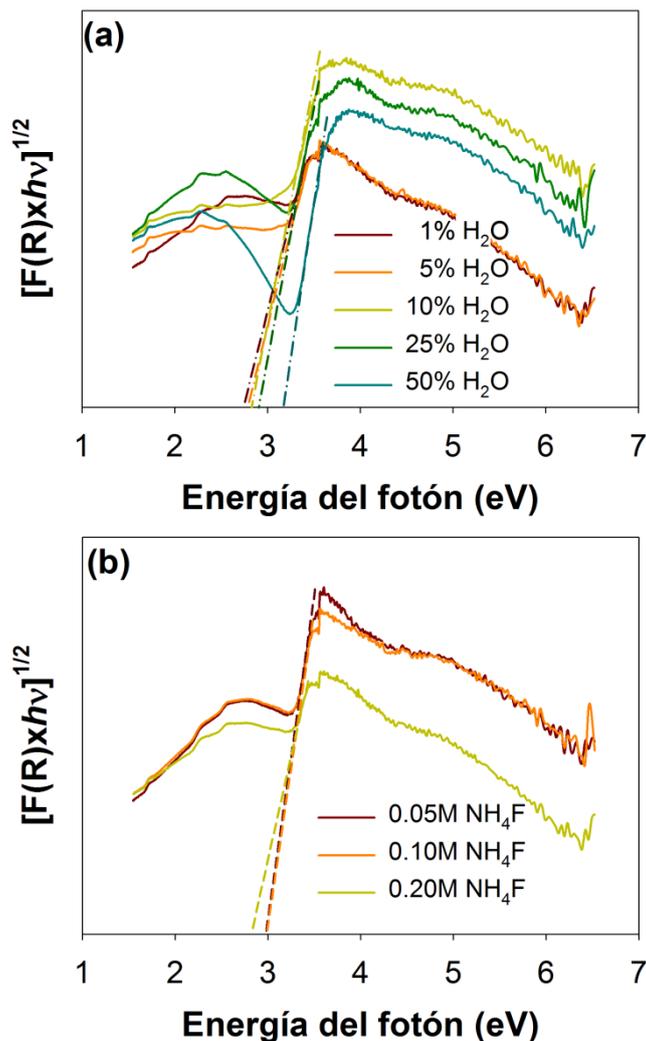
La representación Kubelka-Münk para transiciones indirectas permitidas, medidas para todas las películas crecidas en esta etapa, se muestran en la Figura 5.14 [183, 184]. El pico ancho encontrado en la región visible es atribuido a la presencia de estados energéticos dentro de la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$ , generados por defectos en el material [161, 162]. La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas, estimada de la extrapolación de la región lineal a la abscisa (energía del fotón), se encuentra tabulada en la Tabla 5.3. El incremento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ , llevó a una variación en el  $E_g$  hacia el rojo (Tabla 5.3), pasando de un valor de 3.0 eV a un valor de 2.7 eV. En contraste, el incremento del porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  ocasionó una variación en el  $E_g$  hacia el azul (Tabla 5.3), alcanzando un valor de 3.2 eV, que es el comúnmente reportado para la fase cristalina anatasa del  $\text{TiO}_2$ .

**Tabla 5.3.** Variación de  $E_g$  con la composición del electrolito empleado para crecer las películas de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado a 30 V durante 2 h.

$[\text{NH}_4\text{F}]$ (M)	% $\text{H}_2\text{O}$	$E_g$ (eV)
0.05	1	3.0
0.10	1	3.0
0.20	1	2.7
0.20	5	2.8
0.20	10	2.8
0.20	25	2.9
0.20	50	3.2

Considerando el cambio en la intensidad del pico N 1s de las películas de  $\text{TiO}_2$  (Figure 5.13 (d)), la variación en el  $E_g$  de las películas parece estar relacionada con la

inserción de los iones  $\text{NH}_4^+$  presentes en la solución, ya que se ha reportado que el  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  disminuye por la generación de estados N 2p por encima de la banda de valencia del óxido [164, 165]. Por otra parte, aunque la película de  $\text{TiO}_2$  formada en 0.2 M  $\text{NH}_4\text{F}$ /etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ) presenta el pico F 1s con mayor intensidad, la inserción de este elemento en la red cristalina del óxido generalmente no ocasiona una variación de las propiedades ópticas de las películas [163-165], pero sí en sus propiedades electrónicas [167, 168], ver a continuación.

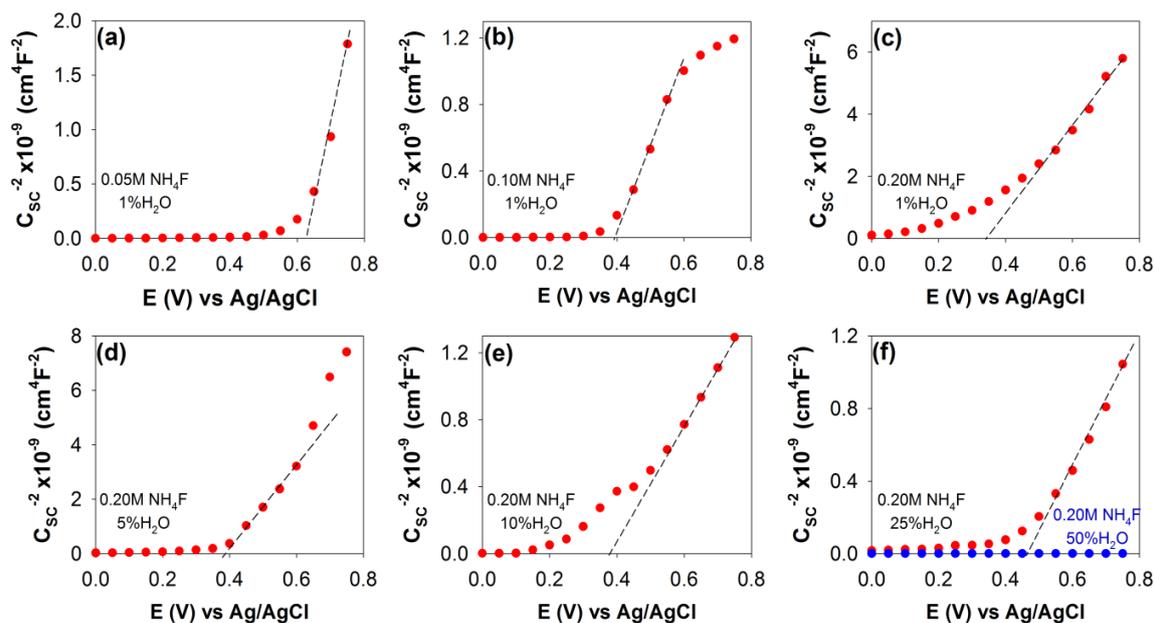


**Figura 5.14.** Representación gráfica de la función modificada de Kubelka–Munk para transiciones indirectas [183, 184], para las películas de  $\text{TiO}_2$  formadas a 30 V durante 2 h en: (a) 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (x%  $\text{H}_2\text{O}$ ), y (b) x M  $\text{NH}_4\text{F}$  in etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 5.2.5 Propiedades semiconductoras

Las curvas de Mott-Schottky para todas las películas preparadas, derivadas según el procedimiento descrito en la Sección 2.4.4, se muestran en la Figura 5.15. Vale

la pena recordar, que la medición de las propiedades semiconductoras se llevó a cabo en un electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub>, libre de iones fluoruro. En todos los casos la región lineal entre  $C_{SC}^{-2}$  y el  $E$ , muestra una pendiente positiva, indicando que las películas presentan un carácter semiconductor *tipo n*, como se ha reportado comúnmente para el TiO<sub>2</sub>. La densidad de donadores,  $N_d$ , y el potencial de banda plana,  $E_{fb}$ , derivados empleando la ecuación 2.3, se encuentran tabulados en la Tabla 5.4 en función de la composición del electrolito empleado para su crecimiento.



**Figure 5.15.** Gráficas de M-S obtenidas en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>, para las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formadas a 30 V durante 2 h, en los diferentes electrolitos estudiados: (a) 0.05 M NH<sub>4</sub>F, (b) 0.10 M NH<sub>4</sub>F, (c) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol con 1% H<sub>2</sub>O, y 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol con (d) 5% H<sub>2</sub>O, (e) 10% H<sub>2</sub>O, y (f) 25% y 50% H<sub>2</sub>O; y tratadas térmicamente a 450°C, durante 30 min. Las líneas a trazos muestran la región lineal en que se estimaron las propiedades semiconductoras de la película, presentes en la Tabla 5.4.

La composición del electrolito en que se realizó el anodizado, ciertamente repercutió en las propiedades semiconductoras de las películas obtenidas, aún después de haber sido tratadas térmicamente. Mientras que el incremento en la concentración de NH<sub>4</sub>F en el electrolito empleado para el anodizado, aumenta la  $N_d$  en la película, y desplaza considerablemente el  $E_{fb}$  hacia valores menos positivos; el incremento en el porcentaje de H<sub>2</sub>O en el electrolito empleado para el anodizado, disminuye la  $N_d$  de la película, manteniendo constante el  $E_{fb}$ , hasta que a un contenido de agua de 25% aumenta ligeramente. Una variación similar a la observada para  $N_d$  con el % H<sub>2</sub>O en la Tabla 3, ha sido reportada por Tsui y col. [65]; sin embargo, aunque el  $E_{fb}$  de las

películas preparadas en su trabajo varió con el incremento en el contenido de agua en el electrolito empleado para el anodizado, ellos mostraron una variación monotónica de  $N_d$  con el porcentaje de  $H_2O$ .

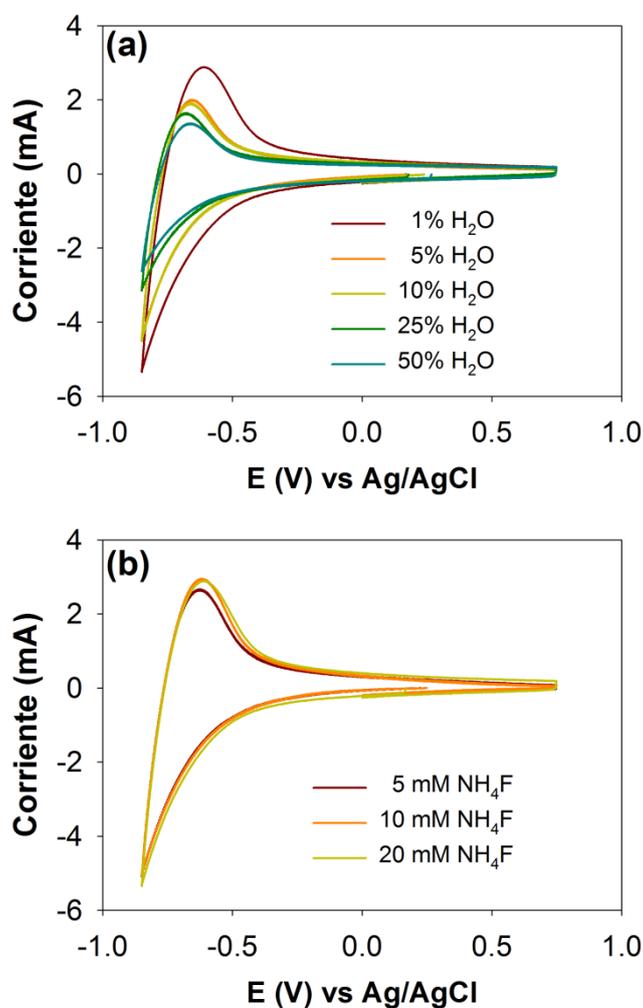
**Tabla 5.4.** Variación de las propiedades semiconductoras ( $N_d$  y  $E_{fb}$ ) con la composición del electrolito empleado para crecer las películas de  $TiO_2$  mediante anodizado a 30 V durante 2 h, evaluadas en una solución 0.10 M  $HClO_4$ .

$[NH_4F]$ (M)	% $H_2O$	$N_d \times 10^{-20}$ ( $cm^{-3}$ )	$E_{fb}$ (V vs Ag/AgCl)
0.05	1	2.1	0.62
0.10	1	6.2	0.38
0.20	1	739.3	0.37
0.20	5	200.4	0.38
0.20	10	8.4	0.37
0.20	25	8.5	0.45

Las variaciones en las propiedades semiconductoras de las películas aquí preparadas, Tabla 5.4, parecen estar relacionadas con la inserción de iones fluoruro presentes en el electrolito, dentro de la película de óxido. Diferentes trabajos han mostrado que la inserción de  $F^-$  ocasiona un desplazamiento del potencial de banda plana hacia valores menores [167, 168], debido a que esta especie induce estados energéticos 0.3 eV por debajo de la banda de conducción del  $TiO_2$ , a diferencia de los estados energéticos inducidos por las vacancias de oxígeno, que están 0.7 eV por debajo de la banda de conducción del  $TiO_2$ .

Una manera cualitativa de identificar variaciones en la posición de la banda de conducción del  $TiO_2$ , es mediante la caracterización voltamperométrica en la oscuridad [15, 16, 55, 169, 185, 186]. Para tal fin, se realiza un barrido de potencial en sentido catódico en donde se registra una corriente asociada a la reducción del  $TiO_2$ , o al llenado de estados energéticos desocupados presentes en la banda de conducción del óxido. Para compensar la carga, protones presentes en la solución se insertan en el óxido, que durante el barrido inverso son desorbidos, formando un pico anódico. Vale la pena mencionar que la magnitud de las corrientes registradas, no es proporcional a la cantidad de estados energéticos presentes en el material, pero sí a su área electroactiva [185, 186]. Los voltamperogramas cíclicos ( $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) obtenidos en la oscuridad en una solución 0.1 M  $HClO_4$ , para cada una de las películas preparadas y tratadas térmicamente a  $450^\circ C$ , se muestran en la Figura 5.16.

El incremento en el porcentaje de H<sub>2</sub>O en el electrolito utilizado para la anodización de las láminas de titanio (Figura 5.16 (a)), ocasionó un desplazamiento del potencial, en el que inician las corrientes catódicas, hacia valores cada vez más negativos, y una disminución en la magnitud de las corrientes registradas. En contraste, el incremento en la concentración de NH<sub>4</sub>F, no ocasionó variaciones considerables en el comportamiento de los electrodos (Figura 5.16 (b)).



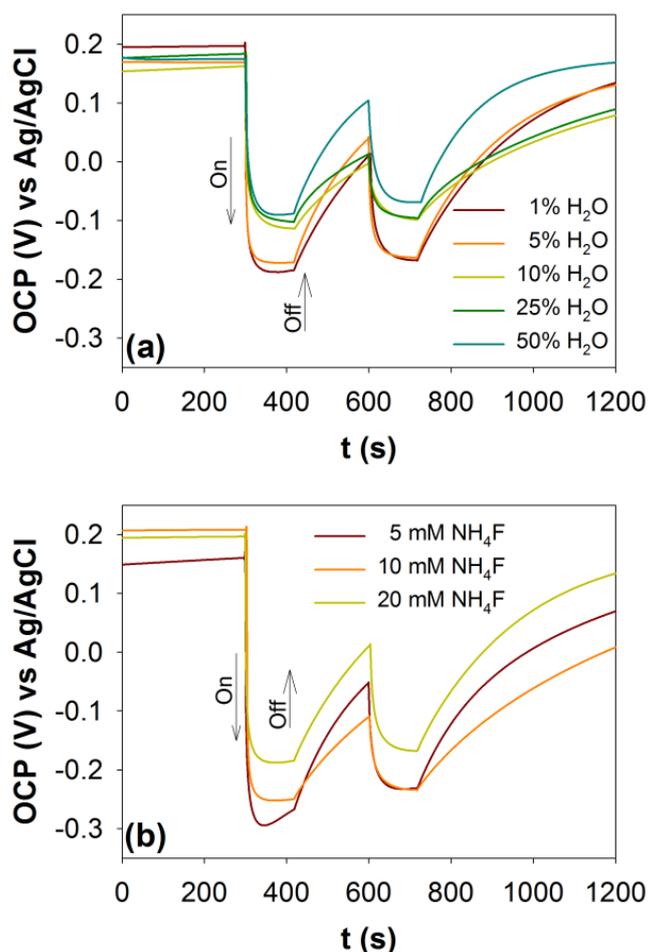
**Figura 5.16.** Comportamiento voltamperométrico ( $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) en una solución  $0.1 \text{ M HClO}_4$ , de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formadas a  $30 \text{ V}$  durante  $2 \text{ h}$ , en los diferentes electrolitos estudiados: (a)  $x \text{ M NH}_4\text{F}$  en etilenglicol ( $1\% \text{ H}_2\text{O}$ ), y (b)  $0.20 \text{ M NH}_4\text{F}$  en etilenglicol ( $x\% \text{ H}_2\text{O}$ ), tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  durante  $30 \text{ min}$ .

La variación en la magnitud de las corrientes está asociada con la variación en el factor de rugosidad ( $R$ ), ver Tabla 5.2, que disminuye notoriamente cuando se incrementa la cantidad de H<sub>2</sub>O en el electrolito empleado para el anodizado. Por otra parte, el desplazamiento de las corrientes hacia valores de potencial más negativos podría relacionarse con la disminución de defectos en el óxido, y la menor inserción de

iones del electrolito, ya que el agua presente en la solución es la fuente de oxígeno para el crecimiento del óxido. Este comportamiento concuerda con la variación de  $N_d$  reportada en la Tabla 5.4.

### 5.2.6 Desempeño fotoelectroquímico

**Potencial de Circuito Abierto (OCP).** El efecto de la iluminación sobre el OCP de las películas porosas de  $\text{TiO}_2$ , en una solución 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , se presenta en la Figura 5.17. Al iluminar el electrodo, el OCP toma valores más negativos, debido a la acumulación de los electrones fotoexcitados, en la banda de conducción del óxido o en los estados energéticos presentes debajo de ésta [12, 16, 170]. Tanto el incremento en el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 5.17 (a)), como de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  (Figura 5.17 (b)) en el electrolito empleado para la formación de las películas, hacen menos negativo el potencial fotogenerado.



**Figura 5.17.** Variación del OCP con la iluminación en una solución 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , para las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , previamente crecidas a 30 V durante 2 h, en diferentes electrolitos: (a)  $x$  M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), y (b) 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol ( $x$ %  $\text{H}_2\text{O}$ ), tratadas térmicamente a 450°C durante 30 min.

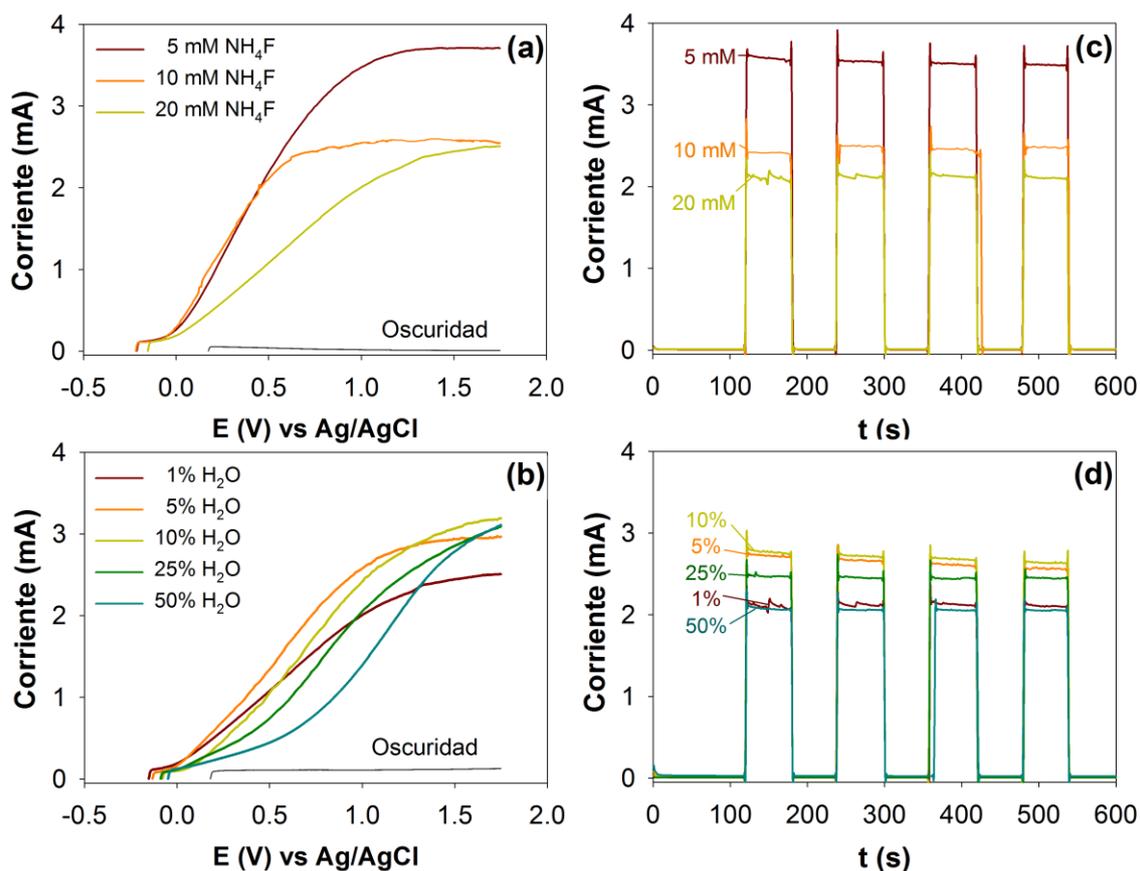
En la sección anterior, se observó que las propiedades semiconductoras de las películas formadas en medio acuoso controlaban la variación en el OCP fotogenerado, fenómeno que no se observa para estas películas. Vale la pena recordar, que las propiedades semiconductoras medidas en la oscuridad, aunque están influenciadas por las propiedades de los tubos, se midieron de la variación de la capacitancia del espacio carga de la película compacta (ver sección anterior). Los nanotubos obtenidos en medios acuosos presentados en la sección anterior, no superaban los 300 nm de longitud, por lo que la iluminación fácilmente alcanzaba la película compacta, y las mediciones realizadas estaban compuestas por las respuestas de estas dos capas (película compacta y película de nanotubos). En contraste, las películas obtenidas en este estudio superan 1  $\mu\text{m}$ , llegando a medir hasta  $\sim 4.8 \mu\text{m}$ , por lo que la respuesta medida al iluminar el electrodo es principalmente la de la capa externa porosa, a la que desafortunadamente no se tiene acceso cuando las mediciones de EIS se realizan en la oscuridad.

La diferencia en la dependencia entre  $E_{fb}$  (Tabla 5.4) y el OCP bajo iluminación (Figura 5.17) con la composición del electrolito empleado para la formación de las películas, muestra que las propiedades semiconductoras de la película compacta y de la película de nanotubos, son diferentes. Sin embargo, esta diferencia, puede favorecer o entorpecer el transporte de los electrones desde la película externa porosa (donde se absorberá la mayor cantidad de fotones), hacia la película compacta, y el sustrato conductor (titanio).

***Voltamperometría lineal y transitorios de corriente.*** El efecto de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  y del porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  en el electrolito empleado para el crecimiento de las películas de  $\text{TiO}_2$ , sobre su desempeño fotoelectroquímico en la oxidación de agua, se valoró mediante la medición de la fotocorriente generada empleando curvas de voltamperometría lineal (Figura 5.18 (a y b)), y transitorios potencioestáticos de corriente (Figura 5.18 (c y d)).

Durante la voltamperometría de barrido lineal bajo iluminación (Figura 5.18 (a y b)), la fotocorriente incrementa rápidamente cuando la polarización impuesta se hace mayor, debido a que el potencial impuesto genera un campo eléctrico dentro de la película que favorece la separación de los pares  $e^-h^+$  fotogenerados, hasta el punto en que la velocidad con que son separados los portadores de carga se hace igual a la velocidad con que ocurre la reacción anódica (en este caso, oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ ); dando

origen a la formación de una meseta de corriente, conocida como corriente de saturación [12, 16, 187]. La magnitud de esta corriente puede ser interpretada como una medida de la actividad fotoelectroquímica de la película. Las corrientes medidas en la oscuridad son mucho menores que las medidas en presencia de iluminación, mostrando el notable efecto de la iluminación sobre el proceso de oxidación de agua en las películas porosas de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 5.18.** Desempeño fotoelectroquímico en la oxidación de agua (0.1 M HClO<sub>4</sub>), medido mediante: (a y b) voltamperometría lineal ( $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ), y (c y d) Cronoamperometría (1.25 V vs Ag/AgCl), para las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formadas a 30 V durante 2 h, en los diferentes electrolitos estudiados: (a)  $x \text{ M NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1% H<sub>2</sub>O), y (b) 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol ( $x\%$  H<sub>2</sub>O), tratadas térmicamente a 450°C durante 30 min.

Adicionalmente, se midieron transitorios potencioestáticos de corriente, imponiendo un potencial anódico de 1.25 V vs Ag/AgCl, e iluminando el electrodo de manera intermitente. Las curvas corriente vs  $t$  obtenidas se encuentran en las Figuras 5.18 (c y d). Al imponer el potencial de 1.25 V en la oscuridad, se registró una corriente que disminuyó rápidamente con el tiempo. Al iluminar el electrodo, de manera inmediata, la corriente incrementó y se mantuvo prácticamente constante hasta que la

iluminación fue interrumpida, obteniéndose nuevamente un valor cercano a cero, como se midió inicialmente en la oscuridad. Este comportamiento se repitió al realizar la perturbación con la iluminación hasta una cuarta vez, alcanzándose siempre una corriente similar bajo iluminación.

El incremento de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito empleado para formar la película, lleva a una disminución de las fotocorrientes generadas (Figure 5.18 (c)). Este fenómeno puede relacionarse con los cambios morfológicos sufridos por la película (Figura 5.10 (a-c): incremento de *nanograss* en la superficie de los nanotubos, ligera disminución del espesor de la película de  $\text{TiO}_2$ . Por otra parte, al incrementar el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  de 1 a 5%, en el electrolito empleado para el anodizado (Figura 5.18 (d)), se incrementaron las corrientes medidas, a pesar de la considerable disminución en el espesor de las películas (Tabla 5.2), por lo que el incremento en el desempeño fotoelectroquímico, puede estar relacionado con la disminución del *nanograss* presente en la superficie de los nanotubos (Figura 5.10 (c y d)), como se ha reportado en investigaciones previas [4-7]. Al continuar incrementando el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$ , las fotocorrientes registradas en la caracterización voltamperométrica, se desplazaron hacia potenciales más positivos (Figura 5.18 (b)), indicando que es necesaria una mayor polarización para transportar los electrones hacia el sustrato conductor, por lo que a un potencial de 1.25 V, las fotocorrientes generadas por las películas con mayor porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  disminuyeron (Figura 5.18 (d)). Este fenómeno puede ser asociado a la variación en la porosidad de las películas (Tabla 5.2) debido al mayor ataque químico del óxido, por lo que es necesario de un mayor potencial, para la creación de un campo eléctrico dentro de la película que permita el transporte eficiente de los electrones hacia el contacto eléctrico [16].

Aunque la estructura porosa obtenida a una concentración de 0.05 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), presentó el mejor desempeño fotoelectroquímico en la oxidación de agua (Figura 5.18 (a y c)); es necesario llevar a cabo una comparación con nanotubos de  $\text{TiO}_2$  de paredes separadas, que tengan un espesor similar a la de esta estructura nanoporosa, para saber si el incremento observado en las fotocorrientes es ocasionado por un transporte más eficiente de los electrones a través de nanotubos cuando sus paredes están unidas, o es un efecto de la cantidad de material presente en la película. Sin embargo, aunque las variaciones morfológicas se correlacionan muy bien con las

corrientes fotogeneradas, también se observaron cambios estructurales y composicionales que están influyendo en la respuesta observada.

La inserción de especies provenientes del electrolito empleado para el anodizado de las películas, alteró sus propiedades ópticas y semiconductoras, particularmente para la película formada en el electrolito 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Estudios previos han reportado que la modificación de  $\text{TiO}_2$  con N lleva a la disminución del  $E_g$  aumentando su desempeño bajo luz visible; sin embargo, esta modificación lleva a una disminución del desempeño del material cuando es iluminado con luz UV, debido a que las vacancias de oxígeno creadas por la inserción de N en el material, crean estados energéticos debajo de la banda de conducción que alteran el transporte de los electrones a través de las películas [12]. Esta variación composicional en la película de nanotubos, pudo ser la causa de la diferencia observada entre el  $E_{fb}$ , medido de la capacitancia del espacio carga en la película compacta, y el OCP bajo iluminación, que refleja las propiedades de la película de nanotubos.

Así mismo es importante considerar que los cristales de anatasa de las películas formadas en los electrolitos 0.05 M y 0.10 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ) (Figuras 5.11 (a-i y a-ii)), presentan una orientación preferencial en el plano (004) que no se observa en las demás películas. En la literatura, se ha informado que estos tipos de cristales orientados, presentan una actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica, mayor que cuando los cristales de anatasa se encuentran al azar [175-177].

### 4.3 Conclusiones

La caracterización de las propiedades semiconductoras de las películas obtenidas en este capítulo, mostraron ser dependientes de las modificaciones ocasionadas por la inserción de iones F, observadas durante sus primeras etapas de crecimiento; aún cuando para el estudio consignado en este capítulo, las películas se prepararon a un potencial mayor, y fueron tratadas térmicamente.

El uso de  $\text{NH}_4\text{F}$  en lugar de HF durante el crecimiento de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en electrolitos ácidos acuosos, lleva a la obtención de tubos con un mayor diámetro interno, y una menor longitud, indicando un mayor ataque químico a la película de óxido formada en este electrolito. La caracterización óptica de las películas mostró que los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formados en medios ácidos acuosos, presentan una

gran cantidad de defectos, atribuidos a los estados energéticos dentro de la banda prohibida generados por los defectos. Las propiedades semiconductoras derivadas de gráficas de Mott-Schottky mostraron que las películas formadas en el electrolito que contenía  $\text{NH}_4\text{F}$ , presentan propiedades diferentes a aquéllas formadas en  $\text{HF}$ , exhibiendo una mayor densidad de donadores y un menor potencial de banda plana. Estas variaciones repercutieron en el desempeño fotoelectroquímico de las películas de  $\text{TiO}_2$ , generando un mayor fotopotencial en circuito abierto, y mayores fotocorrientes. La diferencia en el comportamiento se atribuyó al efecto dopante ocasionado por la mayor cantidad de iones  $\text{F}^-$  insertos en la película formada en  $\text{NH}_4\text{F}$ , que crea estados energéticos cercanos a la banda de conducción desplazando el potencial de banda plana hacia valores menores (o más negativos), y que facilitan el transporte de los electrones a través de la película, hacia el sustrato conductor. Finalmente, vale la pena señalar que tanto para las películas formadas en  $\text{NH}_4\text{F}$ , así como en  $\text{HF}$ , el mejor desempeño fotoelectroquímico se observó cuando la película se creció a un voltaje de 15 V, que puede ser atribuido a su estructura altamente ordenada.

Variando la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  y el porcentaje de  $\text{H}_2\text{O}$  en electrolitos a base de etilenglicol se alteró considerablemente la morfología de la película de  $\text{TiO}_2$  obtenida mediante anodizado, causando la transición de una estructura nanoporosa, a nanotubos con depósitos sobre su superficie, nanotubos y finalmente una película tipo esponja. Adicionalmente, los cristales de anatasa formados después de un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$ , presentaran una orientación preferencial en el plano (004), en las películas formadas en electrolitos con bajas concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.05 y 0.10 M). La composición de la película también se modificó dependiendo de la naturaleza del electrolito empleado para su crecimiento, debido a la inserción de F y N provenientes del electrolito, repercutiendo en las propiedades ópticas y semiconductoras de las películas de  $\text{TiO}_2$ .

El desempeño fotoelectroquímico de las películas de  $\text{TiO}_2$  en la oxidación de agua, también mostró ser dependiente de la composición del electrolito empleado para la formación de la estructura porosa de  $\text{TiO}_2$ , lo que se atribuyó a los cambios estructurales y composicionales, pero sobre todo, a la morfología de la película. La aparición de depósitos en la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  llevó a una disminución de la fotocorriente generada probablemente debido a la obstrucción de los tubos, limitando el contacto electrolito/ $\text{TiO}_2$ . El incremento de la porosidad de la película llevó a que se

necesitara de una mayor polarización para poder generar un campo eléctrico dentro de la película de  $\text{TiO}_2$ , que permitiera el transporte de los electrones fotoexcitados hacia el sustrato conductor, por lo que las fotocorrientes generadas aparecieron a potenciales cada vez mayores. Finalmente, la obtención de una estructura nanoporosa, en la que los tubos se encuentran unidos por su paredes, mostró ser la más eficiente para el transporte de los electrones, llevando a una disminución del potencial necesario para el transporte de los electrones fotoexcitados hacia el sustrato conductor, y a un incremento en la corriente de saturación.

Los resultados obtenidos en este capítulo muestran que para obtener películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con un alto desempeño fotoelectroquímico, no sólo es necesario optimizar variables operacionales como potencial y tiempo de anodizado, sino que también es necesario seleccionar la composición del electrolito.

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

---

El crecimiento y el desempeño (foto)electroquímico de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  han sido ampliamente estudiados en la literatura; sin embargo, estas investigaciones normalmente se limitan a una caracterización *ex-situ* de la película después de someterla a un tratamiento térmico, por lo que se desconocen las modificaciones ocasionadas durante el anodizado de la película, así como su relación con las propiedades de la película después de ser tratadas térmicamente. Por este motivo, en la investigación consignada en esta tesis, se empleó una estrategia experimental en dos etapas, en donde inicialmente se estudiaron las variaciones de las propiedades de la película durante su formación, y posteriormente, se caracterizaron las películas después del tratamiento térmico, con el fin de obtener información sobre las modificaciones ocasionadas por la inserción de iones fluoruro durante el proceso de anodización, y su repercusión sobre las propiedades semiconductoras y el desempeño fotoelectroquímico de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en la oxidación de agua.

Se estableció una metodología poco explorada en la literatura para el estudio electroquímico *in-situ*, del crecimiento de películas anódicas porosas de óxido de titanio en electrolitos que contienen iones fluoruro, empleando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Ésta permitió obtener información acerca de las modificaciones ocasionadas en la película compacta formada en la interface titanio/óxido durante el proceso de anodizado.

Durante la formación de películas porosas de  $\text{TiO}_2$ , los iones fluoruro no sólo son los causantes del ataque químico de la película de óxido que dan origen a los poros, sino que también se insertan dentro del material, modificando sus propiedades, y dependiendo de la magnitud con que ocurra este fenómeno, puede provocar la formación de películas con diferentes morfologías.

La naturaleza del electrolito empleado para llevar a cabo el proceso de anodizado de titanio, juega un papel determinante tanto en la morfología, como en las propiedades de la película de óxido finalmente obtenida. El empleo de  $\text{NH}_4\text{F}$  en lugar de  $\text{HF}$  lleva a una mayor inserción de iones fluoruro dentro de la película, haciéndola más

propensa al ataque químico por parte del electrolito, por lo que se obtienen películas con mayor tamaño poro y menor espesor. Por otra parte, en electrolitos a base de etilenglicol, el porcentaje de agua, controla el ataque químico de la película de óxido, aumentando el diámetro interno de los tubos, y disminuyendo su espesor; mientras que la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito controla la inserción de iones fluoruro en la película de óxido, determinando sus propiedades. Adicionalmente, en electrolitos con bajos contenidos de agua, se incrementa la cantidad de sub-óxidos dentro de la película formada por anodizado con la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ , que son mitigados al incrementar el porcentaje de agua en el electrolito; por lo que el agua no sólo controla el ataque químico, sino que también es la fuente de oxígeno que determina la estructura del óxido.

Las modificaciones de las propiedades de la película compacta, observadas durante el estudio electroquímico del crecimiento de las películas porosas de  $\text{TiO}_2$ , se mantienen en las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , crecidos en una celda de dos electrodos, a mayores potenciales y tratadas térmicamente, controlando las propiedades semiconductoras. En electrolitos ácidos acuosos, las propiedades semiconductoras de las películas mostraron controlar el desempeño fotoelectroquímico en la oxidación de agua. Sin embargo, para las películas formadas en medios orgánicos, la dependencia no fue tan directa, lo que se atribuyó al mayor espesor de la película de nanotubos ( $> 1\mu\text{m}$ ), y a que la inserción de otros iones diferentes del fluoruro, provenientes del electrolito (e.g. N), modifican las propiedades semiconductoras de la película de nanotubos.

La morfología es un parámetro determinante en el desempeño fotoelectroquímico de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formadas en medio orgánico; sin embargo, otros parámetros como las propiedades semiconductoras, la composición, y la morfología de los cristales de anatasa (determinados por variables de proceso durante el anodizado), también están contribuyendo en el desempeño fotoelectroquímico de las películas.

La metodología empleada para el estudio *in-situ* del crecimiento de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mediante anodizado, mostró gran potencialidad para comprender el papel que desempeñan diferentes variables de proceso, relacionadas con el electrolito de anodizado, sobre las propiedades y el desempeño fotoelectroquímico de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ ; por lo que se propone emplearla para el entendimiento del

crecimiento de este tipo de estructuras a otros sistemas como los Fe, Zr, Ta, y para el estudio de otras variables operacionales como el empleo de aditivos, o el tratamiento superficial del sustrato de titanio, previo al anodizado.

El anodizado es una metodología que permite la obtención de películas porosas con diferentes morfologías, adecuadas para su empleo en diferentes celdas fotoelectroquímicas. El entendimiento de la relación existente entre las variables operacionales durante su crecimiento, sus propiedades semiconductoras y su desempeño, es necesario para la obtención de películas con un desempeño sobresaliente. Sin embargo, la aproximación empleada en esta investigación para el estudio de las propiedades semiconductoras, se ve limitada a la capa interna compacta, lo que resulta no ser adecuado para películas gruesas crecidas en medio orgánico; por lo que se propone implementar nuevas metodologías, sencillas y reproducibles, para la caracterización de las propiedades semiconductoras, basándose en la medición del potencial de circuito abierto bajo iluminación con diferentes intensidades, o la medición del potencial en que se inicia la fotogeneración de corrientes anódicas, mediante curvas de voltamperometría lineal, con iluminación intermitente.

## REFERENCIAS

---

1. G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar y C.A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90 (2006) 2011
2. K. Shankar, J.I. Basham, N.K. Allam, O.K. Varghese, G.K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J.A. Seabold, K.-S. Choi y C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6327
3. A. Ghicov y P. Schmuki, *Chem. Commun.* 20 (2009) 2791
4. S.P. Albu, P. Roy, S. Virtanen y P. Schmuki, *Isr. J. Chem.*, 50 (2010) 453
5. P. Roy, D. Kim, K. Lee, E. Spiecker y P. Schmuki, *Nanoscale*, 2 (2010) 45
6. Y.-C. Nah, I. Paramasivam y P. Schmuki, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2698
7. P. Roy, S. Berger y P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 2904
8. I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu y P. Schmuki, *Small*, 8 (2012) 3073
9. J. Wang y Z. Lin, *Chem. Asian J.*, 7 (2012) 2754
10. B. Chen, J. Hou y K. Lu, *Langmuir*, 29 (2013) 5911
11. V. Spagnol, H. Cachet, B. Baroux, y E. Sutter *J. Phys. Chem. C*, 113(2009) 3793
12. P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, J. Manríquez e I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) C377
13. V. Spagnol, H. Cachet, B. Baroux y E. Sutter, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 3793
14. I. Bilecka, P.J. Barczuk y J. Augustynski, *Electrochim. Acta*, 55(2010) 979
15. T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal y R. Gómez, *ChemPhysChem*. 13 (2012) 2824
16. P. Acevedo-Peña e I. González, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 519
17. H. Zhang, H. Zhao, S. Zhang y X. Quan, *ChemPhysChem*, 9 (2008) 117
18. Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, G. Shi y L. Jin *J. Electroanal. Chem.*, 610 (2007) 179
19. N.V. Hieu, N.A.P. Duc, T. Trung, M.A. Tuan y N.D. Chien, *Sensor Actuators B Chem.*, 144 (2010) 450
20. A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, A.G. Muñoz y P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 528
21. R. Narayanan, T-Y. Kwon y K-H. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, 117 (2009) 460
22. V. Zwillig, E. Darque-Ceretti, D. David, y M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.*, 27 (1999) 629
23. R. Kojima, Y. Kimura, M. Bitoh, M. Abe y M. Niwano, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) D269
24. G. Li, Z-Q. Liu, J. Lu, L. Wang y Z. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 16 (2009) 7323
25. J. Bai, B. Zhou, Y. Liu, J. Shao, J. Liao y L. Zou, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 1880
26. W-J. Lee, M. Alhoshan y W.H. Smyrl *J. Electrochem. Soc.* 153(2006) B499
27. B. Yu, *Nature Mater.*, 7 (2008).626

28. C.A. Grimes, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 1451
29. J.H. Park, T-W. Lee y M.G. Kang, *Chem. Commun.*, 19 (2008) 2867
30. J. Tao, J. Zhao, C. Tang, Y. Kang y Y. Li, *New J. Chem.*, 32 (2008) 2164
31. J. Bai, B. Zhou, Y. Liu, J. Shao, J. Liao y L. Zou, *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 1880
32. S. Perathoner, R. Passalacqua, G. Centi, D.S. Su y G. Weinberg, *Catal. Today*, 122 (2007) 3
33. J. Jouve, Y. Belkacem y C. Severac, *Thin Solid Films*, 139 (1986) 67
34. K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, y G.C. Wood, *Corr. Sci.*, 40 (1998) 1229
35. G. Patermarakis, K. Moussoutzanis y N. Nikolopoulos, *J. Solid State Electrochem.*, 3 (1999) 193
36. R.A. Mirzoev, A.D. Davydov y N.I. Stepanova, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4414
37. F. Di Franco, M. Santamaria, F. Di Quarto, E. Tsuji, y H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, 59 (2012) 382
38. P. Acevedo-Peña, J. Vázquez-Arenas, R. Cabrera-Sierra, L. Lartundo-Rojas e I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) C277
39. S. Rani, S.C. Roy, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, S. Kim, S. Yoriya, T. J. LaTempa y C.A. Grimes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 2780
40. Z. Su y W. Zhou, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 3663
41. Z. Su y W. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 2301
42. Z.T.Y. Al-Abdullah, Y. sin, R. Kler, C.C. Perry, W. Zhou y Q. Chen, *Nanotech.*, 21 (2010) 505601
43. Z. Su and W. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 357
44. Z. Su and W. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 8955
45. Z. Su, W. Zhou, F. Jiang and M. Hong, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 535
46. D.-S. Kong, *Langmuir*, 24 (2008) 5324
47. S.P. Albu, A. Ghicov, S. Alsabergenova, P. Drechsel, D. Leclere, G.E. Thompson, J.M. Macak, y P. Schmuki, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 4135
48. S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A.T. Valota, D.J. LeClere, P. Skeldon y G.E. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) C18
49. A. Valota, D.J. LeClere, P. Skeldon, M. Curioni, T. Hashimoto, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki y G.E. Thompson, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 4321
50. S. Berger, S. P. Albu, F. Schmidt-Stein, H. Hildebrand, P. Schmuki, J. S. Hammond, D. F. Paul y S. Reichlmaier, *Surf. Sci.*, 605 (2011) L57
51. S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson y H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 681
52. J. E. Houser y K. R. Hebert, *Nat. Mater.*, 8 (2009) 415
53. H. Li, L. Zheng, S. Shu, H. Cheng y Y.Y. Li, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) C346
54. D.-S. Kong, *Langmuir*, 24 (2008) 5324
55. D. Monllor-Satoca, T. Lana-Villarreal y R. Gómez, *Langmuir*, 27 (2011) 15312
56. H. Habazaki, K. Fushimi, K. Shimizu, P. Skeldon y G.E. Thompson, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1222

## Referencias

57. L. Yin, S. Ji, G. Liu, G. Xu y C. Ye, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 454
58. B. Yang, C.K. Fung, C.C. Ling, A.B. Djuricic y S. Fung, *Mater. Chem. Phys.*, 130 (2011) 1227
59. D. Fang, Z. Luo, K. Huang y D.C. Lagoudas, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 6451
60. Y. Sun, K. Yan, G. Wang, W. Guo y T. Ma, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 12844
61. N.K. Allam y M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 12024
62. D. Regonini, A. jaroenworoluck, R. Stevens y C.R. Bowen, *Surf. Interface Anal.*, 42 (2010) 139
63. K. Kure, Y. Konno, E. Tsuji, P. Skeldon, G.E. Thompson y H. Habazaki, *Electrochem. Commun.*, 21 (2012) 1
64. A.G. Muñoz, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4167
65. L-K. Tsui, T. Homma y G. Zangari, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 6979
66. Y. Xin, H. Liu, J. Li, Q. Chen y D. Ma, *J. Solid State Chem.*, 199 (2013) 49
67. H. Zhang, H. Zhao, S. Zhang y X. Quan, *ChemPhysChem*, 9 (2008) 117
68. J. Bisquert, Q. Zaban, M. Greenshtein, e I. Mora-Seró, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004) 13550
69. S. T. Bae, H. Shin, J. Y. Kim, H. S. Jung, and K. S. Hong, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 9937
70. G. Alvarado-Tenorio, M.E. Rincón, J.C. Calva-Yáñez y M. Solís de la Fuente, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 1 (2012) Q39
71. Y. Lai, H. Zhuang, L. Sun, Z. Chen y C. Lin, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6536
72. D.P. Oyarzún, R. Córdova, O.E. Linárez-Pérez, E. Muñoz, R. Henríquez, M. López-Tejelo y H. Gómez, *J. Solid State Electrochem.*, 15 (2011) 2265
73. K. Lu, Z. Tian y J.A. Geldmeier, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 6014
74. Z. Zhang y P. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6506
75. N.K. Allam y C.A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008) 1468
76. C.W. Lai y S. Sreekantan, *Int. J. Photoenergy*, 2012 (2012) 356943
77. G.D. Sulka, J. Kapusta-Kolodziej, A. Brzózka y M. Jaskula, *Electrochim. Acta*, 104 (2013) 526
78. C.W Lai y S. Sreekantan, *J. Nanomater.*, 2011 (2011) 142463
79. M. Altomare, M. Pozzi, M. Allieta, L. Giacomo-Bettini y E. Selli, *Appl. Catal. B*, 136-137 (2013) 81
80. Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami y A. Fujishima, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 8547
81. Y.R. Smith, A. Kat y V.R. Subramanian, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2009)10268
82. Y. Ku, Z.-R. Fan, Y. Chou, W.-Y. Wang, *Water Sci. Technol.*, 61 (2010) 2943
83. S. Sreekantan, K.A. Saharudin, Z. Lockman y T.W. Tzu, *Nanotechnol.*, 21 (2010) 365603
84. T.T. Isimjan, S. Rohani y A.K. Ray, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012)103
85. Y. Lai, L. Sun, Y. Chen, H. Zhuang, C. Lin y J.W. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, 7 (2006) D123

## Referencias

86. P. Roy, T. Dey, K. Lee, D. Kim, B. Fabry, y P. Schmuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 7893
87. D. Wang, Y. Liu, B. Yu, F. Zhou y W. Liu, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 1198
88. R.P. Lynch, A. Ghicov y P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) G76
89. B. Liu, K. Nakata, S. Liu, M. Sakai, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi y A. Fujishima, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 7471
90. S. Liang, J. He, Z. Sun, Q. Liu, Y. Jiang, H. Cheng, B. He, Z. Xie y S. Wei, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 9049
91. N. Bar y Y. Ein-Eli, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9781
92. M. Bojinov, *J. Solid State Electrochem.*, 1 (1997) 161
93. M. Bojinov, *Electrochim Acta*, 42 (1997) 3489
94. I. Frateur, S. Cattarin, M. Musiani y B. Tribollet, *J. Electroanal. Chem.*, 482 (2002) 202
95. S. Cattarin, M. Musiani y B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) B457
96. V.D. Jović y B.M. Jović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 73 (2008) 351
97. V. Karastoyanov y M. Bojinov, *Mater. Chem. Phys.*, 112 (2008) 702
98. S. Sapra, H. Li, Z. Wang e I.I. Suni, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) B193
99. M.C. Biesinger, C. Brown, J.R. Mycroft, R.D. Davidson y N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.*, 36 (2004) 1550
100. K. Shimizu, C. Phanopoulos, R. Loenders, M.-L. Abel y J.F. Watts, *Surf. Interface Anal.*, 42 (2010) 1432
101. A.F. Carley, P.R. Chalker, J.C. Riviere y M.W. Roberts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 83 (1987) 351
102. B. Siemensmeyer y J.W. Schultze, *Surf. Interface Anal.*, 16 (1990) 309
103. M. Wolff, J.W. Schultze y H.-H. Strehlow, *Surf. Interface Anal.*, 17 (1991) 726
104. C. da Fonseca, S. Boudin y M. da Cunha Belo, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 173
105. J. Poullieau, D. Devillers, F. Garrido, S. Durand-Vidal y E. Mahé, *Mater. Sci. Engin. B*, 47 (1997) 235
106. R.L. Kurtz y V.E. Henrich, *Surf. Sci. Spectra*, 5 (1998) 179
107. I. Milošev, M. Metikoš-Huković y H.-H. Strehlow, *Biomater.*, 21 (2000) 2103
108. M.A.M. Ibrahim, D. Pongkao y M. Yoshimura, *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 341
109. Y.Z. Huang y D.J. Blackwood, *Electrochim. Acta*, 51 (2005) 1099
110. Z. Xia, H. Nanjo, T. Aizawa, M. Kanakubo, M. Fujimura y J. Onagawa, *Surf. Sci.*, 601 (2007) 5133
111. I. Milošev, T. Kosec y H.-H. Strehlow, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 3547
112. R.P. Antony, T. Mathews, S. dash, A.K. Tyagi and B. Raj, *Mater. Chem. Phys.*, 132 (2012) 957
113. M. Stancheva, M. Bojinov, *Electrochim. Acta*, 78 (2012) 65
114. S. Ait Ali Yahia, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim y E.M.M. Sutter, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) K83
115. P. Pu, H. Cachet, N. Laidani y E.M.M. Sutter, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 22139

## Referencias

116. P. Pu, H. Cachet, E. Ngaboyamahina y E.M.M. Sutter, *J. Solid State. Electrochem.*, 17 (2013) 817
117. F. Debuyck, L. Lemaitre, M. Moors, A.P. van Peteghem, E. Wettinck y L. Weyten, *Surf. Coat. Technol.*, 34 (1988) 311
118. D.A. Brevnov, G.V. Rama Rao, G.P. López y P.B. Atanassov, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 2487
119. Y. Fovet, J-Y. Gal y F. Toumelin-Chemla, *Talanta*, 53 (2010) 1053
120. S.P. Albu y P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 91 (2013) 90
121. G. Vázquez e I. González, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6771
122. G. Vázquez e I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) C702
123. P. Acevedo-Peña. G. Vázquez, D. Laverde, J.E. Pedraza-Rosas e I. González, *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 757
124. A. Carpiani, I. Epelboin, y P. Morel, *J. Electroanal. Chem.*, 43 (1973) A2
125. J.J. Kelly, *Electrochim. Acta*, 24 (1979) 1273
126. M. Bojinov, S. Cattarin, M. Musiani y B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 4107
127. B. Tzvetkov, M. Bojinov, A. Girginov y N. Pebere, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7724
128. I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen y T. Saario, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6163
129. S. Kumar, T.S.N. Sankara-Narayanan y S.S. Saravana-Kumar, *Corr. Sci.*, 52 (2010) 1721
130. J.A. Peñafiel-Castro, R. Quintero-Torres, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar y W. Chanmanee, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) D84
131. M. Stancheva y M. Bojinov, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 1271
132. A.M. Al-Mayouf, A.A. Al-Swayih, N.A. Al-Mobarak y A.S. Al-Jabab, *Chem. Phys.*, 86 (2004) 320
133. A. G. Muñoz, Q. Chen, and P. Schmuki, *J. Solid State Electrochem.*, 11 (2007) 1077
134. S. Miraghaei, F. Ashrafizadeh, K. Raeissi, M. Santamaria y F. Di Quarto, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14 (2011) K8
135. S. Bauer, S. Kleber y P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1321
136. J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns y P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.*, 621 (2008) 254
137. L.Y. Chin, Z. Zainal, M.Z. Hussein y T.W. Tee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (2011) 4900
138. S. Moon, B. Kim, C. Yang y Y. Jeong, *J. Nanosci. Nanotech.*, 12 (2012) 1230
139. . Mahsid, A. Dolati, M. goodarzi, M. Askari y A. Ghahramaninezhad, *ECS Trans.*, 28 (2010) 67
140. J.M. Macak, L.V. Taveira, H. Tsuchiya, K. Sirotna, J. Macak y P. Schmuki, *J. Electroceram.*, 16 (2006) 29
141. K. Shankar, G.K. Mor, A. Fitzgerald y C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 111 (2007) 21
142. S-E. Kim, S-B. Lee, J-J. Park, K-M. Kim y K-N. Kim, *Surf. Interface Anal.*, 42 (2010) 524

## Referencias

143. M-Y. Hsu, W-C. Yang, H. Teng and J. Leu, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) K81
144. C. Liu, Y. Wang, M. Wang, W. Huang y P.K. Chu, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011) 63
145. A. Prusi, L. Arsov, B. Haran y B.N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) B491
146. M. Schneider, S. Schroth, J. Schilm y A. Michaelis, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2663
147. M. Schneider, U. Langklotz y A. Michaelis, *Surf. Interface Anal.*, 43 (2011) 1471
148. Z. Jiang, X. Dai y H. Middleton, *Mater. Chem. Phys.*, 126 (2011) 859
149. P. Acevedo-Peña, L. Lartundo-Rojas e I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) C291
150. Y-C. Tang, X-H. Huang, H-Q. Yu and L-H. Tang, *Int. J. Photoenergy*, 2012 (2012) 8
151. Yin Y, Jin Z, Hou F, Wang X (2007) *J Am Ceram Soc* 90:2384-2389
152. F.M.B. Hassan, H. Nanjo, H. Tetsuka, M. Kanakubo, T. Aizawa, M. Nishioka, T. Ebina y A.M. Bond, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) K227
153. C.-C. Chen y S.-J. Hsieh, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) K130
154. D. Regonini, A. Satka, A. Jaroenworarluck, D.W.E. Allsopp y R. Stevens, *Electrochim Acta*, 74 (2012) 244
155. R. Kojima, Y. Kimura, M. Bitoh, M. Abe y M. Niwano, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) D629
156. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2012). A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, y Cedric J. Powell, Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML). <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. Accedido por última vez 29 de Mayo de 2013.
157. S. Mahshid, A. Dolati, M. Goodarzi, M. Askari and A. Ghahramaninezhad, *ECS Trans.*, 28 (2010) 67
158. L.Y. Chin, Z. Zainal, M.Z. Hussein and T.W. Tee1, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (2011) 4900
159. J. Augustynski, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 43
160. M.A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.*, 66 (2011) 185
161. Y.K. Lai, L. Sun, C. Chen, C.G. Nie, J. Zuo y C.J. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1101
162. T.T. Isimjan, H. Kazemian, S. Rohani y A.K. Ray, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 10241
163. D. Li, N. Ohashi, S. Hishita, T. Kolodiazhnyi and H. Haneda, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 3293
164. M.V. Dozzi y E. Selli, *J. Photochem. Photobiol. C*, 14 (2013) 13
165. C. Di Valentin y G. Pacchioni, *Catal. Today*, 206 (2013) 12
166. X.F. Cheng, W.H. Leng, D.P. Liu, Y.M. Xu, J.Q. Zhang y C.N. Cao, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 8725
167. C. Di Valentin, G. Pacchioni y A. Selloni, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 20543
168. G. Mattioli, P. Alippi, F. Filippone, R. Caminiti y A.A. Bonapasta, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 21694
169. M. Jankulovska, I. Barceló, T. Lana-Villarreal y R. Gómez, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 4024

## Referencias

170. R. Beranek, *Adv. Phys. Chem.*, 2011 (2011) 786759
171. M.-Y. Hsu, H.-L. Hsu y J. Leu, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) H722
172. Q. Chen, H. Liu, Y. Xin, X. Cheng, J. Zhang, J. Li, P. Wang y H. Li, *Electrochim. Acta*, 99 (2013) 152
173. A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki y P. Falaras, *Nanotech.* 20 (2009) 045603
174. K. Shankar, J.I. Basham, N.K. Allam, O.K. Varghese, G.K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J.A. Seabold, K.-S. Choi y C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6327
175. M.-H. Jung, M.-J. Chu y M.G. Kang, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 5016
176. S. Lee, I.J. Park, D.H. Kim, W.M. Seong, D.W. Kim, G.S. Han, J.Y. Kim, H.S. Jung y K.S. Hong, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 7989
177. T.R. Gordon, M. Cargnello, T. Paik, F. Mangolini, R.T. Weber, P. Fornasiero y C.B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 6751
178. A. Monshi, M.R. Foroughi y M.R. Monshi, *World J. Nano Sci. Engin.*, 2 (2012) 154
179. G. Liu, H.G. Yang, X. Wang, L. Cheng, H. Lu, L. Wang, G.Q. Lu y H.-M. Cheng, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 21781
180. M. Salari, K. Konstantinov y H.K. Liu, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 5128
181. R.S. Hyam y D. Choi, *RSC Adv.*, 3 (2013) 7057
182. Q. Wu, Q. Zheng y R. van de Krol, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 7219
183. R. López y R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 61 (2012) 1
184. Q. Kang, J. Cao, Y. Zhang, L. Liu, H. Xu y J. Ye, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 5766
185. S.H. Kang, J.-Y. Kim, Y. Kim, H.S. Kim y Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 9614
186. S. Wu, X. Gao, M. Qin, J.-M. Liu y S. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, 99 (2011) 042106
187. T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, I. Mora-Seró y P. Salvador, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 10355

## **Efecto del tratamiento térmico sobre la morfología y el desempeño fotoelectroquímico de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formados en medio acuoso**

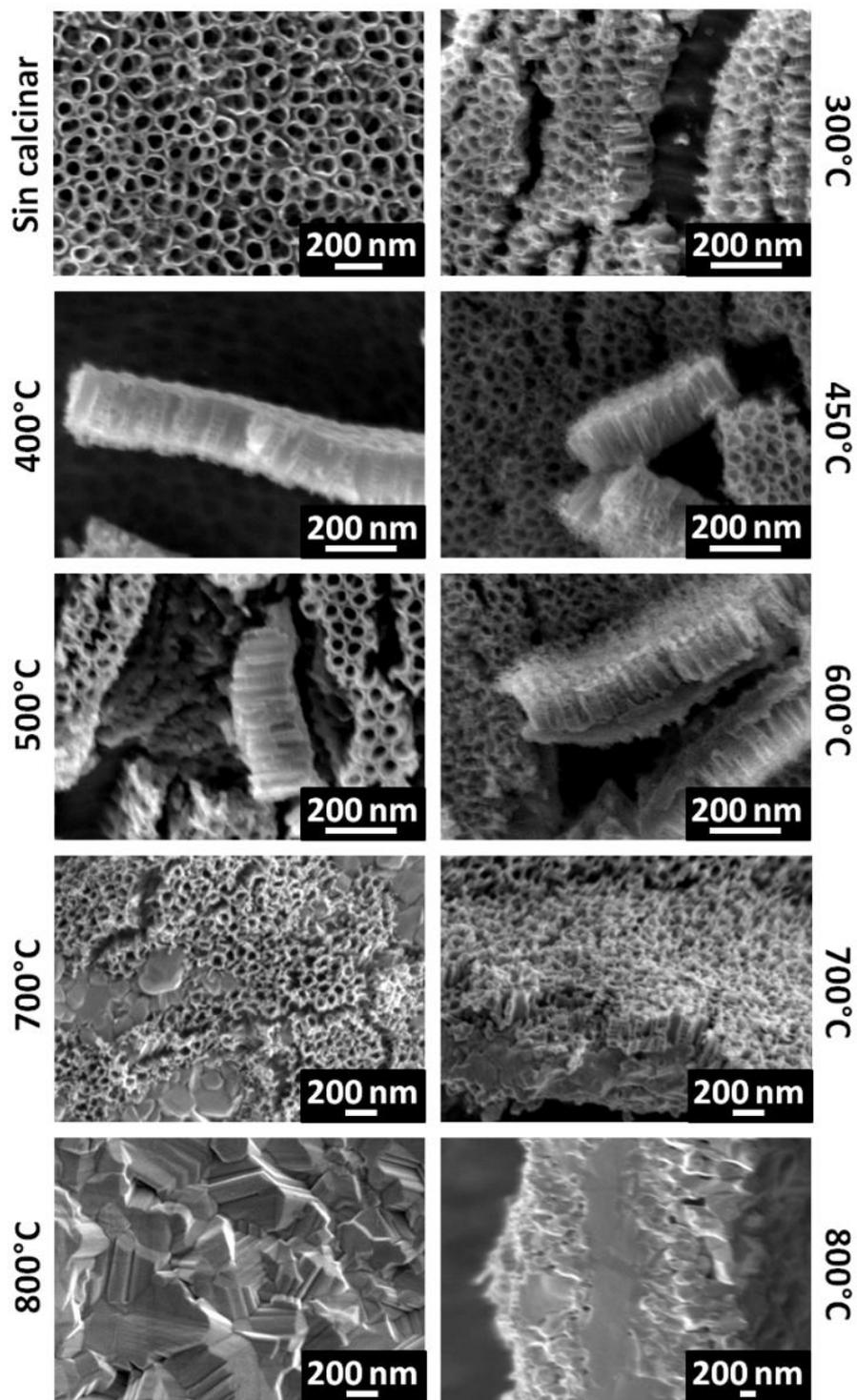
---

Las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> obtenidas después de anodizado a temperatura ambiente, en una celda convencional de dos electrodos, como la empleada en este trabajo, normalmente presentan una estructura cristalina amorfa, por lo que se hace necesario llevar a cabo una etapa adicional, donde la película es sometida a un tratamiento térmico a una temperatura normalmente mayor a 300°C, durante diferentes tiempos, con el fin de obtener la fase cristalina anatasa [58-66]. Los estudios reportados en la literatura especializada, en donde se busca establecer una temperatura para el tratamiento térmico, muestran diferentes valores óptimos o adecuados, dependiendo del tiempo empleado para el tratamiento, la rampa de calentamiento, y la atmósfera en que éste se lleva a cabo [58-66].

Con el objetivo de realizar un tratamiento térmico adecuado a las películas sintetizadas en este trabajo de investigación, se sintetizaron diferentes películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> a un potencial de 15 V durante 1 h, en un electrolito acuoso 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.05 M NH<sub>4</sub>F, y se trataron térmicamente a diferentes temperaturas (300°C, 400°C, 450°C, 500°C, 600°C, 700°C y 800°C), fijando la rampa de calentamiento a 10 °Cmin<sup>-1</sup>, y el tiempo de tratamiento a 30 min. Las películas se caracterizaron mediante SEM, XRD y Raman, y su comportamiento (foto)electroquímico se evaluó en un electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub>, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y transitorios de corrientes a 1.25 V vs Ag/AgCl.

Las imágenes de SEM obtenidas de las películas, sin tratamiento térmico, y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura A.1. El incremento de la temperatura de tratamiento hasta 500°C no modificó considerablemente la morfología de las películas, como ha sido informado por diferentes investigadores [1-10, 58-66]. Sin embargo, a 600°C se observa el notorio engrosamiento de la película compacta de óxido, debido a la oxidación térmica del

sustrato de titanio. Con el incremento de la temperatura a 700°C y 800°C, esta película crece en grosor, destruyendo los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.



**Figura A.1.** Imágenes de SEM de las películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 30 min.

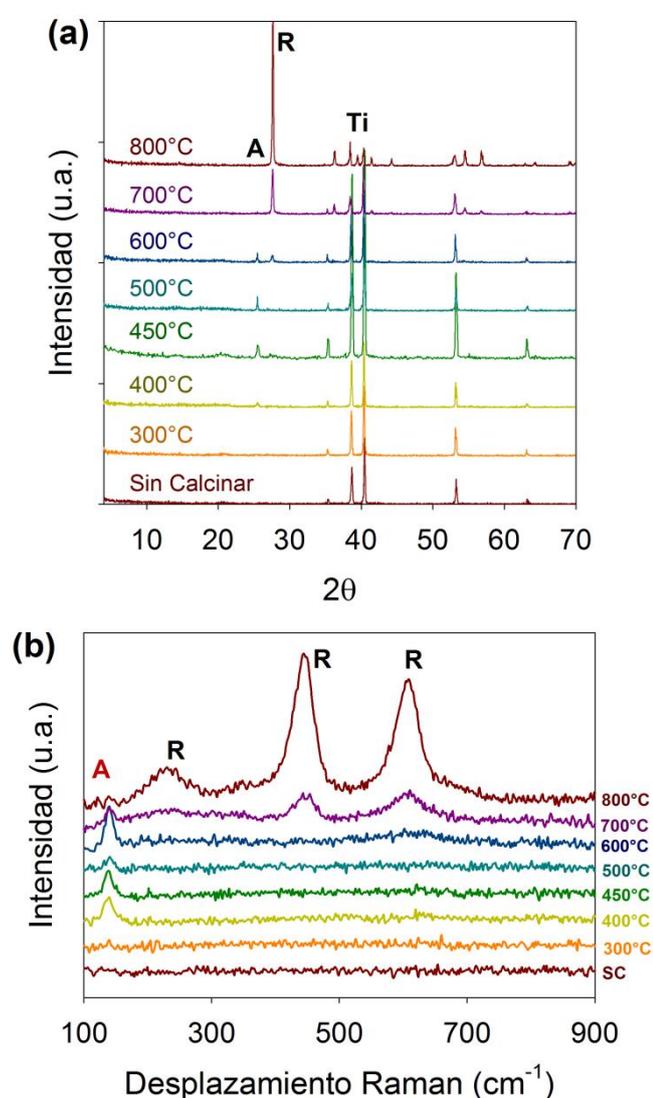
Para identificar la formación de diferentes fases cristalinas durante el tratamiento térmico de las películas, se caracterizaron mediante XRD y Raman, ver Figura A.2 (a y b), respectivamente. Los espectros de XRD presentes en la Figura A.2 (a) muestran, a 400°C, la aparición de un pico a un  $2\theta$  de 25.3, característico de la anatasa, y se mantiene como la única fase cristalina hasta una temperatura de 600°C, donde se observa la formación de un pico a un  $2\theta$  de 27.8, asociado al rutilo. La aparición de esta nueva fase, puede estar asociada al incremento del grosor de las película compacta en la interfase nanotubos de TiO<sub>2</sub>/titanio, observada en la Figura A.1, para esta temperatura; fenómeno que ha sido previamente informado por otros investigadores [58-66]. El incremento de la temperatura a 700°C llevó a la desaparición del pico de anatasa, y a un incremento en el tamaño del pico de rutilo, debido a la formación de grandes cristales, como se puede observar en la Figura A.1, para esta temperatura. Finalmente, a 800°C, no se detectó la presencia de anatasa, presentándose únicamente la formación de rutilo, lo que confirma lo observado en la Figura A.1, a esta temperatura.

Los espectros de Raman presentes en la Figura A.2 (b) confirman lo observado mediante XRD. Estos espectros sólo mostraron uno de los 5 picos característicos de la anatasa a un desplazamiento Raman de  $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ , debido probablemente, al pequeño espesor de la muestra. En contraste, para el caso del Rutilo, se detectaron los tres picos característicos para esta fase (indicados en la figura), mostrando su alta cristalinidad. Vale la pena mencionar que a diferencia del espectro de XRD en la Figura A.2 (a), el espectro de Raman en la Figura A.2 (b) para la película tratada térmicamente a 700°C, muestra un pequeño pico debido a la anatasa, lo que indica, que los nanotubos de TiO<sub>2</sub> que se alcanzan a ver en la Figura A.1 para esta temperatura, son principalmente anatasa, mientras que los cristales grandes, que destruyen la morfología ordenada de la película, y que crecen principalmente por oxidación térmica del sustrato, son de rutilo.

La variación en la estructura cristalina de la película de TiO<sub>2</sub>, también ocasiona modificaciones en el comportamiento electroquímico de las películas. Por cuestiones de espacio, sólo se presentan los espectros de EIS obtenidos en la oscuridad, en el potencial de circuito abierto de las películas, en un electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub>, ver Figura A.3.

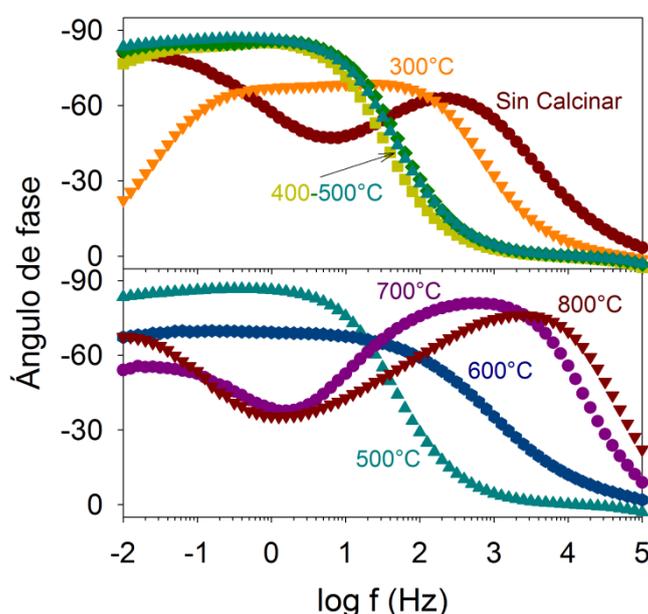
El diagrama de Bode para el ángulo de fase, obtenido para la película de TiO<sub>2</sub> sin tratamiento térmico, muestra la presencia de dos constantes de tiempo, que pueden relacionarse con la estructura externa porosa, y la estructura interna compacta de la

película. En contraste, las películas tratadas térmicamente presentan un comportamiento diferente. Para una temperatura de tratamiento térmico de 300°C, el diagrama se desplaza hacia frecuencias menores y ya no se presentan las dos constantes de tiempo, claramente distinguidas para la película sin tratamiento térmico. El incremento en la temperatura a 400°C desplazó el diagrama a frecuencias aún menores, y mayores ángulos de fase, mostrando la variación en las propiedades dieléctricas de la película, debido a la formación de la fase cristalina anatasa. El diagrama se mantuvo prácticamente constante, con el incremento de la temperatura hasta 500°C. Para la película formada a 600°C, se observa nuevamente un desplazamiento del diagrama de impedancias, pero en esta ocasión hacia frecuencias mayores; lo que se correlaciona con



**Figura A.2.** Espectros de: (a) difracción de rayos X (XRD) y, (b) Raman, obtenidos para las películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 30 min.

el engrosamiento de la película compacta, y la formación de rutilo, por oxidación térmica del sustrato metálico. El posterior incremento de la temperatura de tratamiento térmico, continuó desplazando el diagrama hacia frecuencias mayores, mostrando nuevamente la formación de dos constantes de tiempo; pero en esta ocasión, con una forma muy diferente a la observada cuando la película no tiene tratamiento térmico. El origen de este comportamiento es todavía desconocido, pero a diferencia del comportamiento observado para la película sin tratamiento térmico, éste no puede relacionarse con la formación de dos películas (compacta y porosa), ya que no se observa la película de nanotubos para 800°C (Figura A.1), por lo que en este caso, este comportamiento sólo se atribuirá a la presencia de grandes cristales de rutilo por la oxidación térmica del sustrato.

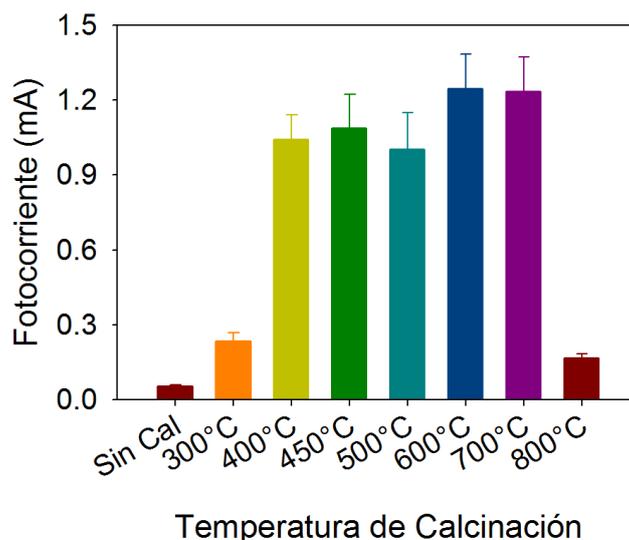


**Figura A.3.** Diagramas de Bode para el ángulo de fase medidos en el potencial de circuito abierto, en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>, para las películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 30 min.

La presentación del efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre el comportamiento EIS de las películas, tiene una doble intención en este anexo; por un lado, evidenciar que el tratamiento térmico está alterando las propiedades dieléctricas de la película, por la cristalización de ésta; y por el otro, reforzar la interpretación física propuesta al circuito eléctrico equivalente presente en la Figura 2.2, y empleado para la determinación de las propiedades semiconductoras de las películas tratadas

térmicamente a 450°C en el Capítulo 5, donde se propone que sólo se está observando las variaciones en la capacitancia del espacio carga de la película compacta de óxido.

Finalmente, se midieron las fotocorrientes generadas al iluminar el electrodo con luz UV, mediante transitorios de corriente a 1.25 V vs Ag/AgCl, similares a los mostrados en las Figuras 5.9 y 5.18 (c y d). En la Figura A.4 se muestra, en un diagrama de barras, el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la fotocorriente generada, en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub> a 1.25 V vs Ag/AgCl.



**Figura A.4.** Efecto de la temperatura de tratamiento térmico de películas de TiO<sub>2</sub> formadas mediante anodizado potencioestático a 15 V durante 1 h, en 0.05 M NH<sub>4</sub>F, sobre las fotocorrientes generadas a 1.25 V vs Ag/AgCl en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

La corriente fotogenerada se incrementó con el tratamiento térmico, mostrando la presencia de dos máximos a 450°C y 600°C. Aunque a 400°C y 500°C, también se obtienen películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> con estructura cristalina anatasa, la obtención de un máximo, observado en este estudio a 450°C, se ha relacionado comúnmente a una mayor cristalinidad del material [58-66]. Por otra parte, la formación de cristales de rutilo en la película de óxido compacta en la interfase nanotubos/titanio, llevó a un incremento en las fotocorrientes registradas, debido probablemente, a que el acoplamiento de las bandas de la anatasa en los nanotubos de TiO<sub>2</sub>, y los cristales de rutilo crecidos por oxidación térmica del sustrato de titanio, permiten un eficiente transporte de los electrones fotogenerados hacia el sustrato conductor [60], fenómeno ampliamente conocido incluso para materiales en polvo. Finalmente, a una temperatura

Anexos

de 800°C, la fotocorriente disminuye considerablemente, debido a la destrucción total de la película de nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

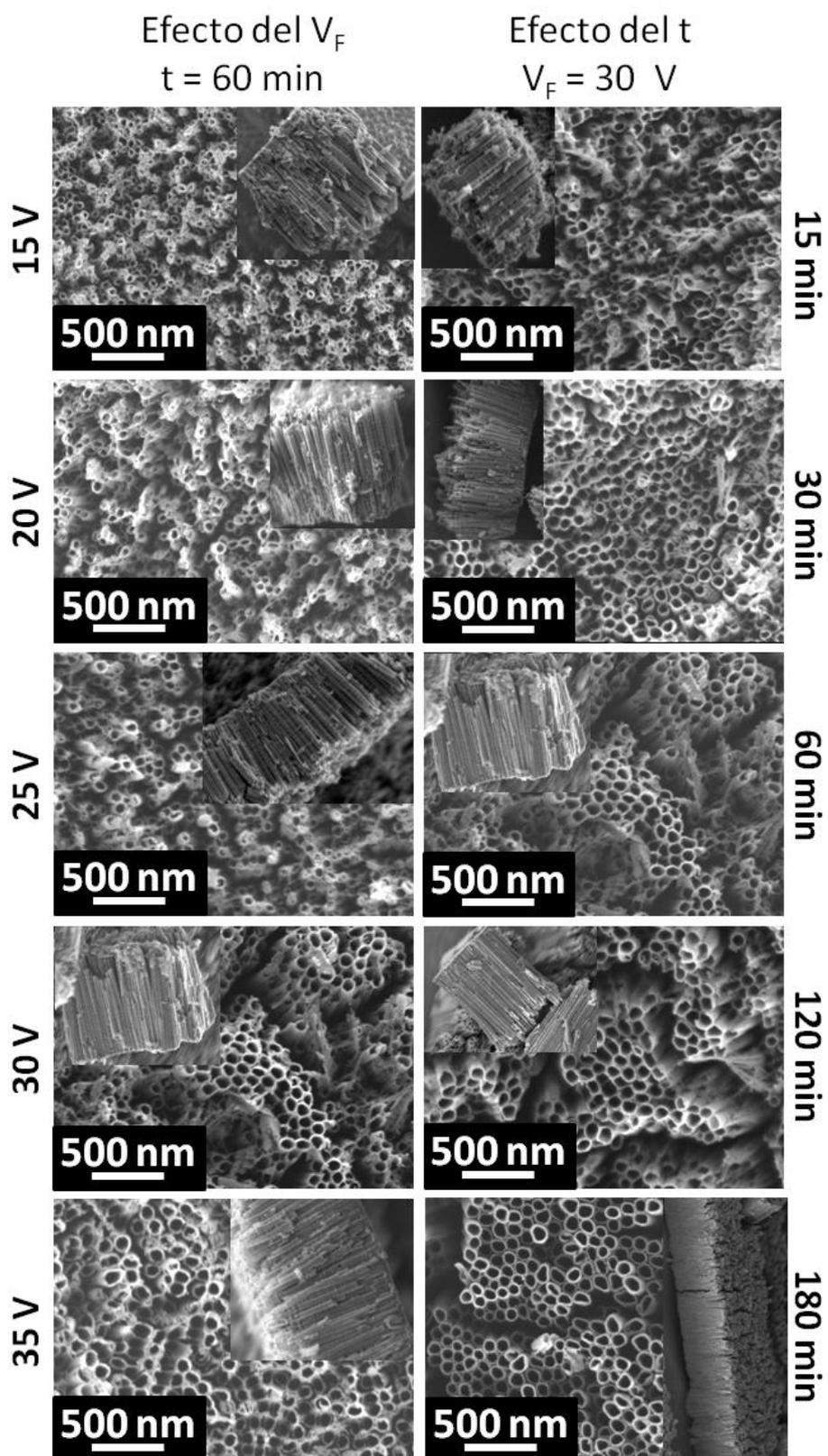
## ANEXO B

### **Efecto del voltaje y el tiempo de anodizado sobre la morfología y el desempeño fotoelectroquímico de nanotubos de TiO<sub>2</sub> formados en etilenglicol/agua**

---

El voltaje de formación ( $V_F$ ) y el tiempo de anodizado ( $t$ ), para el crecimiento de las películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en etilenglicol, presentadas en el Capítulo 5, se seleccionaron del estudio que se resume en este anexo. Para este fin, se prepararon diferentes películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> en un electrolito 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (10% H<sub>2</sub>O), condiciones en las que se han obtenido películas con buen desempeño fotoelectroquímico en otras investigaciones [65]. Para la selección del  $V_F$  se formaron películas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> a diferentes voltajes, durante un tiempo de anodizado de 60 min. Posteriormente, se fijó el voltaje de formación a 30 V, y se formaron películas de nanotubos a diferentes tiempos de anodizado. Las películas se trataron térmicamente a 450°C durante 30 min, con una rampa de calentamiento de 10 °Cmin<sup>-1</sup>. La morfología de las películas obtenidas se caracterizó mediante imágenes de SEM, y su energía de banda prohibida mediante espectros de reflectancia difusa UV-vis. Finalmente, se llevó a cabo una caracterización (foto)electroquímica en una electrolito 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

Las imágenes de SEM de las películas obtenidas, se muestran en la Figura B.1, en función del  $V_F$  y el  $t$  empleados para su formación en un electrolito 0.20 M NH<sub>4</sub>F en etilenglicol (10% H<sub>2</sub>O). En todas las condiciones empleadas para la formación de las películas, se obtuvieron nanotubos de TiO<sub>2</sub>. El incremento tanto del  $V_F$  como del  $t$ , llevó a que se mejorara la morfología de la película, eliminando la presencia de precipitados sobre la superficie. Las características morfológicas de las películas, estimadas de imágenes similares a las mostradas en la Figura B.1, se resumen en la Tabla B.1. El incremento del  $V_F$  y el  $t$  llevaron a un incremento en el diámetro interno de los tubos,  $d_i$ , y su longitud,  $l$ ; sin embargo, estas dos variables parece no modificar considerablemente el espesor de pared de los nanotubos,  $w$ . El incremento tanto de  $V_F$ , como  $t$ , también llevó a un ligero incremento en la porosidad de la película,  $P$ , y del factor de rugosidad,  $R$ ; siendo este último, más sensible al incremento del tiempo de anodizado, que al voltaje empleado para el crecimiento de la película.



**Figura B.1.** Imágenes de SEM obtenidas para las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  crecidos a diferentes voltajes de formación durante 60 min, y a 30 V durante diferentes tiempos de anodizado.

**Tabla B.1.** Parámetros morfológicos de las películas formadas bajo diferentes condiciones, estimados de imágenes de SEM similares a las mostradas en la Figura B.1. Diámetro interno,  $d_i$ ; longitud de los tubos,  $l$ ; espesor de pared,  $w$ ; distancia entre tubos,  $d_t$ ; porosidad,  $P$ ; factor de rugosidad,  $R$ .

$t$ (min)	$V_F$ (V)	$d_i$ (nm)	$l$ (nm)	$w$ (nm)	$d_t$ (nm)	$P$	$R$
60	15	32.5	927.3	10.8	51.3	0.71	101.0
60	20	45.8	1181.9	12.0	71.7	0.70	102.0
60	25	59.2	1517.9	11.1	75.5	0.71	117.8
60	30	71.7	1836.5	10.6	88.5	0.73	128.0
60	35	84.3	2140.4	10.9	97.7	0.73	127.9
15	30	56.9	757.1	11.3	75.0	0.70	60.2
30	30	68.5	1244.2	11.9	80.6	0.71	86.2
60	30	71.7	1836.5	10.6	88.5	0.73	128.0
120	30	76.8	2342.6	10.5	99.5	0.74	156.3
180	30	82.9	3780.5	10.4	105.9	0.75	239.2

Las propiedades semiconductoras de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , medidas en la oscuridad en una celda convencional de tres electrodos en un electrolito 0.1 M  $\text{HClO}_4$  (sección 2.4.4), preparadas a diferentes  $V_F$  (durante 60 min) y  $t$  (a 30 V), se resumen en la tabla B.2. El incremento del voltaje de formación de las películas, ocasionó un ligero incremento en la densidad de donadores,  $N_d$ , y un desplazamiento del potencial de banda plana,  $E_{fb}$ , hacia valores menos positivos. En contraste, el incremento del tiempo de anodizado, causó una disminución en  $N_d$  y un desplazamiento de  $E_{fb}$  hacia valores menos positivos.

**Tabla B.2.** Efecto de las condiciones de formación de la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sobre sus propiedades semiconductoras (densidad de donadores,  $N_d$ , y potencial de banda plana,  $E_{fb}$ ), y la energía de banda prohibida ( $E_g$ ).

$t$ (min)	$V_F$ (V)	$N_d \times 10^{-21}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$E_{fb}$ (V vs Ag/AgCl)	$E_g$ (eV)
60	15	0.22	0.49	2.9
60	20	1.73	0.45	2.9
60	25	3.58	0.45	3.0
60	30	2.28	0.38	3.0
60	35	1.55	0.39	3.2
15	30	6.06	0.49	3.1
30	30	7.05	0.45	3.1
60	30	2.28	0.38	3.0
120	30	0.84	0.37	2.9
180	30	0.51	0.28	2.8

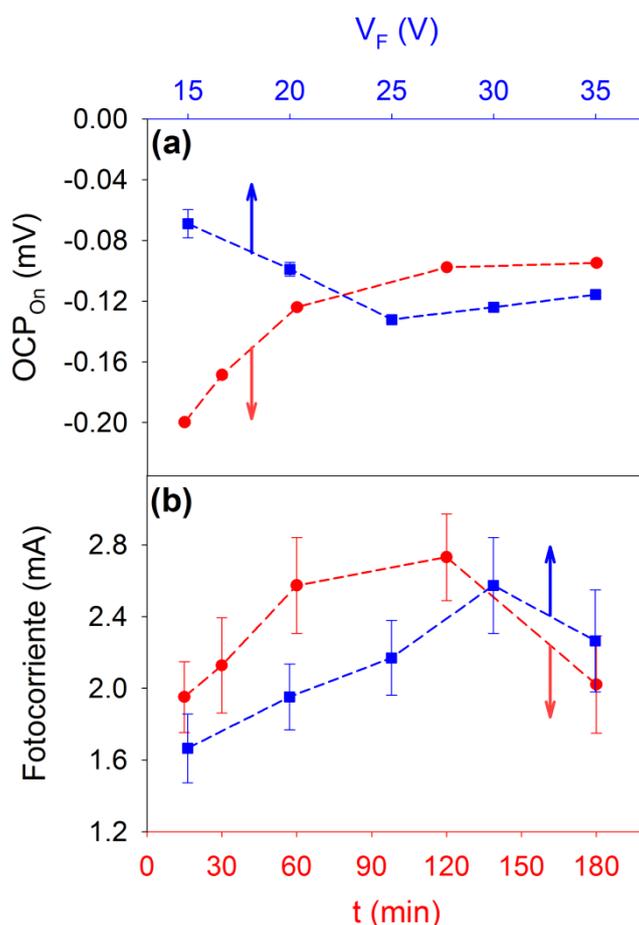
Los parámetros  $V_F$  y  $t$  afectan de manera diferente los valores de  $N_d$ , mostrando que los defectos que se forman dentro del material, con cada una de estas dos variables, podrían ser de naturaleza diferente. El incremento en el voltaje de formación de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , incrementa el coeficiente de difusión de los iones  $\text{F}^-$  dentro de la película compacta crecida en la interface titanio/óxido (ver Figura 4.5) [54], por lo que se espera una mayor inserción de estos iones conforme se incrementa el  $V_F$  de la película. La modificación del  $\text{TiO}_2$  con F lleva a un desplazamiento del  $E_{fb}$  hacia valores más cercanos a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ , es decir, menos positivos en este caso, incrementando la densidad de donadores [166-168]. Sin embargo, aunque con el tiempo de anodizado, se presentó la misma tendencia en el  $E_{fb}$ , el  $N_d$  estimado disminuyó, mostrando que puede estar presentándose una modificación adicional de la película, por la inserción de alguna especie presente en el electrolito, que actúe como dopante compensador, como se le conoce a los elementos que inducen estados energéticos sobre la banda de valencia en semiconductores *tipo n* [65, 164, 165]; que para el caso del  $\text{TiO}_2$ , y por la composición del electrolito empleado para el anodizado, podrían ser el C o el N [4-8].

La variación de la energía de banda prohibida,  $E_g$ , también se resume en la Tabla B.2. El incremento en  $V_F$  llevó a un desplazamiento del  $E_g$  hacia valores cada vez mayores; mientras que, el incremento en  $t$  tuvo un efecto contrario, disminuyendo el valor de  $E_g$  estimado. Este comportamiento concuerda con lo observado en la variación de  $N_d$ , en la Tabla B.2; ya que la inserción de C o N, inducen estados energéticos sobre la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ , disminuyendo su  $E_g$  [164, 165]. Sin embargo, según diferentes investigaciones, la modificación de  $\text{TiO}_2$  con estos elementos, lleva a un desplazamiento del  $E_{fb}$  hacia valores más alejados de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  [167, 168], discrepando con lo observado en la Tabla B.2. Vale la pena recordar, que la medición de las propiedades semiconductoras mediante EIS, se limita a la película de óxido compacta, por lo que, para obtener información del potencial de banda plana de la película de nanotubos, se realizaron mediciones del potencial de circuito abierto bajo iluminación ( $\text{OCP}_{on}$ ), ver Figura B.2 (a).

El incremento en el voltaje y el tiempo empleados para el crecimiento de la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , modificaron el  $\text{OCP}_{on}$  de manera similar que la  $E_g$  de la película, mostrando que los defectos inducidos por la inserción de N y/o C durante el crecimiento de la película, impacta principalmente las propiedades de la película externa

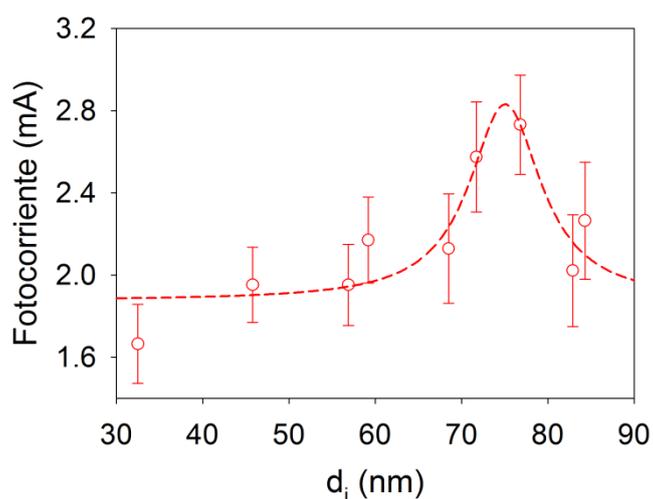
porosa, y no la interna compacta. Este comportamiento está de acuerdo con lo observado en diferentes investigaciones, en donde se muestra que los iones fluoruro, debido a su tamaño y movilidad dentro del óxido, migran más rápidamente que el oxígeno, o el C y el N; por lo que los iones fluoruro se alojan principalmente en la película compacta, mientras que las especies de C y N, permanecen en los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

Finalmente, se midieron las fotocorrientes generadas bajo iluminación UV, a un potencial de 1.25 V vs Ag/AgCl, en un electrolito 0.10 M  $\text{HClO}_4$ , para cada una de las películas preparadas. En la Figura B.2 (b) se muestra la variación de la fotocorriente, con el voltaje y el tiempo impuesto durante el anodizado en un electrolito 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ). En ambos casos, se observa un incremento de la fotocorriente, conforme  $V_F$  o  $t$  toman valores cada vez mayores, alcanzando un máximo a 30 V, y a 120 min.



**Figura B.2.** Efecto de las condiciones de formación de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , sobre (a) el potencial de circuito abierto bajo iluminación ( $\text{OCP}_{\text{on}}$ ), y (b) la fotocorriente (1.25 V vs Ag/AgCl), medidos en una solución 0.1 M  $\text{HClO}_4$ .

La formación del máximo no parece correlacionarse directamente con las propiedades ( $E_{fb}$ ,  $N_d$  o  $E_g$ ) de la película, ver Tabla B.2. Aunque diferentes investigaciones han relacionado, la formación del máximo con la morfología de la película, existe una controversia sobre los valores óptimos de diámetro interno, y longitud de tubos para aplicaciones fotoelectroquímicas [8], mostrando que estos valores pueden estar relacionados con otras variables como: el sistema empleado para la caracterización fotoelectroquímica, el electrolito usado durante el anodizado, o hasta el tratamiento térmico posterior al que se somete la película. De los diferentes parámetros morfológicos reportados en la Tabla B.1, el diámetro interno de los tubos,  $d_i$ , es el único que parece mostrar una dependencia monotonía con el desempeño fotoelectroquímico, mostrando un máximo para un valor entre 71-77 nm, Figura B.3. Esta dependencia, puede estar relacionada a que el diámetro de los tubos determina la interacción de la luz con la película [8].



**Figura B.3.** Variación de la fotocorriente medida en un electrolito 0.1 M  $\text{HClO}_4$  a 1.25 V vs Ag/AgCl con el diámetro interno ( $d_i$ ), de las películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  formadas mediante anodizado potencioestático (Figura B.1) en 0.20 M  $\text{NH}_4\text{F}$  Etilenglicol/10%  $\text{H}_2\text{O}$ .

## **Efecto de la concentración de iones fluoruro sobre los parámetros de crecimiento de películas anódicas en electrolitos ácidos acuosos**

---

De los estudios fundamentales dedicados al entendimiento de la formación de estructuras porosas auto-organizadas, es claro que la inserción de los iones fluoruro, que ocurre durante el proceso de anodizado, está jugando un rol muy importante durante la formación de estas estructuras; pero éste, aún no está claramente establecido [8, 47-50]. Existen evidencias, que en la interface Ti/óxido, se forma una película rica en iones fluoruros, que se insertan en las vacancias de oxígeno y difunden rápidamente, gracias al campo eléctrico impuesto para formar la película [56]. Adicionalmente, la gran movilidad iónica, ocasionada en parte por la inserción de los iones  $F^-$ , se cree es la responsable del incremento en el coeficiente de expansión de volumen, normalmente informado para este tipo de estructuras [50, 51].

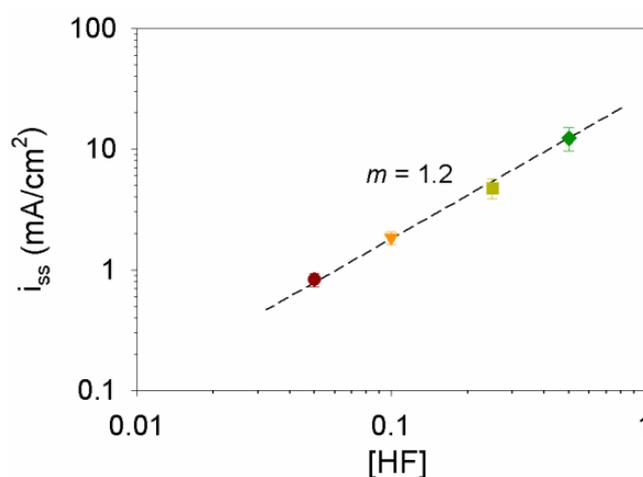
Entonces, los iones  $F^-$  que se insertan dentro del óxido, deben modificar en alguna medida, las propiedades de la película anódica, y estar involucrados en el mecanismo de formación de las estructuras porosas auto-organizadas; sin embargo, esto no está claramente establecido en la literatura.

El modelo de *surface charge approach* [92-96], ha mostrado ser eficiente para estudiar y describir el crecimiento de películas de óxidos bajo condiciones de oxidación/disolución; permitiendo además, estimar diferentes parámetros involucrados en el crecimiento de la película de óxido. La estimación de estos parámetros permitiría contribuir a esclarecer el efecto que tienen la inserción de los iones fluoruro, sobre las propiedades de la película de óxido compacta, formada en la interface Ti/óxido.

Las curvas de voltamperometría obtenidas en electrolitos con diferentes concentraciones de HF (Figura 3.1 (b)), mostraron una amplia ventana de potencial, para la formación de la película pasiva, como ha sido previamente informado por otros investigadores [94]. En el presente estudio, el anodizado potencioestático se llevó a cabo de 5 diferentes potenciales de formación,  $E_F$  (0.5 V, 2.5 V, 4.5 V, 6.5 V y 8.0 V). Las

corrientes en estado estacionario,  $i_{ss}$ , obtenidas después de 2.5 horas de anodizado, fueron levemente afectadas por el  $E_F$  impuesto, comparado con la influencia de la concentración de HF; por lo que en la Figura C.1 se grafica la  $i_{ss}$  promedio, de las películas formadas a diferentes  $E_F$ , para cada una de las concentraciones de HF evaluadas.

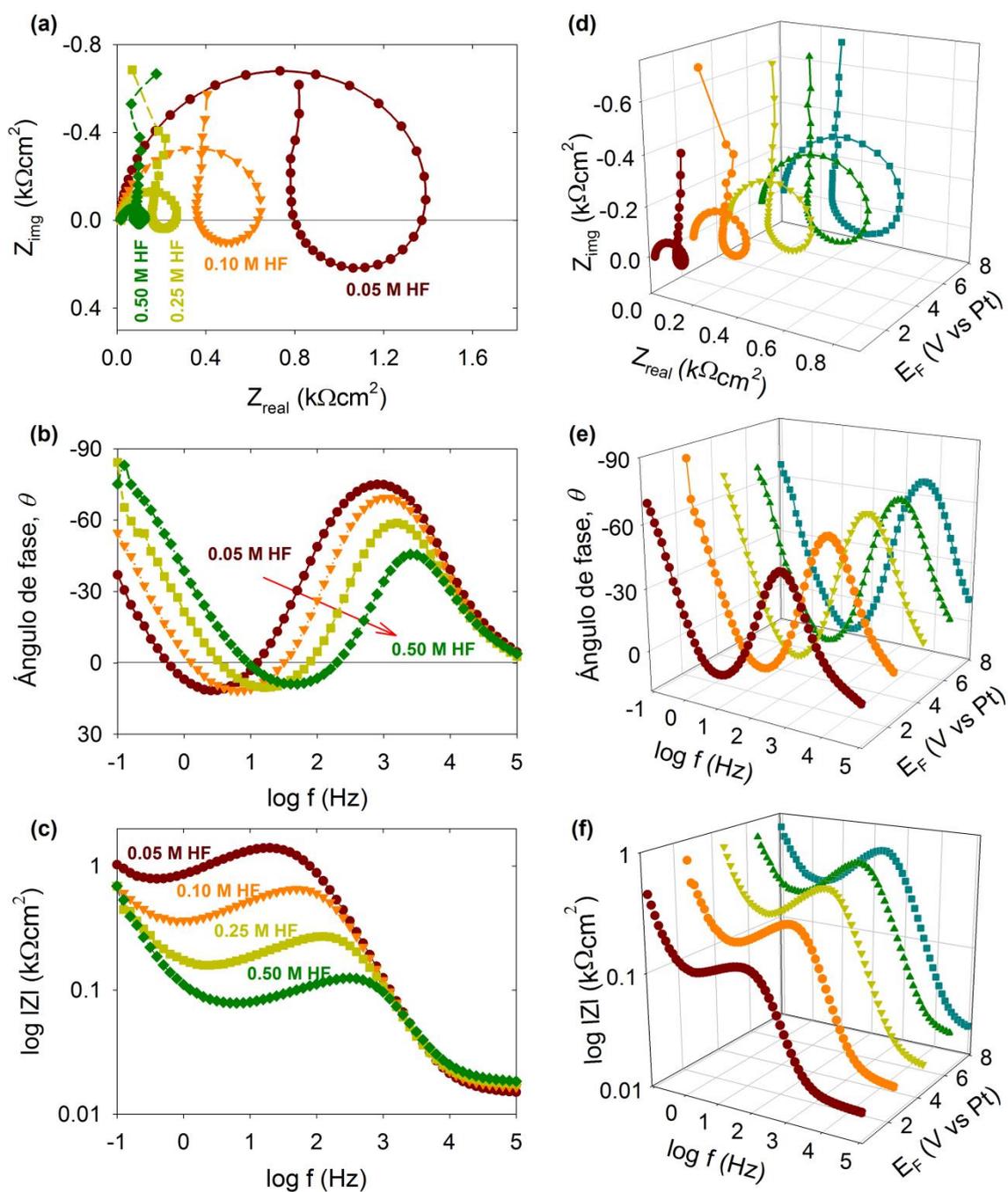
La dependencia lineal de  $i_{ss}$  con la concentración de HF, en una gráfica doblemente logarítmica, también ha sido reportada para el Nb [95], con una pendiente similar (1.22) a la encontrada en este estudio; lo que es atribuido a la disolución del óxido provocada por el ataque de los iones  $F^-$ , que para el caso particular del Ti.



**Figura C.1.** Densidad de corriente en estado estacionario  $i_{ss}$ , en función de la concentración de HF. Cada punto representa el valor promedio obtenido a los 5 diferentes  $E_F$  en que se crecieron las películas (0.5 V, 2.5 V, 4.5 V, 6.5 V y 8.0 V vs Pt).

En la Figura C.2 se presentan los diagramas de Impedancia, experimentalmente obtenidos (estado estacionario) después de 2.5 horas de anodizado, mostrando el efecto de la concentración de HF (Figuras C.2 (a, b y c)) y, el efecto del  $E_F$  impuesto para formar la película (Figuras C.2 (d, e y f)).

Los diagramas de impedancia muestran la presencia de por lo menos 3 constantes de tiempo [92, 93]. En la región de altas frecuencias, un circuito RC, seguido por un componente inductivo en el intervalo de frecuencias intermedias; y finalmente, a bajas frecuencias, se presenta un elemento capacitivo.



**Figura C.2.** Espectros de impedancia experimentalmente obtenidos después de 2.5 horas de anodizado del Ti, en soluciones 0.1 M HClO<sub>4</sub>/x M HF. Diagramas de (a y d) Nyquist y, de Bode para (b y e) la magnitud de la impedancia y (c y f) el ángulo de fase. Los diagramas en (a, b y c) muestran en efecto de la concentración de HF, imponiendo un  $E_F$  de 2.5 V. Los diagramas en (d, e y f) muestran el efecto del potencial de formación,  $E_F$ , en una solución 0.1 M HClO<sub>4</sub>/0.05 M HF.

La variación de la concentración de HF provocó importantes variaciones en los diagramas de impedancia, Figuras C2 (a, b y c). En general, el incremento de la concentración llevó a una disminución de la magnitud de las impedancias en la región

de altas frecuencias (Figuras C.2 (a y c)), acompañado con una disminución en el ángulo de fase (Figura C.2 (b)). El bucle inductivo también fue afectado, presentándose a menores frecuencias (Figuras C.2 (a y b)), y con una menor impedancia (Figuras C.2 (a y c)), con el incremento de la concentración de HF. El elemento capacitivo a bajas frecuencias, parece no ser afectado con el incremento de la concentración de HF, pero en la representación de Bode para el ángulo de fase, se muestra claramente como éste toma valores cada vez mayores con el incremento de la concentración.

El incremento del  $E_F$  impuesto para formar las películas, también llevó a cambios en los espectros de impedancia obtenidos, Figuras C.2 (d, e y f); mostrándose principalmente en la variación de los componentes  $RC$  presentes a altas frecuencias, y la inductancia, presente en frecuencias intermedias. El incremento de  $E_F$  provocó además, que el elemento capacitivo, presente a bajas frecuencias, se presentara a frecuencias cada vez menores; sin embargo, esta variación no es tan fuerte como la observada con el incremento en la concentración de HF.

Los espectros de EIS obtenidos experimentalmente se ajustaron al circuito eléctrico equivalente presente en la Figura 2.1.

El modelo de *surface charge approach* predice las siguientes relaciones, para los componentes del *eec* en la Figura 2.1 [2-4, 6]:

$$\frac{d(R_b i_{ss})}{dE_F} = \frac{RT}{zFa\phi_F} \quad (C.1)$$

$$\frac{d(d_{ox})}{dx} = \frac{(1-\alpha)}{\phi_F} \quad (C.2)$$

$$\frac{R_b}{R_{SC}} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (C.3)$$

$$\frac{L_{SC} i_{ss}}{R_{SC}} = S^{-1} \quad (C.4)$$

$$C_0 = \frac{nF(1-\alpha)}{V_m \lambda \phi_F} \quad (C.5)$$

Donde:  $z$  es la carga eléctrica de las especies móviles (vacancias de oxígeno),  $a$  es la mitad del parámetro de red,  $\phi_F$  es el campo eléctrico en la película de óxido,  $\alpha$  es

la polarisabilidad de la interface del óxido/solución,  $n$  es el número de cargas elementales necesarias para formar una molécula de óxido,  $V_m$  es el volumen molar del óxido formado,  $\lambda$  es la eficiencia de corriente en la formación del óxido, y  $S$  es la sección transversal de captura.

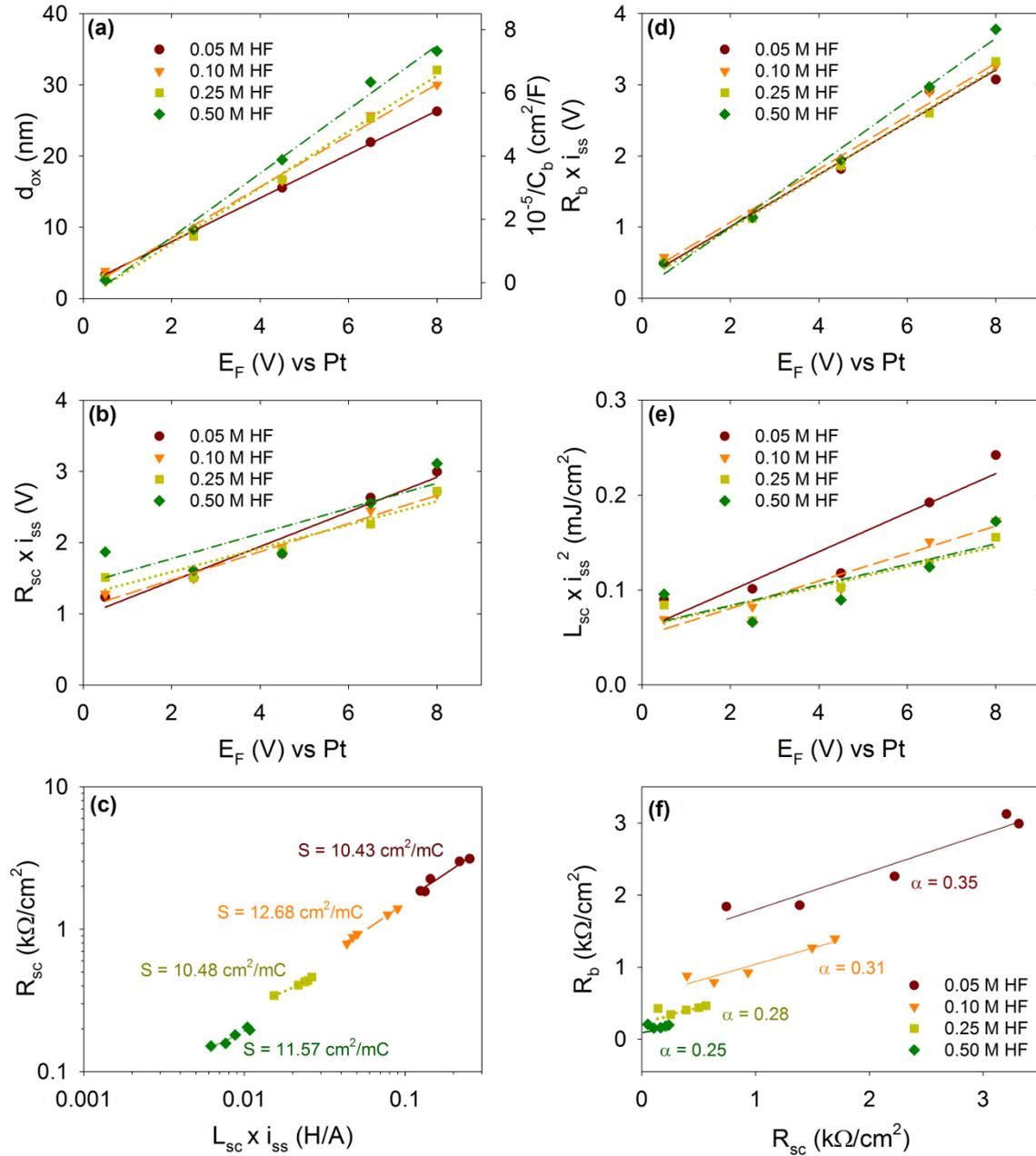
Los valores de los elementos del *cec* de la Figura 2.1, derivados del mejor ajuste a los espectros de impedancia experimentalmente obtenidos, Figura C.2; se encuentran representados en las Figuras C.3 (a, b, d, e), para las diferentes concentraciones de HF, en función del  $E_F$  impuesto para la formación del óxido, mostrando una adecuada correlación con el modelo de *surface charge approach*, al cumplir con las relaciones predichas [92-96].

El espesor de la película de óxido formado,  $d_{ox}$ , se estimó del valor de  $C_b$ . La dependencia de  $d_{ox}$  con  $E_F$ , es lineal (Figura C.3 (a)) como lo predice el modelo de crecimiento de la película de óxido [92, 93]; sin embargo, vale la pena mencionar que, aunque esta dependencia se mantuvo con el incremento en la concentración de HF en la solución, la pendiente de esta recta se hizo cada vez mayor, mostrando un incremento en la razón de crecimiento de la película, con el incremento en la concentración de HF en la solución (Figura C.3 (a)).

Los parámetros  $S$  y  $\alpha$  se estimaron de las ecuaciones (C.3 y C.4), que predicen una dependencia lineal entre  $R_{SC}$  vs  $L_{SC} \times i_{ss}$  (Figura C.3 (c)) y  $R_b$  vs  $R_{SC}$  (Figura C.3 (f)), respectivamente. Estas relaciones, mostraron ser prácticamente independientes del  $E_F$  durante el anodizado, variando sólo con la concentración de HF, para el caso de  $\alpha$ ; y manteniéndose incluso independiente con la concentración, para el caso de  $S$ . Los valores de los parámetros  $\phi_F$ , campo eléctrico a través de la película de óxido,  $a$ , mitad del parámetro de red, y  $\lambda$ , eficiencia de corriente en la formación del óxido, fueron estimados de las relaciones (C.1, C.2 y C.5). Todos los valores obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 1.

Desafortunadamente, en la literatura no hay investigaciones que informen los valores de estos parámetros, para película de anódicas, formadas potencioestáticamente en medios con fluoruros. Sin embargo, las diferentes tendencias observadas en los valores de estos parámetros, para el crecimiento de películas anódicas de otros materiales metálicos (Nb [95] y W [97]) en medios con iones fluoruro; indican, que

posiblemente, las modificaciones generadas por iones  $F^-$ , en las películas anódicas, depende de la naturaleza del óxido que se forma sobre la superficie metálica.



**Figura C.3.** Variación de los componentes del circuito eléctrico equivalente, con el potencial de formación ( $E_F$ ) de las películas anódicas. (a)  $d_{ox}$  y  $C_b$ . (d)  $R_b$ . (b)  $C_{SC}$ . (e)  $L_{SC}$ . Cálculo de (c)  $S$  ( $cm^2/mC$ ) y (f)  $\alpha$ , a partir de los valores obtenidos, del ajuste de los espectros de impedancia de las películas crecidas en las diferentes soluciones estudiadas, al *ee*c de la Figura 2.1.

La independencia de  $S$ , tanto con el  $E_F$  como con la concentración de HF, indica que a pesar de que el componente inductivo se presentó a frecuencias cada vez menores, mostrando que el transporte de las vacancias de oxígeno, se hace cada vez más rápido, por la formación de un exceso de carga negativo en la interface óxido/solución; la

cantidad de iones  $F^-$  adsorbidos en la superficie del óxido, no está siendo considerablemente modificada con la concentración de HF, en el intervalo de concentraciones aquí estudiado [54, 92, 93]. En contraste, tanto  $\alpha$  como  $\phi_F$  tomaron valores menores con el incremento en la concentración de HF, indicando que el potencial a través del óxido es cada vez menor; lo que justifica el incremento en la razón de crecimiento de la película anódica  $d(d_{ox})/dE_F$ . Adicionalmente,  $a$  tomó valores cada vez mayores con el incremento en la concentración de HF, indicando que la red cristalina del óxido se deforma por la inserción de iones fluoruro.

**Tabla C.1.** Parámetros cinéticos del crecimiento potenciostático de las películas pasivas de Ti en medios 0.1 M  $HClO_4/x$  M HF.

[HF] (M)	$\alpha$	$S$ ( $cm^2/mC$ )	$\phi_F$ (MV/nm)	$a$ (Å)	$d(d_{ox})/dE_F$ (nm/V)	$\lambda$
<b>0.05</b>	0.35	10.43	2.13	2.16	3.07	0.70
<b>0.10</b>	0.31	12.68	1.91	2.45	3.61	0.86
<b>0.25</b>	0.28	10.48	1.84	2.55	3.93	0.92
<b>0.50</b>	0.25	11.57	1.66	3.34	4.49	1.00

Adicionalmente,  $\lambda$  tomó valores más cercanos a uno, con el incremento en la concentración de HF, contradiciendo lo esperado, debido al mayor en el ataque químico del óxido formado en estas soluciones [1-10, 94, 95, 124, 125]. Un valor de 1 para  $\lambda$  también ha sido informado por Jović *et al* [96] para el crecimiento de películas anódicas de Nb en medios concentrados de NaOH; lo que pone en duda el significado físico propuesto por el modelo de *surface charge approach* [92, 93] para este elemento.

Normalmente, el valor de la razón de crecimiento del óxido estimado de  $C_0$ , empleando la ecuación (C.5), asumiendo un  $\lambda$  de 1, sobre estima la razón de crecimiento de la película de óxido. Sin embargo, para el caso presente, aunque  $d(d_{ox})/dE_F$  incrementó con la concentración de HF, el valor de  $C_0$ , no lo hizo, presentando valores independientes de las condiciones de formación de la película, ver Tabla C.2. Lo que abre una discusión sobre el significado físico adecuado de este elemento.

Recientemente Kong [54] ha propuesto, de forma análoga que para la inserción de  $Li^+$  y  $H^+$ , que esta pseudo-capacitancia ( $C_0$ ) se presenta debido a la inserción y difusión de los iones  $F^-$ ; pudiendo estimar un coeficiente de difusión de  $F^-$  seis órdenes de magnitud mayor, que el coeficiente de difusión de las vacancias de oxígeno. Esta interpretación, avalaría las alteraciones observadas en los parámetros de crecimiento,

derivados con el modelo de *surface charge approach*; justificando además, el incremento de la razón de crecimiento del óxido, la disminución del campo eléctrico a través de éste, debido a la alteración de sus propiedades eléctricas, y el incremento en la mitad del parámetro de red, debido a la deformación de la red cristalina del óxido.

**Table C.1.** Variación de  $C_0$  obtenido del ajuste de los espectros experimentales, medidos durante el anodizado del Ti en medios 0.1 M  $\text{HClO}_4/x$  M HF.

$E_F$ (V)	$C_0$ (mF/cm <sup>2</sup> )			
	0.05 M HF	0.10 M HF	0.25 M HF	0.50 M HF
<b>0.5</b>	12.48	11.68	12.56	12.34
<b>2.5</b>	8.97	9.41	9.21	8.65
<b>4.5</b>	8.26	7.93	7.99	8.97
<b>6.5</b>	8.03	7.43	7.57	7.95
<b>8.0</b>	8.11	7.39	7.42	8.22
<b>Promedio</b>	9.17	8.77	8.95	9.23

## **Caracterización del crecimiento anómalo de películas anódicas de $\text{TiO}_2$ en 0.50 M $\text{NH}_4\text{F}$ etilenglicol/1% $\text{H}_2\text{O}$**

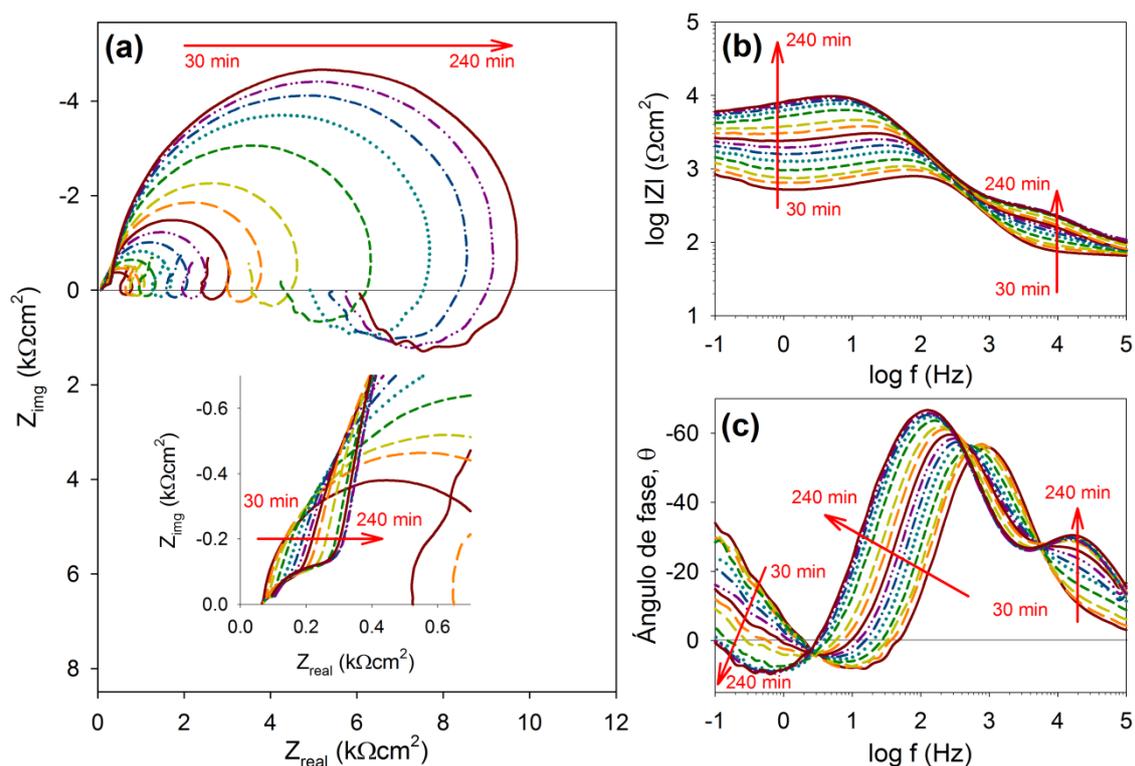
---

En el capítulo 4 se observó la formación de un bucle *RC* adicional en la región de altas frecuencias, durante el crecimiento potencioestático de películas de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en electrolitos 0.35 y 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Con el fin de obtener un poco más de información sobre este proceso, se llevó a cabo el presente estudio, donde se muestra el efecto del tiempo de anodizado sobre el crecimiento potencioestático y la morfología de la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , y el efecto de la velocidad de rotación del electrodo de titanio sobre el crecimiento de la película.

En la Figura D.1 se presentan los espectros de impedancia electroquímica, obtenidos durante 240 min de formación potencioestática de la película de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  en el electrolito 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), a 8.0 V vs Pt. Los espectros se midieron cada 15 min después de los primeros 30 min de formación potencioestática. La Figura D.1 (a) muestra los diagramas de Nyquist, en donde se observa la formación de un bucle adicional a altas frecuencias (ver inserto), conforme el tiempo de formación de la película se incrementa. Adicionalmente, la aparición de este fenómeno lleva al incremento de las impedancias medidas, y a la desaparición del comportamiento pseudocapacitivo observado a bajas frecuencias, que es asociado con la difusión de los iones  $\text{F}^-$  dentro de la película compacta. Los diagramas de Bode para la magnitud de la impedancia (Figura D1 (b)), y el ángulo de fase (Figura D1 (c)), muestran de manera más detallada la variación del bucle *RC* a altas frecuencias con el tiempo de formación de la película, así como el desplazamiento de los demás procesos observados, hacia valores de frecuencia cada vez menores.

La aparición de esta nueva constante de tiempo, para altas concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito, puede asociarse con la formación de una película rica en iones  $\text{F}^-$  en la interface titanio/óxido [8, 47-50]. En los diferentes electrolitos empleados durante esta investigación, en los que no se presentó este fenómeno, podría proponerse que las propiedades de la película rica en iones fluoruro no difieren de las propiedades de la película compacta, por lo que se observaba un solo proceso, de manera similar a lo

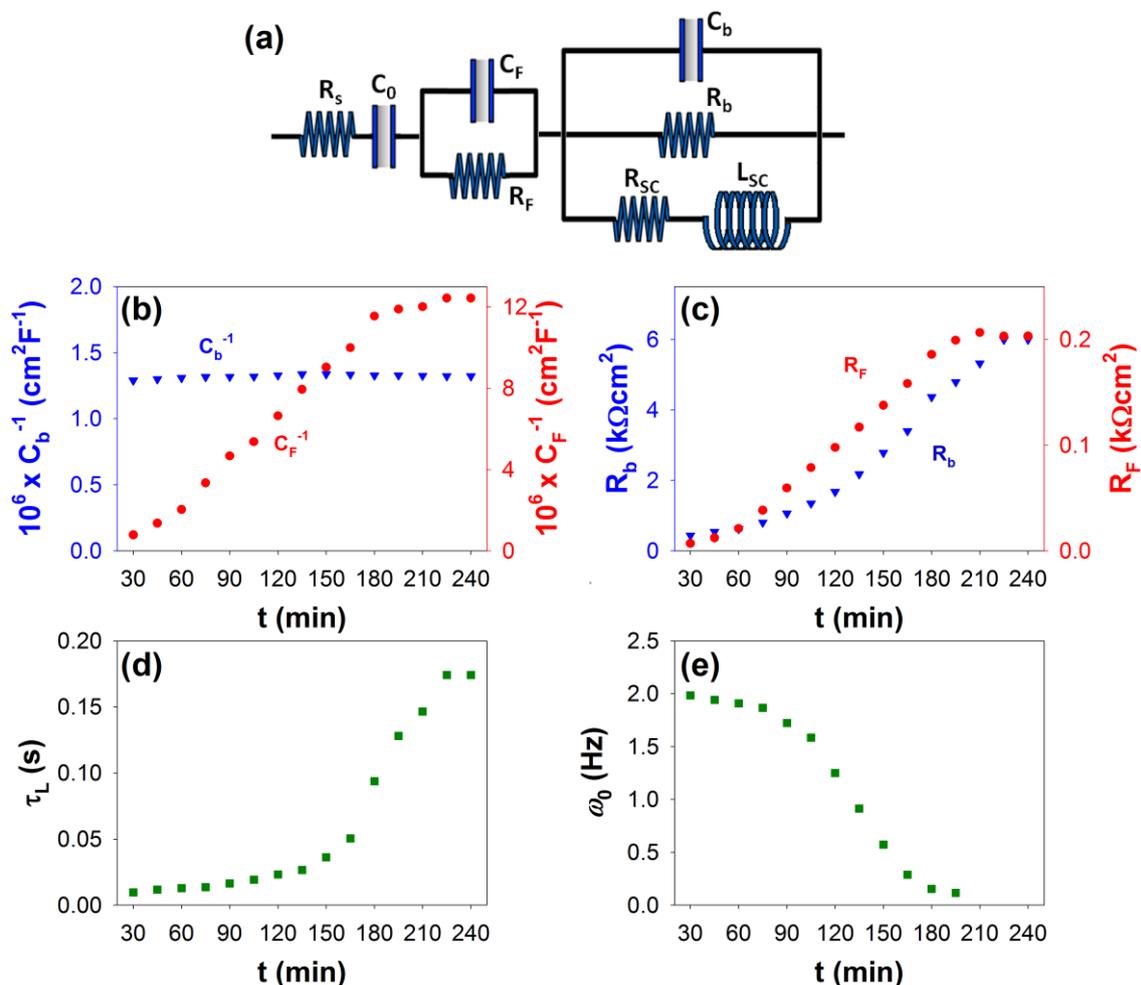
obtenido a 30 min en la Figura D.1. Sin embargo, durante la formación de películas anódicas en electrolitos orgánicos con bajas cantidad de agua, es de esperarse la formación de una gran cantidad de vacancias de oxígeno dentro del material que facilita la inserción de los iones fluoruro presentes en el electrolito, por lo que a concentraciones altas de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito, se forma una película compacta compuesta por dos capas con propiedades muy diferentes y distinguibles por EIS.



**Figura D.1.** Espectros de EIS (a) Nyquist, y Bode para (a) la magnitud de la impedancia, y (b) el ángulo de fase; medidos cada 15 min después de los primeros 30 min de anodizado, durante el crecimiento potencioestático (8.0 V vs Pt) de películas porosas de  $\text{TiO}_2$  en un electrolito 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Aunque los espectros de impedancia presentes en la Figura D.1 no se midieron bajo condiciones estacionarias, se realizó un ajuste a los espectros experimentales, con un *eec* similar al mostrado en la Figura 2.1, sólo con fines comparativos. Para ajustar el nuevo comportamiento observado a altas frecuencias, se adicionó una constante de tiempo  $R_{\text{F}}C_{\text{F}}$  atribuida a la capacitancia y resistencia, de la capa rica en iones  $\text{F}^-$ , detectada a altas frecuencias, ver Figura D.2 (a). Los demás componentes del *eec* tienen el mismo significado físico al propuesto en los Capítulos 3 y 4, en donde también se estudia la influencia de la composición del electrolito sobre las propiedades de la

película compacta formada durante el anodizado de titanio en electrolito con iones fluoruro.



**Figura D.2.** (a) Circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste de los espectros experimentales mostrados en la Figura D.1. Efecto del tiempo anodizado sobre (b) la capacitancia para la película compacta de TiO<sub>2</sub> ( $C_b$ ) y la capacitancia de capa rica en iones F<sup>-</sup> ( $C_F$ ), (c) la resistencia de la película compacta de TiO<sub>2</sub> ( $R_b$ ) y la capa rica en iones F<sup>-</sup> ( $R_F$ ), (d) la constante de tiempo ( $\tau_{SC} = L_{SC}/R_{SC}$ ) para la adsorción de los iones F<sup>-</sup> en la interfase película compacta/electrolito y, (e) la frecuencia característica para la difusión de los iones F<sup>-</sup> a través de la película compacta de TiO<sub>2</sub>.

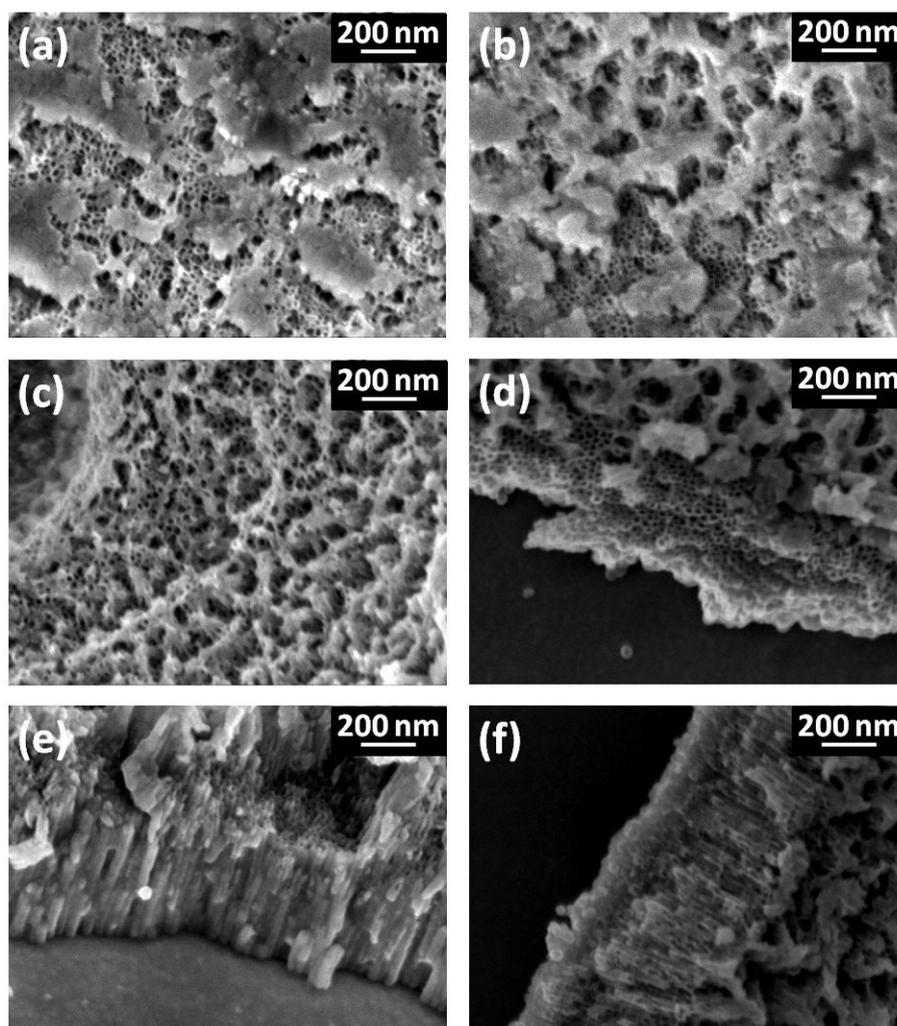
La variación de los componentes del *eec* en la Figura D.2 (a), con el tiempo de anodizado a 8.0 V vs Pt, se muestran en las Figuras D.2 (b-e). El inverso de la capacitancia de la capa rica en iones fluoruro,  $C_F$ , incrementa monótonicamente con el tiempo de formación de la película, hasta alcanzar un valor estacionario; indicando el engrosamiento de esta capa. En contraste, el inverso de la capacitancia de la película compacta no se altera con el tiempo de anodizado, mostrando que no hay variación en el espesor de esta película, por lo que los cambios observados en los espectros de

impedancia se deben a la alteración de sus propiedades. En la Figura D.2 (c) se muestra que la resistencia de la película compacta  $R_b$ , así como la resistencia de la capa rica en iones fluoruro,  $R_F$ , incrementan con el tiempo de anodizado, hasta alcanzar un valor estacionario aproximadamente al mismo tiempo de anodizado, mostrando que el incremento en la resistencia de la película compacta, se debe a la migración de los iones  $F^-$  hacia el sustrato metálico (capa rica en iones fluoruro).

La variación de la constante de tiempo asociada a la adsorción de los iones fluoruro en la interfase película compacta/electrolito,  $\tau_{SC}$  (Figura D.2 (d)), y la frecuencia característica de la capacitancia asociada a la difusión de los iones  $F^-$  dentro de la película,  $\omega_0$  (Figura D.2 (e)), con el tiempo de anodizado, muestran que está ocurriendo un fenómeno en la interfase óxido/electrolito, que dificulta la adsorción de los iones fluoruro y su difusión a través de la película compacta. Según el modelo de *surface charge approach* propuesto por Bojinov [92, 93], la disminución en la constante de tiempo asociada a la adsorción, implica un menor transporte de las vacancias de oxígeno a través de la película compacta de óxido, por lo que ambos parámetros varían de manera similar con el tiempo de anodizado.

Como ya se discutió a través de esta tesis, los espectros de impedancia medidos durante el anodizado, sólo reflejan los procesos que ocurren en la película compacta de óxido; sin embargo, el origen de la alteración del crecimiento de la película compacta observado en la Figura D.1, puede radicar en fenómenos que están ocurriendo en la película porosa (interfase película anódica/electrolito). Por estas razones, se tomaron imágenes de SEM a diferentes tiempos de anodizado (30, 90, 150 y 240 min), para caracterizar los cambios morfológicos que están sucediendo durante el crecimiento, ver Figura D.3.

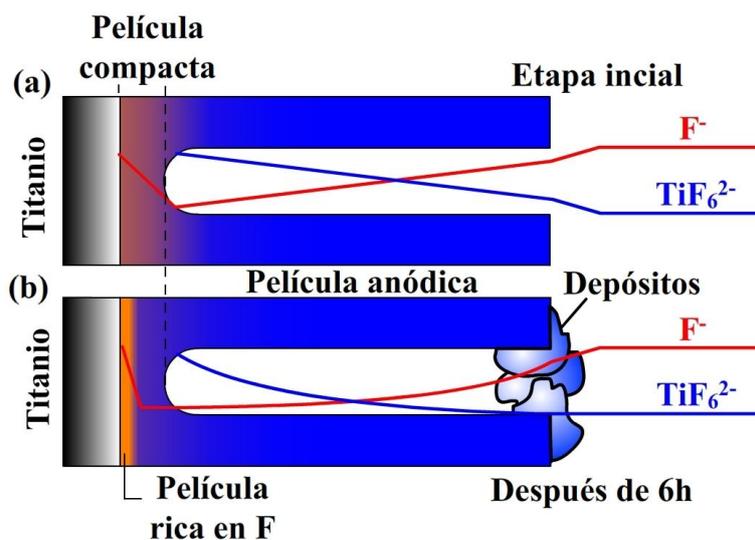
La morfología de la película externa, mostró la formación de depósitos sobre la superficie de la película porosa desde los 30 primeros minutos de formación (Figura D.3 (a)), que se mantuvieron sin modificaciones aparentes hasta los 240 min de formación de la película (Figuras D.3 (b-d)). Las imágenes transversales, observadas en las Figuras D.3 (e y f), tomadas a 240 min, muestran que se obtiene una película anódica con estructura nanotubular, a pesar de las variaciones observadas en el comportamiento electroquímico (Figura D.1), y la formación de depósitos sobre la superficie de la película.



**Figura D.3.** Imágenes de SEM de las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  formadas mediante anodizado a 8.0 V vs Pt durante (a) 30 min, (b) 90 min, (c) 150 min y (d-f) 240 min, en un electrolito 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Durante el anodizado de titanio en un electrolito que contiene iones fluoruros, se presentan diferentes fenómenos en el electrolito que se encuentra dentro de los tubos, como: la difusión de los iones  $\text{F}^-$  hacia el sustrato, y la difusión de los iones  $\text{TiF}_6^{2-}$  hacia el seno del electrolito; creando una variación en la concentración de estas especies, similar a la ilustrada en la Figura D.4 (a). Sin embargo, en electrolitos orgánicos con bajo contenido de agua, la solubilidad de las especies  $\text{TiF}_6^{2-}$  es baja, llevando a la formación de precipitados en la boca de los tubos Figura D.4 (b) [8]. Estos precipitados, aunados a la baja difusión de los iones en etilenglicol, por su viscosidad, dificultan la renovación del electrolito presente dentro de los tubos, por lo que se modifica el perfil de concentraciones en el electrolito que se encuentra dentro de éstos, Figura D.4 (b). Por

otra parte, como se ha discutido en esta tesis, los iones  $F^-$  en la base de los tubos se insertan y migran a través de la película compacta de óxido; siendo el potencial impuesto, la principal fuerza propulsora para la migración de estos iones dentro de la película. Por lo que al disminuir considerablemente la concentración interfacial de  $F^-$ , es factible que la mayor parte de los iones en la película compacta migren hacia el sustrato, dejando una capa con bajo contenido de iones fluoruro. Este fenómeno es el que da origen a la formación de un bucle adicional en la región de altas frecuencias durante la caracterización con EIS del crecimiento de la película, Figura D.1.

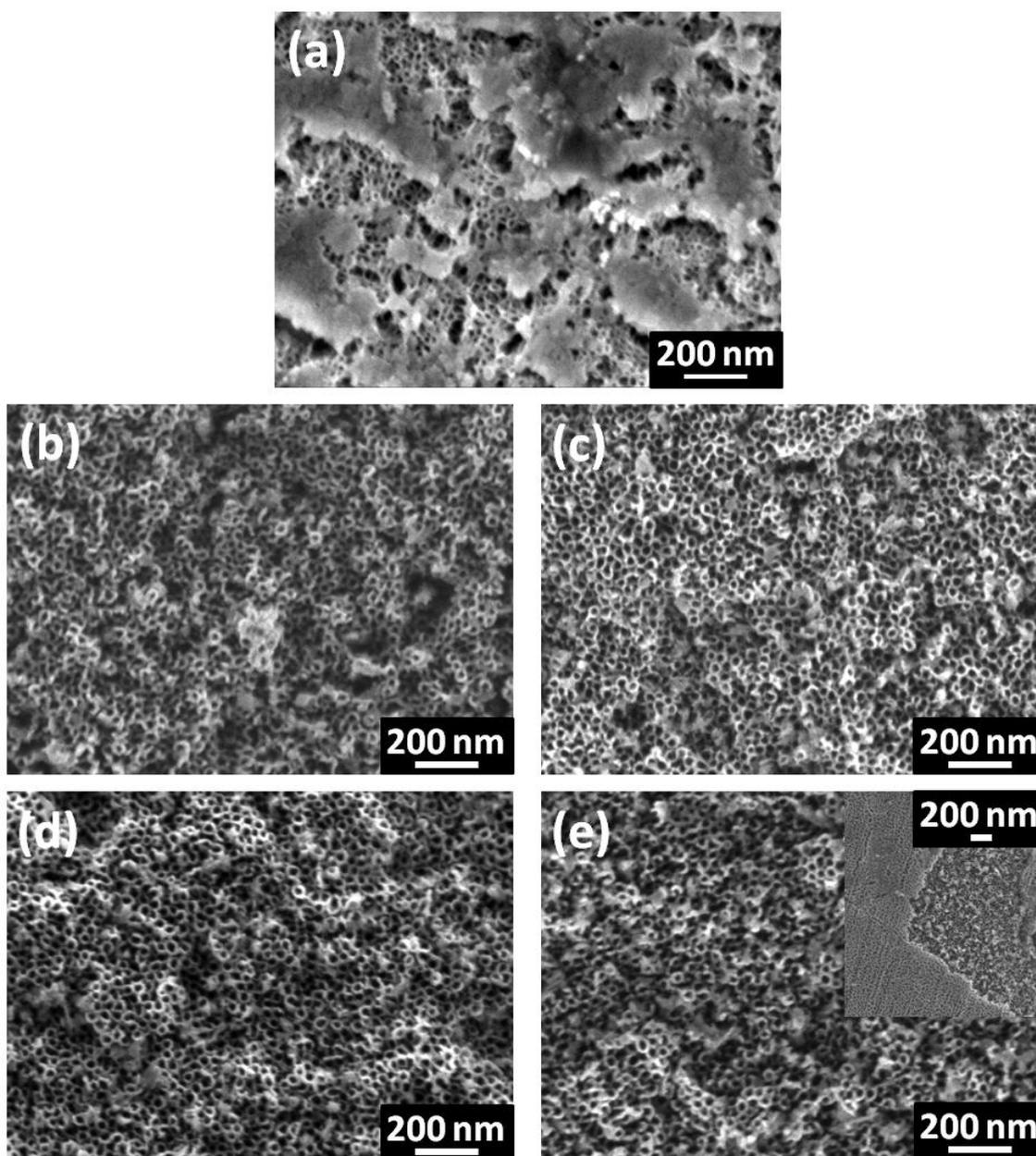


**Figura D.4.** Esquema de la variación en la película anódica de  $TiO_2$  formada mediante anodizado potencioestático en un electrolito  $0.50\text{ M NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol ( $1\% \text{ H}_2\text{O}$ ).

Para confirmar que la detección, durante el anodizado de titanio, de una película compacta compuesta por dos capas se debe a la variación de los perfiles de concentración de los iones en el electrolito (Figura D.4 (b)); se estudió el crecimiento de la película anódica en  $0.50\text{ M NH}_4\text{F}$ /Etilenglicol ( $1\% \text{ H}_2\text{O}$ ), a cuatro diferentes velocidades de rotación del electrodo de titanio (100, 500, 1000 y 2000 rpm). De esta manera, se busca remover los depósitos en la superficie de la película, y mantener el perfil de concentración de los iones dentro de los tubos.

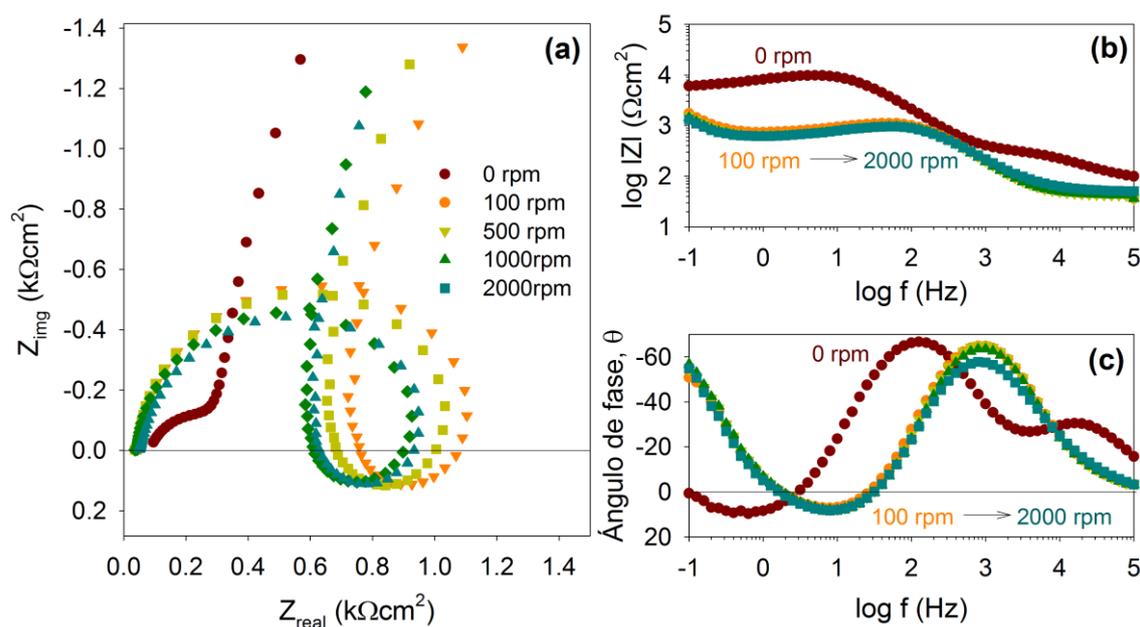
Las imágenes de SEM obtenidas de las películas formadas, después de 240 min de anodizado potencioestático a  $8.0\text{ V vs Pt}$ , a diferentes velocidades de rotación, se muestran en la Figura D.5. Los depósitos que se forman desde los primeros 30 min de anodizado de las películas crecidas bajo condiciones estáticas (Figura D.5 (a)), desaparecieron de la superficie de los electrodos, cuando éste se rotó a diferentes

velocidades; obteniéndose una estructura nanoporosa muy bien definida (Figura D.5 (b)-(e)). La inspección visual de la película obtenida a 2000 rpm (Figura D.5 (e)), mostró la formación de una interfase adicional en el centro de la película, que como se detalla en el inserto de la Figura D.5 (d), es una película porosa que se encuentra sobre los nanotubos; probablemente, la película formada durante las etapas iniciales del crecimiento.



**Figura D.5.** Imágenes de SEM de películas anódicas de  $\text{TiO}_2$  formadas mediante anodizado potencioestático a 8.0 V vs Pt, en un electrolito 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ) a diferentes velocidades de rotación del electrodo de Ti: (a) 0 rpm durante 30 min de anodizado (b) 100 rpm durante 240 min de anodizado, (c) 500 rpm durante 240 min de anodizado, (d) 1000 rpm durante 240 min de anodizado, y (e) 2000 rpm durante 240 min de anodizado. El inserto en (d) muestra el detalle de la formación de una película sobre los tubos, en el centro de la muestra.

La caracterización mediante EIS también mostró variaciones significativas en el comportamiento de la película. Para las cuatro velocidades de rotación del electrodo de titanio, el crecimiento de la película compacta alcanzó un estado estacionario después de 60 min de formación potencioestática, exhibiendo el mismo comportamiento de las películas formadas en etilenglicol con menor concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ , Capítulo 4. Con fines comparativos, en la Figura D.6 se muestran los espectros de impedancia electroquímica, obtenidos después de 240 min de anodizado potencioestático a 8.0 V vs Pt para la película formada bajo condiciones estáticas (sin rotación, 0 rpm), para las películas obtenidas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de titanio, indicadas en la figura.



**Figura D.6.** Espectros de EIS (a) Nyquist, y Bode para (a) la magnitud de la impedancia, y (b) el ángulo de fase; medidos cada durante el crecimiento potencioestático (8.0 V vs Pt) de películas porosas de  $\text{TiO}_2$  en un electrolito 0.50 M  $\text{NH}_4\text{F}$  en Etilenglicol (1%  $\text{H}_2\text{O}$ ), bajo condiciones estáticas (0 rpm) y para diferentes velocidades de rotación del electrodo de Ti indicadas en la figura.

Para las cuatro velocidades de rotación del electrodo de Ti, desapareció el bucle  $R_{\text{F}}C_{\text{F}}$  formado en el dominio de las altas frecuencias para las condiciones estáticas (0 rpm). Los diagramas de Nyquist presentes en la Figura D.6 (a) muestran sólo una ligera disminución en la magnitud de las impedancias, conforme se incrementa la velocidad de rotación del electrodo de titanio. Lo más interesante, como se puede apreciar en los diagramas de Bode en las Figuras D.6 (b y c), es que no se modificaron las frecuencias en las que se presentan tanto el comportamiento inductivo, asociado a la

adsorción de iones  $F^-$  en la interfase película compacta/electrolito, como el comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, atribuido a la difusión de los iones  $F^-$  dentro de la película compacta. Estos resultados muestran que efectivamente, la aparición de un comportamiento adicional, en la región de altas frecuencias, bajo condiciones estáticas (Figura D.1), se debe a limitaciones en el transporte de los iones en el electrolito dentro de los tubos, hacia la película compacta de óxido.

Finalmente, vale la pena señalar que la independencia de la frecuencia en que se presenta el pseudocapacitor a bajas frecuencias, con la velocidad de rotación del electrodo, muestra que este comportamiento está relacionado a un proceso en estado sólido, es decir, que ocurre dentro de la película de óxido; proporcionando más argumentos, para su correlación con la difusión de los iones  $F^-$  dentro de la película de óxido compacta.