

Avances en Ciencias e Ingeniería
E-ISSN: 0718-8706
crojas@exeedu.com
Executive Business School
Chile

Gregorio-Vázquez, Lucia; Cuevas-Arteaga, Cecilia; Hernández, Grecia; del Ángel-Meraz, Ebelia
FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS POROSAS DE TIO2 MEDIANTE LA EXPOSICIÓN EN SOLUCIONES DE HF-H2O APLICANDO LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE ANODIZACIÓN
Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 4, núm. 1, enero-marzo, 2013, pp. 85-95
Executive Business School
La Serena, Chile

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627689008

Cómo citar el artículo
Número completo
Más información del artículo
Página de la revista en redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS POROSAS DE TIO_2 MEDIANTE LA EXPOSICIÓN EN SOLUCIONES DE HF-H_2O APLICANDO LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA DE ANODIZACIÓN

FORMATION OF TIO_2 POROUS NANOSTRUCTURES THROUGH EXPOSURE TO HF-H_2O SOLUTIONS APPLYING THE ELECTROCHEMICAL ANODIZATION TECHNIQUE

Lucia Gregorio-Vázquez[2], Cecilia Cuevas-Arteaga[1*], Grecia Hernández[1], Ebelia del Ángel-Meraz[2]
(1) Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas-Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos - México
(2) Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, Col. La Esmeralda, C.P.86690 Cunduacán, Tabasco - México
*autor de contacto (e-mail: ccuevas@uaem.mx)

Recibido: 12/07/2012 - Evaluado: 04/09/2012 - Aceptado: 13/11/2012

RESUMEN

Se reporta la formación de nanoestructuras porosas de TiO_2 sobre láminas de titanio mediante la exposición del titanio en diferentes soluciones acuosas de ácido fluorhídrico (HF), aplicando la técnica de anodización electroquímica a bajo potencial (3V) y temperatura ambiente. Las curvas de polarización muestran evidencia en la formación de nanoestructuras de TiO_2 debido a la disminución en la densidad de corriente de corrosión por la formación de una capa pasiva de óxido planar, y posterior corriente límite. Se determinó que los tiempos de anodización necesarios disminuyeron con la concentración de la solución corrosiva de HF, resultando una porosidad heterogénea, cuyos poros miden entre los 300 nm y 2 µm. Las curvas electroquímicas de anodización fueron atípicas en relación a aquéllas reportadas a alto voltaje, donde no se presentó un incremento en la densidad de corriente por efecto del rompimiento de la capa pasiva, por lo que la profundidad de poro fue pobre.

ABSTRACT

It is reported the formation of porous TiO_2 nanostructures on titanium foils by exposing the titanium in different aqueous solutions of hydrofluoric acid (HF), using the electrochemical anodization technique at low potential (3V) and room temperature. The polarization curves show evidence of the possible occurrence of TiO_2 nanostructures due to the decrease in corrosion current density for the formation of a passive film of a planar oxide, and a limit current. It was determined that anodization times decrease with the concentration of HF in the corrosive solution, resulting a heterogonous porosity, which pore size is between 300 nm and 2 µm. Anodization electrochemical curves were atypical with respect to those reported at high voltages, where an increment in current density by the effect of the breaking of the passive film was not presented; therefore, the pore depth was poor.

Palabras clave: nanoestructuras de TiO_2; corrosión; óxido de titanio; anodización electroquímica
Keywords: TiO_2 nanostructures; corrosion; titanium oxide; electrochemical anodization

INTRODUCCIÓN

El óxido de titanio (TiO_2) formado sobre hojas de titanio ha llamado mucho la atención porque posee una gran variedad de propiedades funcionales y prácticas, de tal modo que puede tener varias aplicaciones, como por ejemplo en sensores de gas, como dispositivos en la conversión de energía solar (fototérmica y fotovoltaica), en opto-electrónica, en la generación de hidrógeno mediante energía solar y en fotocatálisis (Yu *et al.,* 2008; Bauer *et al.,* 2006). La eficiencia de los dispositivos hechos con TiO_2 depende de su tamaño y su área superficial, por lo tanto, el estudio del procedimiento experimental en el crecimiento auto-organizado de nanoestructuras de óxido de titanio sobre hojas de titanio es de gran importancia en la definición y obtención de estas características (Yuan & Su*,* 2004). El TiO_2 en forma de nanoalambres, nanotubos, y estructuras nanoporosas es deseable por su alta relación superficie-volumen, por su alta actividad superficial y su gran sensibilidad. Los nanotubos y las nanofibras de óxido de titanio se han desarrollado usando diferentes técnicas tales como sol-gel, electrodepositación y anodización electroquímica. De estos métodos, la anodización electroquímica generalmente es el método más útil para modificar la estructura superficial de un metal de alta pureza en la obtención de estructuras nanoporosas o nanotubulares. Zwilling *et al.* (1999), emplearon este método para la fabricación de óxido de titanio nanoporoso, y desde entonces, el proceso de fabricación y el posible mecanismo de crecimiento han sido investigados muy ampliamente, mayormente a alto potencial. En años recientes, ha habido mucho progreso en la fabricación de óxido de titanio nanoestructurado utilizando el método de anodización electroquímica a alto voltaje de hojas de titanio expuestas en diferentes mezclas de soluciones, donde la especie F^- (ión flúor) está siempre presente (Cuevas *et al.,* 2009; Rincón *et al.,* 2012; Gong *et al.,* 2001; Zhao *et al.,* 2005; Macak *et al.,* 2005a; Macak *et al.,* 2005b; Beranek *et al.,* 2006). Sin embargo, en relación a la síntesis de nanoestructuras a bajo voltaje ha habido una ausencia de conocimiento en cuanto a las condiciones experimentales y los mecanismos de anodización, los cuales no son necesariamente los mismos que los que se han discutido para alto voltaje. Debido a esto, se ha aprovechado este nicho de oportunidad y se ha realizado una serie de estudios enfocados a la fabricación de nanoestructuras de TiO_2 aplicando la técnica de anodización a bajo voltaje (Concha *et al.,* 2010; Sánchez *et al.,* 2010; Solís de la Fuente *et al.,* 2011; Concha *et al.,* 2011; Reynaud *et al.,* 2011). De esta investigación se ha generado conocimiento empírico y científico importante que se ha capitalizado para aplicaciones donde la longitud de tubo no es importante, tales como películas protectoras de la corrosión o bio-películas.

En relación a los mecanismos de corrosión en la formación de estas nano-estructuras también ha habido cierto avance, y se atribuye a cuatro etapas (Yu *et al.,* 2008). En la primera etapa, se forma una capa de óxido compacta sobre la interface metal-electrolito inicialmente o metal-óxido una vez que se ha formado la primera cada de óxido, siendo esta fase la que determinará el arreglo de las nanoestructuras y su geometría. La capa de óxido se forma mediante la reacción electroquímica de oxidación donde se generan iones de titanio y electrones. La capa de óxido de titanio produce un decremento en la densidad de corriente de corrosión debido a la baja conductividad del óxido metálico. Paralelamente a la reacción de oxidación, se lleva a cabo la reacción de reducción en el contraelectrodo donde los electrones de la reacción de oxidación son consumidos. En la segunda etapa el óxido metálico se empieza a romper o agrietar en forma localizada debido al efecto de disolución que provoca el electrolito, y la densidad de corriente de corrosión empieza a incrementarse. En esta etapa la especie flúor contribuye enormemente a la disolución del óxido en su forma inicialmente plana provocando que el mecanismo en la iniciación de los nanoporos se presente de manera simultánea a través de toda la superficie. Durante la tercera etapa se presenta la formación de poros en forma aleatoria en zonas localizadas, y este proceso se extiende sobre toda la superficie. La formación de poros y la disolución del óxido es un proceso de competencia entre ambos fenómenos. Durante la tercera etapa, la densidad de corriente de corrosión se espera estable, y la formación-disolución de poros alcanza el equilibrio. Durante la cuarta etapa, la velocidad de disolución del óxido es mayor que la velocidad en la formación de poros, de tal modo que la estructura nanoporosa se consume y la corriente de corrosión disminuye. Para lograr la formación de capas nanoestructuras es necesario que el tiempo de anodización se detenga durante la etapa tres.

En el presente trabajo se realizó la preparación de nanoestructuras porosas de TiO_2 utilizando láminas de titanio, mediante la exposición en solución acuosa de ácido fluorhídrico (HF) a diferentes concentraciones en porcentaje en peso: 0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0%, aplicando la técnica de anodización electroquímica a bajo potencial (3V) a temperatura ambiente. Con el objetivo de conocer más sobre el mecanismo de corrosión del titanio en la formación de nanoestructuras de TiO_2, se obtuvieron curvas de polarización a las diferentes concentraciones de trabajo y con agua destilada pura. Adicionalmente, se realizó la caracterización física y química de las películas obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

MATERIALES Y METODOS

Preparación de las muestras y soluciones corrosivas

Las muestras de titanio (99.7% pureza) se cortaron en dimensiones de $1cm^2$ de área de exposición, dejando un área adicional al centímetro cuadrado de la muestra de 5 mm x 5 mm. Posteriormente las muestras fueron pulidas mecánicamente a espejo. Primero con lijas de carburo de silicio de 1200, 1500 y 2000 (grosor el grano). A continuación, con ayuda de una pulidora Leco Spectrum System 1000 se pulió a espejo con alúmina de 1µm, 0.3µm y 0.05µm. Después se armaron los electrodos con las láminas de titanio, alambre de nicromel (80% níquel y 20% cromo) y tubos de vidrio de aproximadamente 10 centímetros de largo y 5 mm de diámetro interior. Las láminas de titanio se unieron al alambre de nicromel (20Cr-80Ni) a través del área adicional de la lámina de 5x5mm, a la cual se le hizo un pequeño orificio. El alambre se introdujo al tubo de vidrio dejando el área de 1 cm^2 de la muestra de titanio fuera del tubo; los espacios vacíos entre el alambre y las paredes del tubo se sellaron con resina epóxica, la cual se dejó secar durante 24 horas. Posteriormente se hizo una limpieza ultrasónica a la superficie metálica pulida, exponiéndola 15 minutos en iso-propanol, 15 minutos en agua destilada y finalmente 15 minutos en etanol. Cuando los electrodos estuvieron listos para la experimentación se guardaron en el desecador para evitar la corrosión o daño de los mismos. Las soluciones corrosivas se prepararon con reactivos tipo analítico y agua destilada, variando la concentración de ácido fluorhídrico en las siguientes concentraciones en peso: 0.5 1.0, 1.5 y 2.0%.

Celda electroquímica

Para todas las pruebas electroquímicas (curvas de polarización, pruebas galvanostáticas, y anodizaciones) se utilizó una celda convencional de tres electrodos: el auxiliar hecho de una malla de platino, el electrodo de referencia de Ag/AgCl (1M KCl) y el electrodo de trabajo hecho con la lámina de titanio. Así mismo, todas las pruebas electroquímicas se realizaron mediante un potenciostato ACM Instruments Gill AC, a través del cual se programaron las pruebas, se realizaron las mediciones electroquímicas y se registraron los datos obtenidos en una computadora personal (PC). Las celdas electroquímicas se conectaron a dicho potenciostato.

Pruebas electroquímicas

Curvas de Polarización: Para determinar algunos mecanismos de corrosión del sistema en estudio, se llevaron a cabo curvas de polarización (CP) exponiendo las hojas de titanio a los diferentes medios corrosivos, aplicando un sobre-potencial de 0 a 3000 mV, a una velocidad de barrido de 5 mV/s. Adicionalmente, se hizo una curva de polarización con agua destilada pura, lo cual permitió ver el efecto del titanio en agua pura con respecto a las soluciones corrosivas de HF. Prueba Galvanostática: Se realizaron pruebas galvanostáticas a los electrodos de trabajo para formar una capa de óxido de titanio plano previas al proceso de anodización. Esta prueba se realizó utilizando una solución de hidróxido de potasio (KOH) 1 molar aplicando una corriente de 3 mA/cm^2. Las pruebas galvanostáticas se hicieron durante un periodo de 600 y 800 segundos, y las láminas de titanio obtenidas se utilizaron para la síntesis de nanoestructuras mediante la anodización electroquímica. Prueba de Anodización: Las anodizaciones se llevaron a cabo aplicando un potencial constante de 3V a diferentes tiempos de exposición. Una vez concluida la prueba, las muestras se enjuagaron con agua destilada y se secaron con una corriente de nitrógeno. Las muestras así tratadas fueron observadas mediante el microscopio electrónico de barrido en su

sección superior y en su sección transversal. Los experimentos se duplicaron obteniendo comportamientos electroquímicos similares. Se exploraron varios tiempos de anodización con las diferentes concentraciones: 0.5% HF (5, 8, 10, 12, 15, 18 ,20, 22, 24, 25, 30, 35, 40 y 45 minutos), 1.0% HF (1, 3, 5,6, 8 y 10 minutos), 1.5% HF (3, 5, 6, 7, 8, 10 y 15 minutos) y 2.0% HF (1, 2, 2.5, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12 y 13 minutos).

Caracterización de la nanoestructura

Las películas de TiO_2 fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca LEO VP (presión variable) 1450, en su sección superior y algunas en su sección transversal. Algunas muestras fueron recocidas a 480ºC para ser caracterizadas en su estructura cristalográfica por Difracción de rayos X (DRX), usando un equipo Rigaku Dmax 2200 con radiación Cu-Kα (λ=0.15405 nm). Con el propósito de que las paredes de las nano-estructuras formadas durante la anodización cristalicen, las películas obtenidas por duplicado se expusieron en una mufla a 500ºC durante 60 minutos, y posteriormente a 600ºC durante 180 minutos en una atmósfera de aire estática. Estas muestras se estudiaron mediante difracción de rayos X para determinar los tipos de óxidos de titanio formados durante la anodización electroquímica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1, muestra 4 curvas de polarización del titanio expuesto a las correspondientes soluciones corrosivas utilizadas en este estudio, y una curva de polarización obtenida con agua destilada. Puede observarse una gran diferencia entre las densidades de corriente de corrosión del agua destilada pura y aquéllas de las soluciones acuosas de HF, donde hay al menos tres órdenes de magnitud de diferencia. La densidad de corriente de corrosión de las curvas en solución de HF se incrementa conforme se incrementa la concentración, mientras que el potencial de corrosión es prácticamente el mismo, cuyo valor es de -1013 mV/dec. Las corrientes de corrosión más altas para las curvas de polarización fueron de 48 mA/cm^2 para 0.5% HF, 70mA/ cm^2 para 1.0 HF, 100 mV/ cm^2 para 1.5 HF, y 195 mA/cm^2. La curva de polarización obtenida con agua destilada tuvo una densidad de corriente de corrosión máxima de 0.1 mA/cm^2, y su potencial de corrosión fue de 360 mV/dec, mucho más noble en relación a aquéllos obtenidos con las soluciones corrosivas de HF. El comportamiento de las curvas de polarización obtenidas con las soluciones corrosivas es muy parecido, donde alcanzan una máxima densidad de corriente y posteriormente se observa una disminución importante de la misma, presentando oscilaciones significativas antes de sufrir el decremento en la corriente, especialmente en los casos mayores a 0.5%HF. El decremento en la corriente indica que el titanio se pasiva, es decir forma una capa de óxido de titanio sobre su superficie capaz de proteger al material, por lo que su densidad de corriente disminuye. La pasivación da inicio a diferentes potenciales: 550 mV a la concentración más baja de HF, 750 mV a 1.0 % de HF, 250 a 1.5% de HF y 1420mV a la mayor concentración de HF.

Las oscilaciones se deben a una cierta inestabilidad del óxido de titanio por efecto de la exposición en el medio corrosivo, lo cual puede traducirse en un rompimiento o agrietamiento del óxido con su posterior recuperación. Después de la etapa de pasivación, aparece una corriente límite, lo que indica que el titanio definitivamente se protege mediante el óxido formado. En el caso a 1.5% de HF el comportamiento se aprecia algo diferente, observando una etapa de oscilaciones en la formación de la capa pasiva, haciéndose más evidente la susceptibilidad de la capa pasiva al rompimiento. En los casos a 0.5% y 1.0% de HF+H_2O, el sistema fue más estable y se observan pocas oscilaciones, mientras que a las concentraciones a 1.5% y 2.0%, y especialmente a 1.5% de HF como ya se indicó, hay oscilaciones cuando se acerca al potencial de pasivación, lo cual muestra cierta perturbación en la formación y disolución del óxido de titanio que se forma por la presencia del HF. Es posible que bajo las dos mayores concentraciones de HF, el mecanismo en la formación de nanoporos sea más rápido y perturbativo, sin embargo se espera que el rompimiento y repasivación de la capa pasiva ayude en la formación auto-organizada de nanoporos de TiO_2. El comportamiento de estas curvas es típico de aquéllos sistemas que pueden dar lugar a la formación auto-organizada de nanoporos/nanotubos de TiO_2 (Bauer *et al.*, 2006). Aunque también se puede predecir que sería más difícil encontrar el equilibrio entre las reacciones de oxidación/disolución que se presentan durante la formación de nanoestructuras auto-organizadas, por lo que el

tiempo de anodización óptimo puede variar en unos pocos segundos. Dado este resultado, se procedió a realizar experimentación en la formación de nanoestructuras de TiO_2 con todas las soluciones corrosivas en estudio.

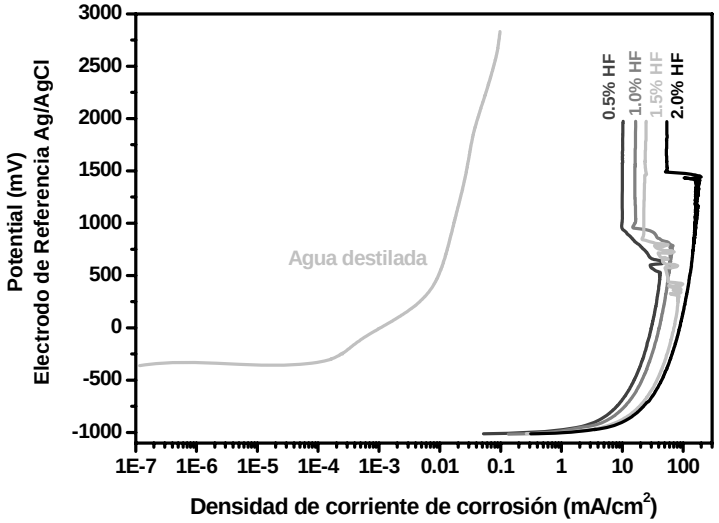


Fig. 1: Curvas de polarización del titanio expuesto en agua destilada y a las cuatro soluciones acuosas de HF.

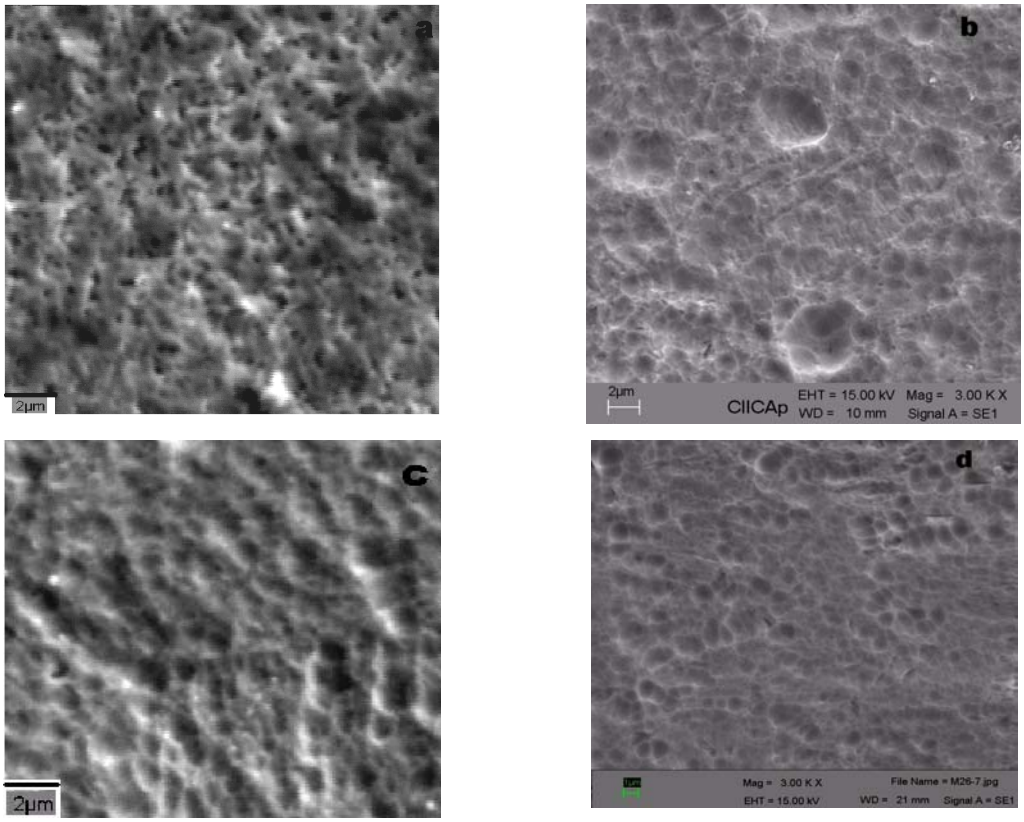


Fig. 2: Micrografías de algunas muestras obtenidas de películas de TiO_2 expuestas en una solución acuosa de HF a 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 (% en peso) respectivamente

La Figura 2, muestra 4 micrografías de las películas obtenidas mediante la exposición de hojas de titanio en las soluciones acuosas de HF con concentraciones de 0.5 (5.a), 1.0 (5.b), 1.5 (5.c) y 2.0 (5.d) (% en peso) respectivamente. Las micrografías muestran la presencia de nanoporos y microporos formados sobre la superficie del titanio. La porosidad es todavía heterogénea, habiendo poros de tamaño entre los 300 nm y hasta los 2 µm. Estas micrografías fueron obtenidas a los 20 minutos en la solución a 0.5% HF, 10 minutos en la solución 1.0% HF, 5 minutos en la solución a 1.5% HF, y 2 minutos en la solución 2.0% HF. Las morfologías de la Fig. 2 muestran los mejores resultados encontrados, desde el punto de vista de la formación de películas porosas de TiO_2. Tal como se observa, la película obtenida a la menor concentración de HF, presenta poros más pequeños (del orden de 200 nm) pero más dispersos, habiendo una gran cantidad de óxido de titanio entre poro y poro, es decir las paredes de los poros son muy gruesas. En los casos restantes, la morfología es muy parecida, y el tamaño de poro cae en el mismo orden de magnitud (entre 500 nm y 2 µm). Los poros obtenidos a 1.5 y 2.0 % HF están mejor definidos, indicando que el tiempo de la anodización está cercano al óptimo. En general, se considera que es necesario ajustar las condiciones en cuanto al tiempo de exposición durante la prueba de anodización para mejorar la definición de poros, la homogeneidad, y obtener una relación entre el cambio en la longitud de los nano/micro poros en función del tiempo de anodización.

La Figura 3 presenta una micrografía de un corte transversal de la película obtenida para la anodización realizada con la solución acuosa 1.5% HF. Tal como se puede observar, la película de óxido de titanio en su totalidad tiene una profundidad de aproximadamente 800 nm. En su superficie se aprecian microporos de 1.5 µm de diámetro cuya superficie posee gran cantidad de poros de mucho menor tamaño, mostrándose la poli-dispersividad en la formación de la película. La profundidad de los poros más grandes y profundos fue de aproximadamente de 800 nm.

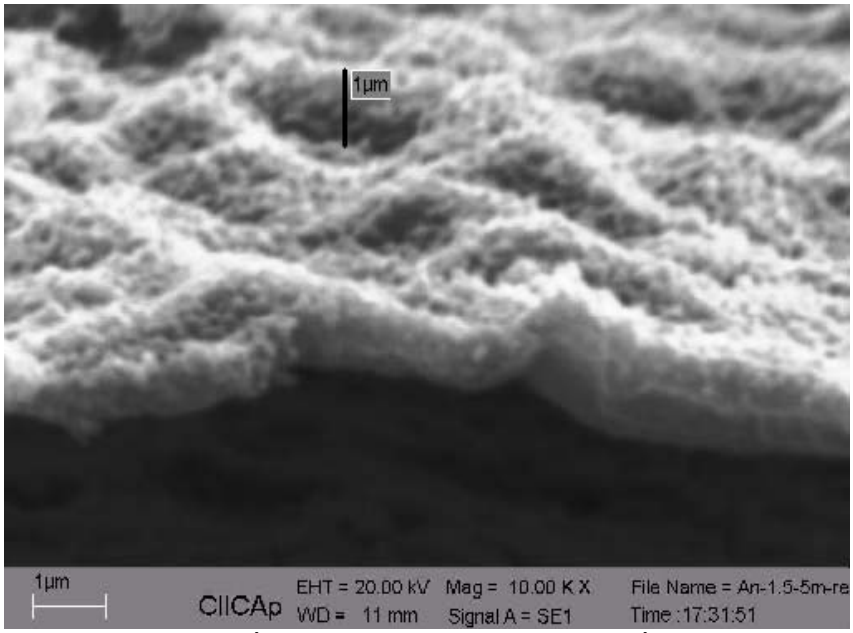


Fig. 3: Imagen de la película de TiO2 obtenida para la solución acuosa 1.5% HF.

La Figura 4 presenta los resultados electroquímicos de las anodizaciones obtenidos con las soluciones acuosas a 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 % en peso de HF a diferentes tiempos. Se muestra que a medida que se incrementa la concentración de HF, la corriente de corrosión que se genera durante la anodización es más grande, generándose una corriente promedio de 53.88 mA/cm^2 a una concentración de 2.0% HF, de 29.82 mA/cm^2 a 1.5% HF, 27.94 mA/cm^2 a 1.0% HF, y 9.52 mA/cm^2 a 0.5% HF. Evidentemente, el efecto del HF en las anodizaciones es muy significativo cuando se aplica un potencial constante de 3V. Una mayor concentración de

iones F^- genera mayor oxidación del titanio (Macak *et al.*, 2005a, 2005b; 2006), por lo que la generación de electrones mediante esta reacción se ve reflejada en el flujo de corriente que se mide durante la prueba. El comportamiento en las curvas de anodización es similar en todos los casos, y diferente a aquélla presentada en anodizaciones a alto voltaje (Yu *et al.,* 2008; Zhao *et al.,* 2005), donde se espera una disminución de la corriente durante la formación del óxido de titanio, con un posterior incremento de la misma durante el agrietamiento/rompimiento de la capa pasiva hasta alcanzar una corriente constante que indica un equilibrio entre las reacciones de oxidación/disolución en la formación de los nanopoross/nanotubos. En este caso particular a bajo voltaje con soluciones acuosas de HF, lo que se observa es una disminución de la corriente en un periodo de entre 30 y 60 segundos, como un indicativo en la formación de óxido de titanio adicional al previamente formado mediante la técnica galvanostática (Mura *et al.,* 2009). Posteriormente, este valor mínimo permanece constante durante el resto del tiempo de anodización. La falta de un incremento de la corriente que muestre el rompimiento de la capa pasiva antes de la formación auto-organizada de los poros, evidencia la formación de poros con una pobre profundidad, ya que al no haber un aparente agrietamiento o rompimiento sustentable, las especies corrosivas que se acomplejan químicamente para la disolución del óxido de titanio no penetran suficientemente para dar lugar a una profundidad de poro mayor, siendo el resultado aquél mostrado en las micrografías de la Figura 2. Por otra parte, a esta concentración de HF, la cual se considera grande, los procesos de oxidación y disolución se llevan a cabo con una cinética muy acelerada (valores de corriente entre 9.52 y 53.88 mA/cm^2), de tal modo que un mecanismo altamente probable es aquél donde la formación del óxido y la disolución del mismo se realiza simultáneamente y a la misma velocidad, de tal modo que no es posible que la profundad del poro se vea favorecida.

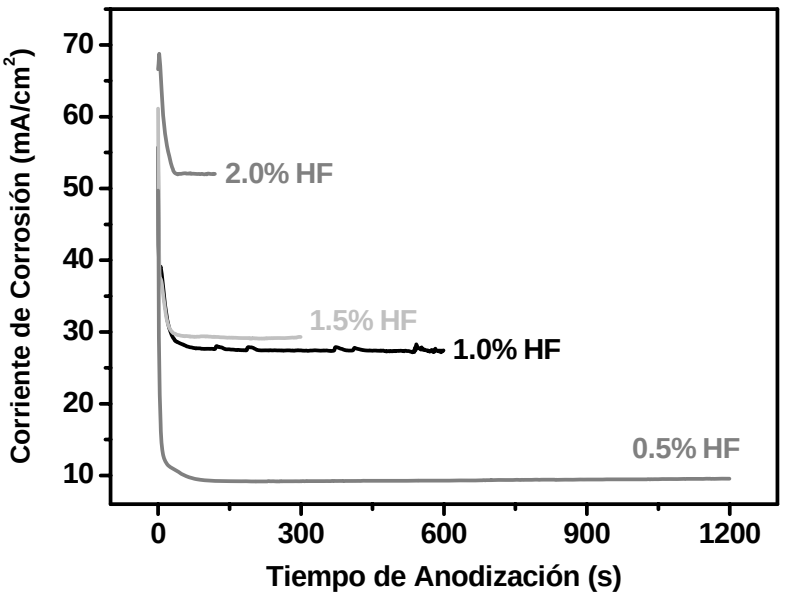


Fig. 4: Resultados electroquímicos de anodizaciones con las soluciones acuosas a 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 % en peso de HF a diferentes tiempos.

Como dato interesante acerca de otros sistemas que han sido estudiados a bajo voltaje (3V), donde las soluciones acuosas corrosivas han sido compuestas por algunos ácidos a bajas concentraciones y una concentración de HF menor a 0.5%, tales como el ácido fosfórico (Cuevas *et al.,* 2009), ácido sulfúrico (Concha *et al.,* 2010), y etilenglicol-fluoruro de amonio (Concha *et al.,* 2012), con una concentración de HF de 0.3%, 0.2 %, y 0.25% respectivamente, las densidades de corriente han sido relativamente bajas, siendo el valor máximo de 2.0 mA/cm^2, y el comportamiento de la corriente de corrosión ha sido muy diferente, observándose una corriente baja al inicio, la cual se mantiene constante por un periodo entre 400 y 800 segundos, seguida de un

incremento presentado durante un periodo de 600 segundos para el sistema H_3PO_4-HF, de 200 segundos para el sistema H_2SO_4-HF, y de 15000 segundos para el sistema Etilenglicol-NH_4F. Posteriormente la corriente se mantuvo constante al valor máximo alcanzado. En estos sistemas, la profundidad de poros ha sido mayor a la obtenida en los sistemas acuosas con HF con concentraciones mayores a 0.5% en peso, y la morfología se ha obtenida auto-organizada y homogénea. La cinética de corrosión (oxidación/disolución) tan grande observada en los sistemas HF a mayores concentraciones de 0.5% en peso, produce un comportamiento atípico en la curva de anodización, y por ende una morfología poli-dispersa, donde el tamaño de poro es muy variable y la profundidad del poro muy pobre.

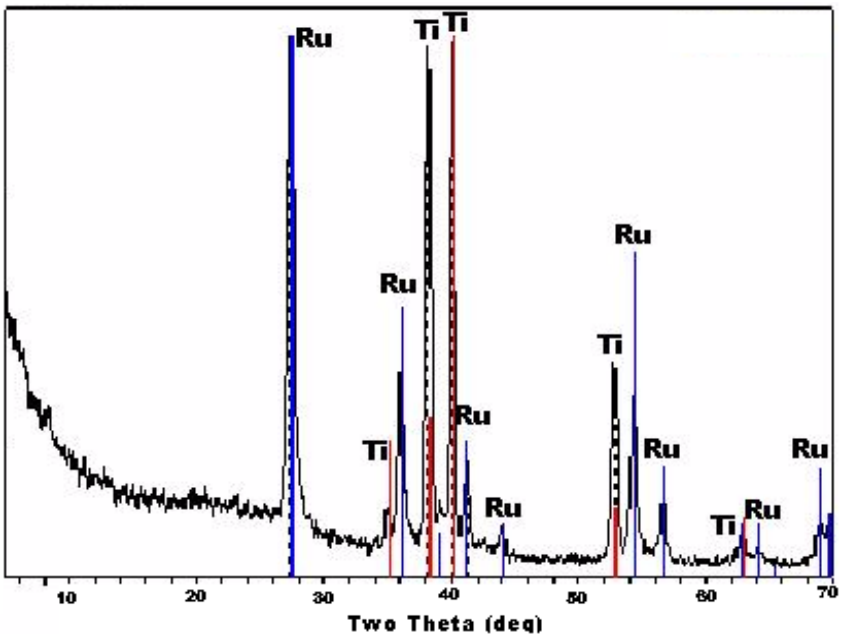


Fig. 5: Difractograma de una muestra obtenida tras anodización a 3V exponiendo el titanio en la solución acuosa 1.5% HF.

Con el fin de presentar evidencia experimental de la presencia de dióxido de titanio en las muestras, se realizaron estudios estructurales de difracción de rayos X (DRX). Un difractograma típico de aquellos obtenidos para las muestras anodizadas en las soluciones acuosas de HF a 3 V durante 5 minutos, se muestra en la figura 5. Los archivos de difracción utilizados como referencia fueron los siguientes: para anatasa JCPDS 21-1272, para rutilo JCPDS 21-1276 y para titanio JCPDS 44-1294 (MPDF, 1980). Se advierte la presencia de rutilo pero no de anatasa, así como picos de titanio, correspondientes al titanio subyacente (hoja de titanio). Es notable la alta intensidad de los picos de rutilo y titanio. Esto concuerda con resultados obtenidos en otros electrólitos a altos potenciales para la obtención de nanotubos de TiO_2 por anodización (Mor & Varghese, 2006).

CONCLUSIONES

Se realizó un estudio con el propósito de sintetizar películas nanoestructuradas de óxido de titanio exponiendo hojas de titanio en cuatro diferentes soluciones acuosas de HF (0.5%, 1.0%, 1.5% y 2.0% en peso) a temperatura ambiente, aplicando las técnicas electroquímicas galvanostatica y potenciostatica. Adicionalmente se obtuvieron curvas de polarización del titanio con las 4 soluciones acuosas en estudio. Las películas resultantes se caracterizaron mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. Las conclusiones de esta investigación son las siguientes:

- El comportamiento de las curvas de polarización para los 4 casos en estudio fue similar. La densidad de la corriente de corrosión obtenida de las curvas de polarización se incrementó conforme a la concentración de HF, mientras que el potencial de corrosión fue prácticamente el mismo. Este resultado muestra la actividad corrosiva del ácido fluorhídrico sobre el titanio, mostrando que la pasivación y la corriente límite que sufre el titanio son condiciones importantes para elucidar la formación de películas nano-estructuradas. Sin embargo, las grandes densidades de corriente de corrosión (cinéticas de corrosión) y las oscilaciones mostradas, indican que la exposición del titanio en estos sistemas corrosivos para la formación de nanoestructuras puede dificultar la estabilidad entre las reacciones de oxidación/disolución que suceden durante la formación de las películas de TiO_2.

- Se obtuvieron películas nano y micro estructuradas de TiO_2 mediante la exposición de hojas de titanio en las diferentes soluciones acuosas de HF, determinando que los tiempos de anodización necesarios fueron disminuyendo con las concentraciones de HF. La porosidad resultó heterogénea, habiendo poros de tamaño entre los 300 nm y hasta los 2 µm. La película obtenida a la menor concentración de HF, presentó poros más pequeños pero más dispersos, generándose paredes de poro muy gruesas. En los casos restantes, la morfología fue muy parecida, y el tamaño de poro fue entre 500 nm y 2 µm. En general, se considera que es necesario ajustar un poco más las condiciones en cuanto al tiempo de anodización para mejor la definición de poros y su homogeneidad.

- Las curvas corriente vs. tiempo generadas de las anodizaciones fueron similares, pero diferentes a aquéllos casos a alto voltaje, donde un incremento en la corriente por efecto del rompimiento y/o agrietamiento de la capa pasiva no se presentó, por lo que la profundidad de poro fue muy pobre. La corriente de corrosión incrementó significativamente con la concentración de HF, evidenciando el efecto del HF en los procesos de corrosión a bajo voltaje (3V). La concentración de HF usada en el presente trabajo, la cual se considera grande, mostró que los procesos de oxidación y disolución se llevan a cabo con una cinética muy grande, de tal modo que un mecanismo altamente probable es aquél donde la formación del óxido y la disolución del mismo se realiza simultáneamente y a una velocidad parecida, propiciando que la profundad del poro no sea favorecida.

- Mediante los análisis de DRX, se determinó que las películas nano y micro estructuradas obtenidas están formadas principalmente por la fase rutilo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por el apoyo financiero para la realización de la Estancia de Investigación en el *Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencia Aplicada, Universidad Autónoma del Estado de Morelos* y ha este último por apoyo brindado para la realización del presente trabajo de investigación. La autora de correspondencia (C. Cuevas-Arteaga) agradece al Conacyt el apoyo brindado a través del proyecto con número 168772, otorgado a través de la convocatoria CB-2011-01, a través del cual se desarrolló la presente investigación.

REFERENCIAS

1. Bauer, S., Cléber, S. & Schmuki, P. (2006). TiO_2 nanotubes: Tailoring the geometry in H_3PO_4/HF electrolytes. *Electrom. Comm.*, *8*, 1321-1325.

2. Beranek, R., Hildebrand, H. & Schmuki, P. (2006). Self-organized porous titanium oxide prepared in H_2SO_4/HF electrolytes. *Electroch. And Solid-State Lett.*, *6-3*, B12-B14.

3. MPDF (1980). Mineral Powder Diffraction File: Search Manual: Chemical Name, Hanawalt, Fink, Mineral Name, Published by the JCPDS - International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pa. 19081, U.S.A.

4. Concha, M.O., Cuevas-Arteaga, C. & Rincón, M., (2012). Comparación de metodologías basadas en curvas de polarización y anodización potenciostática en la obtención de nanoestructuras de TiO_2 a bajo potencial. *Superficies y Vacíos*, *35* (1), 33-37.

5. Concha, M.O., Cuevas-Arteaga, C. & Rincón, M. (2011). TiO_2 Nanostructures Obtained in Non-Aqueous Electrolytes at Low Potential. *ECS Transactions, 36* (1), 557-564.

6. Concha, M.O., Reynaud, A., Cuevas-Arteaga, C. & Rincón, M. (2010). Crecimiento de nanoestructuras de TiO_2 obtenidas a bajo potencial por reacción anódica en soluciones ácidas H_2SO_4/HF. *Superficies y Vacío*, *23 (1)*, 183-187.

7. Cuevas-Arteaga, C., Adaya, A. & Rincón, M. (2009). Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (Libro de Memorias XXIV). Fabricación de nano-estructuras de TiO_2 mediante la técnica de anodización electroquímica, Puerto Vallarta Jalisco, México.

8. Gong, D., Grimes, C.A. & Barghese, O.K. (2001). Titanium oxide nanotube arroys prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.*, *16*, 3331-3334.

9. Macak, J.M., Sirotna, K. & Schmuki, P. (2005a). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na_2SO_4/NaF electrolytes. *Electroch. Acta*, *50*, 3679-2684.

10. Macak, J.M., Tsuchiya, H. & Schmuki, P. (2005b). High-aspect-ratio TiO_2 nanotubes by anodization of titanium. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *44*, 2100-2102.

11. Macak, J.M. Tsuchiya, H., Berger, S., Bauer, S., Fujimoto, S. & Schmuki, P. (2006). On wafer TiO_2 nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si. *Chem. Phys. Lett.*, *428*, 421-425.

12. Mor, G.K. & Varghese, O.K. (2006). Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes 18(11). *J. Mater. Res.*, *18*, 2588-2593.

13. Mura, F., Masci, A., Pasquali, M. & Pozio, A. (2009). Effect of a galvanostatic treatment on the preparation of highly ordered TiO_2 nanotubes. *Electroch. Acta*, *54* (14), 3794 -3798.

14. Reynaud, A., Concha, M.O. & Cuevas-Arteaga, A. (2011). A brief review on fabrication and applications of auto-organized TiO_2 nanotube arrays. *Corros. Rev.*, *29*, 105-121.

15. Rincón, M., Cuevas-Arteaga, C., Solís, M., Estrada-Vargas, A., Casillas, N. & Bárcena-Soto, M. (2012). Low voltage anodized TiO_2 nanostructes studied by alternate current electrochemical microscopy and photoelectrochemical measurements. *J. Solid State Electroch.*, *16*, 977-983.

16. Sánchez, M., Cuevas-Arteaga, C. & Rincón, M.E. (2010). Sensors based on electrochemically deposited titania studied by MFA and EIS techniques. *ECS Transactions*, *28* (20), 9-18.

17. Solís, M., Rincón, M., Concha, M.O. & Cuevas-Arteaga, C. (2011).; Nanostructured TiO_2 Arrays Obtained at Low and High Potential. *ECS Transactions*, *36* (1), 573-580.

18. Yu, X., Li, Y., Wojtek, W., Sasikaran, K. & Kalantar-zadeh, K. (2008). Fabrication of nanostructures TiO_2 by anodization: a comparison between electrolytes and substrates. *Sensors and Actuators B, 130*, 25-31.

19. Yuan, Z.Y. & Su, B.L. (2004). Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires, Colloids and Surfaces A: Physicochem. *Eng. Aspects*, *241*, 173-183.

20. Zhao, J., Wang, X., Chen, R. & Li, L. (2005). Fabrication of titanium oxide nanotube arroys by anodic oxidation. *Solid State Commun.*, *134*, 705-710.

21. Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David D., Perring, Y. & Aucouturier, M. (1999). Structure and Physiocochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf. Interface. Anal.*, *27*, 629-635.