



“ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE
ÓXIDO DE TITANIO ANODIZADO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.E. JHON ALEXANDER PEÑAFIEL CASTRO

Tutor: Dr. Rafael Quintero Torres

México, DF



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agracimientos

Han sido muchas las etapas que se recorrieron para la realización de este proyecto. Me siento afortunado por la inmensa colaboración que he recibido de diferentes instituciones y personas, que han aportado en distintas formas para la culminación de este trabajo.

Al Conacyt por el apoyo económico para realizar mis estudios en México.

A CFATA-UNAM, IPICyT, el CENAM, la Universidad de Texas en Arlington, instituciones en las que realice parte de mis estudios y mediciones.

Estoy infinitamente agradecido con mi asesor el Doctor Rafael Quintero Torres por sus ideas, comentarios y sugerencias alrededor de todo el trabajo, su gran apoyo durante mi formación y sobre todo por enseñarme a no perderme en el camino y querer cada vez más mi trabajo.

A los Doctores y compañeros durante mi estancia en los Estados Unidos, la Doctora Norma, el Doctor Rajesh, Wilaiwan, Pacharee, Vinodh, Reginaldo, Hari, Moustafa, Ghazaleh.

A los compañeros de mi generación por las buenas experiencias compartidas, Toño, Celena, Juancho, Luis y Erik.

A los profesores por sus enseñanzas, la Doctora Millán y a los Doctores Máximo López, Eric, Apátiga, Julio Mendoza, Quintero, Mario.

A Héctor y Hugo por las medidas de perfilometría y *SEM* respectivamente, por estas últimas medidas quiero agradecer también al Doctor Humberto Terrones responsable del equipo.

A todos los compañeros de la sala, Héctor, Pilar, Bárbara, el Primo Carlos, Yoxkin, Maritere, y a los que no me acuerdo en este momento.

A mi querida familia en México, Carlos, Astrid, y en especial a mi novia Luz Adriana, por compartir tanto conmigo, por comprenderme y tenerme paciencia por el tiempo dedicado a este trabajo, y sobre todo por nuestro amor.

Mis parceros en Colombia que siempre me brindaron su apoyo y colaboración, Andrés, Carlos y el Mono (que ya no está con nosotros).

Por último y no menos importante, a mi familia, a ellos les debo gran parte el ser quien soy, Mi Mamá Hermelinda Castro, Mi Papá Guillermo Peñafiel, mis hermanitos David y Fabio, y mis sobrinitas, mis princesitas Pamela y Karen Daniela.

Resumen

En este trabajo fueron sintetizados nanotubos de dióxido de titanio a través de anodización electroquímica, usando electrolitos orgánicos que contienen flúor. Con la idea de estudiar eficientemente el crecimiento se usó el método de Taguchi de diseño experimental. Se correlacionaron las variables de síntesis como potencial, cantidad de flúor y agua en el electrolito y el tiempo de anodizado con los parámetros característicos de las superficies (diámetro interno, espesor de pared y longitud de los nanotubos). La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica fue usada para monitorear la evolución de la superficie durante el crecimiento, permitiendo identificar algunos mecanismos propios del sistema de formación. A través del *ANOVA* de los datos de longitud de nanotubos, se observó que el potencial de celda y la cantidad de agua en el electrolito fueron las variables claves en este parámetro, explicándose esto debido a la formación de la capa barrera inicial producto del agua y el proceso de oxidación asistido por campo, además del campo eléctrico dentro de esta barrera (que permite mantener los procesos de oxidación y disolución activos). Finalmente, se explica un posible modelo de crecimiento de estas nanoestructuras, usando los resultados morfológicos de *SEM*, los parámetros de circuito eléctrico de espectroscopía de impedancia y los resultados de la corriente transitoria junto con las principales observaciones de otros trabajos reportados en la literatura.

Abstract

TiO₂ nanotubes were synthesized by electrochemical anodization, using organic electrolytes containing fluorine. In order to study efficiently the growth of the nanostructures, the Taguchi techniques for experimental design were used. Synthesis variables (cell potential, fluoride content and water, and anodization time) were correlated with the final morphology. The electrochemical impedance spectroscopy was used to monitor surface evolution during growth. Through the ANOVA of the data length of nanotubes, it was observed that the cell potential and the water content in the electrolyte were the key variables in this parameter, explaining that due to the formation of the initial barrier layer produced by the water and the oxidation process assisted by field, in addition to electrical field within this barrier (which keeps the oxidation process and dissolution). Finally, it explains a possible model of growth of these nanostructures, using the morphological results of SEM, the parameters of electrical circuit impedance spectroscopy and the results of the transient current in addition to the principal results of other studies reported in the literature.

Índice general

1. Introducción	7
1.1. Antecedentes	7
1.1.1. Dióxido de Titanio	10
1.1.2. TiO₂ nanoestructurado	10
1.1.3. TiO₂ anódico	11
1.2. Objetivos	14
1.3. Organización del Trabajo	15
2. Marco teórico	17
2.1. Fundamentos de Electroquímica	17
2.1.1. Terminología	18
2.1.2. Notación	20
2.1.3. Potencial de celda	21
2.1.4. Características de Polarización en Sistemas Electro- químicos	23
2.1.5. Procesos farádicos y no farádicos	26
2.2. Crecimiento anódico de TiO₂ nanoestructurado	28
2.2.1. Procesos químicos del crecimiento	29
2.2.2. Régimen de campo alto	32
2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica <i>EIS</i>	33
2.3.1. Circuitos Eléctricos Equivalentes	36
2.3.2. Modelos Cinéticos	38
2.4. Microscopía electrónica de barrido <i>SEM</i>	45
3. Configuración Experimental	49
3.1. Espectroscopía de impedancia	49
3.1.1. Motivación y arreglos mas empleados	50
3.1.2. Instrumentación	50
3.1.3. Celda Electroquímica	52
3.1.4. Preparación de muestras	53
3.1.5. Solución electrolito	53
3.1.6. Interpretación de resultados	53
3.2. Microscopía Electrónica de Barrido	55

3.2.1. Equipo	55
3.2.2. Preparación de muestras	56
3.2.3. Sugerencias	57
3.3. Perfilómetro	59
3.3.1. Equipo	59
3.4. Matlab	59
3.4.1. Adquisición automática de datos	60
3.4.2. Proceso de información	60
4. Resultados y Análisis	65
4.1. Diseño de experimentos	65
4.2. Resultados Analíticos	68
4.2.1. Transitorio de Corriente	68
4.2.2. Curvas de impedancia	70
4.2.3. Morfología	76
4.3. Análisis de resultados	81
4.3.1. Longitud	81
4.3.2. Diámetro interno	81
4.3.3. Espesor de pared	82
4.3.4. Potencial de celda	82
4.3.5. Efecto del agua	84
4.3.6. Efecto del fluoruro de amonio	85
4.3.7. Efecto del Tiempo	86
4.4. Posible Modelo	87
5. Conclusiones y Trabajos Futuros	91
Bibliografía	99

Índice de figuras

1.1.	Formación de capa barrera por anodización de Ti. Dependiendo del voltaje usado se obtiene una gran variedad de colores	12
2.1.	Celda electroquímica clásica. En este caso corresponde a una celda electrolítica.	18
2.2.	Celda electroquímica. Metal de Zn y lámina de Ag cubierta con $AgCl$ dentro de una solución de $ZnCl_2$	21
2.3.	Representación de un proceso de reducción a) y de oxidación b) de una especie química, A, dentro de la solución. <i>OM</i> Orbital Molecular de la especie A	22
2.4.	Ejemplo de una curva de polarización para un sistema electroquímico con control de transferencia de masa en potenciales anódicos: a. Intervalo amplio de potenciales con diferentes regiones identificadas; y b. representación expandida de la región cero, para ver claramente las contribuciones de corriente catódica y anódica.	23
2.5.	Modelo propuesto que representa una imagen simple para la región de doble-capa	27
2.6.	Procesos involucrados en una reacción general de electrodo	28
2.7.	Esquema del movimiento de carga en el sistema electroquímico para la formación del óxido	31
2.8.	Se muestra la no linealidad de los sistemas electroquímicos para la respuesta $I - E$. Con la técnica <i>IS</i> se linealiza el sistema para trabajar en un intervalo de voltaje pequeño. La respuesta de salida para el sistema linealizado tiene las mismas componentes de frecuencia que la señal de perturbación.	34
2.9.	Diagrama del circuito eléctrico equivalente para una única reacción en un electrodo uniforme: a. combinación en serie de la resistencia del electrolito y la impedancia de la interfase; y b. combinación en paralelo de la impedancia farádica y la capacitancia de la doble capa.	37
2.10.	Diagrama esquemático que representa una reacción de disolución metálica	39

2.11.	Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica	41
2.12.	Simulación de los datos de impedancia del sistema electroquímico para una única reacción: a. Diagrama de Bode, magnitud y fase de la impedancia vs la frecuencia; y b. Diagrama de Nyquist, la parte imaginaria de la impedancia vs la parte real de la misma.	42
2.13.	Diagrama esquemático de la disolución por reacción con una especie del electrolito	43
2.14.	Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica acoplada con una impedancia de transferencia de masa	44
2.15.	Simulación de los datos de impedancia del sistema electroquímico para una reacción que depende del potencial y de transferencia de masa: a. Diagrama de Bode, magnitud y fase de la impedancia vs la frecuencia; y b. Diagrama de Nyquist, la parte imaginaria de la impedancia vs la parte real de la misma	45
2.16.	Imagen simplificada para representar el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido	47
3.1.	Representación pictórica del sistema de polarización y medida para la impedancia y la corriente. Cuadro punteado corresponde al filtro pasaaltas.	51
3.2.	Diagrama esquemático del sistema usado para la polarización de la celda y las correspondientes medidas de impedancia y corriente. El electrómetro está representado como <i>EL</i>	52
3.3.	Imágenes de la celda electroquímica. En a) una vista en diagonal de la celda muestra la altura $H=7\text{cm}$, en b) una vista superior muestra el diámetro interno $D=5\text{cm}$	53
3.4.	a) Apertura circular de la celda para el contacto del titanio con el electrolito. b) y c) muestran los instantes de inserción del titanio y en d) como los tornillos presionan la lámina de titanio contra la celda con la ayuda de una lámina de acero y 4 tornillos.	54
3.5.	Láminas de titanio cortadas ($\approx 2\text{cm} \times 2\text{cm}$) y limpiadas en un baño ultrasónico con acetona	55
3.6.	Imagen del <i>FESEM</i> en el IPICyT San Luis Potosí, usado para cuantificar la morfología de las muestras.	56
3.7.	Imagen de las muestras montadas sobre los portamuestras antes de las mediciones en el <i>FESEM</i>	57

3.8. Dibujo esquemático para visualizar la morfología de los nanotubos de TiO_2 : a. imagen en 3 dimensiones para observar la longitud, diámetro interno y espesor de pared de los nanotubos sobre el titanio. b. Corte axial para mostrar la barrera en el fondo de los nanotubos.	57
3.9. Imágenes de <i>SEM</i> que muestran la formación del óxido delgado superficial (compacto y disuelto parcialmente) y algunas zanjas que separan este óxido y posibilitan las medidas	58
3.10. Diagrama de flujo simplificado del programa de control (escritura y lectura) de los equipos para la síntesis de las muestras y la caracterización por <i>EIS</i>	61
3.11. Diagrama de Bode para los datos experimentales de la Fase a. y la comparación de los cálculos de la magnitud realizados usando la transformada Z-HIT y los datos de la magnitud de la impedancia b. Estos datos experimentales corresponden a la muestra T5 en 14h.	63
4.1. Perfiles seleccionados para el transitorio de corriente que permite realizar las comparaciones bajo los efectos de alto o bajo potencial, agua y flúor.	69
4.2. Comparación de los ajustes de impedancia realizados usando el modelo 1 y 2 para la muestra T4 en 34h.	71
4.3. Circuitos eléctricos equivalentes para el ajuste de los datos de impedancia. a. en el modelo 1, R_{sc} y L_{sc} son la resistencia y pseudoinductancia debidas a la carga superficial, C_b y R_b capacitancia y resistencia características de la barrera, C_d y R_d capacitancia de la doble capa y resistencia de disolución en la interfase óxido-electrolito, C_0 la pseudocapacitancia farádica y finalmente R_s resistencia de la solución electrolito. b. modelo 2 aparece como una versión simplificada cuando la disolución no presenta un papel importante en el sistema.	71
4.4. Perfiles <i>EIS</i> para la evolución de la muestra T4 en diferentes tiempo referenciados en la curva superior de corriente vs tiempo y en cada una de las curvas en el plano complejo. . . .	73
4.5. Resultados de <i>EIS</i> en 14h para diferentes muestras.	75
4.6. Muestra de Ti anodizada sin la presencia de flúor.	76
4.7. Imágenes <i>FE-SEM</i> de las muestras T1, T2, T3 y T4. Para la muestra T1 se pueden ver en los recuadros el fondo y la sección transversal de los nanotubos; en el resto de las muestras es claro la parte superior abierta de estos.	78
4.8. Imágenes <i>FE-SEM</i> de las muestras T5, T6, T7 y T8.	79

4.9. Curvas perfil seleccionadas que muestran las medidas del espesor de óxido (longitud de los nanotubos); para la muestra T3 a. y para la muestra T6 b. 80

Índice de tablas

2.1. Valores de impedancia de algunos elementos de circuito eléctrico comunes y usados en <i>EIS</i>	37
3.1. Especificaciones relevantes de <i>FESEM Philips XL30</i>	56
4.1. Arreglo ortogonal L8 usado para el diseño experimental en la síntesis de las superficies nanotubulares de óxido de titanio anódico.	67
4.2. Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenido en el rango de frecuencias de 1Hz-5kHz después del ajuste de los datos experimentales (triángulos) usando el modelo 1. Estas datos muestran la evolución del modelo de circuito en diferentes tiempos de crecimiento para la muestras T4.	74
4.3. Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenido en el rango de frecuencias de 1Hz-5kHz después del ajuste de los datos experimentales (triángulos) usando el modelo 1, sobre los datos de impedancia para diferentes condiciones de crecimiento	76
4.4. Resultados de morfología para las diferentes superficies nanotubulares sintetizadas. En la última columna se presentan las medidas de longitud realizadas para todas las muestras usando el perfilómetro, y únicamente usando el <i>FE-SEM</i> para las muestras T1, T6 y T7.	77
4.5. <i>ANOVA</i> para la longitud de los nanotubos	81
4.6. <i>ANOVA</i> para el diámetro interno de los nanotubos	81

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presentará brevemente la necesidad de entender la propiedades de los nuevos materiales y así prever la viabilidad de ellos en el diseño de dispositivos que puedan asistir el desarrollo de maneras más eficientes de obtener y transformar la energía. Por ejemplo, haciendo hincapié en un material actualmente muy estudiado como lo es el dióxido de titanio. Se da una revisión de la versión nanoestructurada de este material, particularmente los nanotubos de dióxido de titanio sintetizados por anodización electroquímica. Comentando las necesidades de estudiarlo, principales propiedades y potenciales aplicaciones. Para finalizar se describirán los alcances de este trabajo y la forma en la que está distribuido.

1.1. Antecedentes

En el área de la Ciencia e Ingeniería de materiales convergen diversos conceptos de la Física y la Química que son la base necesaria para entender una multiplicidad de procesos naturales y artificiales que le permiten al hombre alcanzar un nivel cada vez mayor de conocimiento para obtener el control de su entorno. En el estudio de los materiales es necesario la entera comprensión de los fenómenos involucrados durante los procesos de fabricación, caracterización y aplicación de los materiales con los que se dispone.

Esto es verdad, si se comprende la estructura de la materia desde el nivel microscópico (atómico y molecular) hasta el nivel macroscópico, que sin duda permitirá el entendimiento de las propiedades y características fundamentales de la materia.

Para centrar la idea que se desarrollará en este trabajo, se hablará de uno de los problemas que hoy por hoy atrae la atención científica e ingenieril; como lo es la obtención de fuentes de energía alterna. Es claro que en la actualidad la industria energética se encuentra en un continuo crecimiento. El desarrollo de la producción petrolera y de gas es el responsable del aumento

de energía, sin embargo, ante la sobreexplotación de la materia prima y el cambio climático, consecuencia del efecto invernadero (a causa de la quema de combustibles fósiles), es necesario el desarrollo de nuevas fuentes de energía, en particular las renovables. Un reflejo de esta problemática se resume en el siguiente reporte: En el año 2006 se requirió de 15.78TW para las actividades humanas y se estima que en el año 2050 se requerirá del doble. Además, la principal distribución de este consumo es 13.7TW en fuentes fósiles, 1TW en hidroeléctrica y 0.94TW en nuclear y 0.14TW en otras que incluyen la solar, eólica, geotérmica y biomasa comercial [1].

La energía de la radiación solar es la fuente que más promete en el tema de la energía renovable. En diversos países se han empezado a implementar programas que buscan sacar el provecho de la energía solar para el beneficio humano [1]. Se están planeando infraestructuras de nuevos enfoques industriales que se especialicen en el diseño y síntesis de dispositivos que transformen la energía solar en otros tipos de energía, principalmente la energía eléctrica.

El hecho de transformar y adoptar la energía solar de la manera más eficiente posible no es tarea fácil, a pesar de esto, no nos podemos negar a la idea de usar un recurso energético como el sol. Es por eso, que en el camino de obtener un completo entendimiento de los materiales útiles para la transformación de la energía solar, es una obligación de los trabajadores en ciencia e ingeniería de materiales dedicados al problema energético; estudiar, analizar y aplicar los principios físicos y químicos involucrados en la obtención, manipulación y puesta en práctica de estos materiales.

Una de las soluciones más usadas para aprovechar la energía solar es un dispositivo semiconductor (típicamente de silicio) conocido como celda solar. A estos materiales semiconductores se les impurifica para obtener una estructura de unión p-n, que permite el establecimiento de un campo eléctrico interno. La radiación solar crea en el material pares electrón-hueco, que el campo eléctrico permite separar y de esta forma convertirlos en fotocorriente. Uno de los parámetros más importantes en las celdas solares es la eficiencia, definida como la razón de cuánta energía recibida (fotones) está disponible en electricidad. Para el caso del silicio esta eficiencia teórica está limitada a un 28 %, que experimentalmente es menor (ver apéndice A [2, 3]).

Celdas más complejas que incluyen semiconductores III-V, superan el límite hasta de 42 % [4]. Las celda en Tandem (o celdas multiunión) son otras versiones para mejorar la eficiencia; la idea básica está en sintonizar cada una de las uniones p-n a diferentes frecuencias, y así aprovechar el espectro electromagnético de la luz solar en un intervalo más amplio; alcanzando eficiencias prácticas con celdas de dos uniones de 42 %, de tres uniones 49 % que teóricamente pueden llegar al 68 % [4].

En la búsqueda de un mejor funcionamiento para las celdas solares, es necesario la síntesis de materiales de alta calidad cristalina, que ayuden a

prevenir las pérdidas producidas por recombinación de portadores de carga en los defectos e impurezas estructurales. Los procesos involucrados en la obtención de estos materiales demandan un costo considerable (sofisticada tecnología) convirtiendo la electricidad de las celdas solares en una alternativa que difícilmente compite con la electricidad de las fuentes de combustible fósil [4]. Por esta razón, en la producción de energía eléctrica desde energía solar se necesita desarrollar celdas solares altamente eficientes y a bajo costo. La comparación entre la energía solar que podemos aprovechar por medio de celdas solares y la energía que se puede obtener de la quema de hidrocarburos es complicada, la energía de un litro de gasolina es de 32 MJ, a un costo despreciable, 10 pesos. La celda solar comercial de 20 W puede costar 1500 pesos, la eficiencia es relevante solo para reducir el área, el tiempo que debe funcionar para producir la misma energía que su costo en gasolina puede ser de 20 años.

Otra variante en la conversión fotovoltaica que utiliza iguales principios son las celdas fotoelectroquímicas *PEC*¹, en donde los electrones fotogenerados se extraen por la conexión entre dos electrodos. Para establecer una corriente eléctrica es necesario cerrar el circuito, y esto requiere especies disueltas en la fase líquida (electrolito) que se reducen y oxidan con electrones o huecos fotogenerados. Estas primeras concepciones fueron demostradas por primera vez en 1972 cuando Fujishima y Honda lograron producir hidrógeno por medio de la fotoelectrólisis del agua; lo hicieron iluminando con luz solar un electrodo de TiO_2 en una celda electroquímica [5]. Con el tiempo se mostró que si bien es cierto la idea es muy interesante, en el primer reporte no se eliminó la corriente eléctrica del todo ya que energéticamente el óxido de titanio no puede ser suficiente para disociar el agua en el pH que ellos emplearon. Las celdas fotoelectroquímicas pueden transformar la energía solar en eléctrica y química (fundamentalmente en la formación de hidrógeno) usando interfases semiconductor-electrolito relativamente simples de sintetizar y de bajo costo [6, 7]. Una de las grandes modificaciones en las celdas fotoelectroquímicas consistió en separar las funciones de absorber la luz y transportar la carga, por medio de la aplicación de una capa sensibilizadora a superficies de nanopartículas de TiO_2 . Las celdas introducidas por Gratzel y colaboradores [8] se conocen con el nombre de celda solar sensibilizada por colorante. El colorante captura un fotón, y uno de sus electrones pasa a un estado excitado. Este electrón pasa rápidamente a la banda de conducción de las nanopartículas de TiO_2 , y pueden viajar a través de un arreglo de nanopartículas similares, hasta el electrodo. Para cerrar el circuito, los huecos que quedan en la molécula del colorante se recombinan con los electrones (aniones, por ejemplo I^-) que viajan por el electrolito desde el contraelectrodo (cátodo como se verá en el capítulo 2). Aunque la eficiencia de estas

¹*PEC* por sus siglas en inglés “Photoelectrochemical Cells”

celdas no es muy elevada ($\approx 11\%$) la importancia radica en la incorporación de conceptos físicos no usados en las celdas convencionales y que es resultado de la experiencia que Gratzel tenía en los dispositivos electrocrómicos, en particular en el movimiento de carga entre materiales.

1.1.1. Dióxido de Titanio

Se ha mencionado la intervención de un material para la conversión de la radiación solar en energía eléctrica; el dióxido de titanio, TiO_2 , o Titania. Este material tiene diversas propiedades físico-químicas que lo hacen muy atractivo, versátil y apropiado para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Debido al alto índice de refracción el TiO_2 es el pigmento blanco más usado para las pinturas, alimentos y otros productos (bronceadores, crema dental) [9]. Tiene aplicaciones biomédicas (implantes dentales y ortopédicos) debido a la biocompatibilidad que presenta cuando pasiva la superficie del Ti . La fotoestabilidad del dióxido de titanio lo hace útil en fotocatalisis [5], fotoclivaje de agua (para la producción de H_2), y en dispositivos fotovoltaicos [8]. Este material semiconductor (generalmente tipo n -exceso de portadores de carga negativa) es sensible a la luz que absorbe, precisamente radiación electromagnética cerca de la región UV (3.2eV o el equivalente en longitud de onda 387.45nm). El TiO_2 es ampliamente usado en dispositivos como sensores de gas [10], debido principalmente a que las propiedades eléctricas y ópticas cambian durante la absorción de algunas moléculas específicas o con la temperatura. Es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos (condición deseada en las celdas fotoelectroquímicas) y en aplicaciones industriales en donde se requiere disminuir el proceso de corrosión en metales. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico.

El amplio intervalo de propiedades del dióxido de titanio (algunas de ellas únicas) ha generado un interés cada vez mayor en muchos campos de la ciencia básica y aplicada. Ésto llevó a muchos grupos de investigación a inclinarse en su estudio, producción, manipulación y aplicación (que parece ser la solución a un sinnúmero de problemas); que se refleja en la cantidad de publicaciones recientes incluyendo las versiones nanoestructuradas.

1.1.2. TiO_2 nanoestructurado

En algunas aplicaciones se han usado capas de nanopartículas de TiO_2 sinterizadas o compactas con la idea de aumentar el área superficial. Una alternativa para estas aplicaciones, surge de combinar el aumento de la superficie con morfologías definidas, que están presentes en los arreglos de nanotubos ordenados de TiO_2 . En el sistema en conjunto, se complementan las ventajas geométricas dadas por las superficies nanoestructuradas ordenadas

con las propiedades específicas del TiO_2 . Además, las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas cambian cuando se pasa de la escala macroscópica a la escala nanoscópica. Existen diferentes métodos de fabricación que se han usado para la síntesis de titania nanoestructurada, desde nanotubos, nanoalambres y nanoporos basados principalmente en sol-gel, depósito por vapor químico *CVD*², *sputtering*, síntesis hidrotérmica entre otras; teniendo como principales desventajas la complejidad y el costo. Recientemente se han usado técnicas más elegantes, como los procesos de auto-ordenamiento.

Las técnicas de oxidación anódica (anodización) han surgido recientemente entre las más simples, directas y baratas que bajo condiciones electroquímicas óptimas, conducen a la síntesis de las mencionadas nanoestructuras auto-ordenadas. Uno de los estudios más reportados en la literatura desde hace aproximadamente 50 años hasta hoy día, es el caso del Aluminio, y actualmente el crecimiento de capas de nanoporos auto-ordenados de óxido de aluminio [11]. En la actualidad se ha mostrado que en otros metales como el Nb [12], Ta [13], Zr [14], (obviamente el Ti); es posible la formación de nanoestructuras por medio de condiciones óptimas de anodización electroquímicas.

1.1.3. TiO_2 anódico

Debido al estudio del óxido de aluminio se sabe que uno de los principales factores que afecta la morfología durante el proceso de crecimiento, es el electrolito. Para la formación de estructuras en la capa anódica y de esta forma producir óxidos porosos, el electrolito debe disolver parte del óxido crecido, pues de lo contrario crecerá como una capa barrera (sin poros) y el proceso de crecimiento se detendrá rápidamente [15].

Titania tipo capa barrera

Durante el proceso de oxidación del titanio metálico por anodización (en la ausencia de agentes corrosivos), el producto formado es una película tipo barrera (libre de poros) [16]. El proceso de anodizado genera una gama de colores dependiente del espesor del óxido y este a su vez del potencial usado 1.1. El principio físico que explica la aparición de estas tonalidades se conoce con el nombre de interferencia óptica. Ésta se produce debido a que la luz recorre diferentes caminos ópticos al reflejarse en la interfase aire-óxido y al penetrar el óxido y reflejarse en la interfase óxido-metal, produciendo patrones de interferencia óptica dependientes de la diferencia de caminos recorridos (espesor de óxido). Una capa de óxido de titanio por anodización

²Chemical Vapor Deposition

tiene espesores en el intervalo de 500 a 1000Å, que es mucho más gruesa que la formada naturalmente (entre 50 y 250Å).



Figura 1.1: Formación de capa barrera por anodización de Ti. Dependiendo del voltaje usado se obtiene una gran variedad de colores

La razón de anodización (definida como el máximo espesor de óxido por unidad de potencial) para el TiO_2 está en el intervalo de 1-3nm/V [17]. En la medida que el óxido crece se incrementa su resistencia, y ésta actúa como una barrera para el flujo de iones y electrones, lo que conlleva a un proceso de formación cada vez más lento y finalmente la culminación del crecimiento. La presencia de una capa barrera sin poros es la encargada de limitar el espesor final del óxido.

Titania nanoestructurada

La corriente de anodización junto con electrolitos que contienen flúor puede formar capas de TiO_2 nanotubulares. La estructura de los óxidos nanoporosos y nanoestructurados tiene una delgada capa barrera en la interfase metal-óxido y una capa exterior porosa en la interfase oxido-electrolito.

Las capas porosas auto-ordenadas se ha estudiado por más de 60 años, particularmente la alúmina porosa. En los años 50's se había mostrado la estructura de empaquetamiento hexagonal para arreglos de alúmina anódica [18]. Sin embargo, no fue sino hasta los 90's que Masuda y su grupo, describieron claramente que se podía obtener un alto grado de orden para esas estructuras porosas [19]. Mientras los mecanismos de crecimiento de la alúmina nanoestructurada son prácticamente comprendidos, la generación de estas estructuras de titania son relativamente nuevas y cada vez hay mayor interés por su total entendimiento.

En el año 1999 Zwillling y colaboradores [20], mostraron por primera vez superficies porosas de óxido de titanio anodizado electroquímicamente en electrolitos que contenían flúor. Dos años después Grimes y colaboradores [21] reportaron la formación uniforme de nanotubos de titania por oxidación

anódica de titanio en electrolitos acuosos con ácido fluorhídrico HF. Desde estas publicaciones se ha estudiado y aplicado cada una de las particularidades de este material. A través de los últimos 8 años los grupos Grimes y Schmuki han realizado exhaustivos estudios alrededor de este material. El grupo Grimes se destaca por los avances en modelos para las propiedades ópticas [22], aplicaciones en celdas solares [23, 24, 7], producción de hidrógeno por fotoelectrólisis de agua [25], sensado de gases [26] y autolimpiadores por fotocatalisis [27].

El grupo Schmuki ha estudiado principalmente los efectos de la concentración (pH) del electrolito y otros parámetros como tiempo y voltaje de anodizado en la formación de las superficies nanotubulares [28, 29, 30], fotocatalisis eficiente [31], en biomedicina [32], modelamiento en el proceso de formación [33].

Todos estos trabajos han llevado a la síntesis y aplicación de este material cada vez de la forma más eficiente. Además, han permitido obtener una línea de evolución que ha menudo se reporta como las generaciones de los nanotubos de TiO_2 anódico. A continuación se presentan los avances obtenidos en la síntesis de las superficies de nanotubos de titania anódica.

Primera generación de nanotubos de TiO_2 anodizado: La primera fabricación de arreglos de nanotubos de TiO_2 anodizado fue realizada en una celda electroquímica estándar de dos electrodos, el platino como el cátodo y el titanio como el ánodo. Para esta primera generación de tubos se tenía como factor limitante el electrolito basado en ácido fluorhídrico HF. Esto fue principalmente al alto nivel de disolución del TiO_2 en estas soluciones, alcanzando un espesor de unos cuantos cientos de nanómetros (500nm el mayor) [21].

Segunda generación de nanotubos de TiO_2 anodizado: En el año 2005 el grupo Schmuki mostró [30, 28] como pueden ser formados una segunda generación de nanotubos con longitudes de hasta varios micrómetros y razones de aspecto de 50 (razón entre la mayor y menor dimensión de la nanoestructura- para el caso de los nanotubos es igual a la longitud entre el diámetro interno), con el ajuste apropiado en el gradiente del pH dentro del nanotubo.

La clave para el control de la morfología está en ajustar la velocidad de disolución del TiO_2 por medio de una acidificación en el fondo del tubo y mantener un ambiente protector en las paredes y la boca del mismo (pH neutro).

Si recordamos el problema en la formación de los nanotubos para la primera generación: La solubilidad del TiO_2 en HF, formando $[TiF_6]^{2-}$, es esencial para la formación del tubo. Pero es también la razón para la que

sólo se logre espesores de unos cuantos 100's nm. La solución planteada en la segunda generación consiste en controlar la acidificación auto-inducida del fondo del poro causada por la disolución electroquímica del metal. La principal razón para la acidificación localizada es la oxidación e hidrólisis del titanio [30]. La razón de disolución química del TiO_2 es altamente dependiente del valor del pH. Con el uso de soluciones neutras protectoras (en inglés *buffered neutral solution*) como $(NH_4)SO_4$ y sales de flúor como NaF , KF o NH_4F fue posible sintonizar un perfil de pH necesario para mantener un crecimiento de nanotubos con una longitud de hasta $\approx 6\mu m$ [34].

Tercera generación de nanotubos de TiO_2 anodizado: En el año 2006 se dieron cambios radicales para la síntesis de capas de nanotubos de mayor razón de aspecto. Con el trabajo pionero del grupo Grimes [35] se desarrollaron un sinnúmero de superficies nunca reportadas, que mostraban espesores del orden de varios cientos de micrómetros.

Con electrolitos orgánicos, la donación de oxígeno se dificulta en comparación con agua, así se reduce la tendencia a formar óxidos. La primera idea consistió en usar electrolitos viscosos, donde la difusión iónica es menor que en agua, y de esta forma incrementar el gradiente del pH entre el fondo y la boca de los nanotubos. Lo que condujo a nanotubos de titania de $\approx 7\mu m$ de longitud. En el año 2007 el grupo Grimes reportó tubos de aproximadamente $320\mu m$ de longitud usando electrolitos orgánicos polares para realzar la extracción de Ti^{4+} desde el metal e impidiendo el crecimiento de la capa barrera en la interfase metal-óxido, por medio de cationes grandes en la solución como fuente de iones de flúor [36, 37]. En el mismo año el mismo grupo reportó la síntesis de nanotubos de hasta $1000\mu m$ de longitud, usando electrolitos basados en etilen glicol y una pequeña cantidad de agua [38].

1.2. Objetivos

Reconociendo que los procesos químicos están definidos por el intercambio de cargas eléctricas y que las variables eléctricas fenomenológicas se pueden medir con facilidad, se propone emplear estas variables eléctricas (corriente y voltaje) para evidenciar los procesos que definen la formación, estructura y crecimiento del óxido de titanio producido de manera anódica. La evidencia acumulada en este material permite discernir la dificultad para explicar el proceso completo así que perseguir la cinética de formación por técnicas electroquímicas podría hacer claro estos procesos.

El alcance general de este trabajo radica en entender el origen de la estructura del óxido formado en la superficie del titanio metálico. Como algunos pasos intermedios se encuentra identificar las variables fisicoquímicas que

definen estas estructuras y correlacionar las variables físicas que definen el proceso de crecimiento con las características del óxido formado.

En resumen, en este trabajo se estudiará las superficies nanotubulares de TiO_2 sintetizadas por anodización electroquímica a través de diversas técnicas de caracterización, con la idea de entender el efecto de los principales parámetros de síntesis y de comprender cualitativa y/o cuantitativamente los procesos llevados a cabo para estas formaciones. Para esta tarea, se requieren una serie de etapas que se mencionaran como objetivos específicos:

- Diseño y fabricación de celda electroquímica para la síntesis de las superficies de nanotubos de TiO_2 .
- Diseño, adaptación y optimización del sistema para caracterización por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS ³, que será la técnica que permita monitorear el crecimiento y la evolución de las superficies.
- Caracterización morfológica por medio de microscopía electrónica de barrido $FESEM$ ⁴ y perfilometría, para obtener información cuantitativa de las dimensiones relevantes de los nanotubos (longitud, diámetro, y espesor de pared).
- Realizar el análisis estadístico de los datos, que permita identificar cuáles de los parámetros de síntesis afectan significativamente las superficies finales.
- Comprender el proceso de formación de los nanotubos a partir de los resultados de EIS , corriente de celda vs tiempo, y SEM .

1.3. Organización del Trabajo

A continuación se resume como está estructurado el trabajo, encaminado hacia la obtención de las respuestas más adecuadas para los objetivos planteados.

En este capítulo se ha presentado algunos aspectos relevantes con la importancia del material TiO_2 , incluyendo la forma nanotubular. Se mostró brevemente el estado del arte del crecimiento del material por la técnica de oxidación anódica, en la presencia de electrolitos que contienen flúor.

Los aspectos teóricos relacionados con la síntesis y caracterización del material, como son, algunos fundamentos de Electroquímica (conceptos de celda electroquímica, cátodo, ánodo, electrolito, ión, y de algunas condiciones de síntesis previamente reportadas), crecimiento anódico de TiO_2 nanoestructurado (química del proceso, régimen de campo alto, parámetros importantes

³Electrochemical Impedance Spectroscopy

⁴Field Emission Scanning Electron Microscopy

para el control de las estructuras, modelos propuestos en la literatura) la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica *EIS* y la microscopía electrónica de barrido *SEM*, serán discutidos en el siguiente capítulo.

En el capítulo 3 se describen las técnicas y procesos experimentales usados en el trabajo, necesarios para la obtención y caracterización de las superficies nanotubulares de dióxido de titanio.

Los resultados experimentales y la correspondiente discusión de los mismos se presentarán en el capítulo 4. Se correlacionan la morfología (diámetro, longitud y espesor de pared de los nanotubos) de las superficies sintetizadas con los parámetros de fabricación como tiempo, voltaje y concentración de electrolito. Para esto las medidas de *SEM* y *EIS*, esta última nunca antes usada para el estudio in-situ de este material será el puente entre los resultados y el entendimiento de la formación de estas estructuras.

Finalmente, el trabajo culmina con las principales conclusiones y metas logradas durante este proyecto y algunas ideas que podrían producir mejoras en el proceso de investigar los nanotubos de TiO_2 anodizados. Se brinda también algunas proyecciones (investigaciones futuros) que surgen de este trabajo.

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se discutirán las bases teóricas relacionadas con la síntesis, caracterización y entendimiento de las superficies nanotubulares de TiO_2 anódico. Se presentarán algunos conceptos relevantes con el área de la electroquímica, la formación del material nanoestructurado, la espectroscopía de impedancia electroquímica y finalmente la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

2.1. Fundamentos de Electroquímica

Como se comentó en el capítulo 1 una de las técnicas más simples, de bajo costo y por así decirlo la más elegante de obtener las superficies nanotubulares de TiO_2 es la técnica de anodización electroquímica. Es por eso que esta sección se dedicará a introducir algunos de los conceptos más relevantes en esta área.

La electroquímica es la rama de la química encargada de las interrelaciones de los efectos químicos y eléctricos. De forma general, en la electroquímica se estudian los cambios químicos producidos por el paso de una corriente eléctrica (celda electrolítica, donde la energía eléctrica cambia a energía química) y la producción de electricidad debida a reacciones químicas (pila galvánica, donde la energía química cambia a energía eléctrica) [39].

El sistema donde se estudian los fenómenos electroquímicos se conoce generalmente como celda electroquímica. Una celda electroquímica consta de dos electrodos (generalmente conductores metálicos o semiconductores) en contacto con un electrolito (conductor iónico líquido o sólido). Para precisar aún más los conceptos dados en la definición de la electroquímica, hay que hacer distinción entre pila galvánica y celda electrolítica. La celda electrolítica es una celda electroquímica (figura. 2.1) en la que una fuente de corriente externa puede impulsar una reacción no espontánea [40]. La pila galvánica es una celda electroquímica que produce electricidad como el resultado de una

reacción química espontánea que se genera en su interior.

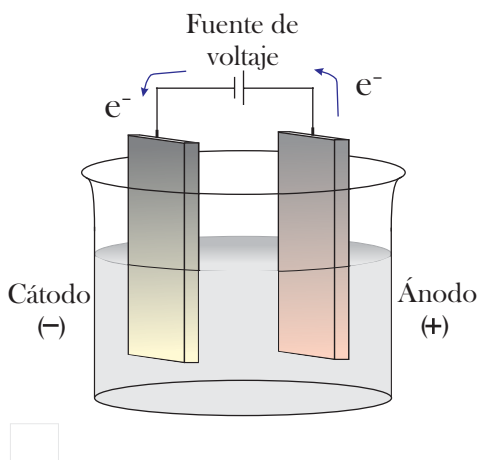
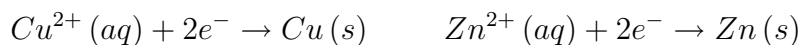


Figura 2.1: Celda electroquímica clásica. En este caso corresponde a una celda electrolítica.

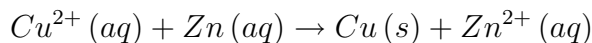
2.1.1. Terminología

En términos químicos, se habla de reducción haciendo referencia a la adición de electrones a una especie, y del término oxidación cuando se trata la extracción de electrones de una especie; además una reacción en la que se produce una transferencia de carga de una especie a otra se conoce como reacción redox y tiene como consecuencia la variación del número de oxidación de un elemento.

Antes de dar unos ejemplos para clarificar un poco estos conceptos, es necesario mencionar que cualquier reacción redox se puede expresar como la diferencia de dos semi-reacciones de reducción. La reducción de los iones de Cu^{2+} producida por el Zn se puede expresar como la diferencia de las siguientes reacciones:



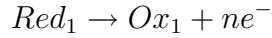
Relacionando las reacciones anteriores se tiene



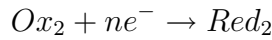
En una semi-reacción las sustancias oxidadas y reducidas forman un par redox, llamado generalmente *Ox/Red*. Por lo tanto, los pares redox del ejemplo anterior son Cu^{2+}/Cu y Zn^{2+}/Zn . Para obtener más generalidad, las reacciones de semi-reacción se suelen expresar como



Estas concepciones son muy importantes en la electroquímica, debido a que los procesos de reducción y oxidación que producen la reacción global están separados espacialmente. Mientras la oxidación tiene lugar en un compartimiento electródico la reducción lo hace en otro. Durante la reacción, los electrones en la oxidación



en un electrodo circulan por el circuito externo y vuelven a entrar en la celda por el otro electrodo, lugar donde se usan en la reducción



El electrodo donde se produce la oxidación se llama ánodo, mientras el electrodo en el que tiene lugar la reducción se llama cátodo. Es claro que la transferencia electrónica es necesaria para los procesos electroquímicos; sólo por hacer un poco de historia, cabe mencionar que la mayoría de los principios y relaciones básicos de la electroquímica fueron descritos antes del descubrimiento del electrón por J.J. Thompson en 1893. Ya desde 1800, el italiano Alessandro Volta inventó la primera batería conocida desde allí como pila voltaica. Con el desarrollo de nuevas fuentes de corriente eléctrica, esta área ha evolucionado progresivamente y en 1835 Michael Faraday ya era uno de los pioneros electroquímicos, a quien se le atribuyen hoy día las definiciones de ánodo, cátodo, electrodo, electrolito, ión etc, que sin ellas sería literalmente imposible una descripción completa de la electroquímica [41].

Faraday fue el primero en establecer las relaciones entre la corriente generada durante el proceso electroquímico y la cantidad de especies generadas (y consumidas). Sin embargo, la dependencia del potencial de celda (que será explicado posteriormente) con la concentración de las especies que intervienen en la reacciones, especies electroactivas, permaneció oculta hasta los desarrollos de la termodinámica.

Recordando la reacción 2.1, la relación entre la concentración de las especies oxidadas C_O^* , la concentración de las especies reducidas C_R^* y la energía libre de Gibbs está dada por

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_R^*}{C_O^*} \quad (2.2)$$

Siendo T la temperatura y R la constante de los gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$). El interés en esta ecuación radica en que la razón de especies reducidas a oxidadas se puede relacionar con el cambio de energía libre de Gibbs (ΔG), que permite expresarla en términos del potencial de celda mediante la relación

$$\Delta G = -nFE \quad (2.3)$$

Siendo E el potencial máximo entre los dos electrodos, llamado generalmente como potencial de circuito abierto (*OCP*) o potencial de equilibrio, que aparece en la ausencia de flujo de corriente a través de la celda. F es la constante de Faraday ($96485,3Cmol^{-1}$). Considerando que los reactivos y los productos tienen actividad unitaria, y el potencial está en la dirección de la reacción de reducción (en la ecuación 2.2 de izquierda a derecha), por tanto, la ecuación 2.3 se puede escribir como:

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

E^0 se conoce como el potencial de electrodo estándar o simplemente potencial estándar (ver subsección 2.1.3), que se relaciona mediante la última expresión con el cambio de energía libre de Gibbs estándar ($\Delta G^0 [Jmol^{-1}]$). Es claro también, que el signo menos de la expresión hace referencia a una reacción espontánea (o sea $\Delta G^0 < 0$) y tiene un potencial estándar positivo ($E^0 > 0$). La ecuación 2.2 generalmente aparece en los textos de electroquímica no en función de la energía libre de Gibbs sino del potencial de celda así:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*}$$

Esta se conoce con el nombre de ecuación de Nernst, donde es clara la relación entre el potencial de celda y las concentraciones.

El potencial de celda es una medida de la energía disponible para el transporte externo de carga. La transición de potencial desde una fase a otra ocurre usualmente (casi por completo) en la interfase. La agudeza de la transición implica la existencia de un campo eléctrico grande en la interfase, que puede ejercer efectos en el comportamiento de las cargas (electrones e iones) de la misma. En resumen, el potencial controla la dirección y velocidad de transferencia de carga (reacciones), es por eso, que es una variable muy importante en la electroquímica, y se dedicará otra sección para hablar un poco más de este (subsección 2.1.3) pero antes se discutirá acerca de la notación en electroquímica.

2.1.2. Notación

La figura 2.2 [39] muestra una celda electroquímica que se puede expresar de forma estructurada como $Zn/Zn^{2+}, Cl^-/AgCl^-/Ag$. En esta notación una diagonal representa el límite de fases químicas y una coma separa 2 componentes en la misma fase química. Si está presente una fase gaseosa, ésta se escribe adjunta a su conductor correspondiente así: $Pt/H_2/H^+, Cl^-/AgCl/Ag$.

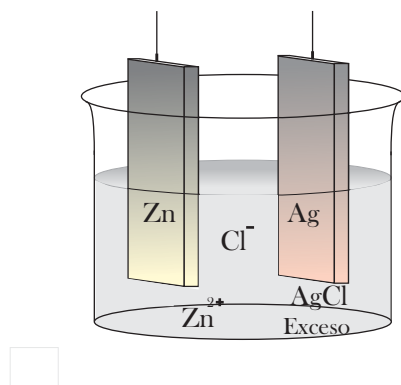
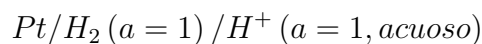


Figura 2.2: Celda electroquímica. Metal de Zn y lámina de Ag cubierta con $AgCl$ dentro de una solución de $ZnCl_2$

2.1.3. Potencial de celda

La reacción completa que ocurre en la celda tiene dos semireacciones independientes, que describen el cambio químico real de los dos electrodos. Casi siempre, el interés radica en una sola reacción, y el electrodo donde ocurre ésta se conoce como electrodo de trabajo (o indicador). Para concentrarse en eso, se estandariza la otra mitad de la celda usando un electrodo llamado electrodo de referencia, constituido por una fase que tiene composición constante. La primera referencia aceptada internacionalmente es el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) o electrodo normal de hidrógeno (NHE), que tiene todos los componentes en actividad unitaria



Dado que el electrodo de referencia tiene una composición constante, su potencial no cambia. Por eso, cualquier cambio en la celda se refleja únicamente en el electrodo de trabajo. Polarizando el electrodo hacia potenciales negativos (equivalente a poner una batería con el lado negativo en el electrodo de trabajo) aumenta la energía de los electrones. Estos electrones pueden alcanzar niveles de energía suficientemente altos para moverse dentro de los estados electrónicos vacantes en la especie del electrolito. Ocurre un flujo de electrones desde el electrodo hacia la solución conocido como corriente de reducción figura 2.3.a. Igualmente, aplicando un potencial positivo, es posible disminuir la energía de los electrones en el electrodo, produciendo así, que electrones que hacen parte de especies en el electrolito encuentren estados de energía más favorables en el electrodo y exista transferencia electrónica desde la solución hasta el electrodo como puede verse en la figura 2.3.b. [39]. Los potenciales críticos en los que ocurren esos procesos son referidos como potenciales estándar E^0 (generalmente aparecen tabulados en relación a un electrodo estándar, en la referencia [40] utilizan el SHE).

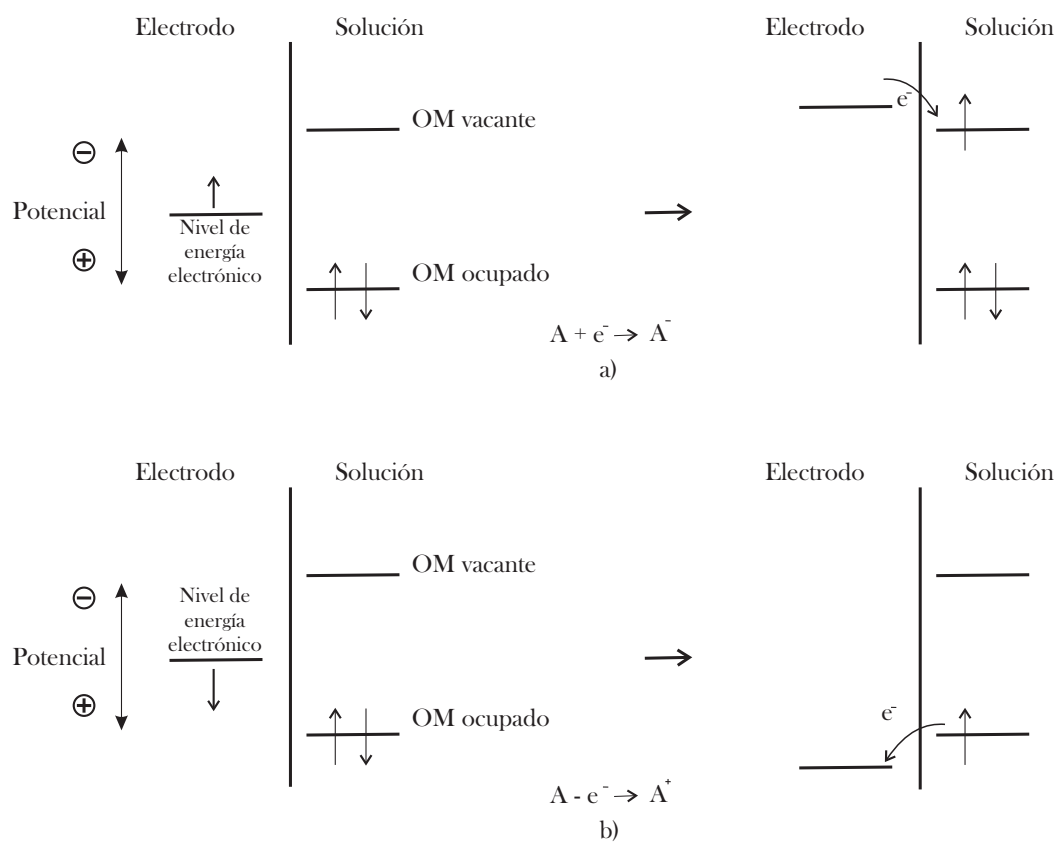


Figura 2.3: Representación de un proceso de reducción a) y de oxidación b) de una especie química, A, dentro de la solución. OM Orbital Molecular de la especie A .

2.1.4. Características de Polarización en Sistemas Electroquímicos

Una característica distinguible de las reacciones electroquímicas es que la corriente aparece como una función no lineal del potencial de electrodo. Este comportamiento asociado con un sistema electroquímico se muestra en la figura 2.4. En este caso, la corriente anódica (positiva) tiene una dependencia exponencial con el potencial, mientras la corriente de cátodo (negativa) muestra una influencia de limitaciones de transferencia de masa. Las tres regiones que se identifican de la gráfica para los valores de corriente son **a.** región de corriente cero, **b.** corriente controlada por cinéticas de reacción, **c.** región de corriente controlada por transferencia de masa.

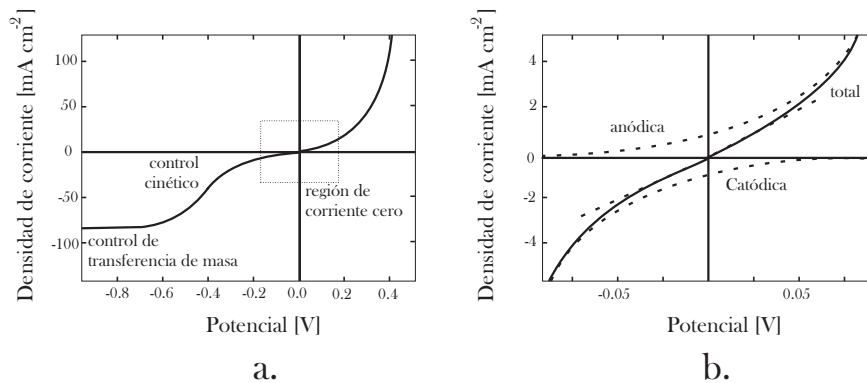


Figura 2.4: Ejemplo de una curva de polarización para un sistema electroquímico con control de transferencia de masa en potenciales anódicos: **a.** Intervalo amplio de potenciales con diferentes regiones identificadas; y **b.** representación expandida de la región cero, para ver claramente las contribuciones de corriente catódica y anódica.

Corriente cero

La figura 2.4.b muestra una representación expandida de la región de corriente cero en la figura 2.4.a. La reacción anódica que es la que contribuye a la corriente positiva está balanceada por la reacción catódica que contribuye a la corriente negativa. Si las reacciones anódica y catódica representan las velocidades directa (en la reacción de izquierda a derecha) e inversa (de derecha a izquierda) de la misma reacción, una corriente de cero se puede obtener bajo condiciones de reacción de equilibrio. Si las reacciones anódica y catódica representan velocidades directa e inversa de diferentes reacciones, no se alcanza un verdadero equilibrio aún cuando las reacciones están equilibradas. De esta forma, la corriente total puede tener un valor igual a cero bajo ambos casos, condición de equilibrio y de no equilibrio.

Equilibrio: Considerando el siguiente ejemplo para una única reacción electroquímica; si la reacción directa (o anódica) está dada como



y la reacción en inversa (o catódica) está dada por

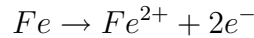


y además, una corriente I_a se asigna a la reacción 2.4, y una corriente I_c se asigna a la reacción 2.5, la corriente total se puede escribir como

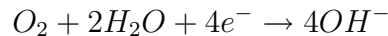
$$I = I_a + I_c$$

con $I_a > 0$ y $I_c < 0$. En el equilibrio, $I_a = -I_c$, e $I = 0$. El potencial en el que la corriente para una única reacción electroquímica es igual a cero se llama potencial de equilibrio (que puede calcularse con principios termodinámicos).

No equilibrio: Si la condición de corriente cero surge a través de un balance de diferentes reacciones, no se alcanza el equilibrio debido a que la velocidad total para cada reacción no es igual a cero. En el ejemplo de la corrosión del hierro



balanceada por la reducción de oxígeno



La corriente total puede ser igual a cero mientras continúa la disolución del Hierro y se consume el oxígeno (se puede ver que es una situación de no equilibrio). El potencial en el que la corriente para reacciones electroquímicas múltiples es igual a cero se llama potencial mixto o, para el caso de una disolución, el potencial de corrosión.

Control cinético

La región de la curva en la figura 2.4.a donde la corriente se controla por cinéticas de reacción, se puede caracterizar por densidades de corriente que dependen del potencial de una forma exponencial. Para una única reacción reversible, la ecuación de Butler-Volmer (que se puede derivar desde la teoría del estado de transición [39])

$$I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta_s \right) - \exp \left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta_s \right) \right\} \quad (2.6)$$

se usa comúnmente para la descripción de la influencia del potencial en la densidad de corriente. En esta expresión, I_0 es la densidad de corriente de intercambio, definida por que en $\eta_s = 0$, $I_a = -I_c = I_0$. El sobrepotencial de la superficie η_s representa la desviación desde el potencial de equilibrio tal que, en $\eta_s = 0$, la corriente total $I = I_a + I_c$ es igual a cero. α factor de simetría, es la fracción del sobrepotencial de la superficie que genera la reacción catódica (toma un valor entre 0 y 1).

Usando una notación más compacta a través de la variable

$$b_a = \frac{(1 - \alpha)nF}{RT}$$

para la reacción anódica y

$$b_c = \frac{\alpha nF}{RT}$$

para la reacción catódica (con unidades del inverso de potencial). Resulta conveniente escribir estos últimos término en función de la pendiente Tafel por ejemplo $\beta_c = \frac{2,303RT}{\alpha nF} = \frac{2,303}{b_c}$ (con unidades de $\frac{V}{\text{década}}$)

La ecuación 2.6 se puede escribir como

$$I = I_0 \{ \exp(b_a \eta_s) - \exp(b_c \eta_s) \} \quad (2.7)$$

Sobre un amplio intervalo de potenciales cerca del potencial de corriente cero, la densidad de corriente en la figura 2.4.b se puede describir como una función lineal del potencial. Expandiendo en series de Taylor los términos exponenciales en la ecuación 2.7 se tiene

$$I = I_0 (b_a + b_c) \eta_s$$

Se puede identificar un régimen lineal cuando la condición de corriente cero surge del balance de diferentes reacciones anódicas y catódicas.

En potenciales muy positivos, el término catódico es despreciable ($\alpha \approx 0$), y la densidad de corriente se puede expresar como

$$I = I_0 \exp(b_a \eta_s) \quad (2.8)$$

y en potenciales muy negativos, el término anódico se puede despreciar ($\alpha \approx 1$) y por lo tanto

$$I = -I_0 \exp(-b_c \eta_s) \quad (2.9)$$

Las dos últimas ecuaciones, son ejemplo de ecuaciones Tafel en donde la corriente depende exponencialmente del potencial.

Control de transferencia de Masa

Como se ilustra en la figura 2.4.a en valores de potencial negativos, La velocidad de las reacciones electroquímicas puede estar limitada por la velocidad finita en la que se mueven las especies reactivos hacia la superficie del electrodo. Para este caso, la densidad de corriente de intercambio es proporcional a la concentración de las especies reactivos en la interfase $c_i(0)$. La densidad de corriente catódica se puede escribir como

$$I = -k_c n F c_i(0) \exp(-b_c \eta_s)$$

y la densidad de corriente correspondiente a la densidad de flujo de especies reactivos

$$I = -n F D_i \left. \frac{dc_i}{dy} \right|_{y=0}$$

Lo interesante de las dos últimas expresiones es que permiten obtener una densidad de corriente limitada por transferencia de masa, que es función de la concentración en el volumen, difusividad D_i de los reactivos y la geometría de la celda. Además, son útiles para los desarrollos de la impedancia farádica en sistemas electroquímicos que dependen de la transferencia de masa.

2.1.5. Procesos farádicos y no farádicos

En los electrodos ocurren dos tipos de procesos. El primero comprende a las reacciones en donde se transporta carga a través de la interfase electrodo-solución. Esa transferencia electrónica produce reacciones de oxidación y/o reducción. Debido a que tales reacciones están gobernadas por la ley de Faraday (empíricamente relaciona la carga y la cantidad de productos generados -masa) dichos procesos son llamados como procesos farádicos. Una interfase electrodo-solución dada podría mostrar (sólo bajo algunas condiciones) un intervalo de potenciales donde no ocurren reacciones de transferencia de carga, debido a que tales reacciones son no favorable termodinámica o cinéticamente. Existen procesos tales como adsorción y desorción que pueden producir cambios en la interfase por medio de variaciones en el potencial y la composición de la solución. Tales procesos son llamados procesos no farádicos. En estos puede fluir corriente externa (aunque la carga no atraviesa la interfase) cuando se cambia el potencial, el área de contacto electrodo-solución, o la composición de la solución.

Algunos procesos no farádicos

Si hablamos en términos ideales donde la carga no puede cruzar la interfase electrodo-electrolito, es posible obtener una breve representación de

tal situación por medio de un capacitor. Un capacitor es un elemento ideal de circuitos eléctricos compuesto por dos láminas metálicas separadas por un aislante (dieléctrico), cuyo comportamiento puede ser analizado por la relación $C = \frac{dQ}{dE}$ con Q la carga almacenada en el capacitor, E es el potencial a través del capacitor y C es la capacitancia.

Con las últimas ideas claras, es posible imaginar la interfase electrodo-solución con un comportamiento experimental similar a un capacitor conocido como el modelo de la doble capa eléctrica. Esta doble capa se forma cuando se aplica un potencial al electrodo y una corriente de carga (corriente no farádica) puede atravesar la celda. La solución al lado de la doble capa consiste de varias “subcapas”. La que está más próxima al electrodo conocida como la capa interna (o plano interno de Helmholtz) contiene moléculas de-solvatadas y algunas otras especies (iones o moléculas) y se encuentra a una distancia próxima a la superficie del electrodo. La segunda capa consiste de iones solvatados. Dado que estos iones están completamente rodeados por moléculas solventes, no estarán tan cerca al electrodo, dicha capa se conoce con el nombre de plano externo de Helmholtz, figura 2.5.

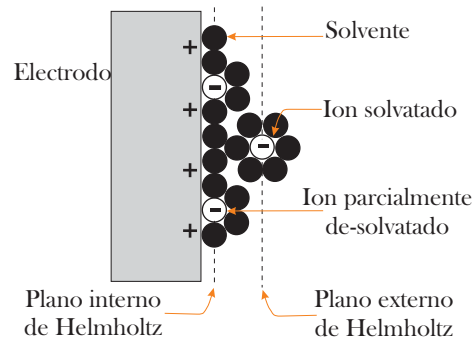


Figura 2.5: Modelo propuesto que representa una imagen simple para la región de doble-capa

Otro factor importante es la resistencia de solución, que tiene un comportamiento no farádico. Esta resistencia depende de la concentración de iones y tipo de iones, de la temperatura y la geometría de la celda por donde puede circular la corriente. Estos parámetros electroquímicos importantes (capacitancia de la doble capa y resistencia de solución) pueden ser determinados a través de la técnica de *EIS* que se describirá más adelante.

Procesos farádicos

Fundamentalmente hay cuatro procesos que gobiernan las velocidades de reacción y la corriente en los electrodos:

1. Transferencia de masa hacia la superficie del electrodo.

2. Cinéticas de transferencia electrónica en la superficie.
3. Reacciones precedentes y sub-siguientes (protonación, dimerización, descomposición catalítica).
4. Reacciones superficiales (adsorción, desorción o cristalización por ejemplo en el proceso de electrodeposito).

El proceso más lento será la etapa determinante en la velocidad del sistema. Si escribimos la ecuación 2.1 como $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ esta reacción se debe considerar como una serie de equilibrios involucrados en la migración de los reactivos hacia el electrodo, la reacción en el electrodo, y la migración de los productos desde la superficie hasta el volumen de la solución (figura 2.6).

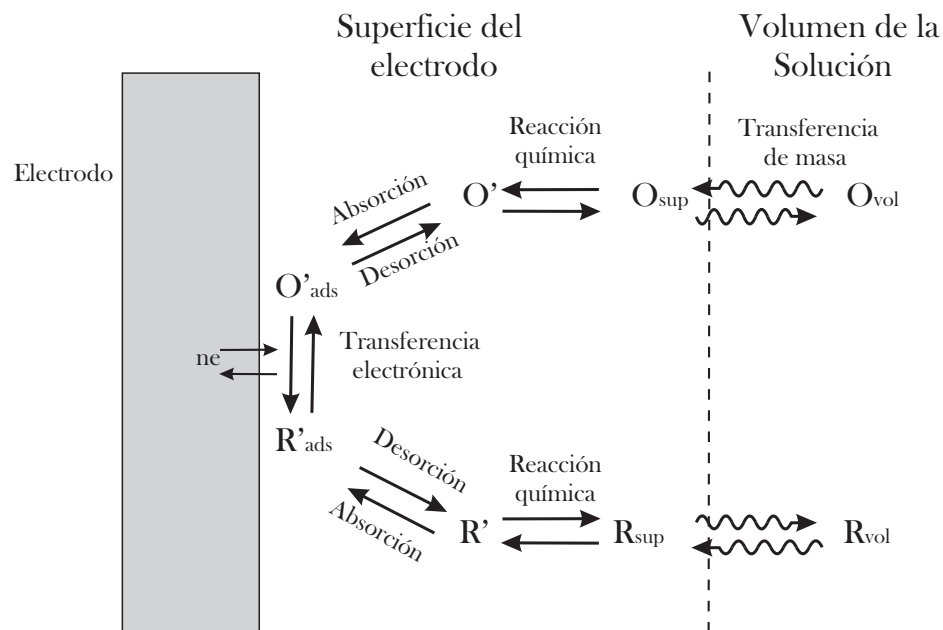


Figura 2.6: Procesos involucrados en una reacción general de electrodo

Cada uno de esos procesos puede ser representado por un valor de impedancia (sección 2.3). En una reacción rápida, ésta se puede caracterizar por un pequeño valor de impedancia. De nuevo, estos parámetros pueden ser determinados por un experimento de *EIS*.

2.2. Crecimiento anódico de TiO_2 nanoestructurado

En la alúmina porosa anódica el fenómeno de disolución juega un papel menor, a diferencia del óxido de titanio anódico, donde la disolución química

puede vencer la oxidación y de esta forma reducir el desempeño del crecimiento.

El primer modelo para explicar las etapas del crecimiento de las superficies nanotubulares de TiO_2 fue descrito en el año 2003 por el grupo Grimes [27], asumiendo la formación inicial de una capa de óxido barrera seguida por la generación de defectos superficiales (*pits* y *cracks*) sobre la interfase de dicho óxido próxima a la solución. Estas formaciones superficiales se convierten en poros, que crecen preferencialmente debido a la presencia del campo eléctrico y a la acidificación localizada (que crea un gradiente de pH entre el fondo y la boca de los poros [30]).

Se han hecho algunas extensiones de estas ideas, y a partir de los principales estudios del Grupo Schmuki [42, 43, 44] el mecanismo de formación que ellos proponen se resume en:

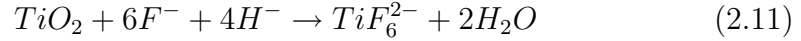
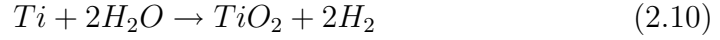
- En la primera etapa se produce una capa de óxido amorfo compacto de TiO_2 y algo de hidratación de éste en la superficie.
- Debido a la presencia de iones F^- , empieza la disolución y ruptura de la capa barrera a lo largo de trayectorias aleatorias.
- Los sitios de ruptura actúan como semillas para el crecimiento de una estructura desordenada. A partir de ellos se establece un gradiente del pH entre el fondo y la boca de las formaciones.
- Por un proceso de "selección natural", se da lugar a la auto-organización y el establecimiento de una estructura nanotubular ordenada.
- La capa inicial de óxido es continuamente removida (no completamente) por disolución química, y la estructura final de arreglos de nanotubos altamente ordenados se observa casi completa en la superficie.

Aunque el modelo da una imagen general del crecimiento y sirve como una buena concepción de los mecanismos, carece de puntualidad a la hora de explicar claramente por qué y cuándo ocurren las transiciones de estructuras aleatorias iniciales a poros y después a nanotubos.

2.2.1. Procesos químicos del crecimiento

Uno de los resultados importantes en los estudios previos de este material, es que la formación de los nanotubos de TiO_2 se debe a la competición entre la anodización asistida por campo, que se puede definir como la formación de la capa anódica debida a un campo eléctrico aplicado ecuación 2.10, y la disolución químico/asistida por campo del óxido formado, ecuación 2.11, que se puede ver simplemente como una disolución producida por la presencia de iones flúor (disolución química) y por el campo eléctrico que tiende a

debilitar el enlace químico entre el Ti y O (disolución electroquímica) [44]. En particular, para sistemas electroquímicos con electrolitos orgánicos con bajas concentraciones de agua ($2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$) y flúor (como sal NaF , NH_4F , o como ácido HF , que terminan por disociarse en el electrolito y formar iones F^-) se pueden presentar las siguientes reacciones:



Como se ve de la reacción 2.11 hay una formación del complejo de flúor TiF_6^{2-} reportado como el más estable (energía libre de Gibbs de formación muy negativa $\Delta G^0 = -2118,4kJ/mol$ en comparación con la del TiO_2 de $\Delta G^0 = -821,3kJ/mol$ [45]). Debido a que el Ti^{4+} es el estado de oxidación que domina en la química del titanio, y a la presencia de los iones F^- en la solución, también hay formación del mismo complejo durante la reacción de disolución del titanio 2.12



Como se mencionó, en el fondo de los nanotubos (interfase metal-óxido) se forma una barrera que actúa como resistencia al paso de los iones Ti^{4+} y O^{2-} , que se deben mover a través de la película anódica para mantener activa la oxidación, ecuación 2.10. También hay que comentar que el espesor de la barrera se reduce constantemente por la disolución, ecuación 2.11. Si el espesor de la barrera crece, también lo hace la resistencia, y por lo tanto, se necesitaría un mayor voltaje de anodización para continuar la oxidación. Los iones de flúor permiten la formación de canales por donde puede fluir la corriente y de esta forma mantener activo el proceso de oxidación [46].

La longitud de los nanotubos crece hasta que la velocidad de oxidación en la interfase metal-semiconductor es igual a la velocidad de disolución química en la boca de los tubos, interfase óxido-electrolito. Pero a partir de ese momento la longitud de los nanotubos se hace independiente del tiempo.

La reacción 2.10 lleva incluida otras un poco más simples, como la oxidación del titanio metálico

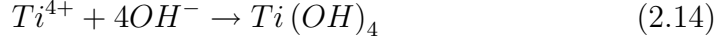


de nuevo se ve que el Ti^{4+} es el estado de oxidación más estable del titanio.

Este ión puede interactuar con los iones de la solución que se encuentran en diversas regiones (precisamente en las fronteras o interfases) del sistema electroquímico.

2.2. Crecimiento anódico de TiO_2 nanoestructurado

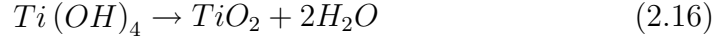
Por ejemplo, la hidratación de este ión en la interfase óxido-solución fue confirmada usando XPS [44].



también la oxidación del mismo (que da origen a la formación del óxido en la interfase metal-óxido y óxido-solución [17]).

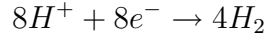


y una reacción de condensación que libera agua



Todas estas reacciones 2.13, 2.14, 2.15 y 2.16 ocurren en las regiones cercanas al ánodo.

Pero en el cátodo debido a la presencia de iones H^+ (protones) y a los electrones que viajan por el circuito externo de la celda, se libera gas hidrógeno



y que en conjunto (reacciones del cátodo y ánodo) producen la reacción general de oxidación del titanio 2.10.

Un diagrama simplificado para la formación del óxido se presenta en la figura 2.7 que permite ver el movimiento de carga dentro del electrolito y a través del circuito externo.

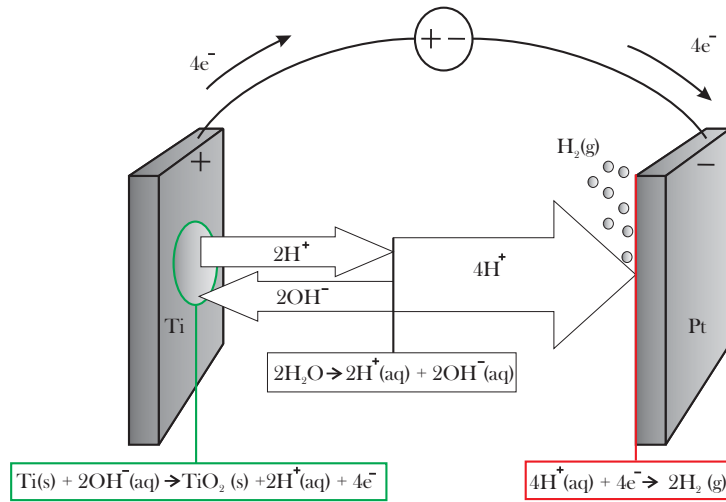
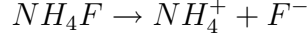


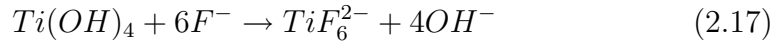
Figura 2.7: Esquema del movimiento de carga en el sistema electroquímico para la formación del óxido

En relación al proceso de disolución, en la solución hay una pequeña cantidad de NH_4F (Fluoruro de Amonio), que se puede escribir como



El primero viaja hasta el cátodo y junto con los electrones que entran de por el circuito externo pueden formar hidrógeno gas y amoníaco $4NH_4^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 + NH_3$.

El ión F^- puede disolver químicamente el óxido (reacción 2.11) y la capa hidratada (reacción 2.17)

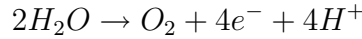


o reaccionar con los iones Ti^{4+} según la reacción 2.12.

Cabe mencionar, que todos estos procesos son asistidos por la presencia del campo eléctrico.

Como resumen y conclusión de los trabajos reportados, el proceso completo para la formación de superficies nanotubulares de TiO_2 anódico, es una competencia en estado estable entre la formación del óxido (reacción 2.10) y la disolución correspondiente (reacciones 2.11, 2.12, 2.17).

Únicamente en algunas publicaciones [47], se ha considerado la producción de gas oxígeno desde el ánodo



que parece jugar un papel importante en la morfología final, según un reciente modelo que explica la formación de los nanotubos a partir de la alineación de cavidades desarrolladas en el óxido inicial [48].

2.2.2. Régimen de campo alto

Igual que en la alúmina anodizada, el crecimiento del dióxido de titanio anódico (tipo barrera) se basa en la hipótesis de régimen de campo alto, que se desarrollo de forma general para una gran variedad de capas barrera de óxidos anódicos [17]. En resumen, se mostrará las principales suposiciones de este modelo:

- Los iones tienen una movilidad específica en el interior de la capa debida al campo eléctrico. Dada la polaridad necesaria para el proceso de anodización (el ánodo es el electrodo de menor potencial respecto al cátodo), los aniones se mueven hacia el interior del metal, y los cationes hacia afuera del mismo.
- La magnitud del campo eléctrico se puede calcular como la caída de potencial a través del óxido sobre el espesor de la capa: $\mathbf{E} = \frac{\Delta E}{d} = \frac{E - E_0}{d}$ con E el potencial del electrodo E_0 es el potencial de banda plana.

- La densidad de corriente que atraviesa el óxido tiene componentes electrónica e iónica: $J = J_{elec} + J_{an} + J_{cat}$

2.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica *EIS*

En una interfase las propiedades físicas, cristalográficas, químicas, mecánicas, pero en particularmente las eléctricas cambian bruscamente produciendo un efecto de polarización, que termina por reducir la conductividad eléctrica total del sistema [49]. Existe una gran variedad de técnicas de la química analítica que permiten el estudio de las interfases (en este caso electrolito-semiconductor-metal) y el efecto neto que éstas producen al sistema. La mayoría de esas técnicas hacen parte de los métodos electroanalíticos. Estos métodos consisten en la introducción de una perturbación eléctrica al sistema ya sea a través de un voltaje o una corriente. Dependiendo de qué variables son controladas y qué variables son medidas los métodos electroanalíticos pueden dividirse en varias categorías. Las principales categorías son Potenciometría (se mide la diferencia de potencial), Columbimetría (se mide la corriente de la celda a través del tiempo usando un potencial constante) y Voltametría (se mide la corriente de la celda vs el tiempo variando el potencial de la misma). La idea general de estas técnicas radica en el cambio del número de oxidación de alguna o algunas de las especies presentes en la celda electroquímica a través de la perturbación de corriente o potencial. Por ejemplo en Columbimetría, la medida de la corriente es útil para determinar el número de electrones que circula a través de la celda. Esta medida a la vez, puede indicar la concentración de alguna especie química presente en el sistema.

La gran mayoría de estas técnicas electroanalíticas llevan al sistema a una condición fuera del equilibrio. Otro enfoque consiste en perturbar la celda con una señal alterna de baja magnitud y medir cómo la celda en estado estable responde a tal perturbación. Cuando la celda es estimulada eléctricamente ocurren una multitud de procesos fundamentalmente microscópicos, que en conjunto producen una respuesta eléctrica total. Dentro de los principales procesos están: transporte electrónico a través de los conductores (y/o semiconductores), transferencia electrónica en las interfases (electrodo-electrolito) produciendo reacciones de oxidación y/o reducción, y flujo de iones en el electrolito. El flujo de estas partículas con carga eléctrica (corriente) depende de la resistencia (o igualmente la conductividad) óhmica de los electrodos y el electrolito y de la velocidad de las reacciones en la interfase electrodo-electrolito. Cantidades tales como potenciales de oxidación, coeficientes de difusión, velocidades de transferencia electrónica se obtienen

fácilmente usando estas técnicas de perturbación eléctrica.

Una de las técnicas que usa una pequeña señal de perturbación para producir la información mencionada anteriormente es la Espectroscopía de Impedancia IS (aunque esta técnica es ampliamente usada con un sinnúmero de aplicaciones, en este trabajo se hablará indistintamente de la aplicación de esta a la electroquímica, conocida con el nombre de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS). Debido a la no linealidad de los sistemas electroquímicos para la respuesta corriente-voltaje, el truco en la técnica EIS consiste en excitar el sistema con una señal que permita ver el comportamiento en estado estable como se puede ver en la figura 2.8.

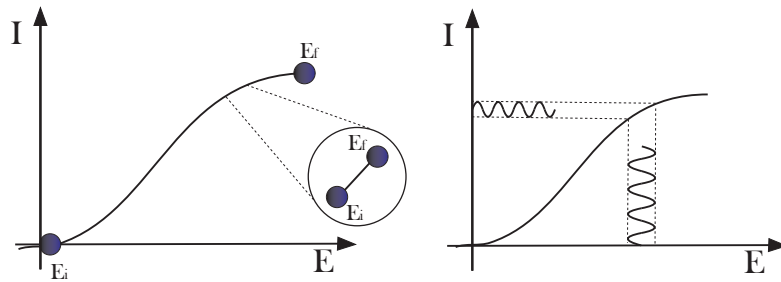


Figura 2.8: Se muestra la no linealidad de los sistemas electroquímicos para la respuesta $I - E$. Con la técnica IS se linealiza el sistema para trabajar en un intervalo de voltaje pequeño. La respuesta de salida para el sistema linealizado tiene las mismas componentes de frecuencia que la señal de perturbación.

En la referencia [49] se mencionan tres 3 tipos diferentes de estímulos eléctricos usados en IS , en resumen, el primero de ellos consiste en aplicar una señal de voltaje como función escalón [$E(t) = E_0$ para $t > 0$, $E(t) = 0$ para $t < 0$] y con la medida de la corriente $i(t)$ estimar el valor de la impedancia. El segundo consiste en aplicar una señal $E(t)$ compuesta de ruido blanco (señal aleatoria) y medir la respuesta de corriente. En estos métodos respectivamente se tiene como desventajas la necesidad de usar análisis en el dominio de la frecuencia (transformar los datos al espacio de Fourier) y la incapacidad de generar completamente una señal aleatoria. El tercer enfoque más usado, mostrado en la figura 2.8, es la medida de la impedancia aplicando un voltaje a una única frecuencia y medir tanto la amplitud como la fase de la corriente resultante, o igualmente la parte real e imaginaria de la misma. En la actualidad existen instrumentos comerciales para las medidas de impedancia como función de la frecuencia en el intervalo de 1mHz hasta 1MHz, y son controlados completamente por computador de forma automática. Las ventajas de este enfoque se resumen a continuación: Las medidas tienen alto grado de precisión (alta relación señal a ruido), se obtiene la respuesta del sistema en un amplio intervalo de frecuencias, sin mencionar

la simplicidad para realizar las mediciones y la característica de ser una técnica no destructiva.

Una señal de voltaje de una única frecuencia (monocromática) se puede representar como una señal senoidal $E(t) = E_m \text{sen}(\omega t)$ donde E_m es la máxima amplitud del voltaje, t es el tiempo, $f = \frac{\omega}{2\pi}$ es la frecuencia lineal y ω es la frecuencia angular. La respuesta ante la perturbación de voltaje para un sistema lineal es una corriente en estado estable $i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$. Se puede observar que la señal de respuesta tiene la misma frecuencia que la perturbación, pero existe una diferencia de fase de θ (que es cero para sistemas puramente resistivos).

La impedancia se define como la relación entre el voltaje y la corriente (igual que en una resistencia, se puede definir la ley de Ohm)

$$Z = \frac{E}{I}$$

Usando esta definición es claro que la impedancia tiene una componente de magnitud $|Z| = \frac{E_m}{I_m}$ y una fase de θ (diferencia de fase entre E e I), que también se puede representar como una cantidad compleja:

$$Z = |Z| (\cos \theta + i \sin \theta) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z)$$

Oliver Heaviside fue el primero en introducir el concepto de impedancia (también los términos de capacitancia e inductancia) en los años 1800's que después fueron ampliamente desarrollados en términos de diagramas vectoriales y representación compleja por A. E. Kennelly y C.P. Steinmetz [49].

Como se pudo ver de las expresiones anteriores, la impedancia es una abstracción más general que la resistencia, ya que ésta toma en cuenta la diferencia de fases y así se convierte en un concepto fundamental y esencial para el análisis de sistemas electroquímicos. Los datos experimentales de la impedancia, a menudo se suelen representar de dos formas, la primera es usando el plano complejo (en algunos caso llamado diagrama de Nyquist) donde se grafica la parte imaginaria de la impedancia en función de la parte real de la misma, aunque no están explícitos los valores de frecuencia, los diagramas en el plano complejo son muy útiles para la obtención de información relevante con el sistema. En la otra representación conocida con el nombre del diagrama de Bode, se grafica la magnitud y la fase como una función de la frecuencia logarítmica (debido al amplio intervalo de frecuencias que se puede usar en una escala logarítmica, y también a que los términos de multiplicación en una representación logarítmica se convierten en simple sumas). En resumen, la técnica *IS* consiste en la medida de la impedancia Z (que es función de la frecuencia), y derivar de ella información relacionada con la respuesta eléctrica del sistema electroquímico (aclarando de nuevo que cualquier propiedad que influya sobre la conductividad del sistema se puede estudiar con *IS*).

El análisis de la impedancia se puede hacer de dos maneras, la primera consiste en obtener la función de transferencia a partir de la información de los procesos llevados a cabo en el sistema (aunque la relación de las propiedades del sistema y la respuesta a la señal periódica es muy compleja en el dominio del tiempo, en general, se requiere de la solución de un sistema de ecuaciones diferenciales).

El otro método consiste en la obtención de un circuito eléctrico equivalente que puede reproducir la respuesta de impedancia del experimento electroquímico. En general estos circuitos están formados por resistencias, capacitores, y algunos elementos que son función de la frecuencia; que a su vez reproducen el comportamiento de los diferentes procesos electroquímicos como la capacitancia de la doble capa eléctrica (presente en la interfase electro-electrolito), la resistencia de electrolito (debida a la conductividad de los iones en la solución), la resistencia de transferencia de carga (para alguna reacción de oxidación o reducción) entre otros.

2.3.1. Circuitos Eléctricos Equivalentes

Los modelos para la impedancia de respuesta de un sistema electroquímico, se pueden desarrollar partiendo de hipótesis que involucran reacciones (de oxidación y/o reducción), transferencias de masa, transporte de carga, y otros fenómenos físicos [50]. Como se mencionó, estos modelos se pueden expresar en el formalismo matemático de circuitos eléctricos (que será el usado en este trabajo).

El primer paso en el desarrollo de un circuito eléctrico equivalente para un sistema electroquímico está en analizar la naturaleza de la corriente y potencial total. Por ejemplo, el potencial total generalmente es la suma del potencial en la interfase más el potencial de la caída óhmica en el electrolito (por la ley de Ohm, $I R_s$, el producto de la corriente de celda por la resistencia de electrolito). Por lo tanto, la impedancia total es la suma de la impedancia de la interfase Z_0 más la resistencia de la solución.

En la interfase la corriente total es la suma de la corriente farádica I_f más la corriente de carga a través de la capacitancia de la doble capa C_{dl} . De esta forma, la impedancia en la interfase es el resultado de la combinación en paralelo de la impedancia para la capacitancia de la doble capa $Z_{c_{dl}}$ con la impedancia farádica Z_f . Las anteriores ideas se presentan en la figura 2.9. Las cajas designan impedancias que generalmente no se pueden expresar en términos de elementos de circuito. En un caso simple, por ejemplo, la impedancia farádica de una única reacción en un electrodo uniforme, se puede representar como una resistencia de transferencia de carga. Sin embargo, la representación se vuelve más compleja cuando los procesos en la interfase involucran reacciones acopladas, transferencia de masa, adsorción de especies y reacciones en superficies no uniformes.

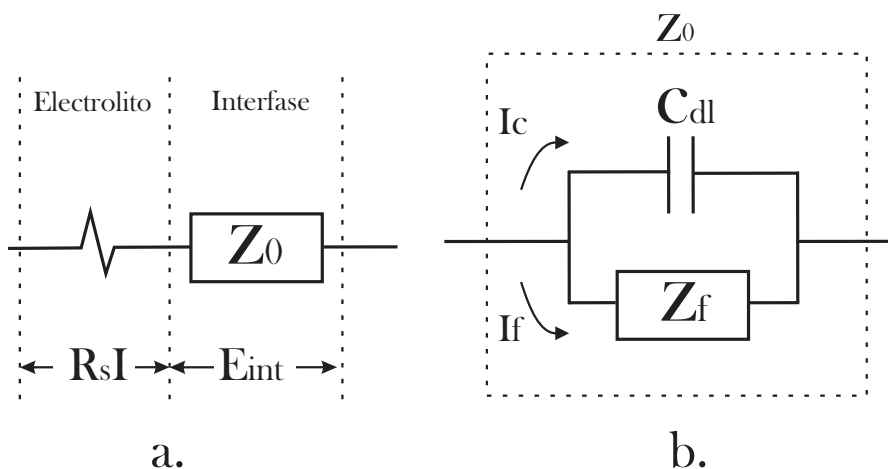


Figura 2.9: Diagrama del circuito eléctrico equivalente para una única reacción en un electrodo uniforme: a. combinación en serie de la resistencia del electrolito y la impedancia de la interfase; y b. combinación en paralelo de la impedancia farádica y la capacitancia de la doble capa.

A pesar del buen entendimiento que permite el análisis por circuitos eléctricos, se debe recalcar que la naturaleza de la impedancia depende de los mecanismos de reacción propuesto (algunos ejemplos se mencionarán en la siguiente subsección).

Para finalizar esta subsección, la tabla 2.1 resume los valores de impedancia de algunos elementos útiles en *EIS*. D_R y D_O representan los coeficientes de difusión y C_O^* y C_R^* las concentraciones de las especies oxidada y reducida respectivamente, A es el área del electrodo, F la constante de Faraday, n el número de electrones involucrados en la reacción, α puede tomar valores entre 0 y 1.

Tabla 2.1: Valores de impedancia de algunos elementos de circuito eléctrico comunes y usados en *EIS*.

Elemento	Impedancia
Resistor	R
Capacitor	$\frac{i}{2\pi fC}$
Inductor	$i2\pi fL$
Warburg Infinito	$\frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O C_O^*}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R^*}} \right) (\omega)^{-\frac{1}{2}} (1 - i)$
Warburg Finito	$\frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O C_O^*}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_R^*}} \right) (\omega)^{-\frac{1}{2}} (1 - i) \tanh \left(\delta \left(\frac{i\omega}{D} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$
Elemento de fase constante	$\frac{1}{C} (i\omega)^{-\alpha}$

2.3.2. Modelos Cinéticos

A continuación se presentará brevemente la relación entre algunos mecanismos de reacción y la respuesta de impedancia en la interfase.

Reacciones Electroquímicas

La densidad de corriente correspondiente a la reacción farádica se puede expresar como una función del potencial en la interfase E , la concentración superficial de especies del volumen $c_{i,0}$, y la superficie cubierta de especies adsorbidas γ_k como

$$I_f = f(E, c_{i,0}, \gamma_k)$$

La expresión de esta densidad de corriente se puede dar en términos de un valor de estado estable e independiente del tiempo y de un valor oscilante

$$I_f = \bar{I}_f + Re \left\{ \tilde{I}_f e^{i\omega t} \right\} \quad (2.18)$$

El segundo término de esta expresión corresponde a la respuesta de corriente farádica de la señal de voltaje de pequeña amplitud (introducida como perturbación) donde \tilde{I}_f es un número complejo únicamente dependiente de la posición. Expandiendo esta última expresión en series de Taylor alrededor del valor estable se tiene:

$$\tilde{I}_f = \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right)_{c_{i,0}, \gamma_k} \tilde{E} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial c_{i,0}} \right)_{E, c_{\ell}, \ell \neq i} \tilde{c}_{i,0} + \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma_k} \right)_{E, c_{i,0}, \gamma_{\ell}, \ell \neq k} \tilde{\gamma}_k \quad (2.19)$$

donde se asume que \tilde{E} , $\tilde{c}_{i,0}$ y $\tilde{\gamma}_k$ tienen una magnitud pequeña de tal forma que los términos de alto orden se puedan despreciar. La ecuación 2.19 representa un resultado general que puede ser aplicado a cualquier reacción electroquímica y brinda un camino para el desarrollo de modelos de impedancia desde secuencias de reacción propuestas.

En la literatura existe una buena cantidad de desarrollos matemáticos de estas reacciones que conllevan a una expresión final de la impedancia en un sistema electroquímico dado [49, 50]; en este trabajo y como un ejemplo ilustrativo únicamente se mostrarán dos reacciones, una de ellas muy simple que depende únicamente del potencial, y la otra un poco más elaborada, que incluyen transferencia de masa.

Reacciones que depende únicamente del potencial

La disolución de un metal en un medio acuoso se puede representar esquemáticamente en la figura 2.10 y expresar por la siguiente reacción



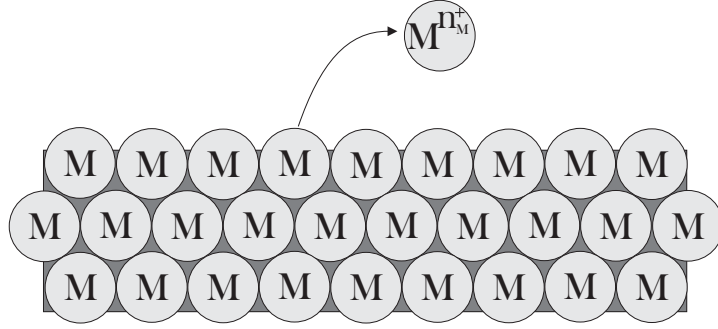


Figura 2.10: Diagrama esquemático que representa una reacción de disolución metálica

Es conveniente expresar la corriente farádica en estado estable asociada con esta reacción en términos de cinéticas de Tafel como

$$I_M = K_M^* \exp(b_M(E - E_{0,M})) \quad (2.21)$$

Donde $K_M^* = n_M F k_M$ tiene unidades de densidad de corriente, y $b_M = \frac{\alpha_M n_M F}{RT}$ donde n_M es el número de electrones transferidos por mol de especies reactivas de la reacción, k_M es la constante de velocidad de reacción, α_M es el factor de simetría, E el potencial de la interfase, y $E_{0,M}$ representa el potencial de equilibrio en la interfase. Conviene escribir en términos de una constante de velocidad efectiva que involucre el potencial de equilibrio en la interfase

$$I_M = K_M^* \exp(-b_M E_{0,M}) \exp(b_M E) = K_M \exp(b_M E)$$

Con $K_M = K_M^* \exp(-b_M E_{0,M})$. Bajo la suposición que la reacción no es influenciada por la presencia de especies intermedias adsorbidas o capas de productos de corrosión, la concentración de los reactivos se puede considerar una constante incluida dentro de la constante de velocidad efectiva K_M para la reacción. Por lo tanto, la densidad de corriente en la ecuación 2.21 es función solamente del potencial.

Usando la expresión general ecuación 2.19 para obtener la corriente farádica de respuesta ante la perturbación de pequeña señal \tilde{E} se tiene

$$\tilde{I}_M = K_M \exp(b_M \bar{E}) b_M \tilde{E}$$

Se puede identificar una resistencia de transferencia de carga como

$$\tilde{I}_M = \frac{\tilde{E}}{R_{t,M}} \quad (2.22)$$

donde $R_{t,M} = (K_M \exp(b_M \bar{E}) b_M)^{-1}$ muestra la dependencia de esta resistencia en términos de los parámetros cinéticos (voltaje de estado estable

\bar{E} y K_M). La ecuación 2.21 se puede expresar en términos de la pendiente Tafel

$$\beta = \frac{2,303}{b_M}$$

como

$$\bar{I}_M = K_M \exp\left(\frac{2,303\bar{E}}{\beta_M}\right)$$

La dependencia del potencial de la resistencia de transferencia de carga se puede expresar en términos de la corriente de estado estable y la pendiente Tafel

$$R_{t,M} = \frac{\beta_M}{2,303\bar{I}_M}$$

Este último resultado es muy interesante, ya que la resistencia de transferencia de carga que se obtiene por las medidas *EIS* se relaciona con dos variables de estado estable bien definidas: la corriente de estado estable y la pendiente Tafel.

Usando las ideas desarrolladas en la subsección 2.3.1 es posible obtener la impedancia de respuesta para esta reacción, es claro de la figura 2.9, que la densidad de corriente total es la suma de la corriente farádica y la densidad de corriente de carga

$$I = I_M + C_{dl} \frac{dE}{dt}$$

igual que la expresión para la corriente total ecuación 2.18, es posible escribir el potencial total

$$E = \bar{E} + \text{Re} \left\{ \tilde{E} e^{i\omega t} \right\}$$

que conduce a

$$\tilde{I} = \tilde{I}_M + i\omega C_{dl} \tilde{E} \quad (2.23)$$

La relación entre el potencial evaluado en la superficie del electrodo de trabajo y el potencial medido con respecto a un electrodo de referencia desde una distancia dentro del electrolito está dado por

$$E_{ref} = IR_s + E$$

que para la señal de perturbación equivale a

$$\tilde{E}_{ref} = \tilde{I}R_s + \tilde{E}$$

desarrollando la ecuación 2.23 usando la expresión 2.22 se tiene

$$\tilde{I} = \tilde{E} \left(\frac{1}{R_{t,M}} + i\omega C_{dl} \right) \quad (2.24)$$

La impedancia de celda, correspondiente a la reacción 2.20 está dada por

$$Z_M(\omega) = \frac{\widetilde{E}_{ref}}{\widetilde{I}} = R_s + \frac{\widetilde{E}}{\widetilde{I}}$$

y finalmente usando la expresión 2.24 produce la impedancia

$$Z_M(\omega) = R_s + \frac{R_{t,M}}{1 + i\omega R_{t,M} C_{dl}}$$

que tiene una representación de circuito eléctrico equivalente dado en la figura 2.11. Hay que recalcar, que desde un experimento tan simple como *EIS* es posible conocer parámetros de la cinética de las interfases en sistemas electroquímicos.

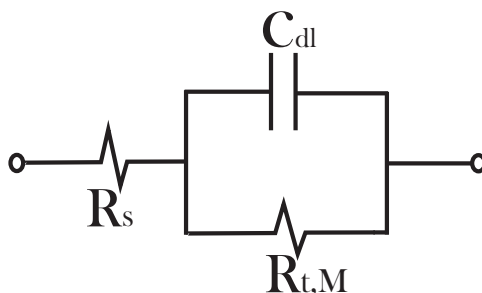


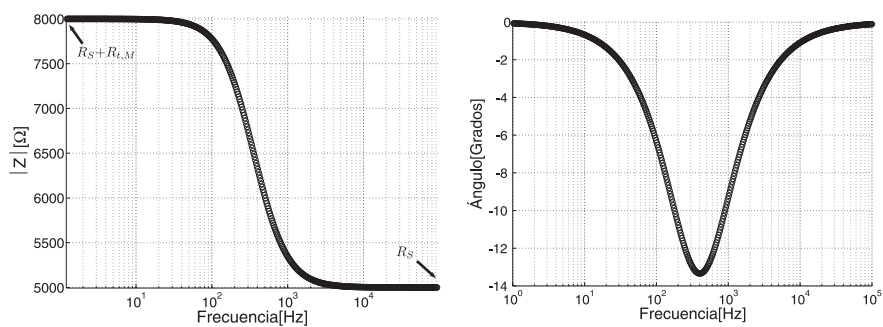
Figura 2.11: Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica

Como se mencionó, la información que contienen los datos experimentales de la impedancia son a menudo representados usando el plano complejo y el diagrama de Bode, un ejemplo de esto se presenta en la figura 2.12 y que muestra una simulación hecha en Matlab de la reacción anterior, y permite una extracción directa de los valores R_s , C_{dl} y $R_{t,M}$.

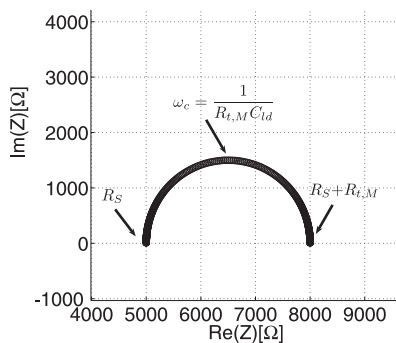
Reacción que depende del potencial y la transferencia de Masa

Aunque el ejemplo anterior fue relativamente simple, da una visión clara del potencial de la técnica *IS* para el uso en sistemas electroquímicos. En este espacio se desarrollará un mecanismos de reacción más complejo, desde el punto de vista de los resultados de *EIS*.

Muchas reacciones electroquímicas están influenciadas por la velocidad de transporte de los reactivos hacia la superficie del electrodo. El tratamiento formal de la impedancia requiere análisis cinético y consideraciones de transferencia de masa (que no se brindarán en este trabajo), en la siguiente derivación únicamente se hará uso de la primera ley de Fick.



a.



b.

Figura 2.12: Simulación de los datos de impedancia del sistema electroquímico para una única reacción: a. Diagrama de Bode, magnitud y fase de la impedancia vs la frecuencia; y b. Diagrama de Nyquist, la parte imaginaria de la impedancia vs la parte real de la misma.

Si se considera un ejemplo en donde toma lugar la corrosión de un metal en un medio acuoso; los metales reaccionan con una especie A como se muestra en la figura 2.13. El mecanismo de reacción está dado como

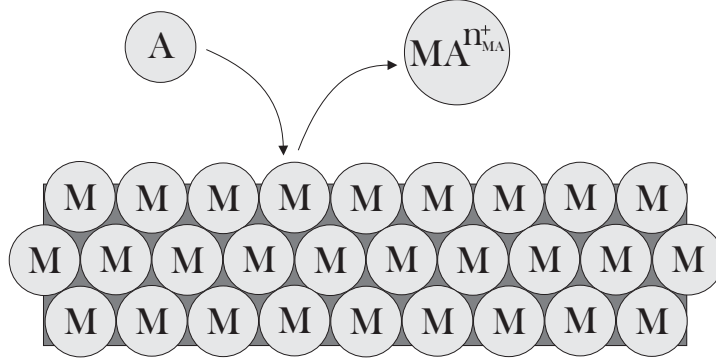
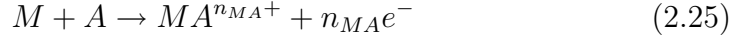


Figura 2.13: Diagrama esquemático de la disolución por reacción con una especie del electrolito

la densidad de corriente de estado estable esta dada por

$$\overline{I_{MA}} = K_{MA} \bar{c}_{A,0} \exp(b_{MA} \bar{E})$$

donde $K_{MA} = n_{MA} F k_{MA} \exp(-b_{MA} E_{0,MA})$. La densidad de corriente es función de la concentración de especies A en la superficie del electrodo $\bar{c}_{A,0}$ y la diferencia de potencial de la interfase.

De nuevo haciendo uso de la ecuación general de reacción 2.19, la componente oscilatoria de la densidad de corriente es (con el uso de $\tilde{c}_{A,0}$ como la componente oscilatoria de la concentración de especies A en la interfase del electrodo)

$$\widetilde{I_{MA}} = K_{MA} b_{MA} \bar{c}_{A,0} \exp(b_{MA} \bar{E}) \tilde{E} + K_{MA} \exp(b_{MA} \bar{E}) \tilde{c}_{A,0} \quad (2.26)$$

Haciendo uso de la primera ley de Fick (flujo proporcional a gradiente de concentración), para la especie A se tiene

$$\overline{I_{MA}} = -n_{MA} F D_A \left. \frac{d\bar{c}_A}{dy} \right|_{y=0}$$

de igual forma para la contribución oscilatoria

$$\widetilde{I_{MA}} = -n_{MA} F D_A \left. \frac{d\tilde{c}_A}{dy} \right|_{y=0}$$

conviene expresar esta última ecuación en términos de posición adimensional $\xi = \frac{y}{\delta_A}$ y la concentración adimensional $\theta_A = \frac{c_A}{c_{A,0}}$ se tiene

$$\widetilde{I}_{MA} = -n_{MA}FD_A \frac{\widetilde{c}_A}{\delta_A} \widetilde{\theta}'_A(0) \quad (2.27)$$

donde δ_A es el espesor de la doble capa, y $\widetilde{\theta}'_A(0)$ es la derivada de $\widetilde{\theta}_A$ en el electrodo con respecto a la posición adimensional ξ [50].

Combinando las ecuaciones 2.26 y 2.27 se obtiene

$$\widetilde{I}_{MA} = \frac{\widetilde{E}}{R_{t,MA} + Z_{D,MA}}$$

donde

$$Z_{D,MA} = \frac{\delta_A}{n_{MA}FD_A \bar{c}_{A,0}} \frac{1}{b_{M,A}} \left(-\frac{1}{\widetilde{\theta}'_A(0)} \right)$$

es la impedancia de difusión conectiva, y la resistencia de transferencia de carga para la reacción 2.25 está definida en términos de parámetros cinéticos

$$R_{t,MA} = \left(K_{MA} b_{MA} \bar{c}_{A,0} \exp(b_{MA} \overline{E}) \right)^{-1}$$

De nuevo haciendo uso de la figura 2.9, se pueden introducir las últimas ecuaciones y derivar la impedancia de celda para la reacción 2.25 en términos de la capacitancia de doble capa y la resistencia de solución

$$Z_{MA}(\omega) = R_s + \frac{R_{t,MA} + Z_{D,MA}(\omega)}{1 + i\omega(R_{t,MA} + Z_{D,MA}(\omega))C_{dl}} \quad (2.28)$$

El circuito eléctrico de la figura 2.14 conocido como *circuito Randles* produce la impedancia equivalente a la ecuación 2.28 para una única reacción farádica acoplada con transferencia de masa.

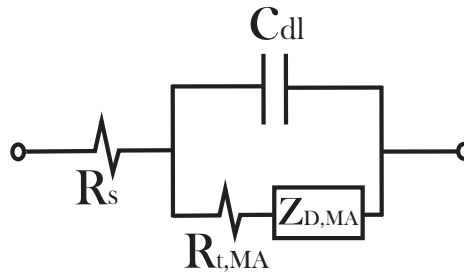


Figura 2.14: Circuito eléctrico equivalente para la impedancia de respuesta de una única reacción electroquímica acoplada con una impedancia de transferencia de masa

Las gráficas de simulación de un proceso electroquímico como el anteriormente mostrado se presenta en la figura 2.15. Aunque la respuesta en

el plano permite la extracción de cierta información, cabe mencionar que en la medida en que los mecanismos de reacción se tornan más complejos, la obtención de información concerniente a los experimentos de impedancia también se vuelve cada vez más elaborada, de tal forma que, en la actualidad los equipos comerciales de impedancia incluyen un software para el ajuste de los datos experimentales con un modelo teórico de circuitos eléctricos equivalentes.

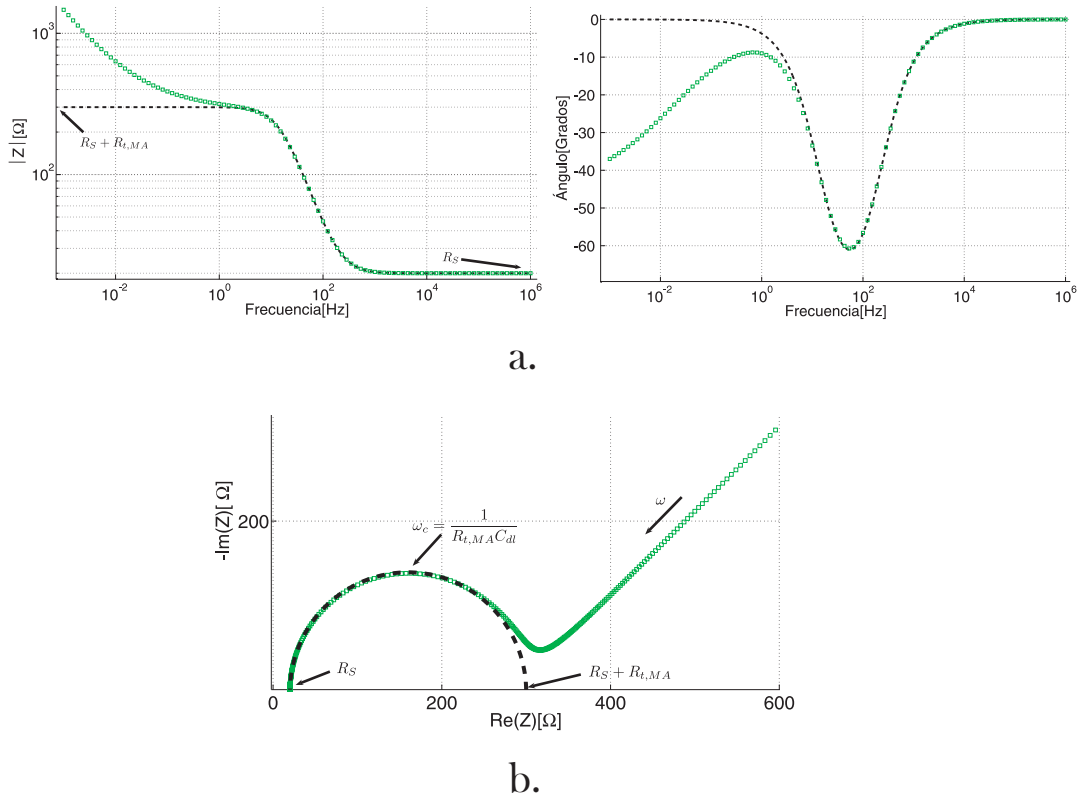


Figura 2.15: Simulación de los datos de impedancia del sistema electroquímico para una reacción que depende del potencial y de transferencia de masa: a. Diagrama de Bode, magnitud y fase de la impedancia vs la frecuencia; y b. Diagrama de Nyquist, la parte imaginaria de la impedancia vs la parte real de la misma

2.4. Microscopía electrónica de barrido SEM

SEM es una técnica muy útil para la obtención de imágenes a nivel microscópico y nanoscópico con un alto grado de resolución. Al igual que un microscopio óptico utiliza luz para la obtención de las imágenes, el SEM utiliza electrones para el mismo propósito. La idea principal consiste en en-

viar un haz fino de electrones; la interacción de estos con la muestra produce señales que brindan información acerca de la topografía, la composición química y otras propiedades como la conductividad eléctrica. Durante la interacción del haz de electrones con la muestra se producen diferentes tipos de señal que incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, luz. En todos los experimentos de *SEM* están presentes los electrones secundarios. Estas señales pueden ser capturadas y transformadas en información relevante a la muestra. El intercambio de energía entre el haz de electrones y la muestra produce reflexión de electrones de alta energía a través de dispersión elástica, emisión de electrones secundarios por medio de dispersión inelástica y emisión de radiación electromagnética, en donde cada uno de estos fenómenos se puede sentir con un detector especializado.

Una diagrama que muestra cómo trabaja un SEM se presenta en la figura 2.16.

Una vez que se ha hecho vacío en el sistema, un cañón de electrones (generalmente producidos por calentamiento de un filamento metálico, o por efecto de campo para mayor resolución) mostrado en la parte superior emite un haz de electrones de alta energía. Este haz es dirigido verticalmente hacia la muestra, pero antes pasa a través de una serie de lentes magnéticas apropiadas para enfocar los electrones y así obtener un punto muy fino de estos. Posteriormente, los electrones pasan por una bobina de barrido para mover el haz a través de la muestra. Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, se producen los efectos ya mencionados, y los electrones secundarios y retrodispersados salen de la superficie de la muestra. Los detectores de estos electrones realizan un conteo; la imagen final se construye desde el número de electrones emitidos desde cada punto de la muestra (aunque antes de este paso, la señal es amplificada).

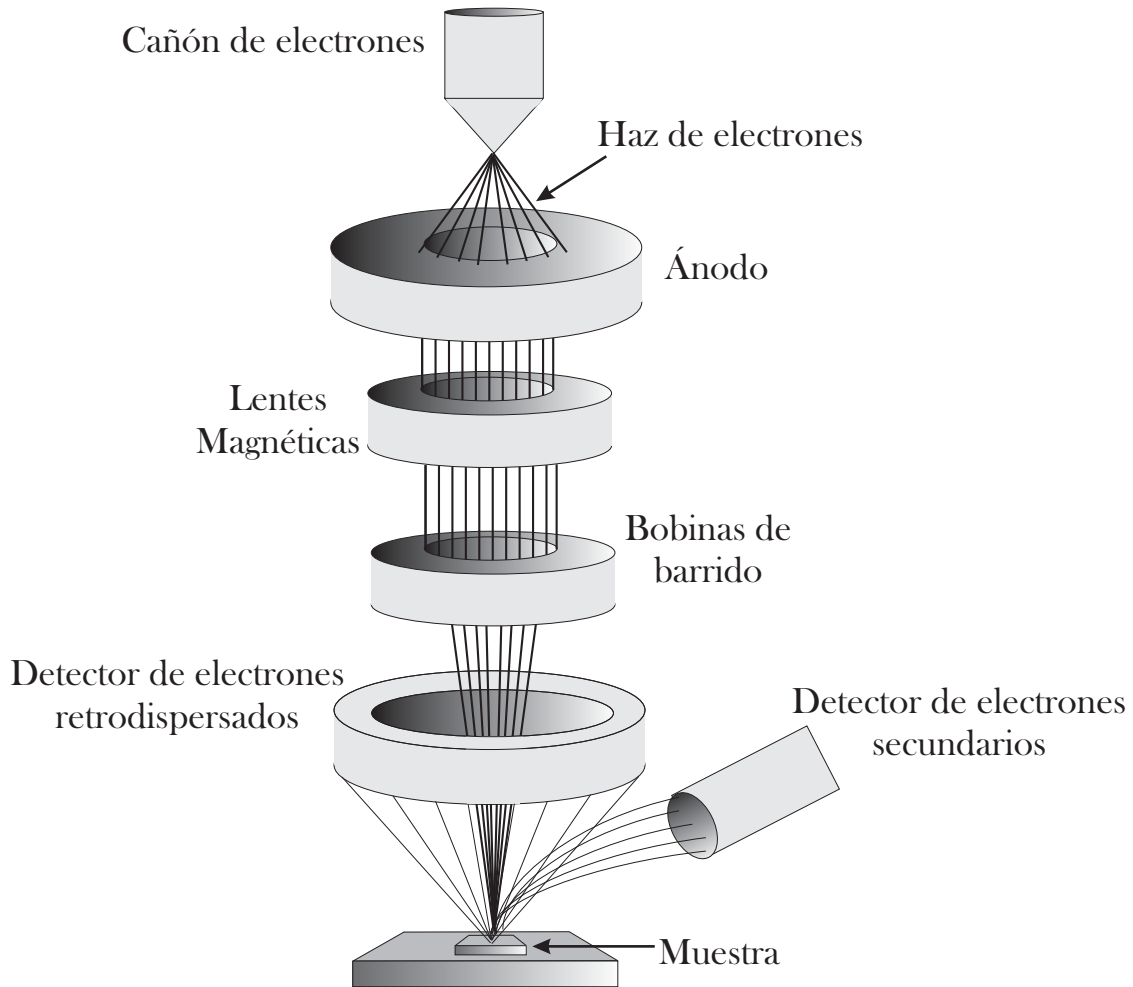


Figura 2.16: Imagen simplificada para representar el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido

Capítulo 3

Configuración Experimental

En esta sección se presenta la descripción de los equipos empleados para obtener la evidencia que permite juzgar la pertinencia de las hipótesis planteadas y la validez de las conclusiones aquí expresadas. Se intenta presentar la información necesaria para entender ¿qué se hizo?, ¿cómo se hizo? y ¿para qué se hizo? Además, se pone en perspectiva la instrumentación empleada respecto a la que se usa y comenta por otros grupos experimentales en el mundo.

El objetivo principal es evidenciar los mecanismos fisicoquímicos que definen la formación del dióxido de titanio nanoestructurado para lo que fue necesario el diseño y fabricación del sistema para llevar a cabo la anodización del titanio. Además, de idear maneras de evidenciar los mecanismos fisicoquímicos mientras este crecimiento se está dando y comparar esta evidencia con la caracterización del material por medio de pruebas analíticas. La información así reunida permite finalmente relacionar la formación de estructuras con los mecanismos y se puede contar con evidencias que permiten juzgar la dirección a plantear para alcanzar objetivos específicos en cuanto a tamaño, forma y propiedades de los nanotubos.

3.1. Espectroscopía de impedancia

Después de reconocer que las reacciones químicas no son más que el resultado del intercambio y re-arreglo de electrones y que en algunas de ellas, la carga eléctrica se puede suministrar por medio de un circuito eléctrico externo. Surge la importancia de analizar el medio donde se da lugar el intercambio de carga a través precisamente de las variables eléctricas; corriente y voltaje. El objetivo de la espectroscopía de impedancias es analizar la impedancia eléctrica del sistema de interés y proceder en dos direcciones: a) encontrar un circuito eléctrico equivalente con la esperanza que de manera fenomenológica se pueda relacionar este con los cambios del sistema o b) directamente rela-

cionar la impedancia con las variables fisicoquímicas por medios de modelos de causa efecto y cinética de intercambio de carga. En la mayoría de los casos la distinción es difícil de encontrar.

3.1.1. Motivación y arreglos mas empleados

La génesis de las estructuras simples como las que se presentan en los óxidos nanoestructurados es un reto interesante para la ciencia de los materiales, el origen de la forma, la estructura y finalmente la longitud y diámetro de los nanotubos se trata de evidenciar por técnicas muy variadas. La espectroscopía de impedancias es particularmente amigable para seguir la dinámica de los procesos eléctricos que tienen lugar en sistemas complejos, la oportunidad de seguir las variables eléctricas de manera precisa y versátil diferencia las familias de instrumentos existentes.

Medir las variables eléctricas a voltaje constante, medir las variables eléctricas a corriente constante, medir las variables eléctricas a frecuencia variable secuencial, medir las variables eléctricas a frecuencia aleatoria [49]. Además, es interesante el conocimiento de la distribución de potencial en el electrolito ya que este puede ser uniforme o no para lo cual se puede incluir electrodos adicionales y que pueden referir los resultados a puntos de referencia conocidos.

3.1.2. Instrumentación

Con la idea de seguir los procesos que dan origen a las formaciones nanotubulares, y determinar los principales fenómenos de transporte de carga en la superficies electrolito-óxido-titanio, se implementó el sistema de caracterización por *EIS*. Para ello fue necesario adecuar el sistema de crecimiento (celda y fuente voltaje dc de anodización) y de esta forma adicionar sobre la señal dc de polarización la señal ac para las medidas de impedancia. Como se ve en la figura 3.1, para el voltaje de anodización se usó una fuente analógica *BK Precisión* modelo 1761, que puede producir un voltaje de salida máximo de 70V (con un tamaño de paso mínimo de voltaje 0.1V).

La señal alterna (senoidal de 25mV pico y rango de frecuencia entre 1Hz-5kHz) producida por el amplificador *lock-in* Modelo *SR830 DSP Stanford Research System* se suma a la señal de anodización y de esta forma se polariza la celda. La corriente de la celda es sensada por la medida del voltaje a través de la resistencia $R1 = 250\Omega$ que se toma con un *Electrómetro High resistance system 6517 Keithley*. Para detectar la respuesta de la celda ante la señal alterna se implementó un filtro pasivo pasaaltas RC, con una frecuencia de corte suficientemente baja para evitar el paso de señales de polarización dc pero que no atenuará las señales de interés ($>1\text{Hz}$). Para ello se fijo una resistencia alta (pero menor que la de entrada del *Lock-in* $10M\Omega$) de $R =$

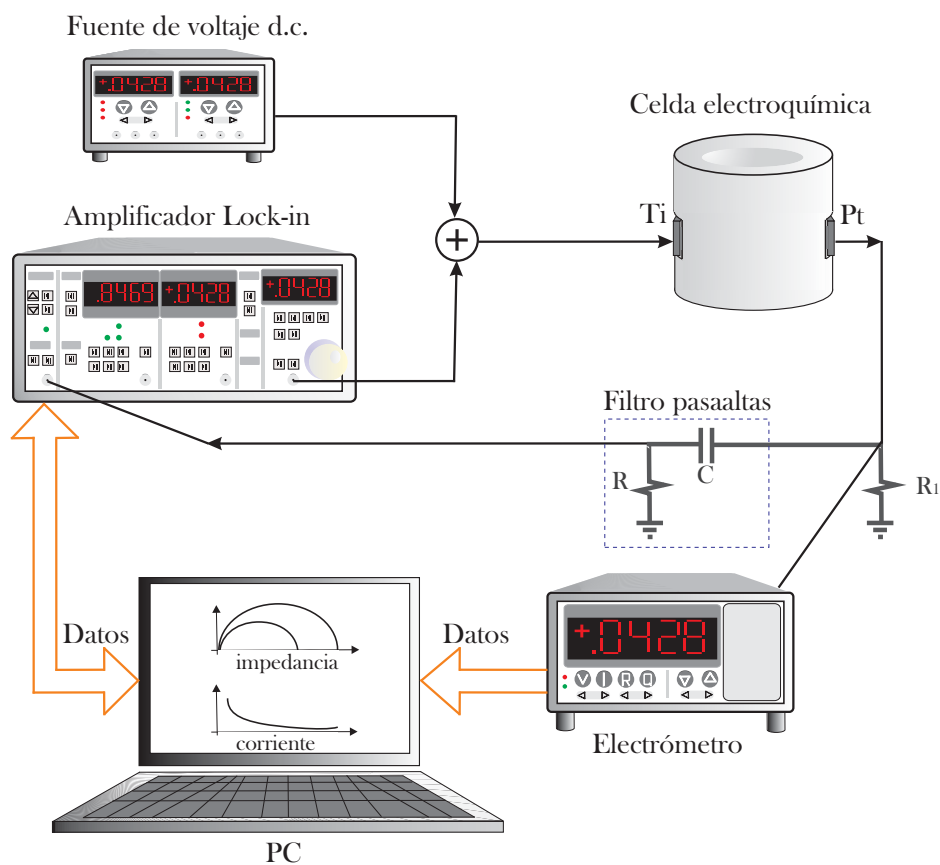


Figura 3.1: Representación pictórica del sistema de polarización y medida para la impedancia y la corriente. Cuadro punteado corresponde al filtro pasaaltas.

$500k\Omega$ y con una frecuencia de corte $\approx 0.3\text{Hz}$ se tiene un capacitor $C = 1\mu F$ (un valor comercial para un capacitor de polímero) usando la ecuación $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$. La respuesta producida por la perturbación senoidal es medida con el *lock-in* a través de la resistencia R . Los barridos de frecuencia de la señal senoidal y la toma de los datos fueron automatizados usando una tarjeta de adquisición *National Instruments GPIB-USB-B* conectada a un PC con una interfaz para los equipos de medida realizada a través de Matlab.

El diagrama esquemático de las ideas mencionadas anteriormente se resume en la figura 3.2.

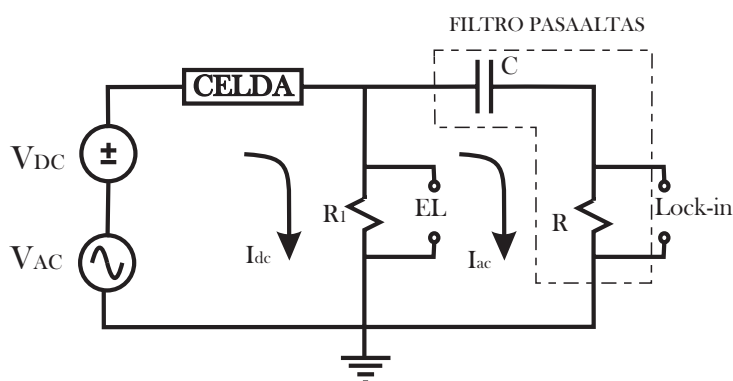


Figura 3.2: Diagrama esquemático del sistema usado para la polarización de la celda y las correspondientes medidas de impedancia y corriente. El electrómetro está representado como EL .

3.1.3. Celda Electroquímica

Se diseñó y construyó una celda clásica de dos electrodos de politetrafluoroetileno (teflón), debido a que la presencia de iones de flúor (aunque fue baja en concentración) podría producir disolución de componentes de vidrio y generar contaminación en la solución. La celda en forma cilíndrica tiene unas dimensiones interiores D de diámetro y H de alto como se muestra en la figura 3.3. La distancia aproximada entre electrodos fue de 6.2cm .

Como se puede observar en la figura 3.4, se hicieron en la celda 2 aperturas laterales en forma circular para colocar los dos electrodos, que se sostienen al sistema presionándolos por medio de tornillos que atraviesan láminas de acero y terminan en paredes de la celda. Los diámetros de exposición de los electrodos fueron de $\approx 0.8\text{cm}$ (área $A \approx 0.5\text{cm}^2$) para el ánodo y de $\approx 2\text{cm}$ (área $A \approx 1\text{cm}^2$) para el cátodo. Después de la síntesis, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas al aire.

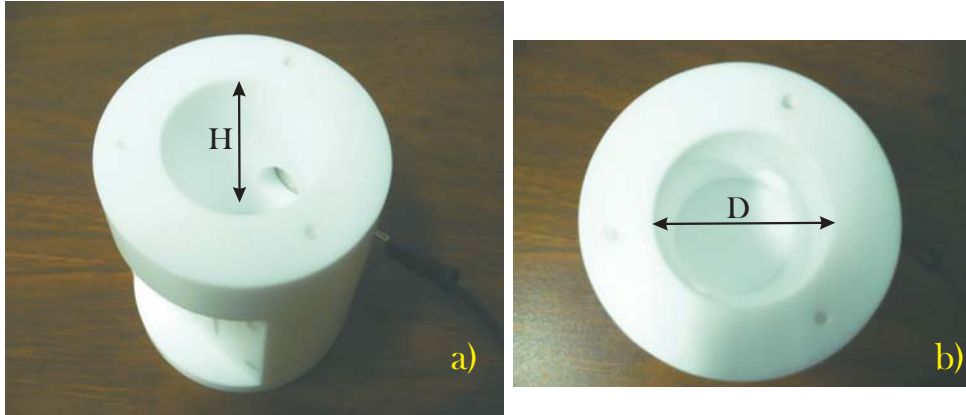


Figura 3.3: Imágenes de la celda electroquímica. En a) una vista en diagonal de la celda muestra la altura $H=7\text{cm}$, en b) una vista superior muestra el diámetro interno $D=5\text{cm}$.

3.1.4. Preparación de muestras

Las láminas de titanio con un espesor de 0.25mm (*Sigma-Aldrich* 99.7%) figura 3.5; fueron tratados en un baño ultrasónico con acetona por un tiempo de 10min y después secadas con aire [51]. Para todos los crecimientos se usó una lámina de Platino de un espesor de 0.05mm (*Sigma Aldrich* 99.99%) como cátodo (contraelectrodo).

3.1.5. Solución electrolito

Varios crecimientos bajo diferentes condiciones de solución, tiempo y voltaje fueron hechos, que se presentarán en la sección 4.1 del capítulo 4. Para la solución electrolito se usó un líquido polar dieléctrico conocido como etilenglicol (*Sigma Aldrich* 99.8%), fluoruro de amonio (*Sigma Aldrich* 99.99%) [38] y agua desionizada. Durante todas los experimentos se midió un pH de solución de 7. Las medidas fueron hechas a una temperatura promedio de 23°C y una humedad relativa media de 54%.

3.1.6. Interpretación de resultados

La información obtenida del equipo es el vector de voltaje en algún elemento del circuito (en la resistencia R de la figura 3.2 para este trabajo), en general diferente de la celda electroquímica, de esta información es necesario obtener el vector impedancia de la celda, y posteriormente graficar la impedancia real e imaginaria (Plano Complejo), la norma de la impedancia contra la frecuencia y al ángulo de fase de la impedancia contra la frecuencia (Diagrama de Bode). Es normal el requerir una reducción de ruido electrónico

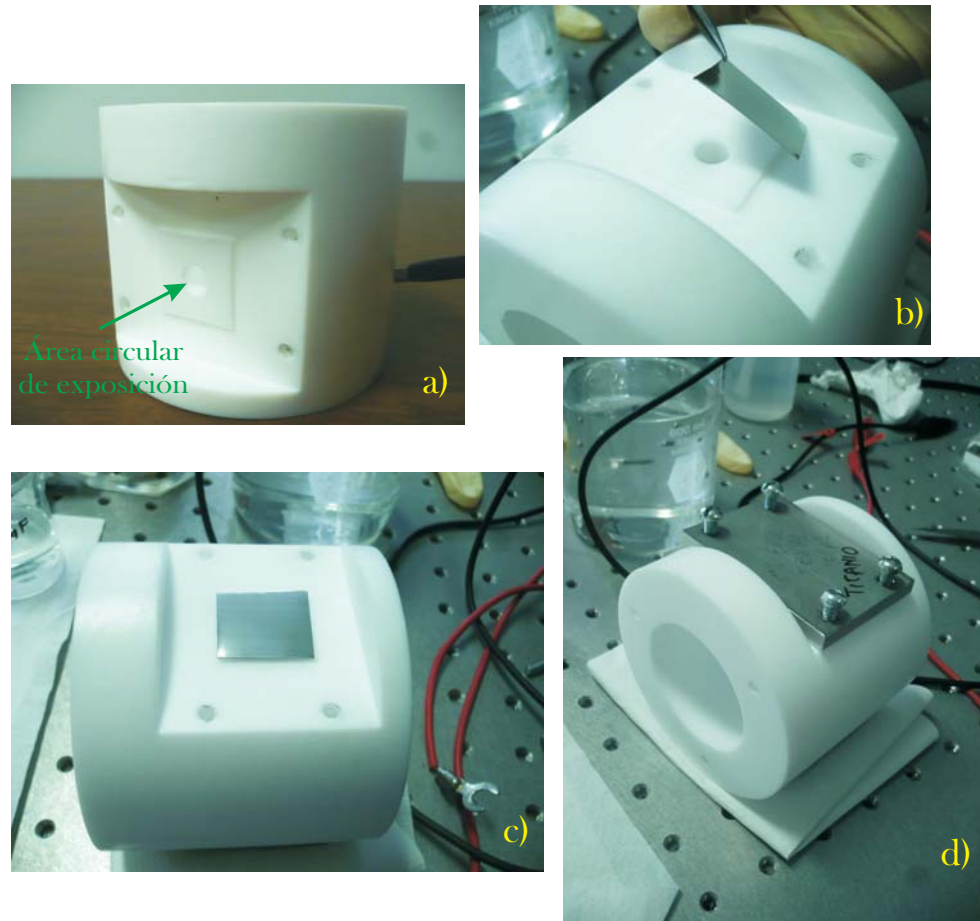


Figura 3.4: a) Apertura circular de la celda para el contacto del titanio con el electrolito. b) y c) muestran los instantes de inserción del titanio y en d) como los tornillos presionan la lámina de titanio contra la celda con la ayuda de una lámina de acero y 4 tornillos.

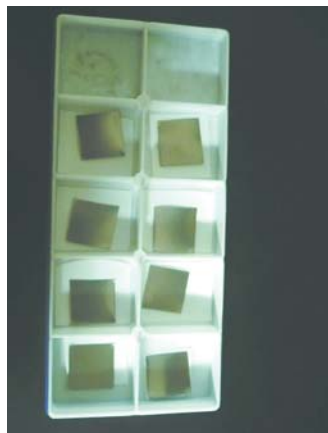


Figura 3.5: Láminas de titanio cortadas ($\approx 2\text{cm} \times 2\text{cm}$) y limpiadas en un baño ultrasónico con acetona

y la validación de los resultados por consistencia de causalidad.

3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido ha ganado mucha aceptación por permitir una fácil observación de la topografía superficial de las muestras y con ampliaciones que superan en mucho los límites ópticos. Además, tienen la ventaja de tener una gran distancia de trabajo. El análisis de la composición por *EDS* o por *WDS* permite una rápida cuantificación de la composición. Lo que define un equipo realmente versátil, el problema principal es la accesibilidad del equipo ya que el costo para alcanzar alta resolución limita el que este equipo sea muy común.

El funcionamiento es bien conocido, lo importante de remarcar es la resolución espacial para la topografía y la espacial para la composición. La estabilidad del haz de electrones y la región donde alcanzan la muestra debe ser tan estable y pequeña como se desee amplificar. Las fuentes de electrones fríos (efecto de campo) a diferencia de efecto termoiónico son las que permiten mejores resoluciones.

3.2.1. Equipo

Para realizar las mediciones tanto cualitativas (formaciones y calidad superficial de las muestras) como las cuantitativas (longitud, diámetro y tamaño de pared de los nanotubos) de las superficies se usó un *FESEM* Marca *Philips XL30 FEG* controlado completamente por computador figura 3.6.

La fuente fina de electrones de un sistema monocristalino de Hexaboburo de lantano permite alcanzar una resolución mayor en las imágenes, compara-



Figura 3.6: Imagen del *FESEM* en el IPICyT San Luis Potosí, usado para cuantificar la morfología de las muestras.

do con un *SEM* convencional con filamento de tungsteno. Las ampliificaciones usuales del *XL30* exceden las 200000 veces, con una resolución de 3.5nm usando un voltaje de aceleración de 30kV. Algunas especificaciones técnicas del equipo se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Especificaciones relevantes de *FESEM Philips XL30*

Resolución	2nm
Voltaje de aceleración	0.2 hasta 30kV
Cañon de electrones	Emisión de campo
Ampliificaciones	15 hasta ~ 1000000

Cuando la películas permanecían adheridas al titanio, estas se montaban completas (junto con la lámina titanio base) en un portamuestras cilíndrico como se aprecia en la figura 3.7. En las muestras donde no había buena adherencia del óxido al titanio se decidió preparar ésta como fragmentos (polvo) encima de la cinta conductora de carbón sobre los portamuestras con la idea de explorar las diferentes zonas, por lo tanto, la parte superior, la inferior y la lateral de los arreglos de nanotubos.

3.2.2. Preparación de muestras

La preparación de muestras es muy importante para la interpelación de los resultados, si lo que se desea es obtener una imagen “bonita”, por accidente se puede lograr, si se desea cuantificar y decidir en función de la información que se obtiene y reconociendo que el campo visual para muy altas ampliificaciones es muy reducido es necesario ser consistente en la región a ser analizada.



Figura 3.7: Imagen de las muestras montadas sobre los portamuestras antes de las mediciones en el *FESEM*.

3.2.3. Sugerencias

Los nanotubos de dióxido de titanio anódicos presentan una morfología cilíndrica, donde el fondo (parte inferior) de los tubos es cerrado y la parte superior abierta (boca de los nanotubos) como se muestra en la figura 3.8 (con una diferencia de los nanotubos de alúmina, donde las paredes son compartidas en los de TiO_2 los nanotubos aparecen separados uno del otro en estructura hexagonal-un tubo rodeado de 6).

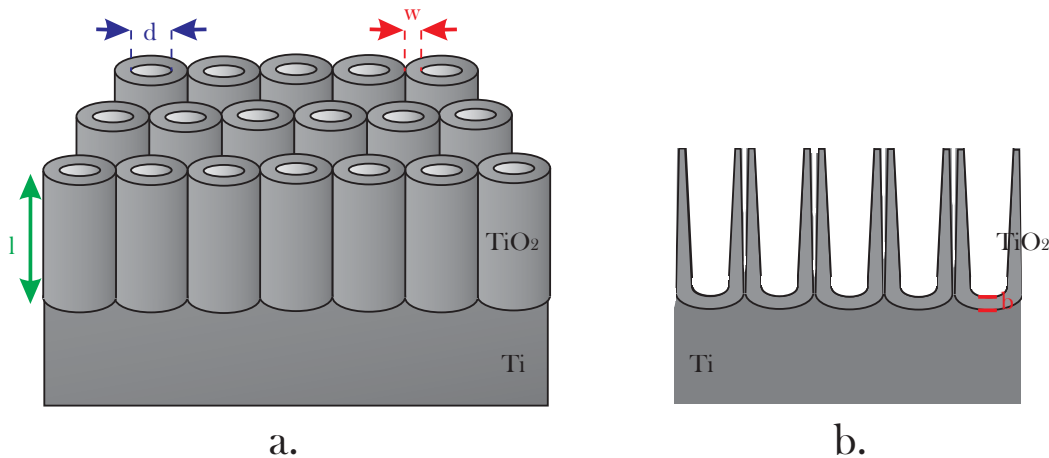


Figura 3.8: Dibujo esquemático para visualizar la morfología de los nanotubos de TiO_2 : a. imagen en 3 dimensiones para observar la longitud, diámetro interno y espesor de pared de los nanotubos sobre el titanio. b. Corte axial para mostrar la barrera en el fondo de los nanotubos.

Únicamente cuando la muestra se desprende total o parcialmente del titanio sustrato fue posible realizar las medidas de longitud de los nanotubos y visualizar el fondo de los mismos a través de *SEM*.

Como muestra la imagen en la figura 3.9, la boca de los tubos aparece

cubierta por una capa densa algunas veces tipo barrera de unos pocos nanómetros y otras tipo esponja (esta última debida a la disolución química). Debido a que experimentalmente el crecimiento del óxido anódico se da en las dos interfases [17](metal-óxido y óxido-electrolito) probablemente la capa barrera en la boca de los tubos se deba a la formación de óxido de titanio nuevo y algunas veces la apariencia de ésta tipo esponja se puede justificar por la disolución química no ordenada.

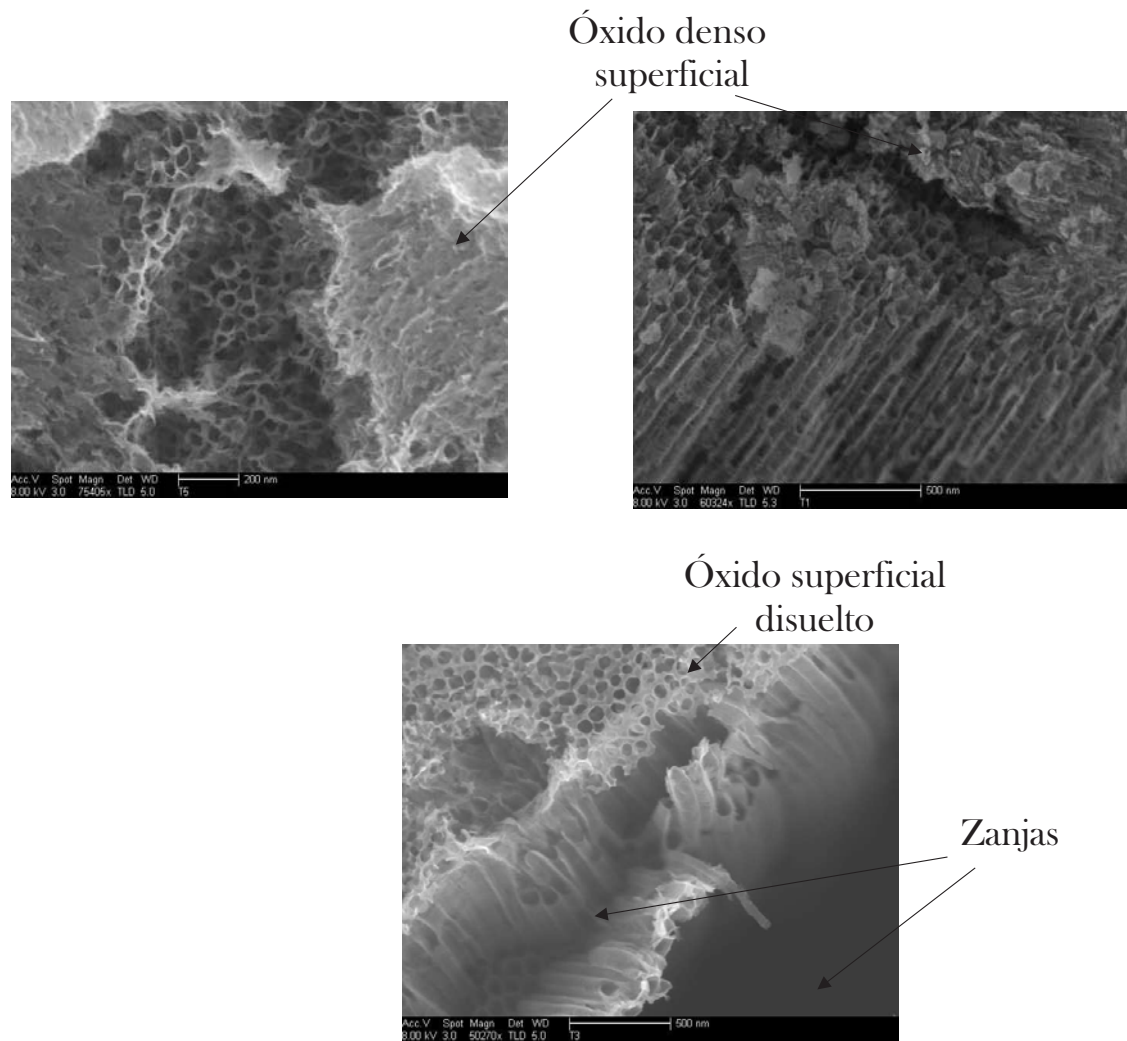


Figura 3.9: Imágenes de *SEM* que muestran la formación del óxido delgado superficial (compacto y disuelto parcialmente) y algunas zanjas que separan este óxido y posibilitan las medidas

La aparición de esta capa de óxido imposibilita (además de no ser deseada en aplicaciones tecnológicas [52]) la observación morfológica de los nanotubos en microscopía electrónica.

Para acceder a la región superficial del material deseado (libre del óxido nuevo) y de esta forma disponer de muestra para realizar las observaciones y posteriores medidas del diámetro interno y espesor de pared, se propuso buscar algunas zanjas en la superficie (ver figura 3.9) que permiten ver en algunas zonas la superficie del titanio, y desde ellas, los nanotubos saliendo hacia afuera del sustrato.

Sólo en unas pocas muestras se observó este tipo de zanjas que permitieron visualizar los nanotubos sin la presencia de la capa de óxido delgado superficial. En las otras fue necesario inducir mecánicamente a través del uso de unas pinzas una limpieza del óxido no deseado. Esto último puede producir un error en cuanto a la profundidad con la que se induce el desprendimiento, y así tener un intervalo de valores (aunque muy reducido) de las variables W y d .

Para la medición de los diferentes parámetros de los nanotubos usando *SEM*, fue necesario un software de procesamiento de imágenes. En este caso se utilizó el programa *CorelDraw X3*, que permite realizar comparaciones de líneas usando la referencia (aparece como escala de medida, por ejemplo 100nm) de las imágenes de *SEM*.

3.3. Perfilómetro

Debido a la incapacidad de realizar las medidas de longitud por medio de *SEM* en las muestras que no se desprendieron del titanio, surgió la necesidad de usar una técnica alternativa.

La perfilometría de contacto es una técnica para análisis morfométrico y morfológico de texturas superficiales que utiliza principios relativamente simples. Como se mencionó, una punta de diamante se desliza de forma vertical en contacto con la superficie de la muestra. El interés radica en que la posición en altura de la punta genera una señal analógica eléctrica que posee la información relativa a la morfometría superficial.

3.3.1. Equipo

Para las medidas de los perfiles de las muestras de dióxido de titanio nanoestructurado que no se desprendieron del sustrato, se utilizó un perfilómetro *Form Talysurf* del Centro Nacional de Metrología CENAM debidamente calibrado [53].

3.4. Matlab

Matlab es un lenguaje de programación de alto desempeño usado para solucionar problemas que involucren computación técnica. Matlab integra

técnicas de adquisición, preprocesamiento y visualización de datos, además permite desarrollar algoritmos de programación y simulación a través de entornos de fácil uso.

3.4.1. Adquisición automática de datos

Una de las grandes características de Matlab es que permite la adquisición de datos de equipos externos a través de interfaces USB soportadas por medio de objetos VISA-USB. Esta arquitectura estándar para instrumentos virtuales VISA permite la comunicación con equipos que poseen puertos GPIB. De esta forma el *Lock-in* y el electrómetro, fueron manipulados totalmente de forma automatizada utilizando la tarjeta de adquisición GPIB-USB controlada por las plataformas propias de Matlab.

A continuación se presenta en diagrama de flujo concerniente con el control de los instrumentos usados para la síntesis de las muestras figura 3.10.

Al inicio del programa se inicializan los parámetros del lock-in como la constante de tiempo (que por previos experimentos se fijo en 300ms) y sensibilidad. Para el electrómetro se habilitó la configuración de sensado de voltaje.

Antes del ciclo exterior usado para los N (que depende del tiempo de anodización) barridos de frecuencia se inicia una variable clock de Matlab que permite realizar las medidas de tiempo. Después en el ciclo interno usado para un barrido de frecuencia desde 1Hz hasta 5kHz (con 500 puntos), se escribe el valor correspondiente a la frecuencia de la señal senoidal que se introduce en la celda y de forma seguida se leen el vector de voltaje en magnitud y fase del lock-in, el voltaje dc del electrómetro y el tiempo de Matlab.

Los datos generados y leído concernientes con la frecuencia, amplitud y fase de voltaje (necesario para el calculo de la impedancia), tiempo, y voltaje dc (para el calculo de la corriente de celda), fueron almacenados en cada barrido de aproximadamente 98s, en un arreglo matricial de 500 filas (número de puntos frecuencias usadas en el rango 1-5kHz) por 5 columnas (referentes a las variables últimamente mencionadas).

Debido a que la última señal que produce el lock-in corresponde a una senoidal con una frecuencia de 5kHz, y como en el siguiente barrido de frecuencias se empieza de nuevo en 1Hz, además que este cambio le cuesta un corto tiempo al lock-in se decidió realizar una pausa en el sistema de 3s para lograr la estabilidad del lock-in ante este gran cambio en la frecuencia.

3.4.2. Proceso de información

En cada uno de los barridos de frecuencia (intervalo 1Hz-5kHz) se genera un archivo de 500×5 que tarda alrededor de 98s. Para un tiempo de anodización de 14h, se obtiene un número de 514 barridos. Con Matlab se

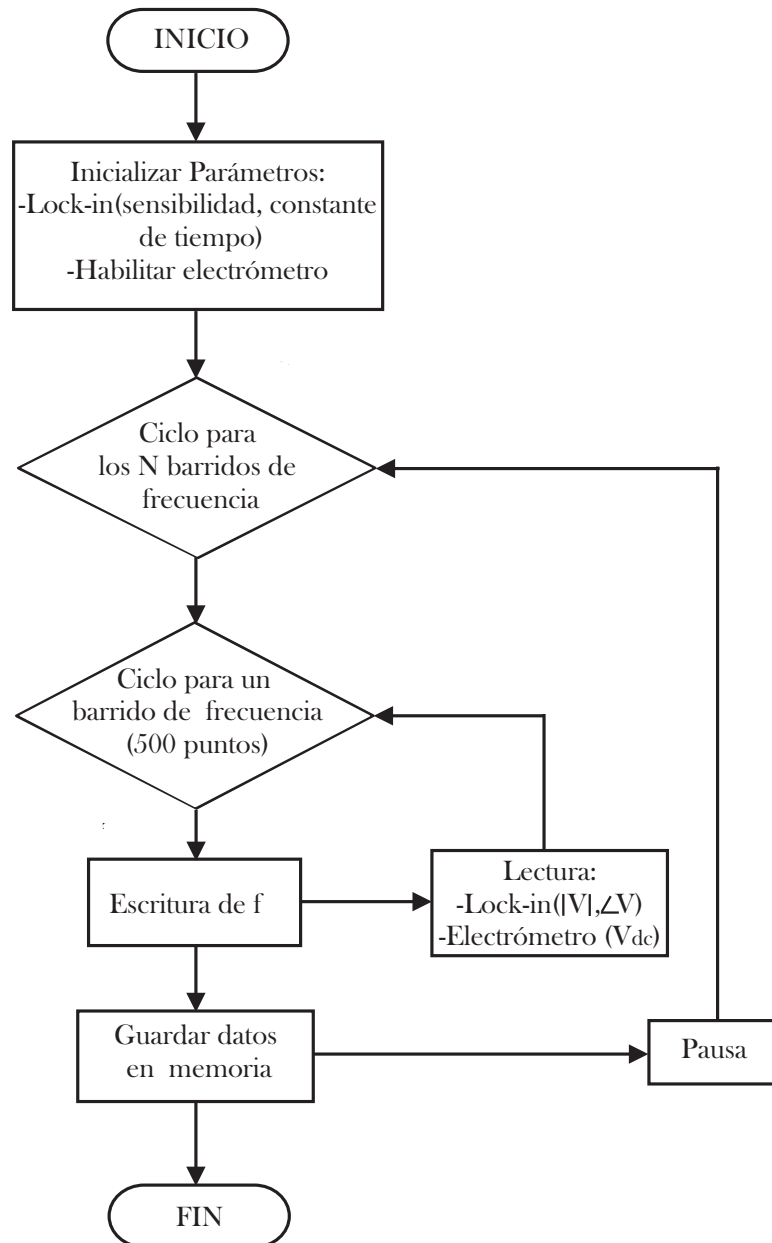


Figura 3.10: Diagrama de flujo simplificado del programa de control (escritura y lectura) de los equipos para la síntesis de las muestras y la caracterización por *EIS*.

dispone de las herramientas para la lectura de estos archivos que permitieron generar las curvas de corriente transitoria total y de impedancia (en el plano complejo y diagrama de Bode) para cada uno de los barridos.

La impedancia es una función compleja, y para este tipo de funciones se han desarrollado una serie transformadas especiales para su análisis. La transformada Kramers–Kronig permite obtener la parte real de la función compleja a través del conocimiento de la parte imaginaria, o viceversa [50].

Las relaciones Kramers-Kronig se expresan para una función compleja de la forma $\chi(\omega) = \chi_1(\omega) + i\chi_2(\omega)$ como:

$$\chi_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad y \quad \chi_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

en la práctica, estas relaciones permiten validar datos experimentales y tomar criterios de instrumentación en términos de las medidas realizadas. Un inconveniente de esta transformada, es que los algoritmos para implementarla son costosos computacionalmente y requieren de tiempo de cálculo. Alternativamente y en particular para los datos de impedancia, se ha desarrollado otra transformada conocida como Z-HIT, que permite inferir la magnitud de la impedancia a partir del conocimiento de la fase de ésta.

La transformada Z-HIT se expresa como:

$$\ln |H(\omega_0)| = const. + \frac{2}{\pi} \int_{\omega_s}^{\omega_0} \varphi(\omega) d \ln \omega + \gamma \frac{d\varphi(\omega_0)}{d \ln \omega}$$

donde $|H(\omega_0)|$ es la magnitud de la función compleja calculada, $\varphi(\omega)$ es la fase de la función compleja experimental, *const.* indica una constante. Hoy en día están disponibles comercialmente procedimientos numéricos que sacan ventaja de la anterior relación implementados para paquetes de software de análisis de impedancia. En contraste a la transformada Kramers-Kronig, la transformada Z-HIT involucra la evaluación de una "integral de impedancia local" (ω_s y ω_0 en la integral) y por eso evita la extrapolación a las frecuencias cero e infinito.

Como ejemplo, para la validación de los datos experimentales de *EIS* en este documento, se muestra en la figura 3.11, el diagrama de Bode para los datos de la fase experimental en a. y la comparación entre el cálculo Z-HIT y la medida de la magnitud de la impedancia se muestran en b. Se puede ver la buena concordancia que existe entre el cálculo teórico de los datos de impedancia y los valores experimentales de la misma.

Todos y cada uno de los ajustes de los datos de impedancia y la validación de los mismo usando la transformada Z-HIT, fueron realizados en la etapa de la estancia de investigación en la Universidad de Texas en Arlington. Sólo por mencionar, y sin entrar en muchos detalles en relación al equipo utilizado

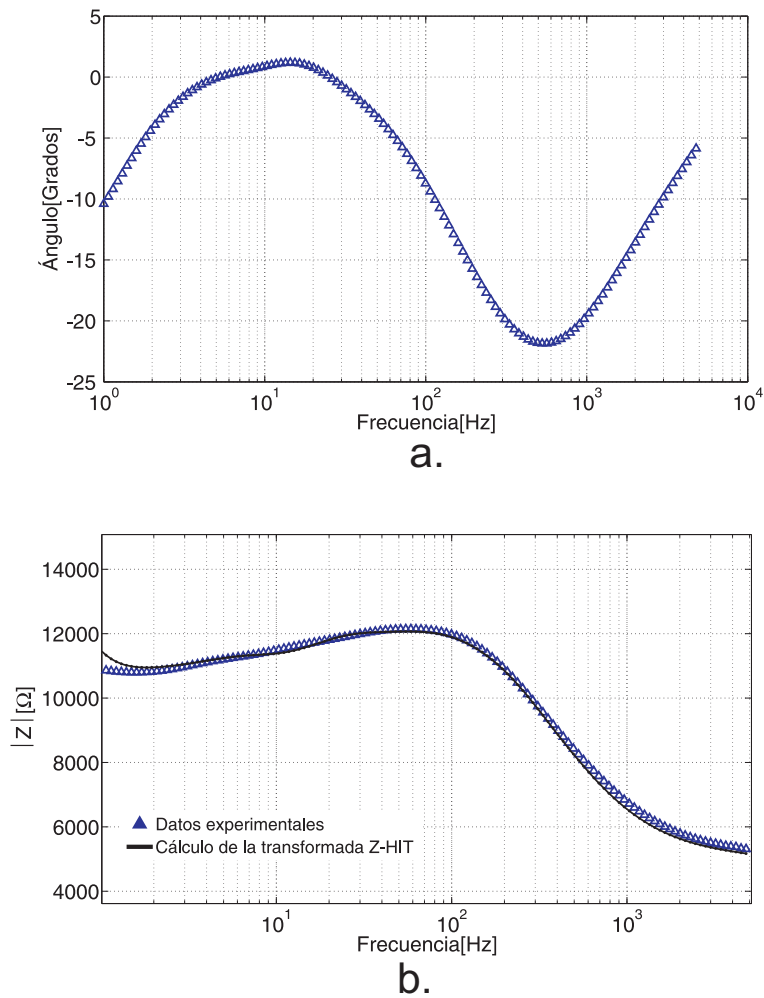


Figura 3.11: Diagrama de Bode para los datos experimentales de la Fase a. y la comparación de los cálculos de la magnitud realizados usando la transformada Z-HIT y los datos de la magnitud de la impedancia b. Estos datos experimentales corresponden a la muestra T5 en 14h.

para estos análisis, se usó un fotospectroscopio diseñado para sistemas fotoelectroquímicos para un amplio intervalo de aplicaciones, ZAHNER CIMPS¹ y el soporte software de simulación SIM THAFEL.

¹Controlled Intensity Modulated Photo Spectroscopy

Capítulo 4

Resultados y Análisis

En esta sección se presentan los resultados obtenidos y el análisis de los mismos. Comentados en función de resultados complementarios recientemente publicados.

4.1. Diseño de experimentos

Gran parte de este trabajo estuvo dedicado a la recolección de información acerca de este material como se discutió en el capítulo 1 y 2. Aunque en la literatura existen muy buenos trabajos en donde se presenta un cierto control sobre la morfología final en las superficies nanotubulares de TiO_2 anódico, por ejemplo, la síntesis de espesores de $\approx 1\mu\text{m}$ [38], de estructuras perfectamente hexagonales [54, 55], y de alineamiento perfecto de los tubos [56]; hoy en día no existe un modelo que explique todos los procesos y mecanismos para el entendimiento de estas formaciones y brinden información detallada de las primeras etapas, la evolución de las mismas y la morfología final.

Por estas razones, y además de la importancia de este material (como se vió en el capítulo 1), en esta sección se mostrará un método optimizado de diseño experimental para la síntesis, que hace uso de técnicas estadísticas como las desarrolladas por Taguchi.

La idea general consiste en determinar cuáles parámetros electroquímicos y de qué forma estos afectan las superficies sintetizadas. Según la revisión bibliográfica para la determinación del estado del arte alrededor de este tema, los parámetros clave para controlar el crecimiento de los nanotubos son:

Electrolito: Es uno de los parámetros más importantes en el crecimiento de los nanotubos, como se mencionó en la sección 1.1.3 acerca de las generaciones de nanotubos de TiO_2 anódicos, existe una fuerte tendencia a la disolución del óxido formado en electrolitos acuosos. Debido a esto y que se ha reportado un cierto control de la morfología final, se decidió usar etilenglicol [35, 36, 54, 47].

Concentración del los iones de flúor: La concentración de fluoruros y por

lo tanto de los aniones F^- , es un compromiso debido a que éstos mantienen la velocidad de disolución en el fondo del tubo asegurando el crecimiento, pero también son los encargados de disolver la boca de los mismos. Durante este trabajo se usó fluoruro de amonio NH_4F .

pH: Otro parámetro fundamental es el pH, debido a los estudios de los grupos Grimes y Schmuki [21, 28, 34], existe una alta velocidad de disolución del óxido en electrolitos ácidos. Además, la concentración de fluoruro afecta el pH, aunque en este trabajo se usa un pH neutro (la concentración del NH_4F es relativamente baja en el volumen de la solución).

Tiempo: La duración del proceso de anodización también es otra variable importante. La longitud de los tubos se incrementa (hasta un valor máximo) con el tiempo, después de este valor la longitud se mantiene constante (equilibrio entre oxidación y disolución o condición de estado estable) y eventualmente decae (debido principalmente a que algunas regiones del óxido anódico se separan del electrodo, fenómeno reportado como colapso de estructura tubular [35]).

Potencial o voltaje de anodización: Dado que el voltaje de polarización afecta la longitud y el diámetro de los tubos, debido principalmente a que éste determina la magnitud del campo eléctrico a través de la capa barrera. Es por eso que la mayoría de trabajos en la literatura utilizan condiciones potencioestáticas (aplicar un voltaje constante y monitorear la evolución de la corriente), en vez de trabajar bajo condiciones de formación galvanostáticas [57] (se realiza un seguimiento al voltaje de celda mientras se aplica una corriente constante).

Cantidad de agua: Según la reacción para la formación del óxido (reacción 2.10), es necesaria la presencia de agua en la solución, aunque en la ausencia de ésta durante la preparación del electrolito, las pequeñas cantidades requeridas para iniciar la reacción son tomadas de la atmosfera.

Existen otras variables que pueden afectar considerablemente los resultados finales, entre estas se encuentra la temperatura y la humedad relativa. La temperatura del electrolito afecta la velocidad de disolución, por ejemplo en electrolitos acuosos y a bajas temperaturas $\approx 2^{\circ}C$ se imposibilita el crecimiento de tubos [58], y en medios orgánicos (donde la disolución se minimiza) es posible la síntesis de tubos en un amplio rango de temperaturas $0 - 44^{\circ}C$ [59]. Es necesario mencionar también que las pequeñas cantidades de agua que se pueden tomar de la atmosfera varían según la humedad relativa. Pero aunque estas variables no fueron controladas durante este trabajo si fueron monitoreadas y registradas como condiciones estándar de trabajo.

Después de comentar alrededor de los principales parámetros que afectan las superficies finales sintetizadas, se decidió realizar el estudio de la influencia de los cuatro parámetros; tiempo, potencial, concentración de iones y cantidad de agua en electrolito. Para esta etapa se decidió trabajar con una

estrategia experimental estadísticamente eficiente que utiliza experimentos factoriales fraccionarios (FFEs) basado en el uso de arreglos ortogonales que minimicen la repetitividad, el costo y el tiempo de experimentación. Se propuso un arreglo ortogonal [60] L8 con los cuatro factores mencionados y dos niveles para cada uno de ellos, como se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Arreglo ortogonal L8 usado para el diseño experimental en la síntesis de las superficies nanotubulares de óxido de titanio anódico.

Muestra	Voltaje (V)	NH_4F (% w)	Agua (% vol)	Tiempo(h)
T1	30	0.25	— o —	14
T2	60	0.25	— o —	34
T3	60	0.25	3	14
T4	30	0.25	3	34
T5	30	0.5	— o —	34
T6	30	0.5	3	14
T7	60	0.5	— o —	14
T8	60	0.5	3	34

La principal razón al emplear el método de diseño experimental Taguchi, es que se usa arreglos ortogonales que permiten estudiar el espacio completo de los parámetros únicamente utilizando un número limitado de experimentos [60]. Esta técnica de diseño experimental es ampliamente usada para la optimización de los parámetros de diversos procesos en aras de mejorar las propiedades de calidad por ejemplo en algún producto.

Los estudios hasta hoy realizados para la síntesis de los nanotubos de Titania anódica, utilizan las técnicas convencionales de diseño experimental (ven el efecto de un parámetro por su influencia en los resultados tras diversos experimentos donde únicamente se cambia este y los demás permanecen fijos) que por lo general son más complejos (en relación al número de experimentos a realizar cuando se incrementa el número de parámetros, el tiempo que ellos implican y el respectivo costo), llegan a ser repetitivos y además no siempre conducen a los objetivos deseados.

Como se mencionó, la idea del diseño experimental Taguchi radica en el potencial para indicar la influencia de los parámetros de síntesis en la morfología final de las superficies. Los pasos para este diseño fueron: 1. Selección de las variables de salida (longitud, espesor de pared, diámetro y algunas descripciones cualitativas en relación a la calidad de las muestras finales). 2. Identificación de los factores y los respectivos niveles (listados anteriormente). 3. Selección del arreglo ortogonal (L8). 4. Análisis de los resultados (en este documento se usará el análisis de varianza *ANOVA*¹) y en relación a estos

¹Analysis of Variance

indicar qué parámetros representan la mayor influencia sobre la morfología de los nanotubos.

4.2. Resultados Analíticos

4.2.1. Transitorio de Corriente

La figura 4.1 compara perfiles seleccionados corriente vs tiempo obtenidos durante el crecimiento de nanotubos de TiO_2 bajo diferentes condiciones experimentales (ver tabla 4.1). Es claro de cada una de ellas que después de encendida la fuente de voltaje, aparece una corriente brusca (crece desde $\approx 0A$ hasta un valor determinado por la resistencia del sistema electroquímico), que empieza a caer de forma exponencial, debido principalmente a la formación de óxido. Este óxido que crece durante los primeros instantes de tiempo se comporta como una barrera para el movimiento de carga. Aunque las reacciones de disolución y oxidación están presentes desde el inicio, la segunda con mayor intensidad en la primera región, según la caída exponencial de la corriente, hasta que esta alcanza un valor casi constante, momento en el que las reacciones se consideran iguales (condición de estado estable).

La comparación de las muestras T3 y T4 muestra que el efecto del potencial se manifiesta en corrientes altas (T3 sintetizada a 60V y T4 a 30V). En relación a la morfología de los nanotubos, las dimensiones de la T3 son aproximadamente el doble de T4.

También se compara el transitorio de corriente para las muestras T3 y T8 con el objeto de mostrar el efecto de la concentración de NH_4F (0.5M para T8 y 0.25M para T3) en presencia de agua y a un potencial de 60V; la corriente es mayor durante todo el crecimiento pero ambas tienden al mismo valor en un tiempo de 13-14h. Schmuki [44] indica que en potenciales encima de 40V, la corriente de estado estable parece depender menormente del potencial aplicado. Para los datos de este trabajo (potenciales de 30 y 60V), la corriente de estado estable depende del potencial aplicado.

De estos perfiles se observa que cuando la corriente transitoria se estabiliza en tiempos cortos (se alcanza rápidamente el estado estable) los nanotubos resultantes son generalmente cortos. Por ejemplo la comparación de las muestras T5 y T6. En T5 (30V, 0.5M NH_4F , sin agua) el perfil de corriente es agudamente descendiente en un corto tiempo hasta llegar al estado estable en $\approx 30min$, mientras en T6 (30V, 0.5M NH_4F , con agua) la corriente decrece más levemente y se estabiliza en corriente más bajas para un tiempo $t > 14h$. Otro ejemplo claro se puede hacer con las muestras T2 y T3, esta última alcanzando el estado estable en un valor prolongado de tiempo $t \approx 20h$ conduciendo a una longitud de tubos mayor (ver subsección 4.2.3).

Es claro que en la presencia de agua las curvas $I vs t$ son en general más

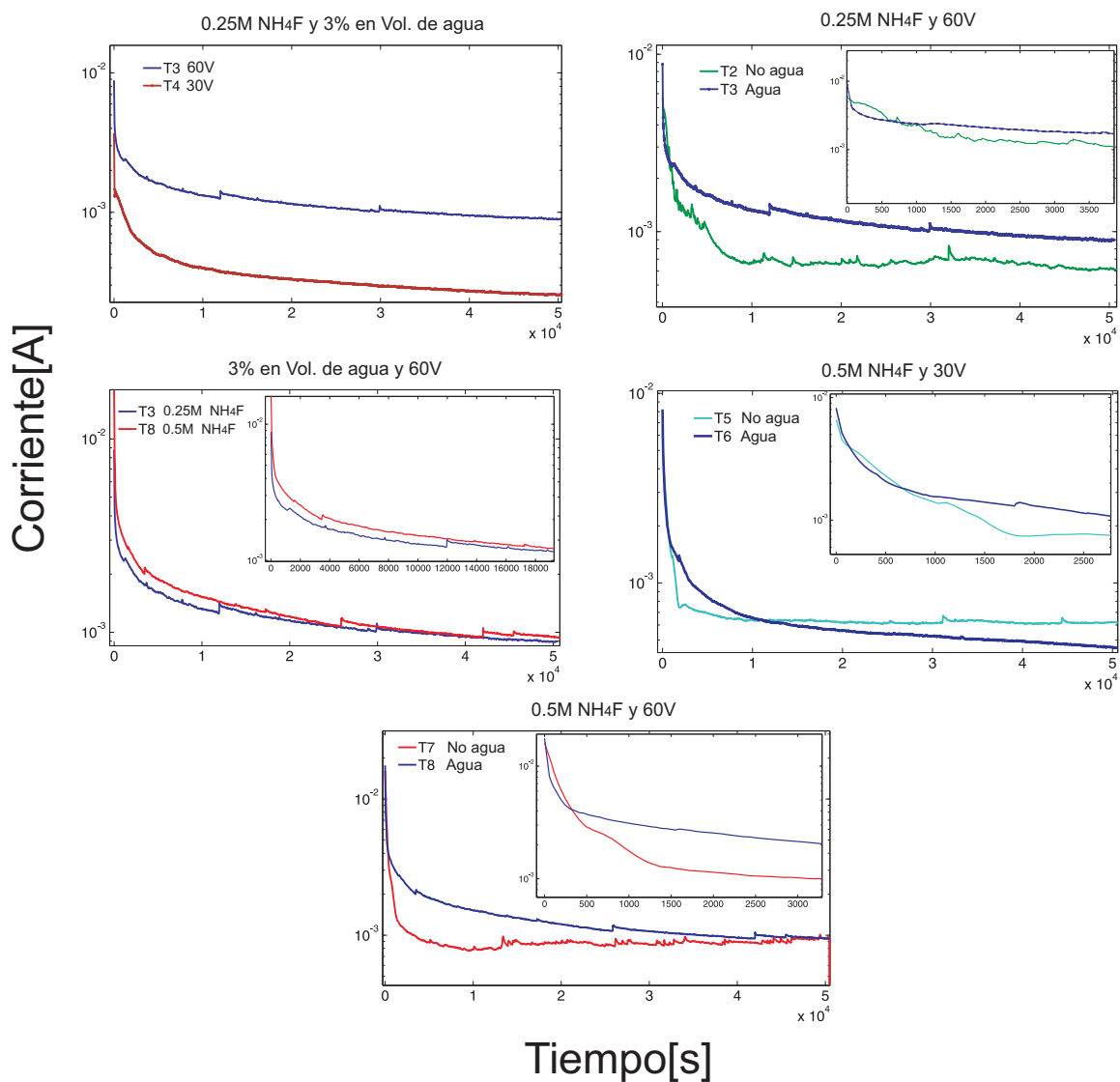


Figura 4.1: Perfiles seleccionados para el transitorio de corriente que permite realizar las comparaciones bajo los efectos de alto o bajo potencial, agua y flúor.

ruidosas. Por el momento no tenemos explicación del por qué se presenta este comportamiento, pero de estos resultados es claro que no se puede pensar en la generación de estas oscilaciones como parte de la evolución de gas O_2 debido a la electrólisis del agua, como se se menciona en [44].

La corriente inicial es mayor cuando se trabaja en presencia de agua en comparación con las muestras crecidas sin la misma. Antes de alcanzar el estado estable ocurre un doble cruce de las curvas I vs t , señalando la interacción compleja del agua con las otras variables. De hecho, Schmuki [47] recientemente publicó la influencia del agua en el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 anódicos y concluyó que una pequeña cantidad de H_2O (1% VOL) es óptima para la eficiencia de crecimiento y la longitud de los nanotubos.

4.2.2. Curvas de impedancia

La figura 4.2 muestra una curva representativa de EIS en el plano complejo (tomada para la muestra T4 en 34h) junto con dos ajustes correspondientes a los circuitos equivalentes a. y b. mostrados en la figura 4.3. En consideración a los puntos experimentales, estos fueron tomados en un intervalo de frecuencia entre 1Hz y 5kHz. Es claro de esta figura, la presencia de un lazo capacitivo a altas frecuencias seguido por un lazo inductivo en frecuencias medias y finalmente otro capacitivo en frecuencias bajas. Además, el buen ajuste que se logra con el circuito correspondiente al modelo 1, permitió elegir éste para el resto del trabajo.

Como regla general, todas las curvas obtenidas durante el crecimiento de los nanotubos bajo diferentes condiciones (tabla 4.1) son a primera vista similares a las reportadas durante el crecimiento de óxido sobre Tungsteno (W) [61] y Niobio (Nb) [62] en voltajes altos y en la presencia de agentes fluoruro como disolventes. La anodización de W y Nb condujo a una capa barrera sin la formación de estructuras nanotubulares y por eso la similitud de las gráficas EIS para este sistema con las de W y Nb, que apuntan hacia un efecto dominante de una capa de óxido barrera en el comportamiento de impedancia. Sin embargo, como se ha hablado (y se mostrará en las imágenes de microscopía subsección 4.2.3) con las condiciones experimentales en este trabajo se ha podido crecer superficies nanotubulares de TiO_2 .

Como se mencionó, existen 3 regiones principales de frecuencia: En frecuencias altas, un semicírculo caracterizado por la conexión paralelo de la resistencia y capacitancia de la capa barrera R_b y C_b respectivamente; la primera sensa el movimiento de vacancias metálicas y de oxígeno dentro de la barrera bajo el efecto del alto campo eléctrico. En frecuencias intermedias el lazo inductivo se caracteriza por una conexión en serie de una resistencia R_{sc} y una pseudoinductancia L_{sc} relacionadas con la carga superficial en la interfase óxido-electrolito. Los modelos de Bojinov asignaron esto a la presencia

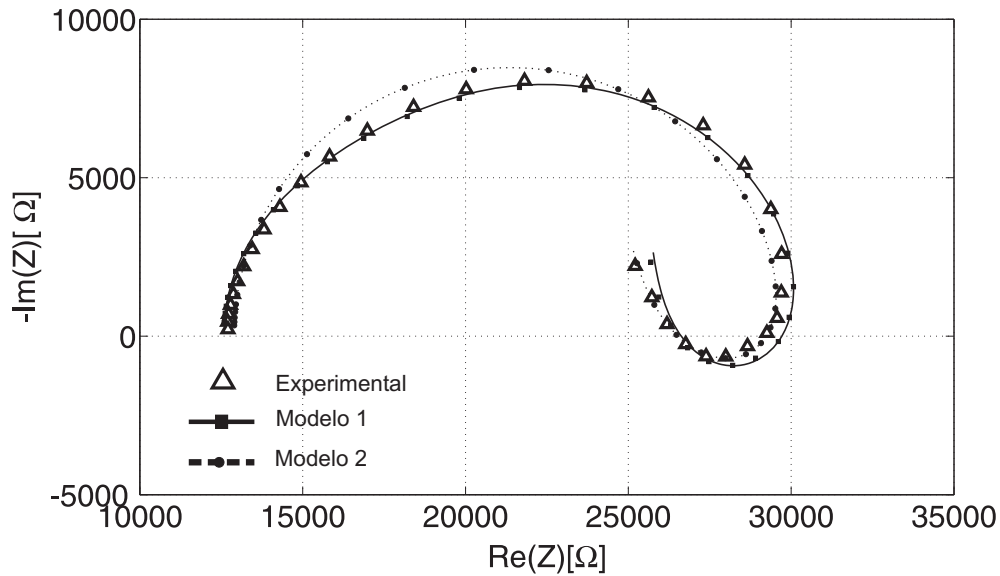


Figura 4.2: Comparación de los ajustes de impedancia realizados usando el modelo 1 y 2 para la muestra T4 en 34h.

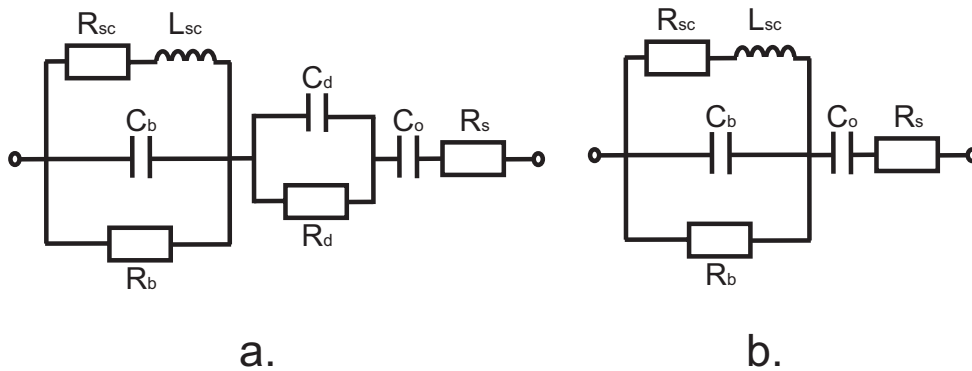


Figura 4.3: Circuitos eléctricos equivalentes para el ajuste de los datos de impedancia. a. en el modelo 1, R_{sc} y L_{sc} son la resistencia y pseudoinductancia debidas a la carga superficial, C_b y R_b capacitancia y resistencia características de la barrera, C_d y R_d capacitancia de la doble capa y resistencia de disolución en la interfase óxido-electrolito, C_o la pseudocapacitancia farádica y finalmente R_s resistencia de la solución electrolito. b. modelo 2 aparece como una versión simplificada cuando la disolución no presenta un papel importante en el sistema.

de iones negativos adsorbidos (en nuestro caso F^- y TiF_6^{2-}) en la interfase óxido-electrolito. La presencia los iones F^- se manifiestan en parámetros mostrados en los componentes eléctricos en paralelo R_d y C_d ; resistencia de disolución y capacitancia de la doble capa respectivamente. Finalmente una línea recta en frecuencias bajas asociada con un componente capacitivo, se representa por el componente C_0 y se asigna a la relajación de la película delgada con la modulación ac.

Una característica llamativa de los espectros de impedancia es el mencionado lazo inductivo (poco común en sistemas electroquímicos). Bojinov [63, 61] asigna este comportamiento pseudoinductivo (o capacitancia negativa) al incremento de la velocidad de transporte de defectos puntuales dominantes (vacancias aniónicas) a través del óxido debido a la presencia de carga superficial construida a partir de portadores de carga de signo opuesto.

En la figura 4.4 se presentan las curvas de *EIS* obtenidas en diferentes tiempos durante el crecimiento de la muestra T4 (debido principalmente a que fue sintetizada con las condiciones estándar para el crecimiento de nanotubos de TiO_2 anódicos y por lo tanto, etilenglicol, agua y poco flúor) y los resultados del ajuste, línea continua, se presentan en la tabla 4.2. Estos seis tiempos representativos son indicados en el perfil corriente tiempo de la figura 4.4. En las etapas iniciales del crecimiento (100s, en la curva del plano complejo) se forma una capa barrera compacta (probablemente hidratada en el contacto con el electrolito y representada como $TiO_2 - Ti(OH)_4$ como reportan las medidas *XPS* en [64]). Esta capa es inmediatamente atacada por los iones fluoruro que disuelven parcialmente la barrera e inician una leve perforación del titanio sustrato (esto se puede concluir debido a la existencia de los lazos de medias y altas frecuencias presentes desde el principio del crecimiento). Dados los múltiples procesos que ocurren en las etapas iniciales, debido al cambio del sistema de una condición de equilibrio a una de no equilibrio en el instante de encender la fuente de voltaje d.c., los datos de impedancia y el ajuste de estos carecen de precisión. Además, esa falta de concordancia al principio del crecimiento se puede ver del marcado cambio de corriente inicial (de las curvas de la figura 4.1 que muestran un cambio mínimo de la corriente durante los primeros 100s del 100 %). Sin embargo, es claro que los datos experimentales (triángulos) se ajustan en forma desde el principio del tiempo, y tienden a mejorar en la medida que la condición de estado estable se alcanza.

Como comportamiento marcado, todas las curvas *EIS* muestran similares tendencias como en la figura 4.2. Es claro que el semicírculo capacitivo principal encargado de detectar el movimiento de iones (o vacancias) dentro de la capa barrera se incrementa con el tiempo de anodización. Indicando la dificultad de mover iones dentro de esta capa en la medida en la que el tiempo pasa (debido a que en el tiempo el espesor de esta es cada vez mayor ya que

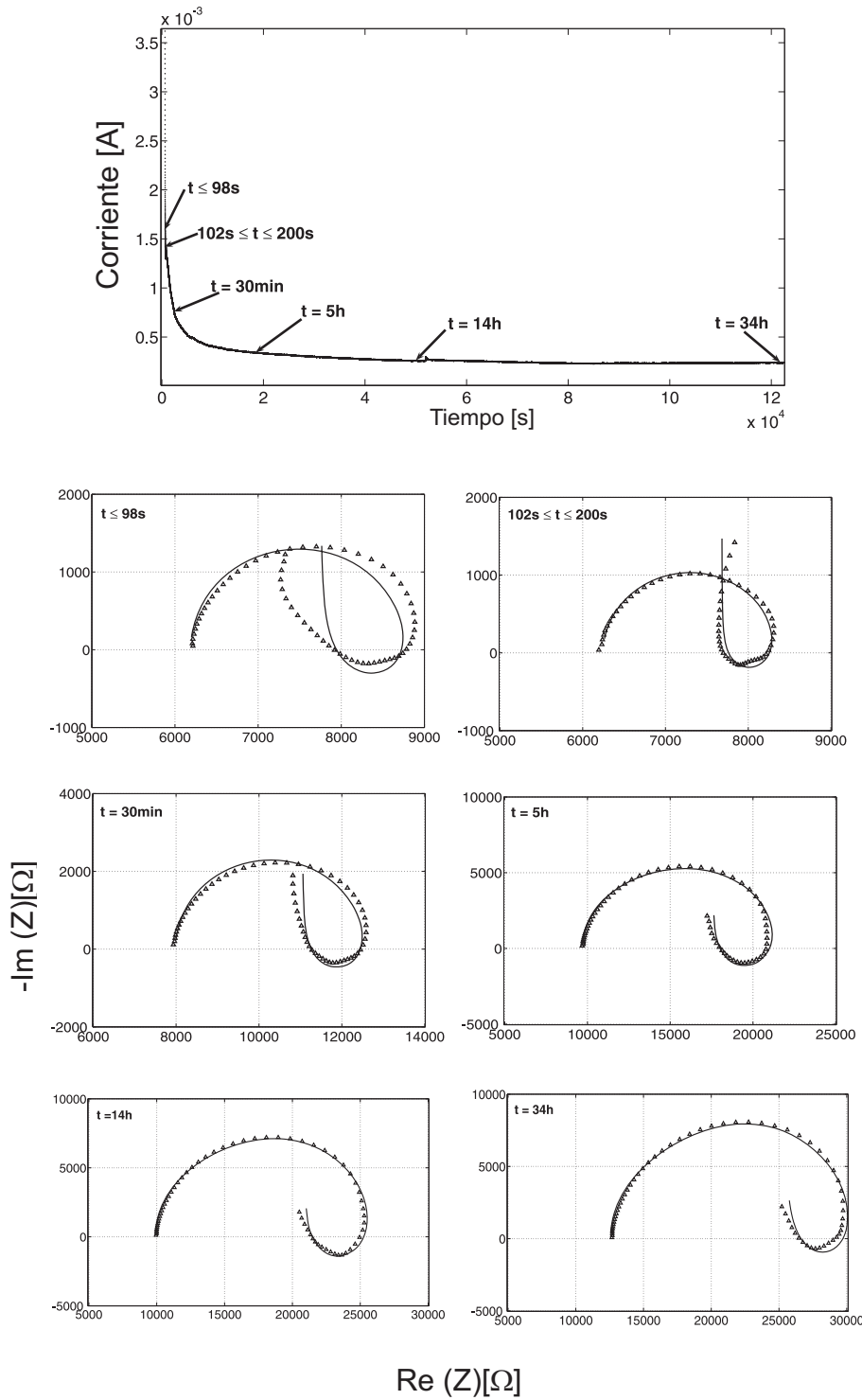


Figura 4.4: Perfiles *EIS* para la evolución de la muestra T4 en diferentes tiempo referenciados en la curva superior de corriente vs tiempo y en cada una de las curvas en el plano complejo.

Tabla 4.2: Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenido en el rango de frecuencias de 1Hz-5kHz después del ajuste de los datos experimentales (triángulos) usando el modelo 1. Estas datos muestran la evolución del modelo de circuito en diferentes tiempos de crecimiento para la muestras T4.

Tiempo	Rsc (kΩ)	Lsc (H)	Cb (nF)	Rb (kΩ)	Cd (nF)	Rd (kΩ)	C ₀ (μF)	Rs (kΩ)
t < 98s	2.20	21.0	237.0	1.89	538.0	0.703	95.48	6.17
102s < t < 200s	2.40	29.2	249.0	1.61	512.0	0.860	106.3	6.24
t = 30 min	5.90	143.0	183.0	3.91	352.0	0.730	76.10	7.95
t = 5 h	10.8	446.0	191.0	8.44	168.0	3.10	59.90	9.66
t = 14 h	16.4	778.4	194.2	11.2	153.1	4.10	55.40	9.91
t = 34 h	28.3	1379	162.0	14.5	145.0	3.22	43.04	12.56

la reacción de oxidación supera la de disolución; pero en el momento en que estas reacciones se igualan, el valor de R_b debe permanecer igual). Este óxido barrera se ha reportado tener una dependencia lineal con el potencial.

Schmuki mostró que después de los 20 primeros minutos de anodización, la morfología de los nanotubos está definida y posterior a ese tiempo sigue principalmente el crecimiento en longitud del tubo y por lo tanto, un incremento en la trayectoria de difusión que produce un decremento en la corriente [43]. Después de un tiempo de anodización extendido, la etapa que determina la velocidad del proceso es la difusión de iones flúor dentro del nanotubo. Debido a que los procesos de difusión se dan principalmente en frecuencias bajas del orden de los mHz, en el sistema desarrollado en este trabajo se imposibilitó ver el efecto producido por este fenómeno.

La figura 4.5 compara 6 curvas de *EIS* para mostrar el efecto del potencial, agua y concentración de fluoruro en un tiempo de crecimiento de 14h. Esas muestras fueron seleccionadas para distinguir el efecto del agua en 30V, y 0.5M de NH_4F (muestras T5 y T6), el efecto del potencial para el crecimiento en 0.25M NH_4F sin agua (muestras T1 y T2), el efecto del contenido del flúor en 60V en ausencia de agua (muestras T7 y T1), y nuevo el efecto del agua en 30V pero con 0.25M NH_4F (muestras T4 y T1). Y aunque las muestras T3 y T8 presentan una curva de impedancia un tanto diferente en frecuencias intermedias en comparación a las demás muestras, la forma del espectro de estas dos sirvió para ver el efecto de crecer en alto potencial (60V) ante diferentes niveles de flúor.

De nuevo, las líneas continuas representan las curvas teóricas después de realizar el ajuste sobre los datos experimentales y usando el modelo 1. La tabla muestra los valores correspondientes a cada uno de los elementos del circuito eléctrico equivalente.

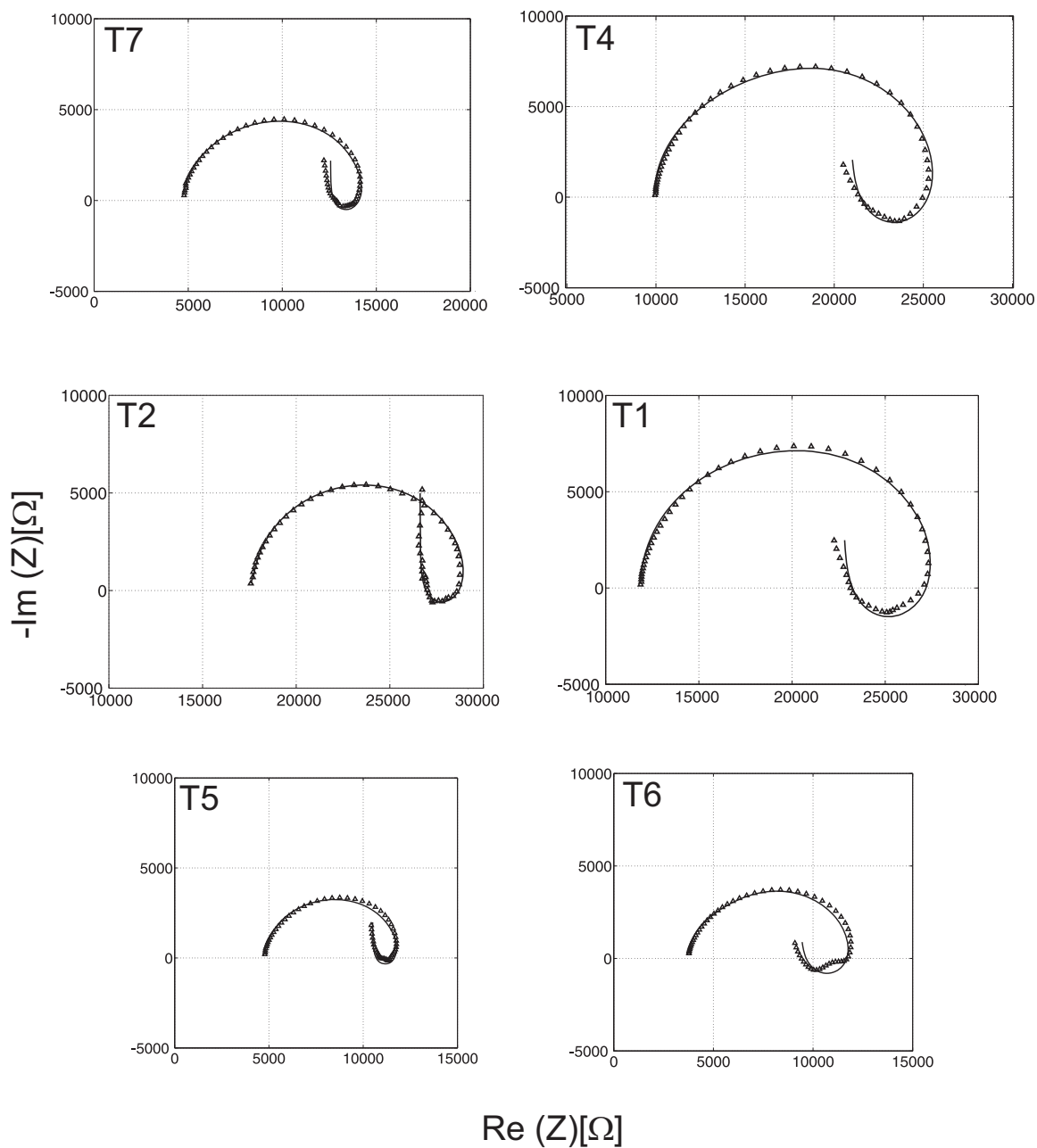


Figura 4.5: Resultados de *EIS* en 14h para diferentes muestras.

Tabla 4.3: Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenido en el rango de frecuencias de 1Hz-5kHz después del ajuste de los datos experimentales (triángulos) usando el modelo 1, sobre los datos de impedancia para diferentes condiciones de crecimiento

Tiempo	Rsc (kΩ)	Lsc (H)	Cb (nF)	Rb (kΩ)	Cd (nF)	Rd (kΩ)	C ₀ (μF)	Rs (kΩ)
T1	9.16	397.90	192.70	9.84	109.00	6.11	47.53	11.86
T2	19.12	201.40	57.50	8.39	71.30	3.08	29.10	17.60
T4	16.38	778.40	194.20	11.20	153.10	4.10	55.40	9.91
T5	10.91	182.90	130.10	4.67	100.60	2.40	77.05	4.82
T6	9.78	487.90	194.30	6.41	169.50	1.75	106.90	3.72
T7	22.09	265.40	55.90	7.30	57.00	2.30	64.99	4.77

4.2.3. Morfología

Resultados morfológicos de *SEM*

Sólo por comparar, la figura 4.6 muestra la superficie de una muestra de Ti anodizado sin la presencia de Flúor. Es claro ver únicamente la formación del llamado óxido tipo barrera, libre de poros.

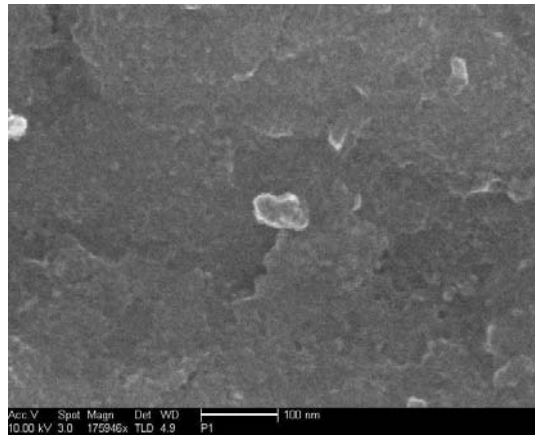


Figura 4.6: Muestra de Ti anodizada sin la presencia de flúor.

Como se comentó en la subsección 3.2.3 y para dar una descripción general, los nanotubos de TiO_2 anódicos presentan una morfología cilíndrica, donde el fondo (parte inferior) de los tubos es cerrado y la parte superior abierta (boca de los nanotubos), las paredes presentan ciertos risos (como se puede ver de la figura 4.8 para la muestra T6) cuya explicación actualmente no es clara.

A través de los resultados de *FE-SEM* mostrados en la figuras 4.7 y 4.8 se

determinó el diámetro interno y el espesor de la pared de los nanotubos para cada una de las muestras, tomando entre 5 y 10 tubos para cada medida. En relación a la longitud de los nanotubos, únicamente las muestras T1, T7 y T6 pudieron ser observadas en perfil en el *FE-SEM*, debido a que estas se separaron parcialmente del Titanio sustrato. Esta longitud de los tubos también fue medida para cada una de las muestras usando un perfilómetro. La idea consistió en realizar perfiles desde la parte del titanio que no estuvo expuesta al electrolito, y barrer la punta del perfilómetro hasta el centro de la muestra (lugar en donde se indujo un desprendimiento mecánico para alcanzar la interfase óxido-Titanio), de esta forma se podía realizar una comparación en relación al Titanio inicial de cuánto en profundidad se consumió de este, y cuánto se creció de óxido. Hay que recalcar que las medidas del perfilómetro para las muestras T1, T7 y T6 coincidieron con las medidas de longitud obtenidas a partir de las imágenes de *FE-SEM* (lo que valida la veracidad de los perfiles). Todos los resultados de la morfología para las muestras de nanotubos de óxido de titanio anódico se resumen en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Resultados de morfología para las diferentes superficies nanotubulares sintetizadas. En la última columna se presentan las medidas de longitud realizadas para todas las muestras usando el perfilómetro, y únicamente usando el *FE-SEM* para las muestras T1, T6 y T7.

Muestra	D(nm)	W(nm)	L(μm):Perfilómetro/ <i>SEM</i>
T1	60 \pm 4	5 \pm 0.5	5 \pm 0.5 / 5.5 \pm 0.2
T2	75 \pm 5	40 \pm 3	17 \pm 0.5
T3	65 \pm 5	40 \pm 2	44 \pm 0.5
T4	30 \pm 3	17 \pm 2	15 \pm 0.5
T5	30 \pm 4	20 \pm 1	2 \pm 0.5
T6	55 \pm 5	25 \pm 2	8 \pm 0.5 / 8 \pm 0.4
T7	25 \pm 2	5 \pm 0.5	3 \pm 0.5 / 3.5 \pm 0.2
T8	90 \pm 8	50 \pm 4	35 \pm 0.5

Perfilometría

En la figura 4.9.a y b. se presentan los perfiles de muestras seleccionadas T3 y T6 respectivamente. De nuevo, hay que hacer hincapié en que las medidas por la técnica de perfilometría presentan muy buena confiabilidad, como se puede comparar en los resultados obtenidos por *SEM* para la muestra T6, que coinciden precisamente con los mostrados en la curva perfil en la figura 4.9.b.

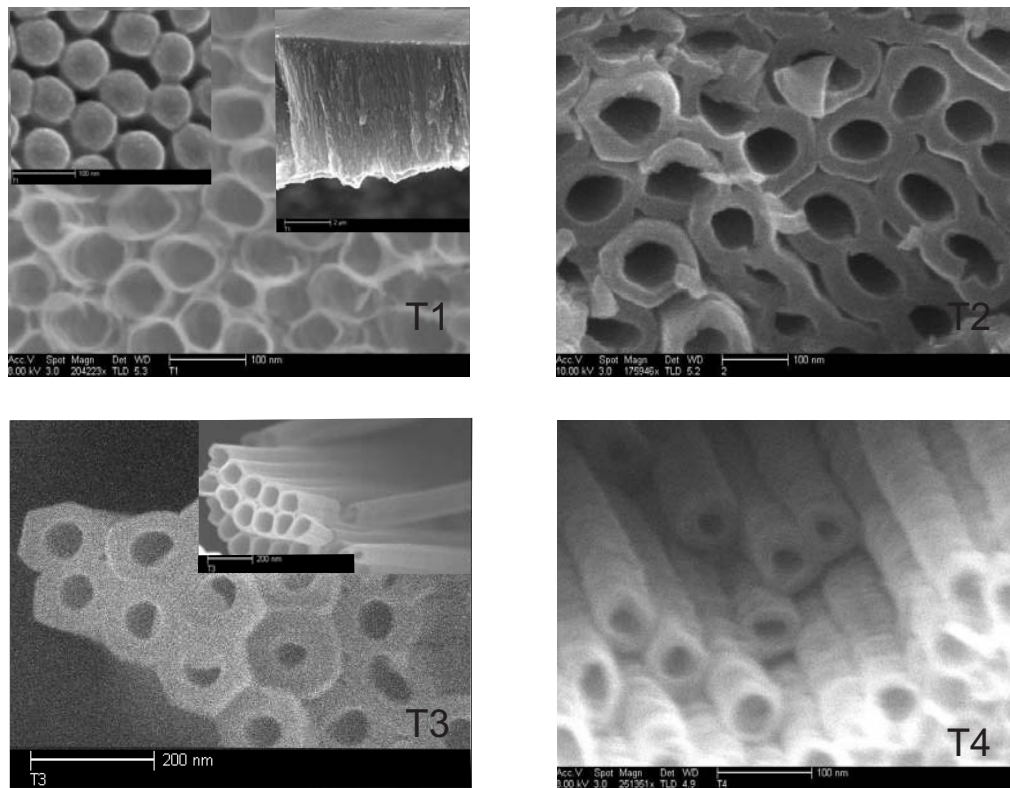


Figura 4.7: Imágenes *FE-SEM* de las muestras T1, T2, T3 y T4. Para la muestra T1 se pueden ver en los recuadros el fondo y la sección transversal de los nanotubos; en el resto de las muestras es claro la parte superior abierta de estos.

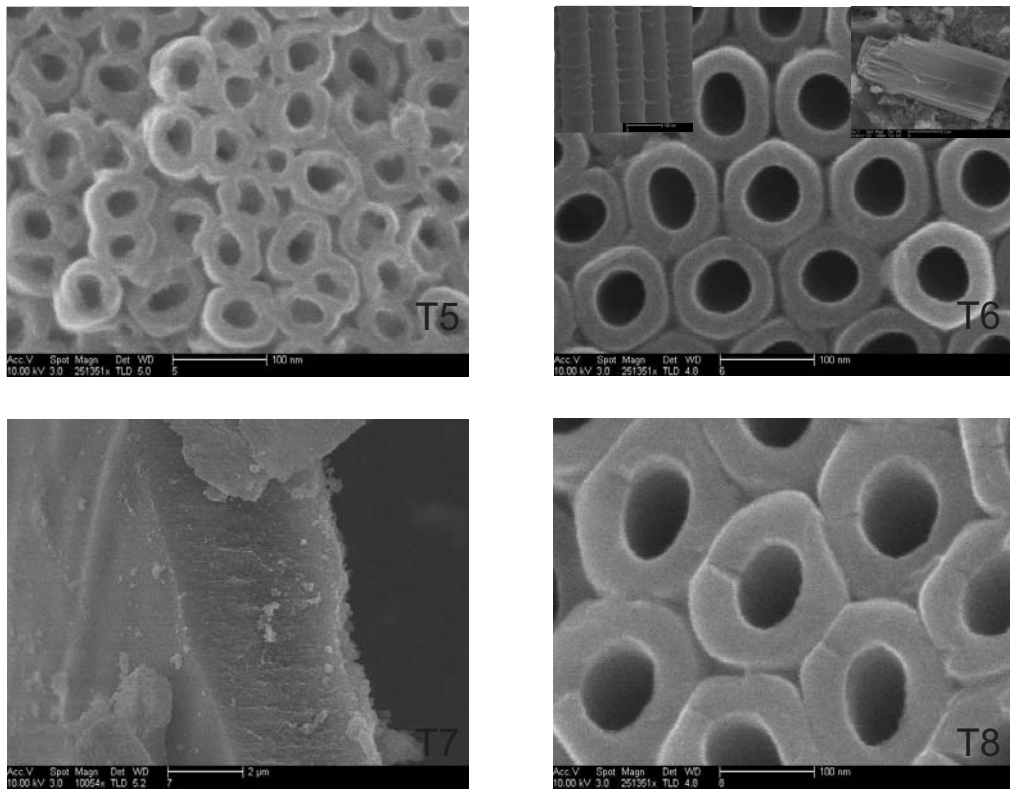
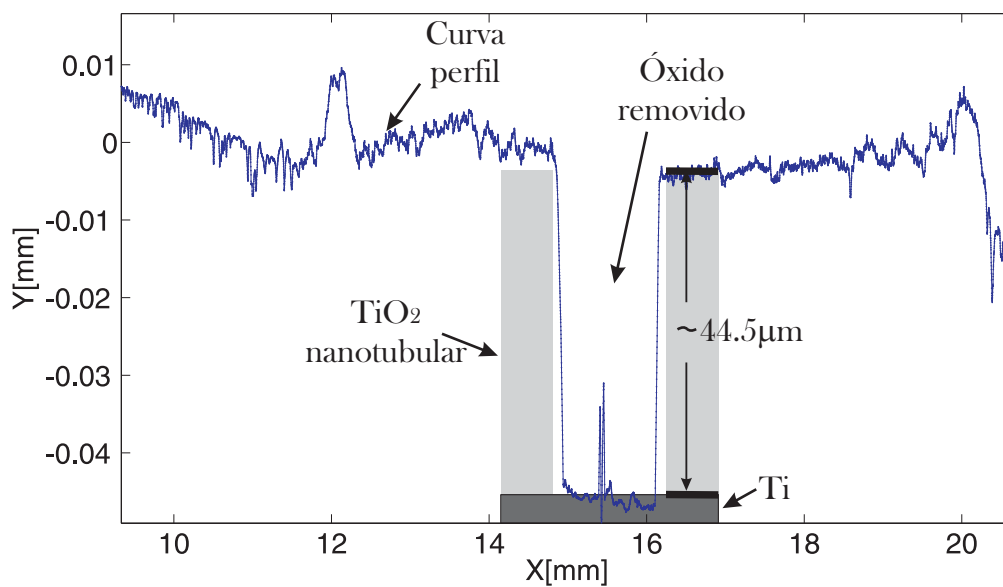
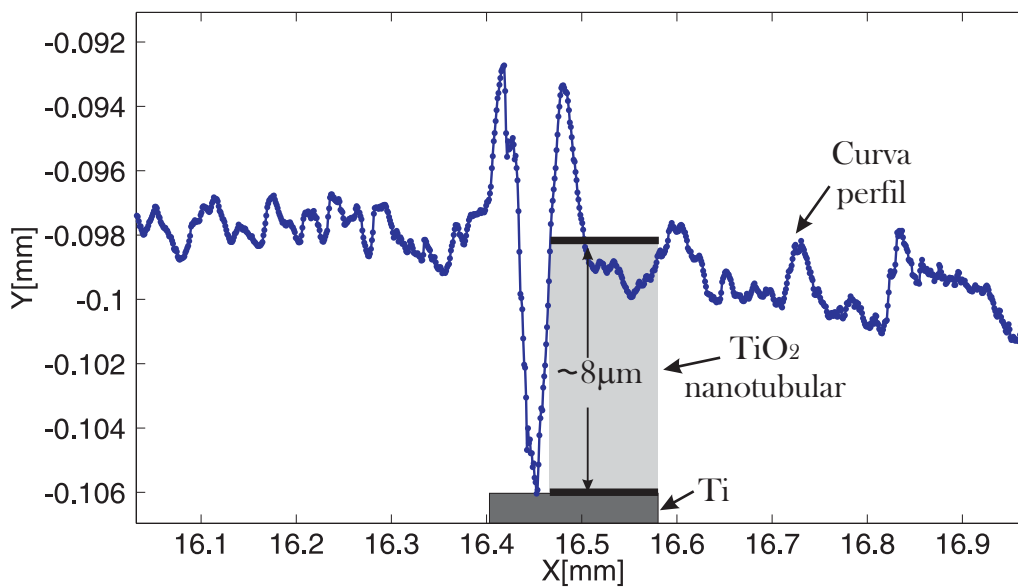


Figura 4.8: Imágenes *FE-SEM* de las muestras T5, T6, T7 y T8.



a.



b.

Figura 4.9: Curvas perfil seleccionadas que muestran las medidas del espesor de óxido (longitud de los nanotubos); para la muestra T3 a. y para la muestra T6 b.

4.3. Análisis de resultados

4.3.1. Longitud

La tabla 4.5 muestra el análisis de variancia *ANOVA* obtenido usando *Matlab*, aplicado a los resultados de la longitud de los nanotubos (para más detalles del análisis *ANOVA* y *Matlab* se puede ver el apéndice B).

Tabla 4.5: *ANOVA* para la longitud de los nanotubos

Fuente	S.S.	d.f.	M.S.	F	Prob>F
Potencial	626.17	1	626.167	8.17	0.0646
Fluoruro	163.71	1	163.705	2.14	0.24
Agua	570.78	1	570.782	7.45	0.072
Tiempo	32.67	1	32.667	0.43	0.5603
Error	229.83	3	76.611		
Total	1696.88	7			

En la columna fuente se hace referencia a los parámetros de entrada, S.S es la suma de cuadrados, d.f. los grados de libertad, M.S. la media de los cuadrados ($\frac{SS}{d.f.}$), el factor $F = \frac{MS_{efecto}}{MS_{error}}$, probabilidad. Para un grado de 1 para el numerador (efecto), y 4 para el denominador (error), el factor es significativo con 95 % de confiabilidad si F excede 7.71, y con 90 % de confianza para valores de F mayores a 4.54 [60]. Por lo tanto, de la tabla 4.5 y del valor de F, es claro que únicamente tiene un efecto significativo sobre la longitud de los nanotubos las variables potencial de anodización y cantidad de agua.

4.3.2. Diámetro interno

A continuación se muestra el *ANOVA* relativo a la variable diámetro interno de los nanotubos tabla 4.6.

Tabla 4.6: *ANOVA* para el diámetro interno de los nanotubos

Fuente	S.S.	d.f.	M.S.	F	Prob>F
Potencial	693.03	1	693.03	0.78	0.4412
Fluoruro	87.26	1	87.26	0.1	0.774
Agua	318.03	1	318.029	0.36	0.591
Tiempo	9.38	1	9.375	0.01	0.9245
Error	2653.13	3	884.375		
Total	3887.5	7			

Siguiendo la misma estructura de análisis que para el *ANOVA* de la longitud de los nanotubos, y de los valores del factor F, es claro que no es

posible indicar cuál de las variables de entrada produce efectos significativos sobre el diámetro interno de los nanotubos. ANOVA solo puede concluir la importancia de los factores o niveles cuando la desviación estándar esta por encima del ruido de los factores(incluidos y no incluidos). En caso de requerir ampliar las conclusiones es necesario disminuir el ruido haciendo repetición de experimentos o reformulando el número de factores o los niveles.

4.3.3. Espesor de pared

Al igual que en el caso anterior, el ANOVA para el espesor de pared no brinda una indicación de qué parámetro lo afecta.

Hubo otra serie de parámetros cualitativos que se les pudo ponderar considerando la calidad final de las superficies sintetizadas. A estos parámetros también se les realizó un análisis estadístico para determinar cuál de las variables de entrada podría producirles efectos. En conclusión se obtuvo:

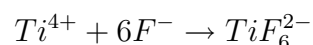
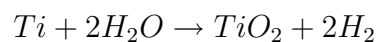
- El desprendimiento del óxido se ve favorecido en la ausencia de agua.
- Las muestras finales son mas homogéneas cuando en el electrolito se utiliza agua, y el tiempo es corto (para nuestro caso 14h).
- Con agua y alta cantidad de flúor, el titanio final es menor (se ve favorecido el consumo del titanio).

4.3.4. Potencial de celda

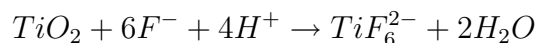
Del ANOVA para la longitud de los nanotubos es de interés examinar la influencia del voltaje aplicado en el espesor final de las superficies. Se ha reportado, que usando voltajes bajos ($< 15V$) durante la anodización del Ti, el proceso de oxidación se detiene en las primeras etapas, lo que conlleva a nanotubos relativamente cortos, de aproximadamente 500nm [21]. Aunque el tiempo de síntesis se prolongue hasta más de 40h. En nuestro caso, los voltajes utilizados (30V y 60V) condujeron a la formación de nanotubos con un espesor mínimo de aproximadamente $2\mu m$ y máximo de $44,5\mu m$.

En general, puede verse de la tabla 4.4 que los tubos largos se producen con voltajes altos; muestras T3, T8 y T2 (en orden de tubos largos a cortos).

Las contribuciones del uso de alto voltaje se pueden separar en términos de oxidación y disolución asistida por campo:



Además, existe disolución química del óxido de titanio por la presencia de iones flúor



La oxidación asistida por campo es mayor en voltajes altos y permite mantener activo el proceso de oxidación por un largo tiempo. Por lo tanto, en voltajes altos la formación de la capa barrera inicial es superior en consideración a la formada en voltajes bajos, y aunque esta capa barrera es el camino de los iones O^{2-} para seguir la oxidación (entre mayor barrera, mayor resistencia para el movimiento de los iones), un incremento en la oxidación asistida por campo implica también una mayor migración iónica del Ti y O a través de la barrera. En resumen, el voltaje alto ayuda a vencer la resistencia creada por la capa barrera (en la interfase metal-óxido, -en la base y a lo largo de los muros de los nanotubos) y así, permite el crecimiento de películas anódicas de mayores espesores.

Hay que considerar que en altos voltajes aumenta el movimiento de iones F^- hacia el ánodo, y por lo tanto, se debe tener presente el proceso de disolución asistido por campo. Este efecto aparece claro en los resultados cuando se compara las muestras T3 y T8, en donde esta última, por el hecho de sintetizarse con un nivel mayor de fluoruro, la disolución asistida por campo toma lugar produciendo una reducción en el espesor final.

La correlación entre el diámetro y el voltaje aplicado se ha considerado en varios documentos usando electrolitos acuoso [65, 29]. Se puede realizar un trabajo similar en medios orgánicos. La superficie final se puede representar esquemáticamente como se muestran las figuras 3.8 para identificar las dimensiones que la caracterizan. La longitud, espesor de pared, y diámetro interno aparecen como L, W y D respectivamente.

Cuando se anodiza en electrolitos basados en etilenglicol, el diámetro de los nanotubos depende del voltaje aplicado, obteniéndose mayores diámetros de nanotubos en mayores voltajes aplicados, muestras T8, T2 y T3. La tabla 4.4 muestra claramente que el voltaje alto produce espesor de pared mayores, muestras T8, T2 y T3.

El aumento de diámetro y espesor de pared se puede relacionar con el proceso de oxidación y disolución asistido por campo. Un voltaje mayor extiende la distancia de migración de los iones y puede mantener activo el proceso de oxidación a través de paredes más gruesas, lo que conduce a mayores espesores de pared.

Una definición importante en anodización electroquímica, es el factor de crecimiento anódico algunas veces llamado razón de formación o razón de anodización, que es el máximo espesor de óxido producido por Volt aplicado (nm/V) [17, 42]. Esta idea es fácil de representar para un único crecimiento de óxido barrera (en la ausencia de agentes disolventes, que produzcan poros)

que sería la razón entre el espesor de la capa de óxido L , y el voltaje aplicado V . Sin embargo en el caso de las formaciones de nanotubos de TiO_2 , este parámetro no es tan directo. Schmuki [42], la define como la razón de la mitad de la distancia interporo por unidad de voltaje aplicado:

$$\text{Factor de crecimiento anódico} = \frac{(D + 2W)}{2V}$$

Cuya explicación se debe a que el término $\frac{(D+2W)}{2V}$ da información de la migración iónica (asumiendo que esta empieza desde el centro del poro). Por eso como el movimiento iónico determina el máximo ancho oxidable, la razón entre $\frac{(D+2W)}{2}$ y el voltaje aplicado, determina el factor de crecimiento.

Generalmente, en los resultados de este trabajo, se observa que la razón de formación decrece en altos voltajes (por ejemplo, comparando la muestra T6 y T8 con idénticas condiciones de electrolito, el factor de crecimiento es $1,75 \frac{nm}{V}$ y $1,5 \frac{nm}{V}$ respectivamente, aclarando que la última fue sintetizada a mayor potencial, igual análisis para T5 y T7). Lo último puede ser explicado debido a la mayor disolución en potenciales altos. Por lo tanto, duplicando el potencial, las dimensiones del nanotubo W y D , necesariamente no se duplican.

De la figura 4.5, comparando las muestras T1 y T2, para el efecto del potencial en el semicírculo de altas frecuencias, el potencial alto T2 muestra valores menores de R_b y C_b que T1 (esto se observa a primera vista del tamaño del lazo para R_b y C_b). Estos valores permiten calcular las constantes de tiempo y por ende las frecuencias características de la barrera, produciendo un valor $f_b = \frac{1}{\tau_b} = 527,3 Hz$ para la muestra T1 y $f_b = 2072,86 Hz$ para T2; lo que indica que verdaderamente la respuesta para continuar el proceso de oxidación activo y así mismo el crecimiento de los nanotubos se ve realizado por el potencial alto.

4.3.5. Efecto del agua

Al igual que el voltaje de anodización, el agua en el electrolito produce un efecto considerable en la longitud de los tubos finales. De la tabla 4.4 es claro que cuando se adiciona agua en la solución se obtiene longitudes de nanotubos mayores. La explicación de este efecto radica en que ante la presencia de flúor y la correspondiente disolución anódica, esta última puede ser compensada incrementando la concentración de agua y así producir mayores factores de crecimiento y mayores longitudes de tubos respectivamente. Esto se ve reflejado por ejemplo, en las muestras T1, T5 y T7, que ante la ausencia de agua (el crecimiento de óxido está limitado debido a que los iones de O^{2-} sólo se pueden extraer en las pocas cantidades del agua de la atmosfera) el papel de la disolución es el responsable de longitudes de tubos relativamente cortos.

Excepto la muestra T2, que es la única que carece de agua y presenta una longitud de tubos media ($\approx 17,2\mu m$); debido principalmente al alto nivel de voltaje (efecto de campo alto), y el nivel bajo de flúor usado para la síntesis.

Una de las características cualitativas de las muestras está en el grado de desprendimiento del Ti sustrato. Como reveló el *ANOVA* para esta variable, la ausencia de agua favorece el desprendimiento del óxido anódico. Una explicación de este fenómeno puede darse en términos del grado de hidratación que tienen los iones de F^- cuanto se encuentran en el electrolito en presencia de agua. La idea consiste en que en la ausencia de agua, es más probable para el ion de flúor viajar a través del óxido barrera y llegar hasta la interfase óxido-metal, donde puede reaccionar con el titanio y formar el complejo TiF_6^{2-} como se ve en la reacción 2.12; que debido a su radio iónico (relativamente grande en comparación al del F^-) no puede atravesar el óxido barrera y de esta forma crea una especie de capa delgada de este compuesto, que podría ser el encargado de separar el óxido del titanio metálico.

Para entender el efecto del agua a partir de los datos de *EIS*, las muestras T5 y T6 son bastante relevantes. Ambas fueron crecidas en 30V con 0.5M NH_4F , sin agua para T5 y con agua para T6. En la presencia de agua la resistencia R_b es mayor que en ausencia de esta, probablemente en esta situación los nanotubos crecen más eficientemente y así alcanzar un valor de $8\mu m$ para T6 y $3\mu m$ para T5. En comparación de esas dos muestras, el lazo inductivo es significativamente mayor en presencia de agua debido a la formación de burbujas O_2 desde la oxidación del agua puede inhibir la adsorción de iones negativos en la superficie del óxido y de esta manera afecta el lazo inductivo.

De nuevo para la muestra T5 (sin agua) el valor de R_b de $4,7k\Omega$ mientras para la muestra T6 es $6,4k\Omega$. Por lo tanto, el valor menor de R_b en ausencia de agua se debe al mayor proceso de disolución debido al ataque de flúor. De nuevo revisando los reportes de Schmuki [43] disminuyendo la cantidad de agua, el diámetro del tubo decrece, que se adscribe a un incremento en la caída IR dentro del electrolito. La disolución también se realiza con la presencia de agua. Esto está en total concordancia con los datos de T6 con un diámetro de 55nm y de T5 con un diámetro de 30nm.

También se observa que cuando se comparan las curvas *EIS* en largos tiempos de anodización (14h) los valores de R_b son mayores en la presencia de agua cuando las otras variables permanecen fijas.

4.3.6. Efecto del fluoruro de amonio

En la síntesis de este material es crucial establecer el mejor compromiso entre la necesidad de maximizar el crecimiento del óxido y la necesidad de mantener activo el proceso de formación de los nanotubos.

Es importante minimizar la disolución (en la boca de los nanotubos) del óxido para maximizar su crecimiento, sin embargo, se requiere un contenido mínimo de fluoruro para garantizar el desarrollo de la estructura tubular.

Según los resultado, y para el rango de parámetros usados en el sistema, la cantidad ideal de flúor que permite la síntesis de las estructuras y conlleva a un mínimo de disolución es de 0.25 %w. Esto se ve reflejado en la muestra T3, que únicamente en 14h a desarrollado una longitud de $44,5\mu m$.

Cuando el contenido de flúor aumenta en la solución, lo hace la corriente en estado estable (como se discutió en el análisis de corriente transitoria) y el tiempo en el que se alcanza el equilibrio entre las reacciones de oxidación y disolución es menor, lo que conlleva a nanotubos corto.

Este efecto es posiblemente uno de los más difíciles de revelar individualmente de las curvas *EIS*, debido a que es el que más se entrelaza con las otras variables. Comparando las muestras T2 y T7 (ambas en 60V y sin agua), primero para ver el dramático desplazamiento de las curvas de impedancia sensando el valor R_s que es mucho mayor en 0.25M NH_4F (T2) que en 0.5M NH_4F (T7). El lazo capacitivo del óxido barrera es menor en altos contenidos de flúor; lo que apunta a que una barrera delgada producida por una mayor disolución de óxido debido al flúor. Los tubos en T7 de $3\mu m$ son mucho más pequeños que los tubos de T2 de $17\mu m$.

De igual forma que se comparó el efecto del agua, la presencia de flúor también afecta la respuesta inductiva que siempre se observa en frecuencias intermedias para todas las muestras en todas las etapas del crecimiento. Así, la componente inductiva de la curva de Nyquist se caracteriza por una resistencia en serie R_{sc} con una inductancia L_{sc} . Esta parte de la impedancia se asocia con una constante de tiempo de frecuencia intermedia, $\tau_{lf} = \frac{L_{sc}}{R_{sc}}$. Las muestras T1 y T5 corresponden al efecto de la concentración del flúor en el lazo inductivo. Esas muestras fueron crecidas en 0.25 M NH_4F y el valor $\tau_{lf} = 4,3 * 10^{-2}s$ (valores de R_{sc} y L_{sc} obtenidos del ajuste de circuito equivalente en 14h) que es mayor al de T5 de $\tau_{lf} = 1,6 * 10^{-2}s$ bajo 0.5M NH_4F . Esto se correlaciona con el cambio en magnitud de los semicírculos inductivos cuando la concentración de fluoruro incrementa. Lo último se encuentra en concordancia con los datos reportados para la oxidación anódica de W en ácido sulfúrico + ácido fluorhídrico [63].

4.3.7. Efecto del Tiempo

Para analizar el efecto de anodizar usando tiempos prolongados, un error muchas veces es creer que esto produciría mayor longitud de los nanotubos. Esta conclusión aunque algunas veces cierta debe ser abordada detenidamente.

De la figura 4.1 que presenta algunas curvas de la corriente transitoria para algunas muestras seleccionadas, fue posible afirmar que cuando la

condición de estado estable se alcanza en un menor tiempo, la longitud de los tubos resulto ser corta. Por lo tanto, mientras la corriente de anodización permanezca con el mismo comportamiento descendiente en el tiempo, sin conseguir la condición de estado estable, mayores tiempos de anodización pueden conducir a longitudes de nanotubos relativamente grandes.

Pero muchas veces, no sólo la condición de estado estable se alcanza muy rápidamente, sino también el cambio del comportamiento en la corriente de descendente a ascendente en el tiempo puede lograrse, lo que es posible explicar en el sentido que la disolución química y la disolución asistida por campo empiezan a jugar un papel importante. Esto es debido a que en el instante de empezar la anodización, la primera formación que se da es la de la barrera de óxido de gran resistencia; observándose de las curvas $I vs t$ como una caída exponencial brusca durante los primeros instantes de tiempo, esta caída cada vez se hace más suave, debido principalmente a que la reacción de disolución también se empieza a manifestar aunque no muy fuertemente (en comparación con la oxidación). Después de los primeros 20 min, tiempo en el que la morfología de los nanotubos está prácticamente culminada [43], solo se produce una competencia de fuerzas casi iguales entre la oxidación y la disolución (estado estable). En el instante en el que la disolución logra vencer, se crean cada vez más canales para el flujo de la corriente observándose como un incremento leve de la corriente en el tiempo, como un ejemplo en este trabajo ocurre con las muestras T5 y T7 (ver curvas $I vs t$), donde el flúor en escala de tiempo venció la reacción de oxidación y produjo longitudes de nanotubos relativamente cortos (los más cortos de estos experimentos).

Sin mucho entendimiento, pero con unos resultados excelentes desde el punto de vista de la ciencia aplicada, Grime pudo mantener la corriente de anodización en la condición descendente (bajo algunas proporciones de las cantidades agua y flúor en el electrolito) y por lo tanto, alcanzando las ya mencionadas longitudes de 1mm para las superficies, tras el uso de un tiempo de anodización de aproximadamente 9 días.

4.4. Posible Modelo

Se ha comentado alrededor de modelos reportados, para explicar las formaciones nanotubulares de TiO_2 anódico, basados en resultados experimentales de *SEM*, *XPS*, *XRD* y más recientemente, una concepción de formaciones alineadas de cavidades dentro de la capa barrera [48].

Las ideas antes expuestas se pueden combinar y reforzar con otros resultados experimentales reportados de otros grupos de investigación para formular un modelo posible, principalmente fenomenológico usando los resultados obtenidos de las técnicas *EIS*, *SEM* y corriente transitoria.

En el inicio el sistema electroquímico $Ti/(OH)^-, O^{2-}, F^-, H^+/Pt$ con

una posible capa delgada de óxido natural en la superficie del Ti (debido a la exposición con el ambiente), se encuentra en el equilibrio, sin la transferencia de carga e interacción de las especies activas.

El modelo de formación de los nanotubos debe incluir varios aspectos:

1. Conceptos de equilibrio y minimización de energía.
2. Conceptos de inicio de oxidación, disolución de óxido y disolución de titanio.
3. Conceptos de estado estacionario que permite continuar un proceso de crecimiento de tubos.
4. Conceptos de química asociados con variación del ambiente en la boca y el fondo del tubo.
5. Nuevas condiciones que permiten cambiar hacia destrucción de las estructuras.

La forma que observamos es un resultado del equilibrio y de la minimización de la energía. En su etapa inicial los procesos químicos están en segundo orden, la presencia o ausencia de óxido inicial, la disolución del titanio o del óxido está supeditada a la formación de estructuras de los iones. Los conceptos importantes es la cantidad de iones que se pueden acumular para mantener el equilibrio con el voltaje aplicado. La solvatación de los propios iones que permiten que la densidad de carga pueda ser más intensa, siguiendo las reglas de atracción y repulsión electrostáticas. La forma hexagonal en el plano transversal a los nanotubos muestra una estructura en equilibrio que hace referencia a la minimización de energía de las estructuras electrostáticas. La carga que se acumula en la superficie del titanio, iones de flúor, definen el proceso inicial. La condición de solvatación o apantallamiento permite definir el arreglo de cargas en la superficie, de manera análoga a imanes flotando en la superficie del agua, el arreglo de estas fuerzas requiere que se minimice la energía, lo que se puede conseguir con un arreglo hexagonal. Esta fuerza electrostática es más intensa que las asociadas con la gravedad o el movimiento browniano.

La siguiente etapa es la definida por la competencia entre la oxidación, la disolución del mismo óxido y la disolución del titanio como ha sido descrito en el núcleo de esta tesis.

En el instante de la polarización (que para nuestro sistema es demasiado brusco, pasando de circuito abierto al voltaje final en un intervalo de tiempo muy corto $\approx ms$) se fuerza la aparición de un voltaje entre cátodo y ánodo que mueve las cargas negativas del electrolito hasta el Ti, y las positivas hasta el Pt, . La primera consecuencia de esto es la oxidación del Ti a través de las diferentes reacciones (ecuaciones 2.10, 2.13, 2.14, 2.15, 2.16), y la aparición

de la llamada capa tipo barrera, que puede ser observada según los resultados de impedancia en el semicírculo de alta frecuencia (figura 4.5) y cuyos valores de R_b y C_b aparecen en la tabla 4.2. La tendencia general del valor R_b es a aumentar, y se explica claramente como la dificultad cada vez mayor en el tiempo a que los iones se muevan, debido al espesor cada vez más grande de la misma y la correspondiente disminución del campo eléctrico. Este crecimiento de la capa de óxido barrera también explica la disminución del valor de la capacitancia C_b representativa de este. Esta formación de capa de óxido produce una caída en la corriente del sistema como se ve en las curvas $I vs t$.

Aunque no de la misma forma, empieza la disolución debida a los iones F^- desde los primeros instantes del crecimiento. Ésta se puede sentir a través de los parámetros de impedancia relacionados con la carga superficial R_{sc} y L_{sc} asociados a la adsorción de especies activas presentes en el electrolito (para este caso iones F^-), y el parámetro R_d correspondiente a la disolución en la interfase óxido-electrolito. Y parece ser según los resultados *EIS* que la disolución también ocurre desde los primeros instantes de tiempo, a diferencia de las concepciones de Schmuki [43], en donde este aparece instantes después de la primera oxidación.

El movimiento de iones presentes en el electrolito y encargados de las dos reacciones principales en el sistema (reacción de oxidación y de disolución) se puede ver en el valor de la resistencia de la solución R_s , cuya tendencia temporal es a aumentar (como se ve del desplazamiento del espectro de impedancia hacia valores mayores de $Re(Z)$) y se explica como un constante consumo de estos iones necesario para mantener los dos procesos activos.

Una de las dificultades de seguir el crecimiento de los nanotubos con *EIS*, es que esta técnica puede de alguna manera a través de los modelos cinéticos o los circuitos eléctricos señalar algún proceso donde haya carga eléctrica en movimiento, en otras palabras, se puede ver la ocurrencia de una reacción, pero no es posible saber si ésta se produce de forma desordenada u ordenada, como ocurre en la disolución de los nanotubos.

El estado estacionario surge del balance de las cargas, las movibilidades y los voltajes impuestos. Las interfaces, y los voltajes requieren que la distribución de las cargas sea definida y mientras que se pueda mantener este balance las estructuras podrán mantenerse, aquí es importante el concepto del pH, ya que la difusión de las especies en direcciones particulares puede producir cambios importantes en el pH que pueden favorecer los procesos del inciso anterior en alguna dirección [30].

De nuevo, a partir de las curvas $I vs t$ es claro que en los primeros instantes de tiempo la caída principal es debida a la formación del óxido que parece ser mayor que la disolución, con la evolución del tiempo esa caída se hace suave y únicamente la disolución puede empezar a compararse con la oxidación cuando las estructuras presentan un nivel de orden que posibilita

hacer más optimizado el paso de iones F^- y por lo tanto de corriente. A menudo la igualdad de estos dos procesos se da en los primeros 30 minutos de anodización, y tal parece que la morfología de los nanotubos respecto al diámetro, espesor de pared y evolución de los tubos vecinos si compartir esta pared, está dada por completo; y únicamente lo que continua con el tiempo es el crecimiento del tubo en longitud. Schmuki comenta alrededor de esta idea, pero de nuestras observaciones de *SEM* figuras 4.7 y 4.8 para la muestra T6, se puede observar, incluso en tiempo mayores de 14h, la existencia de nanotubos adyacentes que comparten la pared de óxido, incluso debido a la disolución química parece que esa pared se hace más delgada hasta tal punto de desaparecer y producir de esta forma tubos de mayor diámetro.

El ambiente de resultado de los desplazamientos de las especies cargadas, y su variación en concentración obligan a imponer un ambiente cambiante que puede imponer nuevas condiciones de frontera en la boca y el fondo del tubo que pueden conducir a asistir su crecimiento o a limitarlo al grado que puede destruir no solo la posibilidad de crecer sino de destruir las estructuras ya formadas.

La condición anterior aplicando las ecuaciones de continuidad pueden definir un ambiente que finalmente evite la formación de nanotubos y en su lugar se tengan estructuras porosas.

Capítulo 5

Conclusiones y Trabajos Futuros

Además del estudio académico realizado durante este trabajo, el desarrollo de este proyecto ha tenido cierto impacto dentro del proceso de formación del autor a nivel de ingeniería y educacional. El estudio de este material, le ha permitido acceder al tema de la nanotecnología en diversos aspectos, empezando por un revisión bibliográfica, con la que se exploró en diversos temas actuales relacionados con el material (estado del arte), la fabricación, la caracterización (sin llegar a una posible aplicación), y finalmente un mejor nivel de entendimiento de los procesos llevados a cabo durante el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 anódico, sin dejar a un lado el intercambio de ideas con otros grupos de investigación nacionales e internacionales.

Durante este estudio se ha investigado la síntesis de superficies nanotubulares de óxido de titanio anodizado.

Con la elaboración de los antecedentes alrededor de las superficies nanotubulares de TiO_2 anódico a través del estudio bibliográfico, fue posible poner de manifiesto las ideas y posibles modelos que pueden explicar los resultados experimentales (de diferentes morfologías dependientes de las variables de síntesis) y además la necesidad que existe de estudiar y conocer los mecanismos que causan estas formaciones. Estos estudios, aunque en la mayoría fenomenológicos, brindaron un panorama general en la determinación de los diferentes parámetros a controlar durante la síntesis de las superficies deseadas y permitieron establecer los puntos de partida para la elaboración del modelo presentado en este trabajo usando los resultados de *EIS*, *SEM* y corriente transitoria.

El sistema experimental desarrollado, completamente automatizado, permitió crecer las superficies de TiO_2 nanotubular a través de la anodización electroquímica de láminas de titanio. Además, de la inclusión del sistema de caracterización por espectroscopía de impedancia para los estudios de la evolución de la formaciones (*in-situ*).

Se mostró que bajo diferentes condiciones de síntesis fue posible obtener nanotubos en un amplio rango de morfologías, cuya longitud depende principalmente del potencial de anodización y la cantidad de agua en el electrolito a base de etilenglicol con bajas concentraciones de fluoruro de amonio.

Los resultados de impedancia permitieron monitorear un modelo que describe la evolución de las superficies del sistema electroquímico, e identificar en diferentes instantes de tiempo los parámetros del circuito eléctrico que reproduce la impedancia del sistema y que fue usado para el análisis.

Las observaciones de las superficies usando *SEM* permitieron obtener además de las medidas como diámetro y espesor de pared de los nanotubos, información relevante con la calidad de muestra, adhesión del óxido al titanio, formación natural de zanjas que permiten ver el fondo (titanio metálico) entre racimos de nanotubos, risos en las paredes. Además, el mencionado óxido superficial que a veces imposibilita las medidas de *SEM* y es no deseable en los temas de aplicación tecnológica.

Las curvas de corriente transitoria mostraron una forma de entender cuándo los procesos de oxidación y disolución toman lugar en el sistema. De esta forma estas características definen en la escala de tiempo, un parámetro fundamental en los nanotubos como lo es la longitud.

Se elaboró un marco experimental alternativo y novedoso para este material, basado en las técnicas de Taguchi. Éste sirvió para la determinación de los efectos que las variables de síntesis (potencial, agua, flúor y tiempo) pueden producir sobre las características morfológicas finales de las superficies (longitud, diámetro interno y espesor de pared de los nanotubos) y sobre algunas características adicionales como homogeneidad y adhesión de la muestras al sustrato que permiten guiar al entendimiento de los procesos de formación del óxido.

Dentro de las posibles investigaciones futuras existe un sinnúmero de pruebas y mejoras en el sistema de crecimiento y de caracterización por espectroscopía de impedancia. Como se mencionó, los cambios producidos en las primeras etapas de nuestro sistema (debido a que el potencial de celda cambia súbitamente desde cero al potencial de celda, lo que produce pasar el sistema de un estado de equilibrio a uno fuera del equilibrio en un instante de tiempo demasiado corto) a la hora de encender la fuente de voltaje de y polarizar la celda, producen una serie de efectos no controlados, imposibilitando unas buenas medidas de impedancia. Por lo tanto, se espera que una rampa inicial de voltaje desde circuito abierto hasta el potencial de celda, pueda producir una dinámica de crecimiento menos brusca y por ende control, permitiendo así, un mejor monitoreo de las interfases por *EIS*.

Debido a que en la literatura la mayoría de trabajos hacen uso de un tercer electrodo en el sistema electroquímico para referenciar los voltajes medidos, la inclusión de este electrodo (electrodo de referencia) en nuestro

sistema, permitirá realizar otras pruebas para entender el crecimiento de las nanoestructuras. Por ejemplo las curvas corriente voltaje en la prueba de voltametría cíclica, puede revelar detalles en cuál o cuáles son las mejores regiones en términos del voltaje usado, para alcanzar una condición de estado estable en un tiempo de anodización prolongado y por ende una mayor longitud de los nanotubos.

Diferentes técnicas de caracterización, como *TEM* (microscopía de transmisión electrónica) o *XRD* (difracción de rayos-X) permitirán realizar unas medidas complementarias de la morfología de las superficies y de la posible fase cristalina creada después de realizar un proceso de recocido. Esto último en aras de una posible aplicación de las muestras como en sensores de gases y celdas fotoelectroquímicas.

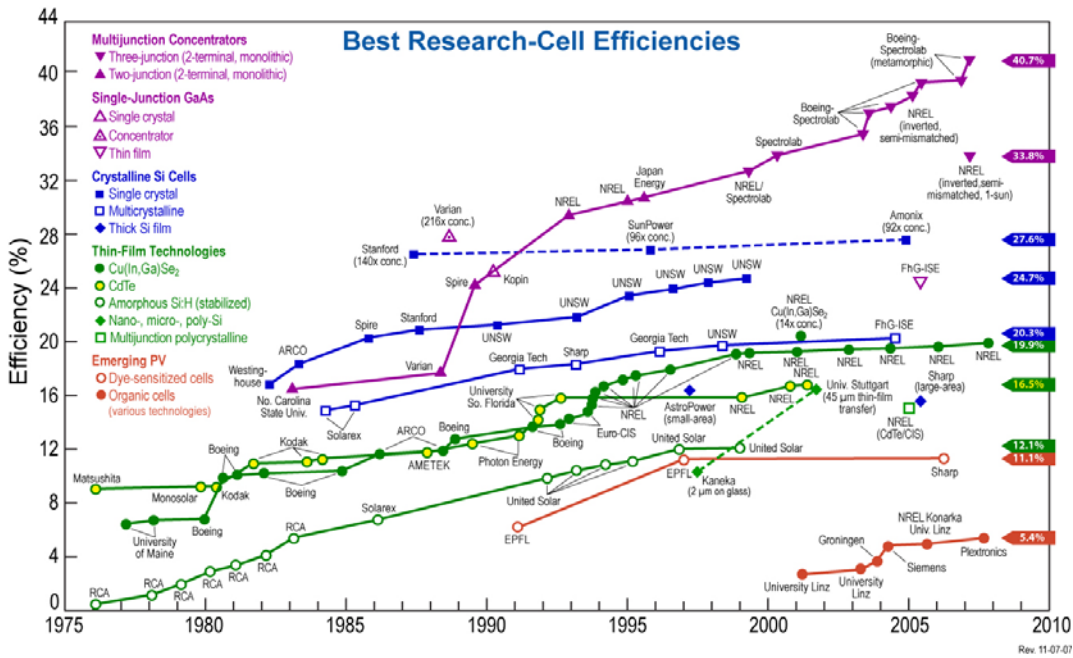
La remoción del óxido superficial indeseable para medidas de microscopía y aplicaciones tecnológicas, se puede realizar partir de algún agente químico, de tal forma que sea posible alcanzar un control en profundidad de esta remoción y no tener incertidumbre adicional para las determinaciones por medio de *SEM* de medidas morfológicas como el diámetro y el espesor de pared.

Estudiar de manera cautelosa las apariciones en forma de risos, en las paredes exteriores de los nanotubos y relacionarlas con algunos parámetros de síntesis.

Finalmente, sería bueno probar en una aplicación como conversión fotovoltaica, la eficiencia de las superficies en términos de cuáles variables de síntesis y por ende cuáles parámetros morfológicas podrían mejorar o producir buenos resultados de fotocorriente generada.

Apéndice A

En la sección 1.1 se mencionaron algunas eficiencias teóricas y experimentales que se han reportados hasta la actualidad. La figura de abajo lista en resumen el reporte realizado por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable, del Centro Nacional para Fotovoltaicos de los Estados Unidos. Ésta muestra la evolución temporal de la eficiencias logradas en celdas solares, las tecnologías y materiales usados y algunos fabricantes [3].



Apéndice B

El objetivo del diseño experimental radica en estudiar si determinados factores pueden influir sobre alguna o algunas variables de interés. Generalmente lo que se hace es experimentar y obtener una serie de datos, que no es más que un mecanismo de muestreo de una población. En otras palabras, el diseño de experimentos nos muestra la forma de tomar observaciones (algunas hechas de forma eficiente, como lo es el diseño experimental Taguchi) para corroborar si sobre la variable de interés influyen ciertos factores. Durante el proceso de análisis de los datos recolectados, por lo general estamos interesados en saber si las diferencias entre dos o más conjuntos de datos son estadísticamente significantes, y la herramienta para realizar este trabajo es el análisis de varianza o *ANOVA* como ya mencionó.

Como técnica estadística, el *ANOVA* es un método descriptivo y analítico que permite entender la variabilidad de los datos y a partir de allí obtener algunas conclusiones de las poblaciones de estudio. La inferencia estadística se puede dividir en dos áreas: a. La estimación de parámetros y b. La prueba de hipótesis; esta última es la que se desarrollara aquí.

Dando un poco de terminología; muchos de los problemas en ingeniería requieren que se decida si aceptar o rechazar una afirmación realizada acerca de algún parámetro. La afirmación es llamada Hipótesis, y el procedimiento de toma de decisiones acerca de la hipótesis es llamado prueba de hipótesis. Dado que generalmente se usan distribuciones de probabilidad para representar poblaciones, una hipótesis estadística se puede pensar como una afirmación acerca de la distribución de probabilidad de una variable aleatoria.

Dependiendo del tipo de análisis a impartir sobre los datos, existe un sinnúmero de pruebas de hipótesis usadas en la estadística, como la T-student, la Chi-cuadrada, y la F; siendo esta última la usada para el análisis de varianza.

Estrictamente hablando, la prueba F permite 1. probar las hipótesis alrededor de las variancias o desviaciones estándar de dos distribuciones normales independientes, 2. probar las hipótesis de las componentes como la media y la variancia en el análisis de variancia, y 3. probar significancia de regresión o probar subconjuntos de parámetros en un modelo de regresión [66]. Otros términos comunes son; la hipótesis nula H_0 , que es la afirmación

tentativa sobre un parámetro, que va a prevalecer hasta que haya suficiente evidencia para refutarla, y la hipótesis alterna que es la opuesta a H_0 (es la que se acepta cuando existen suficientes pruebas para refutar la hipótesis H_0).

Con lo anterior claro, se puede comentar de las facilidades que hoy en día existen para realizar los análisis estadísticos y en particular el *ANOVA*, a través del uso de Matlab. Como ejemplo podemos ver como se construye la tabla 4.5 para el *ANOVA* de la longitud de los nanotubos:

```
% Esta sería la forma de introducir la matriz en Matlab
% 5      1      1      1      1
% 17     2      1      1      1
% 44     2      1      2      1
% 15     1      1      2      2
% 2      1      2      1      2
% 8      1      2      2      1
% 3      2      2      1      1
% 35     2      2      2      2
m=[5 1 1 1 1;17 2 1 1 1;44 2 1 2 1;15 1 1 2 2;...
  2 1 2 1 2;8 1 2 2 1;3 2 2 1 1;35 2 2 2 2];
p=anovan(m(:,1)',{m(:,2)' m(:,3)' m(:,4)' m(:,5)'})
```

Las cuatro últimas columnas de la matriz **m** corresponde al arreglo ortogonal L8 mencionado anteriormente y mostrado en la tabla 4.1; mientras la primera columna corresponde a los resultados obtenidos para cada condición experimental (en este caso la longitud de los nanotubos en μm). Después de definir la matriz **m**, únicamente usando el comando **anovan** e ingresando las filas de la matriz **m** como columnas (usando el apostrofe `'`), se puede obtener de forma muy simple el resultado mostrado en la tabla 4.5.

Para finalizar, Prob>F indica la probabilidad que la hipótesis nula sea correcta. La hipótesis nula afirma que los factores no producen efecto, pero como se puede ver, esa hipótesis es incorrecta, ya que, $F(0,05, 1, 4) = 7,71$ es menor que el valor de F para la variable potencial de celda, que es de 8.17, e indica que este parámetro tiene una confiabilidad del 95% de afectar la longitud de los nanotubos.

Bibliografía

- [1] Weston A. Hermann. *Energy*, 31:1685–1702, 2006.
- [2] S.M. Sze and Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, Inc., 2007.
- [3] Sarah Kurtz. <http://www.nrel.gov/technologytransfer>. National Renewable Energy Laboratory, 2008.
- [4] George W. Crabtree and Nathan S. Lewis. *Physics Today*, Feature Article:37, 2007.
- [5] A. Fujishima and K. Honda. *Nature*, 238:37, 1972.
- [6] Nathan S. Lewis. *Science*, 315:798, 2007.
- [7] O.K. Varghese, M. Paulose, and C.A. Grimes. *Nature*, 4:592, 2009.
- [8] Brian O'Regan and Michael Gratzel. *Nature*, 353:737, 1991.
- [9] G. Pfaff and P. Reynders. *Chem. Rev*, 99:1963, 1999.
- [10] Kirner U et al. *Sensor Actuat B*, 1:103, 1990.
- [11] W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhart, E. Pippel, R. Scholz, and U. Gosele. *Nature*, 3:234, 2008.
- [12] Karlinsey R. *Electrochem Commun*, 7:1190, 2005.
- [13] Sieber I and Schmuki P. *J Electrochem Soc*, 152:C639, 2005.
- [14] Lee W. and Smyrl W. *Electrochem Solid-State Lett*, 8:B7, 2005.
- [15] J. W. Diggle, T.C. Downie, and C.W. Goulding. *Chem. Rev*, 69:365, 1969.
- [16] Y.T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, and T. Albrektsson. *Med. Eng. Phy*, 23:329, 2001.
- [17] M. M. Lohrengel. *Mater. Sci. and Eng. Reports*, R11:243, 1993.

-
- [18] Keller F., Hunter M.S., and Robinson D.L. *J Electrochem Soc*, 100:411, 1953.
- [19] Masuda H. and Fukuda K. *Science.*, 268:1466, 1995.
- [20] Zwillling V., Aucouturier M., and Darque-Ceretti. *Electrochim. Acta*, 45:921, 1999.
- [21] Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W.C., Singh R.S., Chen Z., and Dickey E.C. *J. Mater. Res*, 16:3331, 2001.
- [22] Ong K.G., Varghese O.K., Mor G.K., and Grimes C.A. . *Nanosci. Nanotechnol*, 5:1801, 2005.
- [23] Shankar K., Paulose M., Wietasch H., Varghese O.K., Mor G.K., and C. A. Thelakkat M. Grimes. *Nanoletters*, 8:1654, 2008.
- [24] Shankar K., Mor G.K., Prakasam H.E., Varghese O.K., and Grimes C.A. *Langmuir*, 23:12445, 2007.
- [25] Varghese C.K., Paulose M., Shankar K., Mor G.K., and Grimes C.A. *J. Nanosci. Nanotechnol*, 5:1158, 2005.
- [26] Paulose M., Varghese O.K., Mor G.K., Grimes C.A., and Ong K.G. *Nanotechnology*, 17:398, 2006.
- [27] Mor G.K., Varghese O.K., and Paulose M. and Grimes C.A. *Sens. Lett*, 1:42, 2003.
- [28] Macak J.M., Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergerova S., and P. Schmuki. *Angew. Chem*, 44:7463, 2005.
- [29] Xinjian Feng, Jan M. Macak, and Patrik Schmuki. *Chem. Mater*, 19:1534, 2007.
- [30] J.M. Mack, H. Tsuchiya, and P. Schmuki. *Angew. Chem*, 44:2100, 2005.
- [31] J.M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and Patrik Schmuki. *Small*, 3:300, 2007.
- [32] H. Tsuchiya, J.M. Macak, L. Muller, J. Kunze F. Muller, P. Greil, S. Virtanen, and Patrik Schmuki. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 10:534, 2006.
- [33] F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra J. Kunze, A. Seyeux, and P. Schmuki. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12:C5, 2009.

-
- [34] Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, and C.A. Grimes. *Materials Research Society*, 20:230, 2005.
- [35] Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H., Varghese O., Mor G., and Grimes C.A. *J Phys Chem*, 110:16179, 2006.
- [36] Prakasam H.E., Shankar K., Paulose M., and Grimes C.A. *J. Phys. Chem. C*, 111:7235, 2007.
- [37] Craig A. Grimes. *J. Mater. Chem*, 17:1451, 2007.
- [38] M. Paulose, H.E. Prakasam, O.K. Varghese, L. Peng, K.C. Popat, G.K. Mor, T.A. Desai, and C.A. Grimes. *J. Phys. Chem. C*, 111:149921, 2007.
- [39] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*. John Wiley, USA, 2001.
- [40] Peter Atkins and Julio de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford, New York, 2006.
- [41] Madalina Ciobanu, Jeremy P. Wilburn, Morgan L. Krim, and David E. Cliffel. *Handbook of Electrochemistry*, page 3. Elsevier, USA, 2007.
- [42] K. Yasuda, J.M. Macak, S. Berger, A. Ghicov, and P. Schmuki. *Journal of The Electrochemical Society*, 9:C472, 2007.
- [43] K. Yasuda and P. Schmuki. *Electrochim. Acta*, 52:4053, 2007.
- [44] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*, 11:3, 2007.
- [45] A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan. *Standard Potentials in Aqueous Solution*. IUPAC, Marcel Dekker Inc, New York and Basel, 1985.
- [46] Rafael Quintero-Torres. *IEEE Transaction on Nanotechnology*, 7:371, 2008.
- [47] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, A. Valota, D. LeClere, P. Skeldon, and G. Thompson. *Journal of The Electrochemical Society*, 157:C18, 2010.
- [48] A. Jaroenworarluck, D. Regonini, C.R. Bowen, R. Stevens, and D. Allsopp. *J. Mater. Sci*, 42:6729, 2007.
- [49] Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience, 2005.
- [50] Mark E. Orazem and Bernard Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley, New Jersey, USA, 2008.

-
- [51] S.K. Ghandhi. *VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide*. Interscience, 1994.
- [52] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, and A.J. Frank. *Nanoletters*, 7.
- [53] Carlos Colín Castellamos. Centro Nacional de Metrología-México.
- [54] J.M. Macak, P.A. Sergiu, and P. Schmuki. *Phys. Stat. Sol.*, 5:181, 2007.
- [55] Yeonmi Shin and Seonghoon Lee. *Nanoletters*, 8:3171, 2008.
- [56] D. Wang, B. Yu, C. Wang, F. Zhou, and W. Liu. *Advanced Materials*, 21:1964, 2009.
- [57] L.V. Taveira, J.M. Macak, K. Sirotna, L.F. Dick, and P. Schmuki. *Journal of The Electrochemical Society*, 153:B137, 2006.
- [58] V.M. Prida, E. Manova, V. Vega, M. Hernandez, P. Aranda, K.R. Pirola, M. Vazquez, and E. Ruiz. *J. Magnetism and Magnetic Mater.*, 316:110, 2007.
- [59] J.M. Macak and P. Schmuki. *Electrochimica Acta*, 52:1258, 2006.
- [60] Phillip J. Ross. *Taguchi Techniques for Quality Engineering*. MacGraw-Hill, New York, 1996.
- [61] M. Bojinov. *Electrochimica Acta*, 42:3489, 1997.
- [62] S. Cattarin, M. Musiani, and B. Tribollet. *Journal of the Electrochemical Society*, 149:B457, 2002.
- [63] V. Karastoyanov and M. Bojinov. *Materials Chemistry and Physics*, 112:702, 2008.
- [64] L.V. Taveira, J.M. Macák, H. Tsuchiya, L.F. Dick, and P. Schmuki. *Journal of The Electrochemical Society*, 10:B405, 2005.
- [65] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, and C.A. Grimes. *J. Mater. Res*, 18:2588, 2003.
- [66] Douglas C. Montgomery. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. John Wiley and Sons, Inc., 2002.