

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERIA

MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERIA



TITULO:

Modificación de Superficies de Titanio y Aleaciones de Titanio por el Método de Anodizado Electroquímico para la Generación de Arreglos con Nanotubos de Óxido de Titanio (TiO₂).

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

PRESENTA:

Alan Humberto Escamilla Rodríguez.

DIRECTOR:

Dr. Benjamín Valdez Salas.

CODIRECTORA:

Dra. Mónica Carrillo Beltrán

Mexicali, Baja California; 1 de Junio 2012.

Agradecimientos:

Al Dr. Benjamín Valdez Salas y a la Dra. Mónica Carrillo Beltrán, por la oportunidad que me otorgaron, su guía y conocimientos que me transmitieron para la realización de esta Tesis.

A la Dra. Sayuri Kiyota por su gran y valiosa aportación a la realización de esta Tesis.

CONTENIDO.

Agradecimientos.	II
Introducción.	V
Objetivo General.	V
Capítulo 1. Antecedentes Históricos en la Modificación de Superficies de Titanio y Aleaciones de Titanio con Arreglos de Óxido de Titanio (TiO₂).	1
1.1 Introducción e Historia de los Nanomateriales.	2
1.2 La Importancia de los TiO ₂ y sus Áreas de Aplicación.	7
1.2.1. Aplicaciones Biomédicas.	9
1.3 Clasificación Actual de la Estructura de los Nanomateriales.	12
1.4 Técnicas e Instrumentos Utilizados en el Estudio de los Nanomateriales.	14
1.5 Propiedades de Superficie en la Creación de Arreglos de TiO ₂ .	16
Capítulo 2. Técnicas de Fabricación y Mecanismos de Crecimiento de Estructuras de Nanotubos de TiO₂ por Métodos de Anodizado Electroquímico.	20
2.1 El Proceso de Anodizado Electroquímico.	21
2.2 Mecanismos de Crecimiento de Capas de Nanotubos de TiO ₂ por el Método de Anodizado Electroquímico.	26
2.3 Métodos de Control de la Morfología de Crecimiento de los Nanotubos de TiO ₂ .	30
2.4 Calculo de Área Superficial de los Nanotubos.	34
2.5 Cuatro Generaciones en el Proceso de Anodizado Electroquímico para la Fabricación de Arreglos de Nanotubos de TiO ₂ .	37
2.5.1 Primera Generación de Arreglos de TiO ₂ utilizando Electrolitos Acuosos Base HF.	38
2.5.2 Soluciones HNO ₃ /HF.	40
2.5.3 Soluciones H ₂ Cr ₂ O ₇ /HF.	41

2.5.4	Efecto en el uso de Distintos Materiales en los Cátodos en el Anodizado Electroquímico.	42
2.5.5	Anodizado a Densidades de Corriente Constante.	45
2.6	Síntesis de Arreglos de Nanotubos utilizando Electrolitos Estabilizadores: La Segunda Generación.	47
2.7	Tercera Generación: Arreglos de Óxidos de Nanotubos de Titanio con Electrolitos Orgánicos, Etilenglicol en Solución con NH_4F .	49
2.8	La Cuarta Generación: La Síntesis de Nanotubos utilizando Electrolitos Ácidos Orgánicos.	52
Capítulo 3.	Síntesis de Nanotubos de TiO_2 en Titanio y la Aleación de Titanio Ti6Al4V por el Método de Anodizado Electroquímico.	55
3.1	Parámetros Generales de Experimentación.	56
3.2	Preparación de las Muestras.	57
3.3	Composición Electrolítica.	58
3.4	Arreglos Electroquímicos.	59
3.4.1	Diagrama General de Experimentos.	60
3.5	Factores de Respuesta en la Síntesis de Nanotubos de TiO_2 .	61
3.6	Diseño de Experimentos.	62
Capítulo 4	Análisis de Resultados y Conclusiones de la Metodología Utilizada para la Obtención de Nanotubos de TiO_2 por el Método de Anodizado Electroquímico.	65
4.1	Análisis de Superficie por Microscopia de Fuerza Atómica.	66
4.2	Análisis de Superficie por Microscopia Electrónica de Barrido (EDX).	69
4.3	Conclusiones	78
	Referencias Bibliográficas.	78

Introducción.

El titanio (Ti) y aleaciones de titanio son principalmente utilizadas en ortopedia para distintas aplicaciones, sin embargo las capas de TiO_2 no son lo suficientemente bioactivas para formar una interacción directa entre los huesos, órganos o tejidos con los que esta en contacto y esto en ocasiones genera una reducción en la óseo-integración que puede ocasionar a la larga la falla del implante o implantes. Estudios recientes han mostrado que la fabricación de capas ordenadas de nanotubos de óxidos de titanio con ciertas características, ayudan en la reproducción de células óseas en la interface implante-hueso. El presente trabajo tiene como finalidad la generación de nanotubos de óxido de Titanio mediante la utilización de métodos electroquímicos utilizando etilenglicol, agua electroquímicamente purificada y fluoruro de amonio o perclorato en cantidades de 0 a 50% en volumen en la solución, para la creación de electrolitos cuyas composiciones ayuden a crear morfologías de nanotubos en las superficies base titanio. Estimando obtener densidades de capas de nanotubos en los rangos de $1.25 - 1.75 \text{ gr.cm}^{-3}$ con un valor promedio de 1.47 g.cm^{-3} . Es de especial interés el estudio de estas nuevas propiedades por las ventajas que se puedan obtener para la deposición de hidroxiapatita y el cultivo de células óseas en trabajos realizados por otros investigadores del grupo.

Objetivo General.

Obtener sustratos de TiO_2 nanotubulares con características en su morfología optimas para aplicaciones biomédicas, sobre superficies de titanio y la aleación de titanio Ti6Al4V.

CAPÍTULO 1.

Antecedentes Históricos en la Modificación de Superficies de Titanio y Aleaciones de Titanio con Arreglos de Óxidos de Titanio (TiO₂).

1.1. Introducción e Historia de los Nanomateriales.

En las ultimas tres décadas el término “Nano” se ha vuelto más común en el vocabulario habitual de entusiastas, investigadores y estudiantes de las diferentes áreas de la ciencia e investigación. “Nano” es simplemente un prefijo (no un objeto) del sistema internacional de unidades que indica un factor de ($10^{-9} = 0.000,000,001$) confirmado en 1960, proveniente del griego *νάνος* que significa *superenano*. Es utilizado para la designación de objetos con un tamaño de escala en el rango de los nanómetros. En ciencia aplicada se le designa el nombre de Nanotecnología a la rama dedicada al control y manipulación de la materia a esta escala. De forma general y poco arbitraria los términos: “materiales con nano estructuras”, “materiales nanoestructurados” o simplemente “nanomateriales” han sido introducidos a nuestro lenguaje queriendo tomar una definición específica refiriéndose: “a materiales sólidos que en su interior o en su superficie poseen estructuras a nanoescala. Basado en el nanómetro (nm) la nanoescala existe específicamente entre los valores de 1 y 100 nm” [1].

Algunos ejemplos dimensionales son: el micrómetro $1 \times 10^{-6}\text{m}$, el nanómetro $1 \times 10^{-9}\text{m}$, y el Angstrom $1 \times 10^{-10}\text{m}$. El espesor del cabello humano se encuentra alrededor de los 50 micrómetros, un nanómetro es 1/80,000 veces el ancho de un cabello humano. Para tener una idea mas general de esta escala podemos ver que 1 nm es la medida del ancho de una molécula de ADN; las dimensiones promedio de un glóbulo rojo se encuentran en los rangos de los 10,000 nanómetros, las dimensiones del virus de la poliomielitis es de 40 nanómetros aproximadamente (**Figura 1**), mientras que para el átomo de Hidrogeno es de 0.05 nanómetros.

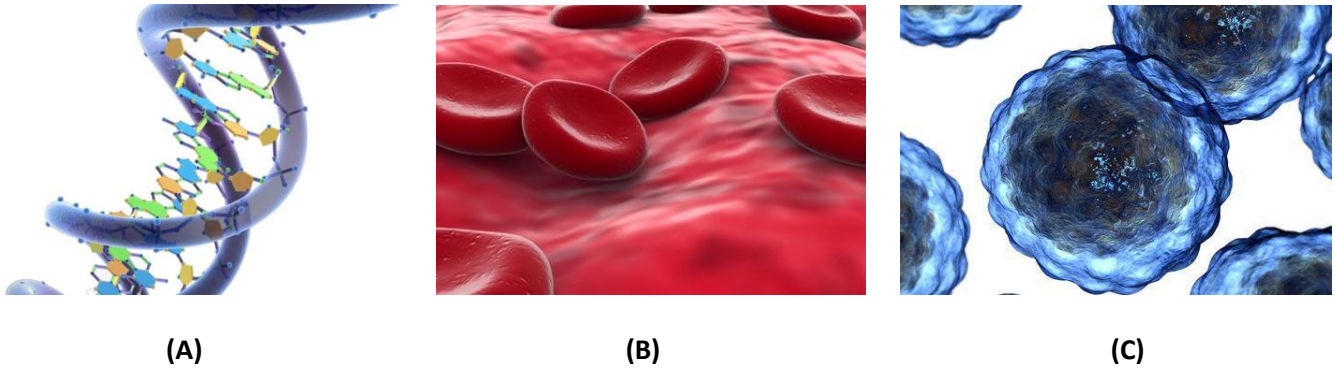


Figura 1. (A) Molécula de ADN, (B) glóbulos rojos en el torrente sanguíneo, (C) Virus de poliomielitis.

Los conceptos de nanotecnología y nanomateriales se consideran relativamente nuevos, no obstante investigaciones nos muestran que los nanomateriales han sido utilizados involuntariamente desde hace siglos y un buen ejemplo de esto es la famosa Copa de Lycurgus (**Figura 2**) que data desde la era del siglo V y actualmente se encuentra en exhibición en el museo Británico. Esta copa contiene partículas de oro disueltas dentro del vidrio [2] que le dan una apariencia color verde al ser expuesta a la reflexión de la luz, y rojo-purpura cuando la luz a la que esta expuesta pasa a través de ella. El aparente dicróismo de la copa es debido a la interacción de la luz con las nanopartículas de oro, plata y cobre integradas en la matriz del cristal.



Figura 2. Copa de Lycurgus, (A): Bajo luz difusa, (B): Bajo la exposición de luz directa.

Otro buen ejemplo de nanoestructuras es la legendaria espada de damasco que contiene [3] nanotubos de carbón y nanofibras de cementita incorporadas a la matriz del acero. Es posible que la combinación inusual de estas nanoestructuras sea lo que provee a la espada de sus impresionantes beneficios en términos de dureza, ductilidad, flexibilidad, y resistencia mecánica [4].

Gracias a los avances tecnológicos actuales se ha mejorado mucho la posibilidad de sintetizar y manipular materiales a nanoescala, dando como resultado el crecimiento exponencial en estas áreas de investigación, permitiéndonos apreciar de manera más significativa las propiedades físicas y químicas de estos materiales abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de métodos que controlen de manera apropiada el tamaño, forma, estructura cristalina e inclusive propiedades de superficie, todo esto con el objetivo de otorgar propiedades únicas para aplicaciones específicas a estos materiales.

Actualmente los nanomateriales se pueden encontrar en una gran variedad de formas incluyendo esferas simétricas, tubos cilíndricos, fibras o poros tubulares. Las formas alargadas de geometrías nanotubulares (tubos cilíndricos), por definición se le dice forma alargada a la relación que existe entre las dos dimensiones características de la estructura, en este caso en particular de forma de nanotubo: el diámetro y la longitud.

La **Tabla 1.1** y la **Figura 3** muestran algunos ejemplos tanto naturales como artificiales de formas alargadas (tubulares) nanoestructuradas, microestructuradas y macroestructuras que tienen mucha presencia en nuestras vidas. El rango y características de tamaños y relación dimensional puede llegar a cubrir una vasta región en distintos órdenes de magnitud, así como la diversidad de composición de las estructuras, que van desde la representación más simple como puede ser la cadena única de átomos del ADN hasta las formas más robustas como la encontrada en el tronco de un árbol de bambú.

Tabla 1.1: Ejemplos de importantes estructuras de forma alargada (valores aproximados, PUNC: Pared Única de Nanotubos de Carbón; PMNC: Pared Múltiple de Nanotubos de Carbón).

Nombre	Diámetro, d	Longitud, L	Relación = L/d	Composición
Virus del Tabaco.	18 nm	50 – 300 nm	3 – 16	ADN – Proteína
Cromosoma humano en metafase.	700 nm	5 – 10 μ m	7 – 30	ADN – Proteína
PUNC.	1 – 4 nm	100 nm – 10 μ m	3×10^5	Carbón
PMNC.	30 nm	100 nm – 10 μ m	10^5	Carbón
TiNT.	7 – 20 nm	50 – 2000 nm	5 – 200	Acido Titánico
TiNF.	50 – 200 nm	1 – 10 μ m	5 - 200	Acido Titánico
Cabello Humano.	20 – 200 μ m	0.01 – 1 m	10^4	Proteína
Fibras Sintéticas (Nylon).	>10 μ m	Ilimitado	Ilimitado	Polímeros
Fibras de Carbono.	5 – 10 μ m	Ilimitado	Ilimitado	Carbón
Fibras Ópticas.	0.6 mm	1 – 2 km	3×10^6	Vidrio
Árbol de Bamboo.	1 – 10 cm	Mas de 100 m	10^3	Celulosa

Otras morfologías de nanoestructuras de titanio y aleaciones de titanio de especial interés incluyen: nanobarras, nanofibras y nanoláminas. Después del descubrimiento de los nanotubos de óxidos de titanio (TiO_2), los esfuerzos se han enfocado en la búsqueda de metodologías para:

- Entender los mecanismos de formación nanotubular.
- Mejorar los métodos de síntesis.
- Estudiar profundamente las propiedades de los nanotubos.

En los últimos 7 años la cantidad de material publicado sobre este tema ha crecido exponencialmente año tras año (**Figura 4**), indicando el gran interés de conocer las cualidades y usos potenciales de estas nanoestructuras en las diferentes áreas de aplicación, esta tendencia nos permite clasificar a la mayoría de los trabajos publicados en el área de TiO_2 con geometrías o estructuras nanotubulares en tres tópicos o temas principales:

- El mejoramiento en los métodos de la formación de nanoestructuras con la intención de tener un mejor control en la morfología y bajo costo de manufactura, (estudios mecánicos).
- La exploración de las propiedades químicas de las nanoestructuras, con un enfoque en sus aplicaciones potenciales.

3) El uso de TiO_2 con geometría alargada en un gran rango de aplicaciones.

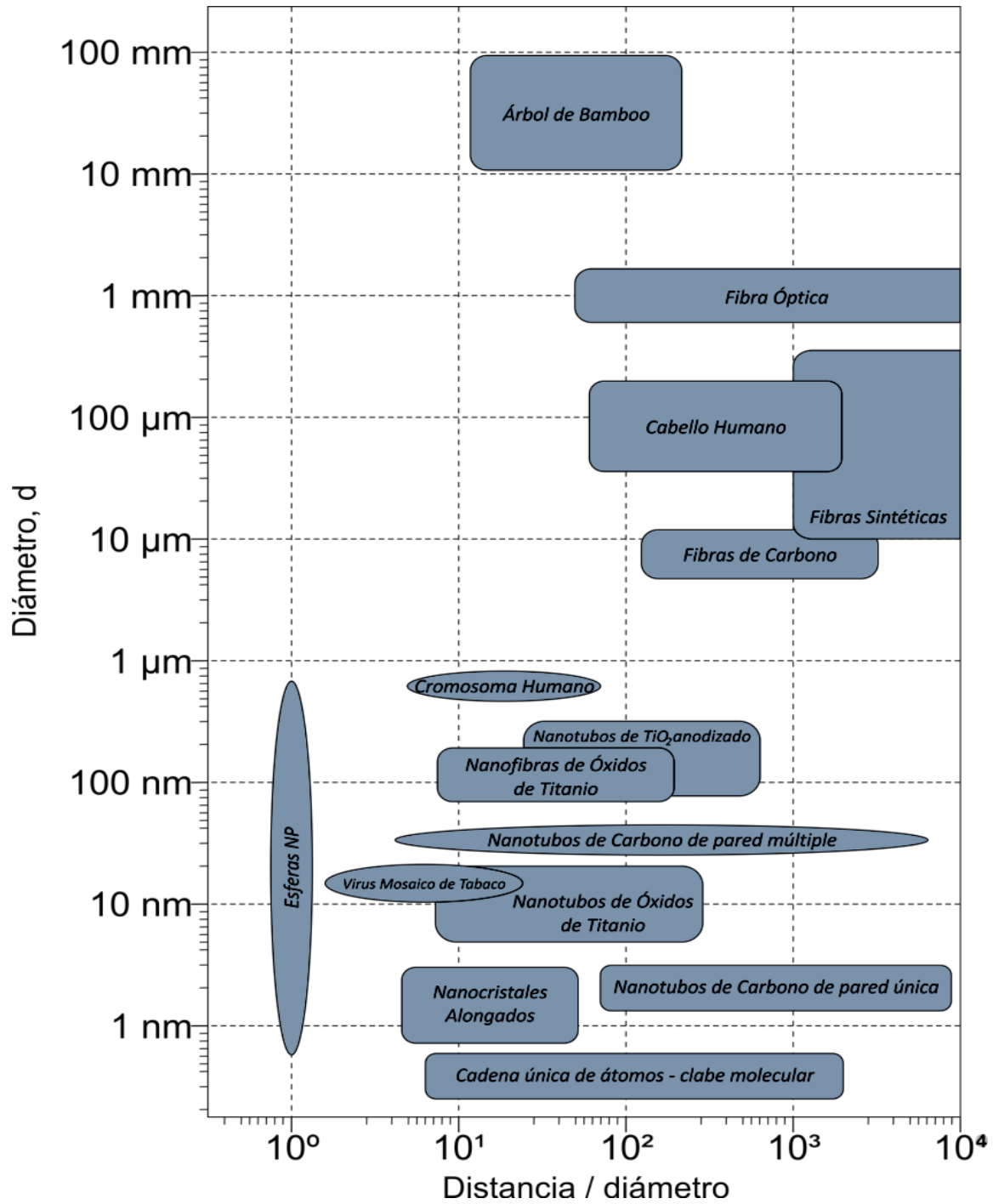


Figura 3. Abundancia de las estructuras alargadas [5].

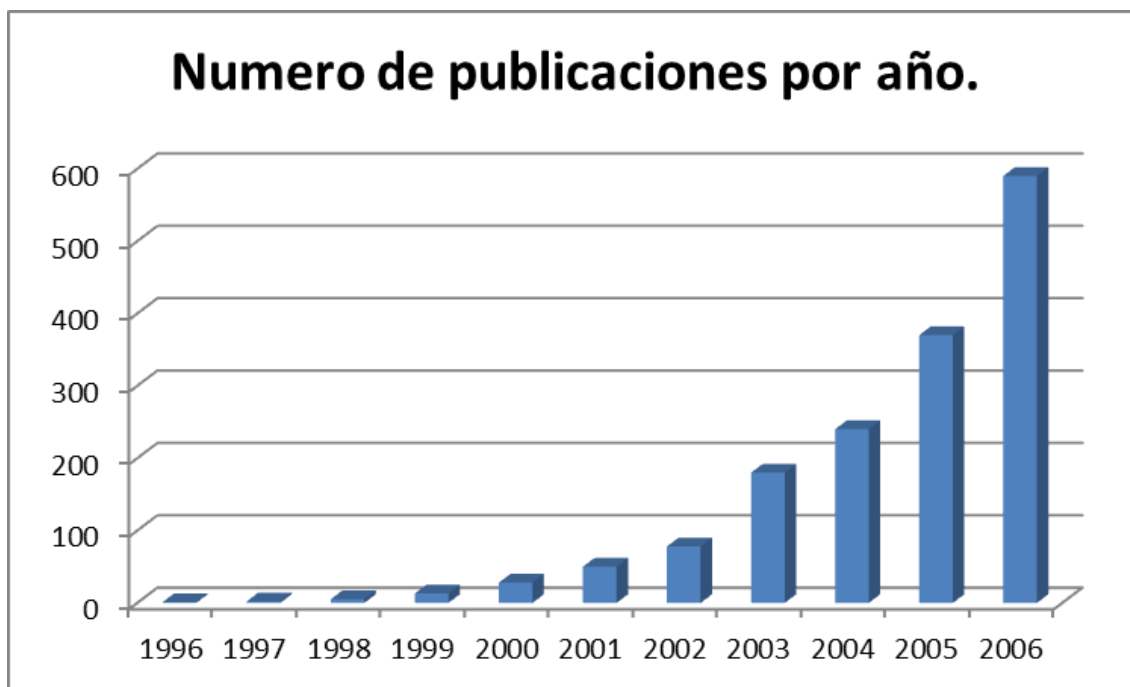


Figura 4. Numero de publicaciones por año relacionadas a los TiO_2 y nanotubos de TiO_2 . (La información fue tomada de la base de datos de la pagina web del “ISI web of Science®” utilizando las palabras clave “ TiO_2 y nanotubos) [5].

1.2 La Importancia de los TiO_2 y sus Áreas de Aplicación.

A pesar de la relativa abundancia del titanio en la naturaleza, el costo de los procesos metalúrgicos para extraer titanio metálico es muy alto debido a la complejidad del método tradicional de extracción por fundición en sal, llamado el proceso de Kroll. La demanda de titanio y aleaciones de titanio creció exponencialmente a partir de los años 40 gracias a la industria aeroespacial debido a sus grandes cualidades y propiedades únicas de dureza, ductilidad, su gran resistencia a altas temperaturas y a la corrosión, entre muchas otras propiedades químicas y mecánicas. Gracias a esto se estimuló el mejoramiento en el proceso de extracción de Kroll y se dio inicio la producción a gran escala. En los años 60, aproximadamente el 80% del titanio producido se usaba en la industria aeroespacial [6]. Posteriores mejoras en

los procesos de producción y la reducción de costos en su manufactura estimularon el uso de sus compuestos en otras industrias, tales como la industria médica en el desarrollo de prótesis e implantes que ayudan o reemplazan las funciones de articulaciones, tejidos u órganos por su relativa baja toxicidad en la mayoría de sus compuestos inorgánicos y resistencia a las condiciones de interacción con el cuerpo humano. Asimismo, durante la época de los años 70 se descubrió como separar los TiO_2 utilizando agua bajo luz UV [7]; esto ayudó a la industria química a encontrar aplicaciones del óxido de titanio como pigmento blanco en pinturas y polímeros. Entre muchos otros descubrimientos que han dado una nueva era al titanio, aleaciones de titanio, TiO_2 y derivados.

El interés por investigar materiales con estructuras nanotubulares provino gracias al redescubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 [8], los estudios sobre su elegante estructura e inusuales comportamientos físico-químicos han mejorado significativamente nuestros entendimientos fundamentales de las nanoestructuras. En contraste con las nanoestructuras de carbono, el titanio y los nanotubos de óxido de titanio son más fáciles de sintetizar utilizando métodos químicos y materiales de relativo bajo costo, así como la gran diversidad en distintas áreas de aplicación que promueve el descubrimiento de nuevos y mejores métodos para su fabricación. A continuación mencionaremos solo algunos de los ejemplos de las áreas de aplicación que se han encontrado desde el inicio de las investigaciones de los TiO_2 :

1. Sensores de hidrógeno.
 - a. Sensores de alta temperatura.
 - b. Sensores con auto limpieza.
2. Acumuladores de hidrógeno.
3. Separación de moléculas de H_2O por medio de métodos foto-electroquímicos.
 - a. Celdas foto-electrolíticas.
4. Celdas solares.
5. Materiales Magnéticos.

6. Aplicaciones biológicas.

- a. Sensores biológicos.
- b. Detectores de H_2O_2 y Glucosa.
- c. Celdas para la adhesión de células óseas.
- d. Filtración de biofluidos y liberación de drogas utilizando membranas con TiO_2 .

Otras aplicaciones potenciales que se le pueden dar gracias al incremento considerable del área de superficie con nanotubos de TiO_2 es como adsorbentes de bajo costo en cromatografía [54-55], o como removedor de residuos producidos en el agua con colorantes en la fabricación de textiles [56], o como removedores de iones radioactivos en aguas residuales [57]. Entre muchas otras aplicaciones que se han venido descubriendo actualmente gracias al estudio de sus propiedades únicas.

Es importante mencionar que para las múltiples aplicaciones que estas nanoestructuras pueden llegar a tener los procesos para su fabricación deben ser adecuados para su reproducción y producción a nivel industrial en cada una de sus distintas morfologías, por esto la gran importancia en la investigación de métodos simples, reproducibles y de bajo costo para la elaboración de las distintas morfologías y características de los TiO_2 .

1.2.1. Aplicaciones Biomédicas.

El presente trabajo de investigación enfoca el estudio de las superficies modificadas con nanotubos de óxidos de titanio en obtener características apropiadas para su aplicación en implantes para usos biomédicos. Áreas recientes de investigación que involucran el uso de materiales inorgánicos nanoestructurados en aplicaciones biológicas incluyen: la liberación controlada de medicamentos en el organismo, el reconocimiento de objetos biológicos y el crecimiento de tejido artificial desde materiales nanoestructurados.

Debido a su gran área de superficie y afinidad hacia iones cargados positivamente en soluciones acuosas, las estructuras nanoestructuradas de óxidos de titanio han sido estudiados recientemente para su uso como biosensores. Se ha estudiado con el mediador Meldola Azul [58] que tiñe ciertos tipos de proteínas transportadoras de oxígeno como la hemoglobina [59] o la mioglobina, que estas pueden ser fácilmente inmovilizadas sobre la superficie de TiO_2 , proveyendo de una eficiente transferencia de electrones entre las moléculas biológicas y el electrodo artificial. Estas transferencias de electrones por lo general no son apropiadamente transferidas debido a la mala compatibilidad entre los materiales inorgánicos y las biomoléculas. El mejoramiento en esta transferencia de carga se puede utilizar en sistemas de biosensado como por ejemplo en sensores de glucosa.

Los estudios en el uso de Ibuprofeno utilizado principalmente como antiinflamatorio para el alivio de los síntomas de la artritis, fiebre, o como simple analgésico, han revelado que la adsorción en los poros de TiO_2 reduce el punto de fusión de los 78 C a los 66 C, que es mas cercana a las temperaturas fisiológicas y puede ser utilizado para controlar la distribución de este fármaco en el organismo [60]. La tecnología relacionada al uso de cápsulas de nanotubos de titanio para la colocación y liberación controlada de medicamentos en el organismo, puede ser desarrollada basándonos en la combinación de distintas propiedades individuales de configuración de las estructuras nanotubulares. La vasta área superficial y el volumen de poro (gracias a las cavidades de los nanotubos), proveen a los nanotubos de una gran capacidad de almacenamiento. La morfología nanotubular puede ser potencialmente benéfica en la distribución del fármaco ya que éste podría ser “programado” para liberarse bajo ciertas condiciones que permitan alcanzar algún tejido o zona específica dentro del organismo. Las propiedades relativamente frágiles de la naturaleza de las estructuras o paredes nanotubulares pueden ser utilizadas para el control en la liberación de las especies cargadas dentro de ellas estimulando de alguna forma la estructura, como por ejemplo, por ultrasonido. Otra importante ventaja de las propiedades de los nanotubos de TiO_2 que favorecen su uso en organismos vivos, sobre las cápsulas convencionales de silicón, es su baja disolución en

ambientes ácidos, permitiendo tiempos mas prolongados para la liberación de medicamentos, sin perder la cualidad más importante de biodegradabilidad.

Otro de los usos importantes dentro del área médica es como agente de soporte para el cultivo de células, ya que provee de una estructura considerablemente grande e ideal gracias a su arquitectura porosa, para la adhesión y crecimiento de células [61]. La biocompatibilidad de ciertas características de tamaño de poro y rugosidad de pared de los TiO_2 recientemente han demostrado por observación un incremento en la mejora de la adherencia y crecimiento de hidroxiapatita en experimentos realizados en laboratorio con soluciones estándar que simulan los fluidos del organismo, como la solución de Hanks. La habilidad de estimular el crecimiento cristalino de la hidroxiapatita sobre la superficie de los TiO_2 puede relacionarse gracias a la buena interacción entre las propiedades para el intercambio de iones. Estas propiedades pueden ser de gran utilidad para mejorar potencialmente la preparación de superficies que se pueden utilizar como agentes adherentes bio-activos de TiO_2 en implantes ortopédicos o dentales [5].

Los rangos específicos de tamaño de poro y longitud de nanotubo otorgan propiedades de biocompatibilidad específicas en términos de su morfología y topografía inusuales sobre las superficies de Ti y aleaciones de Ti modificadas con TiO_2 por el método de anodizado electroquímico, es de mucha importancia para el entendimiento de los procesos *in vivo* de los implantes las interacciones con las células. Estudios recientes muestran la gran importancia en la morfología (tamaño de poro y longitud) de los nanotubos de TiO_2 ya que estas características de los nanotubos afectan directamente en la adhesión, extensión, crecimiento y diferenciación de células [62]. Se ha demostrado que el tamaño de poro del nanotubo de TiO_2 que más estimula el crecimiento celular se encuentra alrededor de los 15 nm, mientras que tamaños de poro de aproximadamente 100 nm llevan a incrementar drásticamente la muerte de estas células debido a las características de la morfología.

Es necesario incrementar el estudio de las estructuras nanotubulares de TiO_2 para su uso como materiales en biotecnología ya que se requiere de una mejor comprensión de las propiedades de toxicidad hacia las células. Métodos en el mejoramiento en el relleno de los poros nanotubulares con fármacos y con moléculas bioactivas pueden proveer de información significativa para el desarrollo de sistemas para su liberación controlada en organismos [5].

1.3 Clasificación Actual de la Estructura de los Nanomateriales.

El campo de la nanociencia es relativamente nuevo y un número de términos nuevos ha venido apareciendo, de los cuales algunos son inconsistentes. Es desafortunado que la definición de varias morfologías de los nanomateriales no se haya dado de forma cuidadosa, y esto origine de algún modo confusión durante su uso.

En la **Figura 5** presentaremos algunas morfologías idealizadas propuestas por recientes investigaciones que son consistentes en sus clasificaciones [9]:

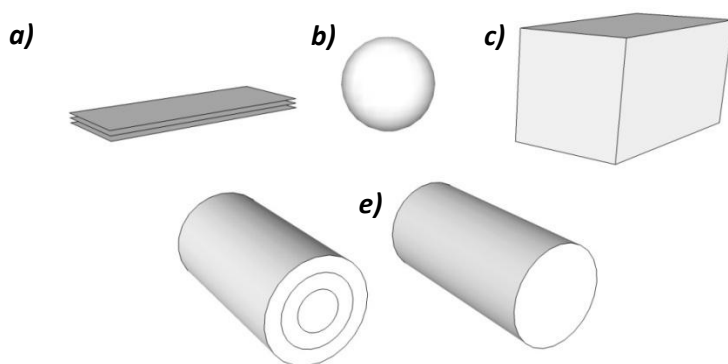


Figura 5. Morfologías idealizadas de nanoestructuras de titanio y TiO_2 : **a)** Láminas, **b)** Esferas, **c)** Fibras de sección rectangular, **d)** Nanotubos de pared múltiple, y **e)** Barras de sección circular.

Nanotubos: son cilindros largos con una pequeña cavidad en su centro a lo largo de toda su longitud. La relación (longitud/diámetro) de los nanotubos es usualmente >10 , y puede alcanzar algunos cuantos miles. Las paredes del nanotubo son siempre múltiples y el número de paredes varía de 2 a 10. Estructuralmente, los nanotubos crecen de forma concéntrica, y algunas veces un simple nanotubo tiene un cierto número de capas en las 2 diferentes paredes mostradas en el corte de sección transversal axial. Los nanotubos son usualmente rectos con un diámetro relativamente constante. Sin embargo, también podemos encontrar pequeñas cantidades de nanotubos con diámetros internos variables y extremos cerrados ya sea en uno o en ambos extremos. Los nanotubos de TiO_2 producidos por anodizado electroquímico, siempre tienen un lado cerrado y otro abierto [5].

Los tubos de óxido de titanio usualmente son producidos en nanocapas, como está indicado en la **Figura 5 a)**. Existen dos tipos de nanocapas: de una sola nanocapa, que se encuentran aisladas en planos diferentes; o nanomulticapas, que se encuentran conjugados en planos. Ambos tipos de nanocapas son muy delgadas y se pueden encontrar de ambas formas plana y curva. Las dimensiones típicas de las nanocapas están entre <10 nm de espesor, y >100 nm de altura y ancho. Las nanocapas usualmente se observan en las primeras etapas de la preparación de los nanotubos o como pequeñas impurezas en la parte final del producto obtenido [5].

Nanocables o nanobarras: como se ven en la **Figura 5 e)**, son largos cilindros sólidos con una base circular. Esta morfología por lo general no tiene capas internas en su estructura y tienen una relación muy similar con los nanotubos. Los nanocables frecuentemente se encuentran en muestras con nanotubos trabajadas a temperaturas sobre los 400 Celsius [9].

Nanofibras: morfologías tubulares alargadas con orientación paralela de estructura sólida son denominados generalmente como nanofibras en la literatura **Figura 5 c)**. Estas estructuras tienden a tener una muy buena cristalinidad, en la relación entre la longitud de los bordes

correspondientes a cada eje mostrado en la cristalografía usualmente están en el orden de los $1_{001} > 1_{100} > 1_{010}$ [10]. La longitud de las nanofibras puede ser entre algunos cuantos micrones, cuando el grosor de las nanofibras (1_{001} o 1_{010}) se encuentra típicamente entre los rangos de los 10-100 nm y su relación puede ser de algunos cuantos miles. Las nanofibras pueden ser encontradas tanto en formas rectas como curvas.

1.4 Técnicas e Instrumentos Utilizados en el Estudio de los Nanomateriales.

Actualmente la nanociencia y la nanotecnología son de alguna forma el resultado de los avances en los métodos para la investigación y manipulación de objetos en escala nanométrica, que de alguna manera estos avances son conducidos gracias al mejoramiento de la resolución, confiabilidad y disponibilidad de la microscopia electrónica, que incluyen la microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés) y los modos de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para microscopía electrónica de transmisión. Los inventos más recientes de escaneo de túnel (STM) microscopía de escaneo de túnel y microscopía de fuerza atómica (AFM), que aparecieron en 1982 y 1986, respectivamente, proveen herramientas adicionales para las pruebas y caracterización de objetos a escala atómica [5].

Los instrumentos de SEM, AFM y STM detectan las características de superficie de las nanoestructuras, sin embargo, cuando se habla de morfologías nanotubulares el único método capaz de diferenciar entre nanotubos o nanobarras es el método de imagen por TEM, que nos permite “ver” la proyección del objeto. Para evitar una mala interpretación asociada con la imagen TEM es necesario detectar a los nanotubos que estén orientados paralelamente al haz de electrones ya que éstos se encuentran en la proyección correcta a la forma circular o tubular. Aunque la imagen por microscopia electrónica nos permite detectar directamente la forma y dimensiones del objeto con gran precisión, la desventaja es que cubre sólo una limitada

área del objeto. Como resultado, siempre quedan dudas de cómo representa esta pequeña imagen a la muestra completa [5].

Uno de los métodos que mide los parámetros macroscópicos y los asocia con los parámetros microscópicos, es el método de adsorción de gas en muestras porosas. El método más popular desarrollado es el de adsorción de nitrógeno, que es utilizado con mayor frecuencia en la investigación de materiales identificados con superficies porosas. La experimentación por adsorción de nitrógeno gaseoso consiste en manipular la superficie de un material poroso a temperaturas de 196 Celsius, con una presión relativa en el rango de 0 o 1. Utilizando el modelo de adsorción, es posible determinar áreas específicas en la superficie (BET: algoritmo de Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución y el tamaño del poro (BJH: algoritmo de Barret-Joyner-Halenda), esta información puede ser asociada con la morfología y tamaño de la nanoestructura; la ventaja del método es simple, costo y reproducibilidad, la desventaja es que requiere de un modelo que pueda ser asociado con el tamaño del poro y su distribución con las dimensiones de la nanoestructura. Este acercamiento es usualmente aplicable sólo a la nanoestructura de la misma familia (ejemplo: nanotubos, nano-partículas, etc.).

El grado de orden atómico de las nanoestructuras también puede ser estudiado utilizando métodos de difracción de rayos X, aunque existen algunas dificultades con la interpretación de la información dada por difracción de rayos X debido al tamaño relativamente pequeño o policristalino de las nanoestructuras que da como resultado una ampliación de los reflejos que dificulta su interpretación. La estructura electrónica y la naturaleza de los átomos en la superficie han sido activamente estudiadas utilizando métodos convencionales de espectroscopía, las interpretaciones de los resultados obtenidos por métodos de UV/VIS (espectroscopia ultravioleta visible), PL (fotoluminiscencia), ESR (resonancia de spin del electrón), XPS (espectroscopia de fotón de rayos X), NMR (resonancia magnética nuclear), Raman (espectroscopia de RAMAN) y FTIR (espectroscopia infrarroja con transformada de

Fourier) proporcionan información complementaria de gran interés y utilidad que permiten los grandes avances en la manipulación y aplicación de las nanoestructuras [5].

El método de anodizado electroquímico es el de especial interés en el presente trabajo de investigación, este método nos ofrece una relativa facilidad en la síntesis superficial de estructuras nanotubulares con buenos parámetros morfológicos y distribución a un relativo bajo costo.

1.5 Propiedades de Superficie en la Creación de Arreglos de TiO_2 .

Es de nuestro conocimiento que la clave para desarrollar nanomateriales con cualidades deseadas radica en la comprensión de cómo las condiciones de la síntesis afectan las propiedades de las nanoestructuras en orden de poder desarrollar estos materiales con las cualidades necesarias para cumplir una función específica, es por esto que el conocimiento de los mecanismos de la formación de las nanoestructuras es de particular importancia.

En el pasado, la mayoría de los investigadores en el área del anodizado electroquímico del titanio y aleaciones de titanio se enfocaban en la preparación de capas de TiO_2 no porosas duraderas y resistentes a la corrosión. De cualquier forma los investigadores recientes en nanotecnología y por la demanda de nuevos nanomateriales se han estimulado más en la preparación de capas porosas de TiO_2 .

Es conocido que la adición de iones fluoruro a una solución acuosa que se utiliza como electrolito puede reducir significativamente la resistencia a la corrosión del titanio y recubrimientos de TiO_2 , debido a la formación de canales de picadura que promueven la

corrosión por hendidura. Es debido a ello que nuevos métodos se han tenido que producir para establecer diferentes mecanismos y parámetros de crecimiento de capas de nanotubos de TiO_2 utilizando electrolitos de base fluoruro.

En el 2001, Grimes y colaboradores reportaron la preparación de capas de TiO_2 muy bien organizadas por anodizado directo de láminas de titanio en un electrolito H_2O -HF a temperatura ambiente [64]. Los nanotubos se orientaron todos en la misma dirección, perpendiculares a la superficie del electrodo, formando una capa continua. El espesor de esta capa (o la longitud de los tubos) fue de sólo 200 nm (**Tabla 2.1**) el promedio del diámetro interno de los nanotubos excedió los 50 nm (**Figura 6**). Un lado del nanotubo, el de cara al electrolito, está siempre abierta, mientras que el otro extremo, el que esta en contacto con el electrodo de titanio, está siempre cerrado (**Figura 6 C**). El espesor de las paredes del nanotubo es aproximadamente de 10nm. Usualmente las paredes son delgadas al final del nanotubo dando la cara al electrolito, y mas anchas al final las que estaban en contacto con el electrodo. En esta preparación la pared del nanotubo consiste de una capa amorfa de TiO_2 , que puede convertir las fases de anatasa policristalina o a una mezcla de anatasa rutilica por métodos de tratamiento térmico a temperaturas de 500 Celsius. Las superficies de las paredes del nanotubo pueden ser corrugadas o lisas, dependientes de la composición del electrolito [5].

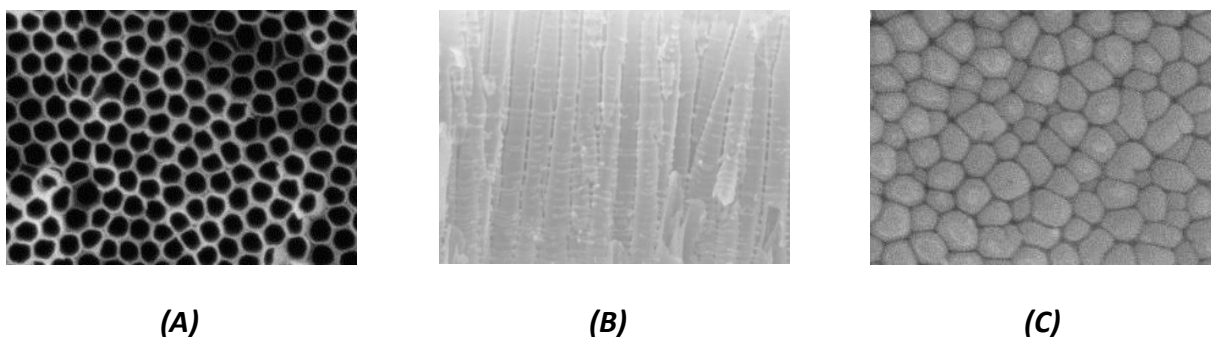


Figura 6. Imagen típica captada por SEM de capas de TiO_2 preparadas por oxidación anódica de titanio en electrolitos conteniendo fluoruro. **(A)** Vista superior, **(B)** Vista lateral de la estructura de pared y **(C)** Vista inferior. (Imágenes con propiedad intelectual de las [31-33] respectivamente)

Investigaciones más recientes han utilizado distintas formulaciones de electrolitos conteniendo como base los iones fluoruro, algunas de estas formulaciones incluyen las mezclas de NH_4F - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [34], HF en una mezcla de dimetil sulfóxido (DMSO) y etanol [35], fosfatos [32] acetatos [36], mezclas no ácidas de Na_2SO_4 -NaF [37] y electrolitos con etilenglicol [33]. Algunos intentos de utilizar mezclas de HCl con H_2O_2 también se han intentado. Las propiedades morfológicas de los nanotubos resultantes se encuentran resumidas en la **Tabla 1.2** [5].

Tabla 1.2. Distintas propiedades morfológicas de los nanotubos de óxido de TiO_2 producidos por medios de anodizado electroquímico en diferentes soluciones de electrolito a 25 Celsius [5].

Composición del Electrolito	Potencial del Electrodo vs SCE/V	Diámetro Interno/nm	Longitud/ μm	Referencia
0.5-3.5% de agua en HF H_2O	3-20	25 – 65	0.2	64
0.5% de agua en NH_4F en 1 mol dm^{-3} $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20	90 – 110	0.5 – 0.8	65
4% de agua HF en 48% de agua DMSO, 48% de etanol	20	60	2.3	66
0.5% de agua NH_4F en 1 mol dm^{-3} $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, + 1 mol dm^{-3} H_3PO_4	20	40 – 100	0.1 – 4	67
0.5% de agua NH_4F en CH_3COOH	10 – 120	20	0.1 – 0.5	68
0.1 – 1% de agua NaF en $0.1 – 2 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2SO_4	20	100	2.4	69
0.2% de agua H_2O en etilenglicol con 0.2 mol dm^{-3} HF	120	70 – 200	260	70
H_2O -glicerol (de 50:50 a 0:100 vol.%), 0.27 mol dm^{-3} NH_4F	2 – 40	20 – 300	0.15 – 3	89
0.5 mol dm^{-3} HCl y 0.5 mol dm^{-3} H_2O_2 en H_2O + etilenglicol	5 – 10	Ilimitado	Ilimitado	Carbón

Los estudios muestran que al trabajar con aleaciones de titanio por métodos de anodizado electroquímico en vez de titanio puro para la obtención de arreglos con nanoestructuras de TiO_2 es muy posible encontrar que la composición de estos arreglos estén compuestos por mezclas de óxidos en electrolitos que contienen iones fluoruro. El compuesto de estas combinaciones de óxidos de nanotubos incrementan drásticamente el potencial de funcionalidad de los nanotubos (ejemplos: la incorporación de especies dopadas en la estructura del óxido), así como expande el potencial en aplicaciones industriales [12]. Aun más,

estas nanoestructuras compuestas pueden tener interesantes propiedades. Una gran variedad de nanotubos de óxido han sido ya reportados en la literatura algunos incluyen, TiAl [38], TiNb [39] y TiZr [40- 41], así como el complejo Ti_6Al_7Nb [42] y $Ti_{29}Nb_{13}Ta_{4.6}Zr$ [43]. Las propiedades morfológicas de estas capas mezcladas de arreglos de óxidos de nanotubos son muy similares a los de TiO_2 pero su estudio se sale de los propósitos de la presente investigación. Por esto es de suma importancia conocer el rango de metales y aleaciones correspondientes que son capaces de formar óxidos combinados de nanotubos por anodizado electroquímico ya que es limitado, debido a la diferencia en la solubilidad de cada aleación componente en el electrolito, resultando en una selectiva disolución del elemento más estable en los diferentes rangos de reacción para las diferentes fases de cada aleación. Una de las ventajas de producir nanotubos de TiO_2 por el método de anodizado electroquímico es que éstos han sido inmovilizados o se encuentran relativamente fijos en la superficie del titanio durante su preparación. Como resultado, estas capas de nanotubos tienen muchas posibles aplicaciones específicas gracias a las propiedades de superficie adquiridas.

CAPÍTULO 2.

Técnicas de Fabricación y Mecanismos de Crecimiento de Estructuras de Nanotubos de TiO_2 por Métodos de Anodizado Electroquímico.

2.1 El Proceso de Anodizado Electroquímico.

El proceso de anodizado electroquímico es un método que permite arreglos estructurales nanotubulares con una estrecha distribución morfológica sobre la superficie del metal o aleación en el cual se trabaja. Este proceso inició originalmente para la preparación de óxidos de aluminio nanotubulares, y más tarde el método se adaptó para la elaboración de arreglos con nanotubos de TiO_2 . El método de anodizado electroquímico del titanio es un proceso en el cual usualmente se utilizan electrolitos que contienen iones fluoruro a un voltaje constante durante un tiempo determinado. El control de estas condiciones de fabricación permite variar el diámetro interno de los nanotubos de 20 a 250 nm, con un espesor de pared de los 5 a los 35 nm, y una longitud más allá de algunos cientos de micrones, 0.2 a 1000 μm [11]. Al inicio de este proceso electrolítico se crea una capa de óxido, generalmente protectora sobre la superficie del metal. Regularmente el anodizado es un proceso natural que incrementa tanto el espesor como la densidad de la capa de óxido que se forma en cualquier superficie de metal expuesta al oxígeno o ambientes húmedos.

El proceso de anodizado electroquímico en el laboratorio puede describe de una forma muy general como un proceso donde la pieza de metal expuesta es conectada a la terminal positiva de una fuente de poder de corriente directa y puesta en el interior de un baño de electrolito, funcionando éste como el ánodo. El cátodo es comúnmente una lámina o malla de platino o algún otro material (el carbono o grafito son frecuentemente utilizados) que al aplicar una corriente eléctrica forzamos el paso de electrones a través del ánodo positivo, exponiendo átomos de metal a moléculas de oxígeno que se encuentran en el electrolito. Estos átomos reaccionan entre sí para integrarse a la capa de óxido. Los electrones viajan a través de la fuente y regresan al cátodo donde, si encontramos presente en el electrolito un pH apropiado, estos electrones reaccionarán con los iones de hidrógeno creando burbujas que se liberaran como gas hidrógeno, generalmente lo observamos como efervescencia. Como se sabe la mayoría de los electrolitos disuelven la capa de óxido, por este motivo es necesario utilizar sólo

aquellos electrolitos donde la capa de óxido se forme mucho más rápido de lo que esta se disuelve.

La composición del electrolito ya sea ácida, neutra o alcalina es fundamental para la formación de la capa de óxido ya que es el principal determinante si esta capa será porosa y poco protectora o laminar compacta con buenas propiedades protectoras. Es importante resaltar que las capas porosas de óxidos se forman y se disuelven rápidamente en electrolitos con iones de ácidos como el fluorhídrico o el clorhídrico y el acomodo resultante de las estructuras de los óxidos de nanotubos también son afectadas por estos cationes ácidos presentes en el electrolito [12].

La **Figura 7** representa de forma muy general una celda para anodizado electroquímico, con ánodo de titanio y cátodo de platino inmersos en un electrolito acuoso de ácido diluido, donde una pequeña cantidad de corriente directa es aplicada, la capa de superficie es lo suficientemente resistiva para prevenir el flujo o paso de corriente. El incremento del voltaje aplicado no produce flujo adicional de corriente hasta que el nivel umbral es alcanzado y la intensidad del campo eléctrico en la barrera es lo suficientemente grande para forzar a los iones de oxígeno a difundirse a través de ella, produciendo un flujo iónico. Estos iones de oxígeno reaccionan con el metal e incrementan el espesor o la densidad de la capa de óxido.

El proceso de conducción de alto campo iónico es clave central para un buen anodizado. Este proceso libera gas hidrógeno del cátodo. Sabemos que la resistencia eléctrica de la capa de óxido se incrementa en proporción a su espesor y la velocidad de crecimiento de la capa de oxido es proporcional a la densidad de la corriente; de manera general podemos decir que las porciones delgadas de la capa conducen más corriente que las capas gruesas. Por lo tanto una sección delgada crece mas rápido que una gruesa, creando una capa mucho mas uniforme. Conforme la capa de óxido se incrementa, el voltaje necesario aplicado para mantener una

corriente uniforme aumenta. Ciertas reacciones no deseadas se pueden llegar a manifestar durante este proceso. Por ejemplo podemos encontrar evoluciones de oxígeno, efervescencia causada por el gas hidrógeno, sólidos de oxidación, o chispas debido a la avalancha de electrones a través del óxido.

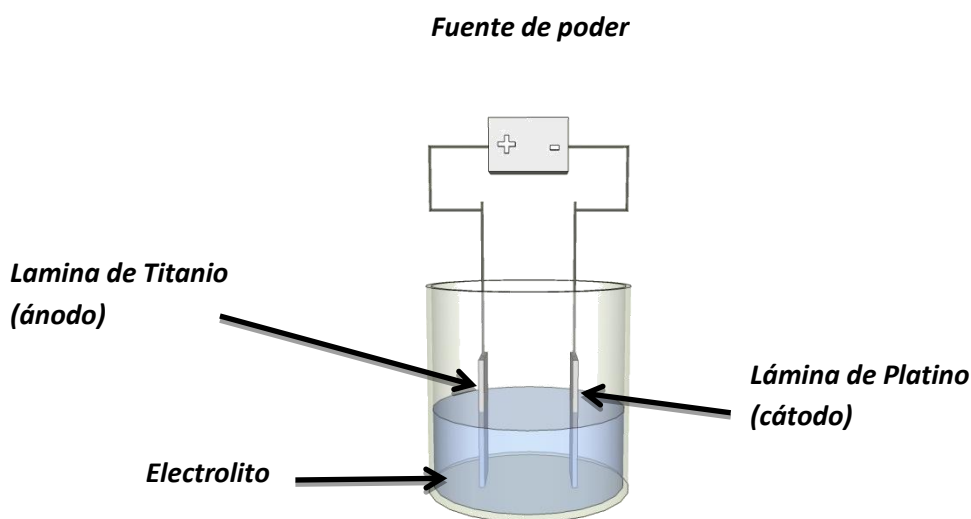


Figura 7. Representación de una celda electroquímica. Las variables de fabricación más importantes para la creación de capas con óxidos de TiO_2 con arreglos nanotubulares incluyen: temperatura, voltaje, pH y composición del electrolito.

La literatura menciona que los primeros reportes con arreglos de nanotubos de óxido de titanio por métodos de anodizado electroquímico fueron reportados en el 2001 [13]. Estudios posteriores se han enfocado en precisar el control y la extensión de la morfología del nanotubo [14], longitud y tamaño de poro [15] y su espesor de pared [16]. La apariencia de estas morfologías de arreglos con nanotubos de TiO_2 por métodos de anodizado electroquímico se presentan en la **Figura 8**; estas fotografías muestran nanotubos orientados verticalmente, firmemente unidos a la superficie con su lado superior abierto y su parte inferior cerrada por una capa barrera de óxido del metal. El uso de distintos solventes en los electrolitos permiten el control de la arquitectura de la bien separada e independiente capa de empaquetamiento denso de arreglos nanotubulares. Una típica pared gruesa de nanotubos está en los rangos de 5

a 30 nm, el tamaño del poro de 20 a 350 nm, y la longitud de 0.2 a 1000 μ m descritos anteriormente, con una relación definida entre la longitud y el diámetro exterior del nanotubo, que puede ser controlada ya que tienen una correlación directa con las variables del proceso de anodizado.

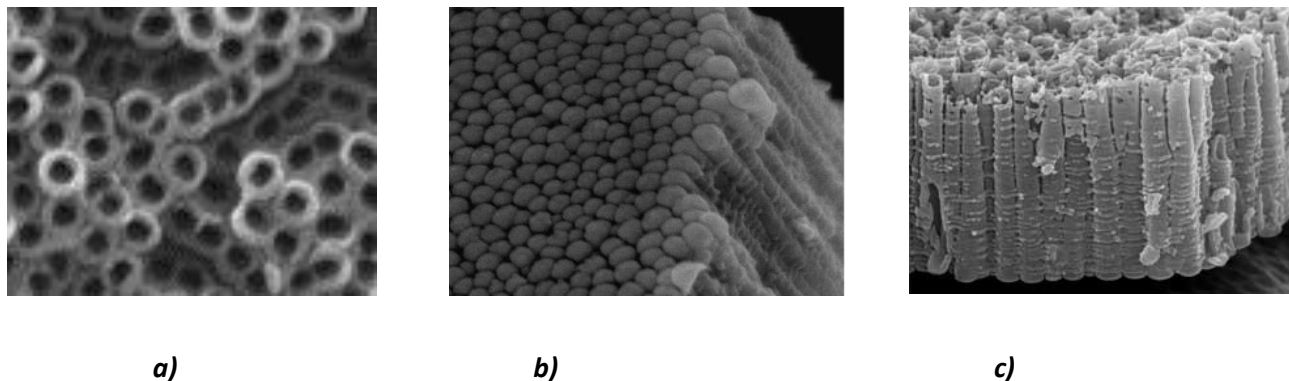


Figura 8. Vista **a)** Superior, **b)** Vista inferior y **c)** Vista de sección transversal.

El interés por el estudio y desarrollo de métodos para el perfeccionamiento en la obtención de sistemas de nanotubos con características y proporciones específicas de superficie, volumen, densidad y tamaño, ha crecido mucho en los últimos años gracias a que estas características proporcionan propiedades particularmente únicas. Las investigaciones más recientes revelan que los métodos de reacción por disolución química localizada con oxidación de campo asistido son particularmente sobresalientes para la síntesis de nanotubos en distintos materiales, ya que permite logros ordenados y precisos a nanoescala. Estudios comparativos a sistemas con arreglos altamente ordenados de matrices de TiO_2 muestran una gran optimización en su desempeño y función específica.

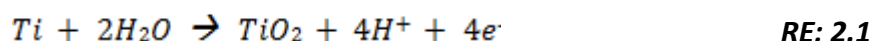
Para la obtención particular de matrices con arreglos de nanotubos de TiO_2 se han producido varios métodos, estos métodos incluyen: el uso de plantillas con nanoporos de alúmina [17-18],

procesos de transcripción de sólidos y gel utilizando plantillas de gelatinas orgánicas [19-20], mecanismos de implantación [21], y técnicas hidrotermales [22-23]. Sin embargo ninguno de estos métodos ofrece control superior en las dimensiones del nanotubo como lo hace el método de anodización electroquímica del titanio y aleaciones de titanio en electrolitos de base fluoruro [13-24].

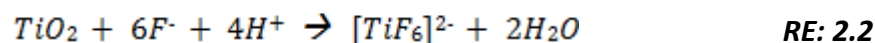
En 1999, Zwilling y colegas trabajando con electrolitos ácidos base fluoruro, lograron poros de TiO_2 altamente organizados por métodos de anodizado electroquímico en aleaciones de Titanio [25-26]. Pero no fue sino hasta el 2001 cuando Gong y colegas lograron sintetizar capas de nanotubos de TiO_2 altamente uniformes y muy organizadas mediante métodos de anodizado electroquímico de titanio utilizando electrolitos acuosos diluidos con base HF [13-14]. Las longitudes máximas de estos poros de TiO_2 en estas primeras generaciones sintetizadas de nanotubos estaban aproximadamente a razón de los 500 nm. La literatura reporta que en la segunda generación de capas de nanotubos de TiO_2 se lograron incrementar las longitudes de los nanoporos aproximadamente hasta los 7 μm , controlando apropiadamente el pH del electrolito utilizado para el proceso de anodización, reduciendo de esta manera las disoluciones químicas de los TiO_2 durante el proceso [15,27]; de manera muy general se ha reportado que el pH debe de permanecer alto. En trabajos más recientes, o de tercera generación, se han alcanzado capas de nanotubos de TiO_2 con longitudes de 1000 μm utilizando electrolitos polares orgánicos no acuosos como la formamida, oxido de dimetilsulfato, etilenglicol o dietilenglicol [28-30].

2.2 Mecanismos de Crecimiento de Capas de Nanotubos de TiO₂ por el Método de Anodizado Electroquímico.

Para tener un mejor control sobre la morfología y el grado de ordenamiento de los nanotubos, es vital entender los principios subyacentes de los mecanismos de formación de la alineación de los nanotubos sobre condiciones anódicas. El crecimiento de los nanotubos por métodos de anodizado electroquímico del titanio se puede describir como un método selectivo, que en acercamiento más simple este fenómeno puede ser descrito como una competencia entre distintas reacciones químicas y electroquímicas, incluyendo la formación del óxido anódico y su disolución en el electrolito:



La disolución química del óxido de titanio como un complejo soluble de fluoruros, por ejemplo:



En una compensación directa de iones Ti^{4+} migrando a través de la capa:



La reacción **RE: 2.1** describe el crecimiento del óxido sobre una superficie de metal anodizada en un electrolito libre de fluoruros. Primeramente una capa de óxido anódico se forma. Seguido del crecimiento del óxido controlado por la migración de iones de O^{2-} y Ti^{4+} sobre la capa de óxido. Mientras el sistema se encuentre bajo un voltaje constante, el campo eléctrico en conjunto con el óxido se reducirá progresivamente con el crecimiento del espesor de la capa de óxido, el proceso se conoce como auto limitante. La pregunta es, ¿Por qué bajo ciertas condiciones, la capa de poros cilíndricos bien organizados y simétricos se forman?

En una solución acuosa y bajo un potencial estándar, la mayoría de los metales dan una curva tiempo contra corriente con una forma de caída exponencial, debido a la pasivación del electrodo de superficie como resultado de la formación de una capa protectora de baja conductividad de óxido de metal (reacción **RE: 2.1** y **Figura 9**, de arriba hacia un lado). En contraste la adición de HF o algún otra fuente de iones fluoruro puede resultar en un inicio exponencial de caída de corriente (**Fase a**) seguido de un incremento (**Fase b**) en el nivel de cuasi estado (**Fase c**). El nivel de estado estable y el rango de corriente que se recupera se incrementan con el aumento de concentración del fluoruro. Por lo regular este comportamiento de corriente puede adscribirse a diferentes estados en el proceso de formación del poro, como lo ilustra esquemáticamente la **Figura 9** (donde los dibujos **a**), **b**) y **c**) corresponden a las fases de la curva de corriente/tiempo para electrolitos que contiene iones fluoruro).

En el primer escenario, la barrera de óxidos es formada, liderando una baja en la corriente (**Fase a**) debido a la reducción por la formación que limita la electro-conductividad. Debido a la rugosidad de la capa barrera y la capa de interfase barrera-metal, diferentes partes de la película protectora tienen diferentes espesores L_1 y L_2 (**Figura 9**). Debido a esta falta de uniformidad resulta una distribución dispareja del campo eléctrico con la película, causando una rápida migración de iones en las capas más delgadas (**Punto 1**) que en las capas más gruesas (**Punto 2**). Este efecto puede ser particularmente pronunciado debido a la alta

movilidad de los iones fluoruro en la capa de TiO_2 . Las diferencias en el transporte de los iones resultan en diferentes densidades de corriente y como consecuencia, en rangos de disoluciones locales distintas. Durante este periodo la superficie es localmente activa y los poros comienzan a crecer aleatoriamente (**Fase b**). Esto es usualmente acompañado del crecimiento en la corriente debido a un incremento en el área de superficie disponible.

Después de un tiempo los poros que se han venido iniciando comienzan a crecer en conjunto en la zona. Los poros individuales comienzan a interferir unos con otros y a competir por la corriente disponible. Esto lleva bajo condiciones óptimas a la redistribución de la densidad local de corriente, resultando en un comportamiento de reparto equitativo de la corriente disponible entre los poros, acompañado de un auto-ensamble de los poros. La corriente que pasa por el electrodo está establecida y el estado estacionario de crecimiento de los nanotubos ocurre (**Fase c**). Durante esta fase, la velocidad de formación de la capa de sustrato de óxido de titanio es casi igual a la velocidad de la formación de la disolución $[\text{TiF}_6]^{2-}$. En esta situación la capa de óxido que forma el nanotubo continua moviéndose a través del sustrato del titanio sin incrementar el espesor de pared del nanotubo (**Figura 9**). La típica eficiencia de la corriente durante la formación de las capas de nanotubos de TiO_2 durante su formación en un medio electrolítico ácido es relativamente bajo (3-10%) [44] y continúa decayendo hasta el final del proceso.

La tasa global de la velocidad del proceso en las fases de estado estable está limitada por el transporte (difusión) de iones F^- dentro de los canales del volumen de la solución en contra del crecimiento de las capas de TiO_2 , y el transporte de $[\text{TiF}_6]^{2-}$ en la dirección opuesta, ambos efectos pueden limitar la corriente total.

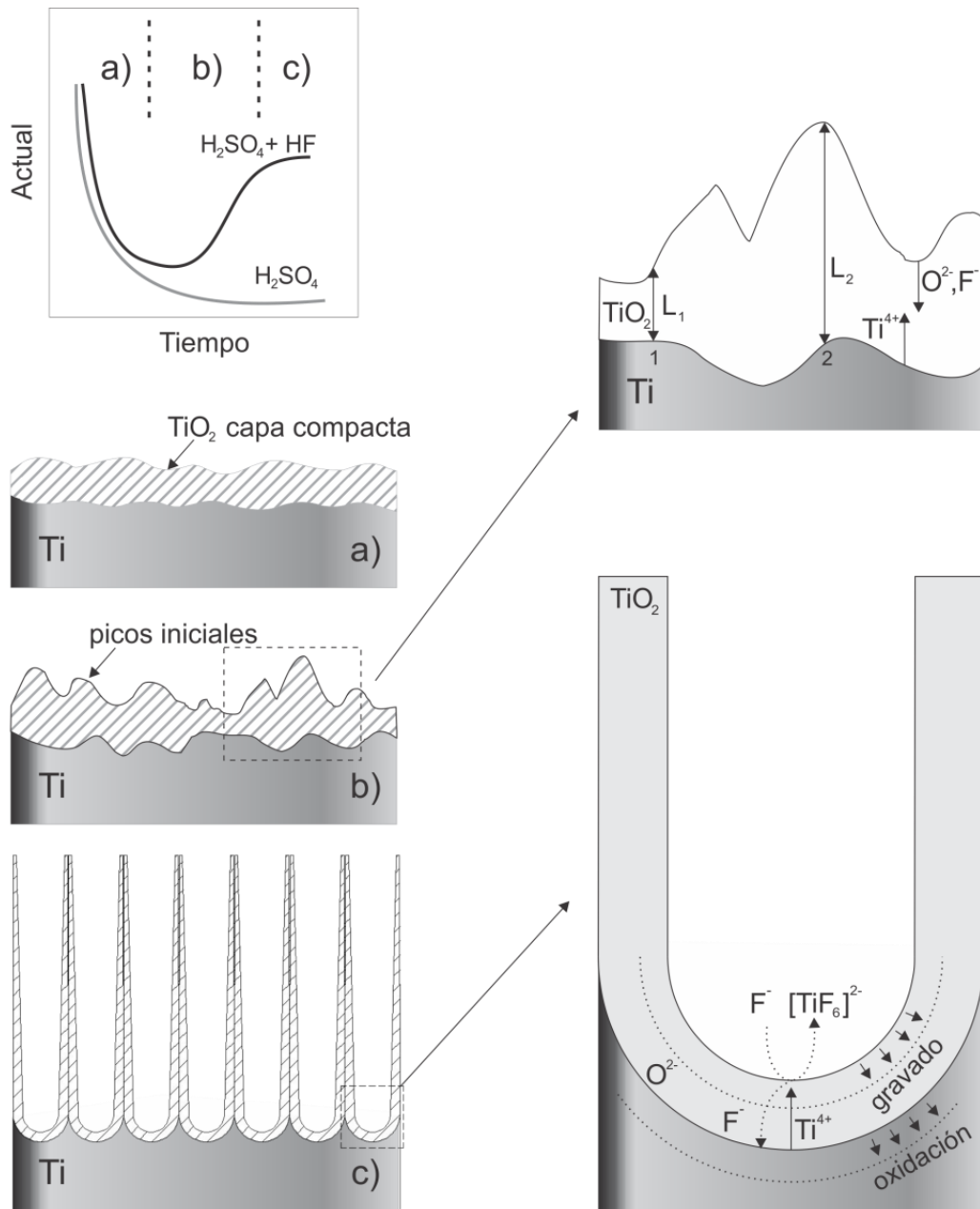


Figura 9. Representación esquemática de la formación de las capas de nanotubos de TiO_2 bajo condiciones de anodizado electroquímico. La gráfica muestra un esquema típico de corriente-tiempo para la oxidación del Ti en electrolito con o sin iones F^- . Los diagramas **a)**, **b)** y **c)** muestran la morfología correspondiente a la formación del recubrimiento durante las diferentes etapas del proceso. Los esquemas de la derecha muestran los detalles de la transportación de los iones durante las **Fases b)** y **c)**.

Durante el crecimiento electroquímico de los nanotubos de TiO_2 , es muy común que las disoluciones estén presentes debido al ambiente ácido de la solución electrolítica. Esto da como resultado que al final del nanotubo donde se encuentra en contacto con el electrolito se tenga una pared delgada comparada con la capa final de cara al sustrato. Esto es en consecuencia debido a la variación del electrolito expuesto a las distintas terminaciones de los nanotubos [45]. Sin embargo la razón por la cual los poros se separan en tubos aún no es del todo clara. Pero se puede concluir que la diferencia de densidades del TiO_2 es significativa en contraste con las del metal titanio, la cual genera un esfuerzo interno que produce una respuesta de crecimiento del TiO_2 , que empuja los óxidos del metal hacia arriba, resultando en un incremento en la longitud del nanotubo aproximadamente del 20% [45].

2.3 Métodos de Control de la Morfología de Crecimiento de los Nanotubos de TiO_2 .

Es importante conocer los diferentes métodos prácticos que existen para ajustar la morfología y propiedades de los nanotubos de TiO_2 durante su formación anódica, incluyendo el diámetro del tubo su longitud, espesor de pared, rugosidad, así como su grado de ordenamiento y alineación de los nanotubos. En este apartado mencionaremos algunos de estos métodos estudiados en la literatura y que se consideraron para el presente trabajo de investigación.

Control del diámetro del nanotubo: durante la oxidación anódica del titanio en electrolitos libres de fluoruros existe principalmente un crecimiento compacto de las capas de TiO_2 . El espesor de pared de la capa es linealmente proporcional al potencial aplicado por el electrodo y el coeficiente de proporcionalidad está en los rangos de 1 a 5 nm V^{-1} [46]. En contraste, el incremento en el potencial del electrodo durante el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 en electrolitos que contienen fluoruros, usualmente da como resultado el incremento del

diámetro del nanotubo. Esto puede estar confirmado por ejemplo con imágenes de SEM que describen el crecimiento de nanotubos de TiO_2 en electrolitos glicerol-agua [47] a diferentes potenciales (**Figura 10**). La dependencia funcional del promedio de los diámetros de los nanotubos sobre cierto potencial aplicado es lineal durante todo el rango del potencial aplicado (mas de 40V). La **Figura 10** muestra el cambio en el rango del diámetro del nanotubo con el incremento del potencial en electrolitos con diferentes composiciones, incluyendo electrolitos fosfóricos ácidos [48], pudiendo alcanzar diámetros de nanotubos más allá de los 250 nm sin un deterioro significativo en el ordenamiento de los nanotubos. De igual forma las aleaciones de titanio tienen un comportamiento muy similar a la dependencia del diámetro del nanotubo con el voltaje aplicado [49].

Control de las longitudes del nanotubo: Las longitudes de los nanotubos de TiO_2 están determinadas por la razón que existe entre las velocidades de crecimiento de la capa porosa debido a las reacciones electroquímicas de oxidación de los sustratos del titanio y los resultados de la disolución de las terminales del nanotubo debido a las reacciones químicas con los componentes del electrolito. Esté ultimo puede verse reducido por el uso de electrolitos menos corrosivos; ejemplos NaF [37] o NH_4F [46] como una fuente de iones fluoruro en vez de HF, que pueden prevenir una rápida disolución de las paredes del nanotubo. La velocidad de formación del poro puede ser mejorada aplicando condiciones que favorezcan la formación de una capa más delgada. Una capa delgada puede dar como resultado un mejor y más rápido transporte de los iones, permitiendo un crecimiento en la densidad de corriente, llevando a altos rangos de crecimiento a los nanotubos y reduciendo los tiempos de exposición con los electrolitos agresivos. En investigaciones recientes se utilizan electrolitos orgánicos con contenidos mínimos de agua, que logran inhibir la donación de átomos de oxígeno, y reducir la tendencia de formar óxidos, así como la reducción del espesor o calidad de la capa barrera ya que una barrera delgada puede incrementar el transporte de iones [47].

Si la velocidad de disolución de los sustratos de titanio es rápida durante el crecimiento del nanotubo, entonces la longitud del nanotubo se vuelve limitada por el transporte de los iones fluoruro dentro de los canales. En general, cuanto más largo sea el nanotubo, menor será el transporte de iones en el canal. Cuando las longitudes del nanotubo excedan ciertos valores, las velocidades generales de crecimiento del nanotubo se igualarán a las velocidades de sus disoluciones. Esto determina la longitud de los nanotubos. Las velocidades de difusión pueden ser incrementadas al aumentar la concentración de iones fluoruro en el electrolito, incrementando el gradiente de concentración entre el volumen de la solución y la superficie del electrodo. Esto usualmente resulta en un incremento en la longitud del nanotubo [31].

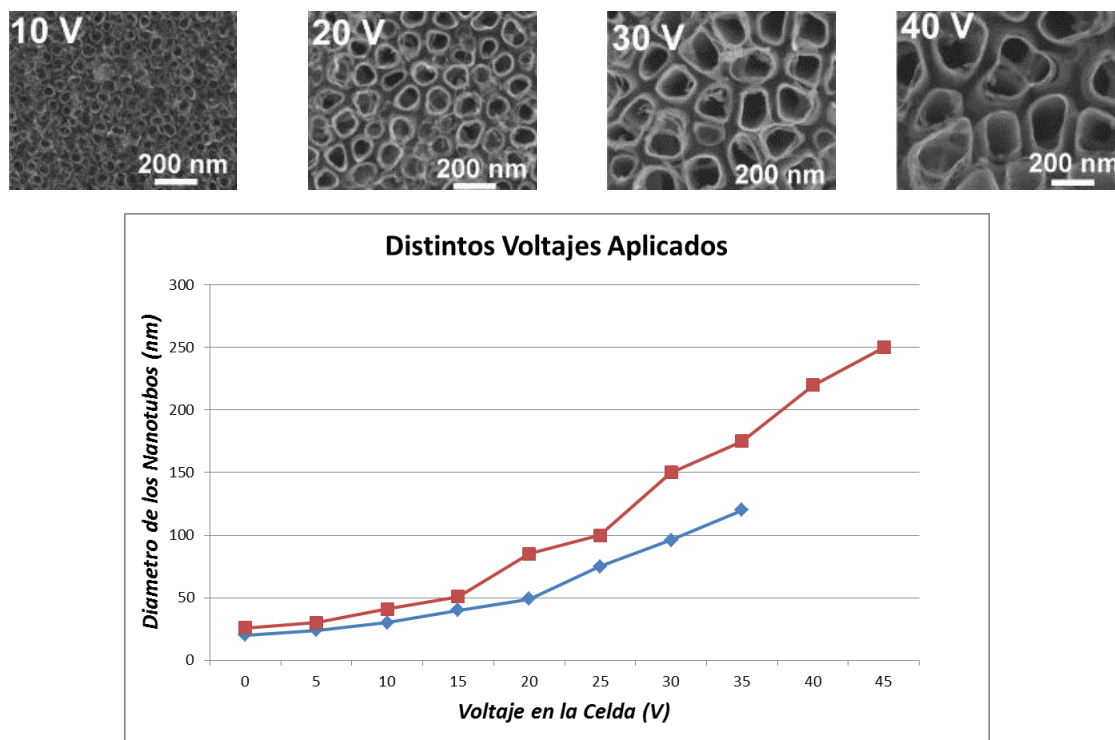


Figura 10. En la parte superior se muestran imágenes captadas por SEM de nanotubos de TiO₂ obtenidos en electrolitos con base glicerol y agua al 50:50 de su porcentaje en volumen. El electrolito contiene NH₄F (0.27 mol dm⁻³) a diferentes potenciales aplicados. (Las imágenes son propiedad intelectual de la 47). En la parte inferior se muestra gráficamente la tendencia de los diámetros de los nanotubos de TiO₂ en función del voltaje aplicado durante el anodizado en electrolitos base agua y glicerol (50:50 vol. %) (■) y NH₄F (0.27 mol dm⁻³; [47], y (◆) H₃PO₄ (1 mol dm⁻³) con 0.3% de contenido de agua en HF [48].

Control del ordenamiento del nanotubo: bajo ciertas condiciones anódicas los TiO_2 pueden tener ensambles con un ordenamiento hexagonal. Muchos factores influyen en este ordenamiento [50]: el voltaje de la celda de anodizado, (el más alto nivel de voltaje posible justo por debajo del rompimiento dieléctrico parece ser el voltaje óptimo), y la pureza del material (ciertas fallas en el ordenamiento pueden ser eliminadas utilizando Ti de alta pureza). Sumando a esto el anodizado repetitivo (como en el caso del Al) puede mejorar claramente el ordenamiento de las capas de nanotubos. Utilizando este acercamiento, en la parte inferior se imprime la primera capa de nanotubos por debajo del Ti y actúa como un ordenador que guía a las capas subsecuentes durante el anodizado y el crecimiento del nanotubo se da como un efecto de guía en sitio [5].

Control del espesor de pared: el típico espesor de pared de los nanotubos de TiO_2 es de algunos décimos de nanómetros. Hay que recalcar la importancia de estos parámetros para sus aplicaciones como lo son en sensores de hidrógeno [31], existe información muy limitada disponible con respecto a el control de las condiciones que nos dan un espesor de pared deseado. Un posible acercamiento a los controles que limiten los espesores de pared pueden ser las observaciones realizadas a la correlación que existe entre el espesor de pared del nanotubo y la concentración de iones fluoruro en la solución del electrolito, un incremento en la concentración de estos iones puede resultar en un incremento en el espesor de pared del nanotubo [51].

El tipo de aditivo orgánico que se adhiera al electrolito puede también tener efectos en la rugosidad de las paredes del nanotubo. Por ejemplo, la adición de ácido acético al electrolito puede reducir significativamente la rugosidad de las paredes del nanotubo [36]. Una reducción en el contenido de agua de un electrolito que contiene glicerol también reduce la rugosidad de las paredes del nanotubo. Estudios actuales nos indican los parámetros de ajuste que nos favorecen para obtener condiciones adecuadas de las variables en el anodizado electroquímico, que incluyen: voltaje, tiempo de reacción y la composición del electrolito. Con la adición de

aditivos o el uso de electrolitos orgánicos es posible tener un control del diámetro interno del nanotubo que va de los 12 nm hasta los 242 nm, con espesores de pared de 5nm hasta los 34 nm [31] y las longitudes del nanotubo más allá de los 260 μm [33].

2.4 Cálculo de Área Superficial de los Nanotubos.

El área de superficie específica de algunas estructuras (estructuras nanotubulares) puede ser estimada por el cálculo geométrico del área de superficie (**Figura 11**). El área específica del nanotubo (S) puede ser calculada como la suma de las áreas internas (S_{int}) y externas (S_{ext}) divididas por la masa del nanotubo utilizando la formula:

$$S = (S_{ext} + S_{int}) / \rho V_{tubo} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Donde ρ y V_{tubo} son la densidad y el volumen del nanotubo, respectivamente. Para una geometría cilíndrica es posible expresar el área de superficie y el volumen utilizando la formula:

$$S_{ext} + S_{int} = 2\pi rL + 2\pi(r + h)L = 2\pi(2r + h)L \quad \text{Eq. 2.2}$$

Y

$$V_{tubo} = \pi(r + h)^2 L - \pi r^2 L = \pi h(2r + h)L \quad \text{Eq. 2.3}$$

donde L y r son la longitud y el radio interno del nanotubo, respectivamente, y h es el espesor de pared del nanotubo. Combinando la ecuación **2.1** con las ecuaciones **2.2** y **2.3**, el área de superficie específica del nanotubo puede ser estimada como:

$$S = \frac{2}{\rho h} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Este valor de área específica de los nanotubos no depende del diámetro interno o externo del nanotubo, sólo depende del espesor de pared y la densidad de los materiales nanotubulares. En la práctica los nanotubos no tienen una geometría cilíndrica ideal y la ecuación (**Eq. 2.4**) sólo puede ser usada como una guía hacia el propósito.

El área experimental de los materiales puede ser determinada utilizando distintos métodos de adsorción, en donde el adsorbente (especies de sondeo) con buenas características sea adsorbido en la superficie del material a ser estudiado. Variando la concentración de adsorbancia (presión) y temperatura, y midiendo la cantidad de material de sondeo adsorbido, es posible determinar el área específica de la superficie, de la distribución del poro, del calor o de la energía de activación de adsorción, así como la distribución de sus centros de energía. Uno de los métodos cuantitativos estándar para la caracterización de áreas de superficie específica es la BET (Brunauer-Emmett-Teller), que se obtiene de la adsorción hidrotermal del nitrógeno en superficies de materiales porosos a -195 Celsius.

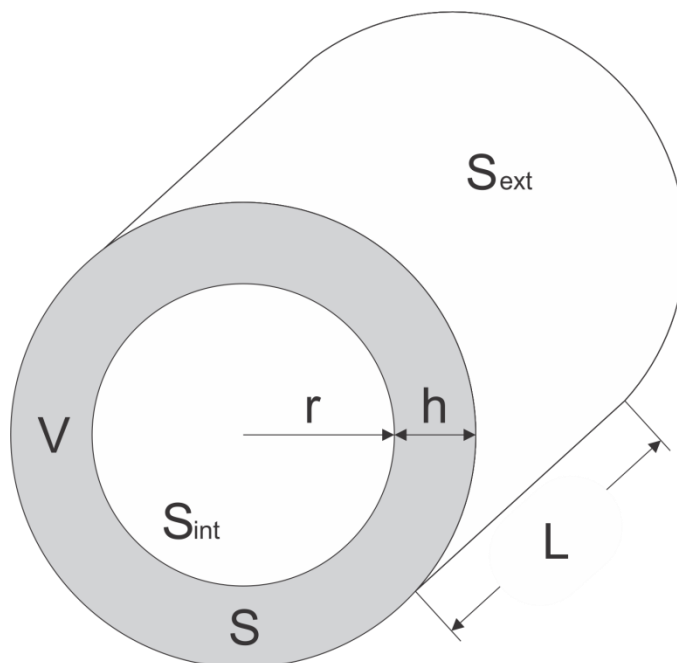


Figura 11. Diagrama que muestra las características geométricas del nanotubo para el cálculo de áreas de superficie y volumen del poro: r es el radio del nanotubo, h es el espesor de pared, L es la longitud del nanotubo, ρ es la densidad del material del nanotubo, V es el volumen, y S_{ext} y S_{int} son las áreas de superficie externas e internas, respectivamente.

Para arreglos de nanotubos de TiO_2 obtenidos por el método de anodizado electroquímico, es difícil obtener un cálculo de área experimenta BET utilizando adsorción por nitrógeno, ya que las impurezas del titanio metálico distorsionan la información obtenida de los valores para las áreas específicas de superficie, sin embargo, estas áreas pueden ser estimadas por consideraciones geométricas utilizando la ecuación **Eq. 2.4** para los nanotubos con espesores de superficie de 15 nm y la densidad de la anatasa aproximada a 3.9g cm^{-3} . Sin olvidar que los valores experimentales calculados para las áreas de superficie de los nanotubos de TiO_2 obtenidos por medios de anodizado electroquímico pueden ser mayores debido a la estructura porosa de las paredes de los nanotubos [52].

2.5 Cuatro Generaciones en el Proceso de Anodizado Electroquímico para la Fabricación de Arreglos de Nanotubos de TiO_2 .

Se mencionará brevemente las diferentes contribuciones de los distintos grupos de investigación a la fabricación de arreglos con nanotubos de óxidos de titanio, y discutiremos más detalladamente la metodología utilizada para la formación de los arreglos con nanotubos de TiO_2 que se ha venido manejando durante las distintas etapas que dividiremos en 4 grandes grupos o generaciones.

- La primera generación: electrolitos base HF.
- Segunda generación: arreglos de nanotubos utilizando electrolitos reguladores.
- Tercera generación: arreglos de nanotubos utilizando electrolitos orgánicos polares.
- Cuarta generación: arreglos de nanotubos utilizando electrolitos ácidos orgánicos.

Las bases del presente trabajo de investigación están estrechamente relacionadas con la metodología experimental presentada en este capítulo, estudiando con especial interés las técnicas utilizadas en las etapas de la primera generación con electrolitos HF y tercera generación con electrolitos orgánicos polares, la segunda aporta información valiosa sobre el control e influencia que tiene el pH en la solución electrolítica para la formación de óxidos de TiO_2 , la cuarta generación fue estudiada de forma general para el conocimiento de las técnicas utilizadas, pero profundizar o desarrollar este tema no es la intención del presente trabajo de tesis, por esta razón sólo se mencionan brevemente.

2.5.1. Primera Generación de Arreglos de TiO_2 Utilizando Electrolitos Acuosos Base HF.

La literatura nos muestra distintas metodologías experimentales para la obtención de nanotubos de TiO_2 entre las cuales están: la síntesis de TiO_2 alcalina hidrotermal y el método de hidrólisis solido-gel [5], pero sin duda alguna el método más utilizado es el anodizado electroquímico. Los primeros experimentos utilizando el método de anodizado electroquímico se realizaron sobre láminas delgadas de titanio dentro de una celda electroquímica de dos electrodos a un voltaje constante y cátodo de platino. Todos estos experimentos de anodizado fueron realizados a temperatura ambiente y con agitador magnético dentro del electrolito; el agitador magnético cumple con la intención de reducir el espesor de pared de la doble capa interfacial entre el metal y el electrolito y asegura una densidad de corriente local y temperatura uniforme sobre el electrodo de Ti [53]. Las láminas fueron anodizadas en soluciones base electrolito HF con 0.5% de contenido de agua, los voltajes de anodizado son de: 3, 4, 10 y 20 V [13, 63, 65]. A voltajes de anodizado bajos, la morfología de la lámina es similar a la morfología porosa de la alúmina (tipo esponja) [66], con tamaños de poro de los 15 a los 30 nm. A valores de voltaje más elevados la superficie se vuelve de naturaleza nodular. Incrementando el voltaje a 10 V la superficie se reemplaza con discretas formas cilíndricas adquiriendo una apariencia única. Ejemplos de nanotubos preparados de esta manera pero utilizando voltajes de 10, 14 y 20 V tienen respectivamente, diámetros internos de 22, 53 y 76 nm, con espesores de pared de 13, 17 y 27 nm; y longitudes de 200, 260 y 400 nm [5]. Durante el anodizado la muestra se somete 45 minutos a un voltaje constante, de esta forma los arreglos uniformes de nanotubos crecen sobre la lamina de titanio en conjunto con una barrera protectora que limita o bloquea el paso de corriente. La estructura del nanotubo se pierde en los voltajes de anodizados mayores a los 23 V y la morfología es reemplazada por una con apariencia esponjosa, y estructura porosa aleatoria. Si se agrega ácido acético al electrolito con 0.5% de HF en una proporción de 1:7, se ayuda a que los nanotubos estén mecánicamente más robustos sin cambiar su forma o tamaño [68-67].

Los parámetros que se utilizan cuando se requiere examinar la eficiencia de la formación de los nanotubos es relativamente simple, se determina la fracción del titanio que se convierte a productos solubles y los que se convirtieron a nanotubos. La lámina de titanio se pesa antes y después del proceso, el anodizado se lleva a cabo dentro de una solución con 0.5% en peso en solución de HF y se somete a una corriente continua de 20 V por 2 horas; el promedio de pérdida de peso reportada en la literatura fue de $8.3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$. Estimando una longitud de nanotubo de 250 nm, un tamaño de poro de 100 nm, y un espesor de pared de 10 nm, 0.23 es la fracción de área calculada ocupada por los nanotubos. El volumen de las capas de TiO_2 es de $5.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ por cada cm^2 de la superficie del área de la lámina, dándonos $2.208 \times 10^{-5} \text{ g}$ de TiO_2 (con una densidad 3.84 g/cm^3) formado en cada cm^2 del área de superficie. Como el óxido incrementa la masa de las capas de barrera, si la formación de TiO_2 fue el único proceso inherente a la anodización el incremento en la masa se puede ver observado, no como una pérdida de masa. El análisis usado para la solución utilizada en el anodizado fue mediante Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrometría de Masas (ICP/MS de sus siglas en inglés) reveló que la mayoría de la masa perdida, es la perdida por el titanio y queda disuelto en la solución; sólo para que el 2% de la masa del titanio fuera convertida a nanotubos y en la capa barrera inferior [57].

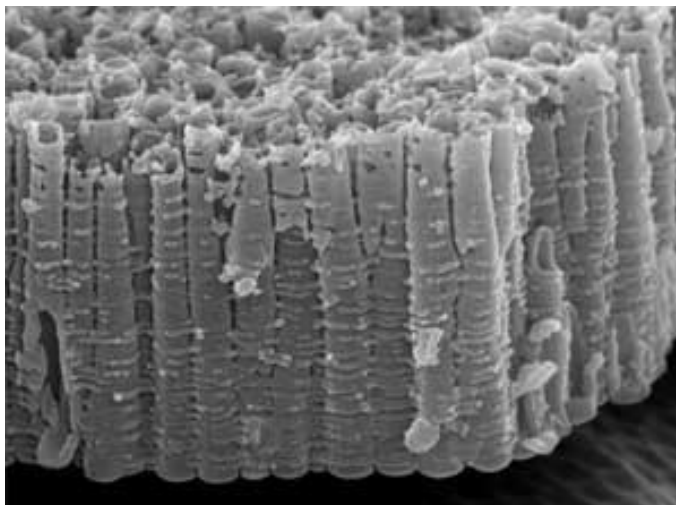


Figura 12. Arreglo de TiO_2 nanotubular por el método de anodizado electroquímico, utilizando electrolito acuoso base KF (imagen propiedad intelectual de la **Referencia 57**).

2.5.2. Soluciones HNO_3/HF .

Durante el anodizado electroquímico de laminas de titanio en una solución base agua y 2.5% de HNO_3 mas 1% de HF y un potencial de anodizado de 20 V, obtenemos densidades de corriente elevadas en donde los rompimientos dieléctricos previenen la formación de óxidos protectores. Los potenciales anódicos aplicados se elevaron de 0 a 20 V a un intervalo de 0.1 V/s y se mantuvieron constantes a 20 V por 4 h [69]. En un electrolito base HNO_3 – HF sin contenido de ácido bórico, las densidades de corriente disminuyen rápidamente gracias a la formación de una capa protectora que suavemente se incrementa con la formación de una estructura de capa parcial porosa manteniéndose relativamente constante. En contraste si la solución contiene ácido bórico (0.5 M) en HNO_3 – HF en el electrolito la densidad de corriente disminuye relativamente lenta a un mínimo, y de allí lentamente disminuye hasta alcanzar una estabilidad después de aproximadamente 110 min. La morfología de la superficie de las muestras trabajadas para la formación de arreglos de nanotubos de titanio conteniendo 2.5% de HNO_3 y 1% de HF a 20 V por 4 h muestran uniformidad, limpieza, y una estructura con nanotubos teniendo un promedio en el tamaño de poro de alrededor de los 100 nm y un espesor de pared de los 20 nm [69]. La longitud de los nanotubos encontrada es de 400 nm. En los arreglos de TiO_2 anodizados en electrolitos con 0.5 M en H_3BO_3 – 2.5% de HNO_3 – 1% HF a 20 V y 4 h se encontraron capas de óxido con precipitados de aproximadamente los 400 nm de espesor. La capa de precipitado pudo ser removida lavando la muestra con una solución diluida de HF. En estas muestras existía una irregularidad del poro con tamaños en los rangos desde los 10 hasta los 120 nm. El tamaño promedio de espesor de pared fue de 20 nm y su longitud cerca de los 560 nm.

Tabla 2.1: Promedio de los distintos espesores de pared y longitudes de nanotubo a voltajes de anodizado de 10 V sobre láminas de TiO₂ en electrolitos acuosos base HF a distintas temperaturas [70].

Temperatura de Anodización (C)	Espesor de Pared	Longitud del Tubo
5	34	224
25	24	176
35	13.5	156
50	9	120

2.5.3. Soluciones H₂Cr₂O₇/HF.

La experimentación de anodizado electroquímico de muestras de Ti y la aleación Ti₆Al₄V en soluciones electrolito conteniendo 0.5 mol/l de ácido crómico y 0.095 mol/l HF [71-72] fueron conducidas utilizando potenciales estáticos a temperatura ambiente en una celda electroquímica de dos electrodos con 4 cm de separación entre cada electrodo, haciendo fluir una corriente incrementando el potencial de 0 V a un voltaje final de 5 o 10 V por espacios equidistantes de 1 minuto. Después el voltaje final se sostuvo por tiempos de 1 a 55 minutos. Las capas resultantes fueron descritas como poros bien organizados con una pequeña capa inferior delgada. Es muy importante señalar que el tamaño del poro se incrementa con el voltaje. Una típica estructura nanotubular para la aleación de Ti₆Al₄V se muestra en la **Figura 13**, donde los tamaños calculados de la película delgada de óxidos de nanotubos es de 155 +/- 20 nm, con tamaños de poro de 75 +/- 20 nm del sustrato anodizado a potenciales de 10 V por 20 min.

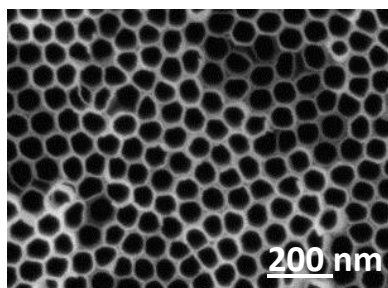


Figura 13. Micrografía de barrido de alta resolución del anodizado de la aleación $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ en ácido crómico en solución con HF a 10 C y 20 min a voltaje constante. (Propiedad intelectual de Wily-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

2.5.4. Efecto en el Uso de Distintos Materiales en los Cátodos en el Anodizado Electroquímico.

El sobre voltaje es el exceso de potencial requerido para la descarga de un ion en un electrodo sobre y por debajo del potencial de equilibrio del electrodo. En el anodizado de metales, el ánodo y el cátodo influyen en los rangos de los pasos en las reacciones y por lo tanto hay un sobre voltaje. Como ejemplo, los rangos en la reacción de evolución de hidrógeno son diferentes por varios ordenes de magnitud entre los cátodos, es por esto que el sobre potencial influye en la morfología, y las dimensiones así como el rango de tamaño de los nanotubos.

El electrodo más utilizado para el anodizado electroquímico es el de platino gracias a su alta actividad catalítica y por lo tanto bajas pérdidas de sobre potencial así como su alta estabilidad, estas cualidades probablemente no nos ayuden a las morfologías deseadas de los nanotubos que se desean obtener. Para investigar el sistema más adecuado de electrodos alternativos que no sean sólo los de platino para el anodizado del Ti y sus aleaciones se han desarrollado varios métodos para la selección de una variedad de materiales para estos cátodos y se han investigado los diferentes efectos sobre la morfología de los TiO_2 resultantes, utilizando ambos tipos de soluciones electrolíticas las acuosas y las que contienen etilenglicol con contenido de

NH_4F y H_3PO_4 [73]. El anodizado fue realizado utilizando celdas electroquímicas de doble electrodo con láminas de titanio como electrodo de trabajo y láminas de muestra de Pt, Pd, Ni, Fe, Co, Cu, Ta, W, Sn, Al y barra de carbón como cátodo. El anodizado se llevó a cabo a un voltaje constante de 20 V por 10 h a temperatura ambiente (22 Celsius) con los siguientes electrolitos:

(A) 0.2 M NH_4F + 0.1 M H_3PO_4 (electrolitos acuosos).

(B) Base etilenglicol (EG) conteniendo 0.2 M NH_4F + 0.1 M H_3PO_4 + 2% H_2O en el electrolito.

La **Tabla 2.2** lista los materiales para cátodo que se probaron, agrupados de acuerdo a su posición en la tabla periódica, de igual forma se enlistan los diámetros promedio y las longitudes de nanotubos fabricados utilizando los materiales respectivos en el cátodo. Las dimensiones fueron compiladas después de una examinación detallada de las morfologías utilizando FESEM [73]. Níquel (Ni) y paladio (Pd), ambos del grupo de metales Pt, produjeron arquitecturas similares a las obtenidas utilizando Pt. Con los metales de transición, los cátodos de Fe, Co y Cu producen nanotubos con longitudes muy bien alineadas y estructuradas con longitudes, 2.5, 1.9 y 1.27 μm respectivamente. Los diámetros de poro de Fe – 9 nm, Co – 135 nm, y Cu – 81 nm no correlacionados con su longitud. El tamaño del poro de los experimentos realizados con Pt fue del orden de los 105 nm; Ta produce el tamaño de poro más grande de 140 nm mientras que los arreglos con nanotubos utilizando cátodos de W fueron los más cortos. De los metales de no transición los arreglos fabricados utilizando C y Sn mostraron dimensiones con arreglos muy bien alineados y de consistencia uniformemente. Los cátodos de Al producen los nanotubos mas cortos de todos: 0.57 μm y con relativa poca uniformidad [12].

Tabla 2.2: Materiales de cátodo analizados, agrupados de acuerdo a la posición en la tabla periódica, con diámetros y longitudes promedio de los nanotubos fabricados utilizando respectivamente estos materiales en los cátodos, tiempo de anodizado 10 h, soluciones electrolíticas acuosas y soluciones base etilenglicol [73].

Grupo	Materiales del Cátodo	Nanotubos Fabricados en Electrolitos Acuosos		Nanotubos Fabricados en Electrolitos Etilenglicol	
		Diámetro Promedio $\pm$ 5-7 (nm)	Longitud Promedio $\pm$ 10 (nm)	Diámetro Promedio $\pm$ 5-7 (nm)	Longitud Promedio $\pm$ 10 (nm)
Elementos Pt	Ni	143	1200	65	1510
	Pd	134	1435	61	2500
	Pt	105	1520	65	1725
Elementos de Transición no Pt	Fe	99	2470	68	2000
	Co	135	1900	143	2100
	Cu	81	1265	83	1130
	Ta	140	1175	70	1300
	W	91	690	114	2400
Elementos de no Transición	C	143	1300	81	1220
	Al	96	570	85	1600
	Sn	147	1220	90	1060

A continuación mostraremos algunas imágenes captadas con FESEM (**Figura 14**) de muestras de laminas anodizadas en electrolitos conteniendo etilenglicol a 0.2 M de NH_4F + 0.1 M H_3PO_4 a 20 V en cátodos de Ni y Pt, respectivamente estos cátodos producen arreglos de nanotubos de TiO_2 , este tipo de capa nanotubular tiene una apariencia de tipo herrumbre muy porosa y poco protectora. En contraste, con los arreglos de nanotubos fabricados utilizando cátodos de Pd que forman capas compactas de buena densidad y muy bien organizadas. Las imágenes de sección transversal muestran que al utilizar los electrodos de Pd se fabrican arreglos de nanotubos altamente ordenados que aquellos fabricados utilizando cualquiera de los electrodos ya sea de Pt o Ni. Las micrografías captadas por FESEM de arreglos de nanotubos sintetizados utilizando Fe como cátodo muestran capas de alta densidad muy compactas sin formación de herrumbre u otros depósitos. Aunque las imágenes de la sección transversal de los nanotubos fabricados con cátodos de Co, Cu, Ta y W muestran capas de nanotubos muy

bien organizados, estas microfotografías muestran también que estos nanotubos fueron obstruidos con herrumbre. Los arreglos de nanotubos fabricados utilizando cátodos de C, Sn y Al muestran la formación de estructuras bien alineadas con poca herrumbre [12]. Los resultados confirman que la naturaleza del material del cátodo juega un papel muy importante en la apariencia del precipitado que estará en la superficie. El sobre potencial del cátodo es un factor crítico que afecta la cinética de la disolución del ánodo de Ti, la actividad del electrolito así como las morfologías de las arquitecturas. Cátodos de diferentes materiales gobiernan las estructura y morfologías de las nanoestructuras que se formaran como resultado de los sobre voltajes en el electrolito [12].

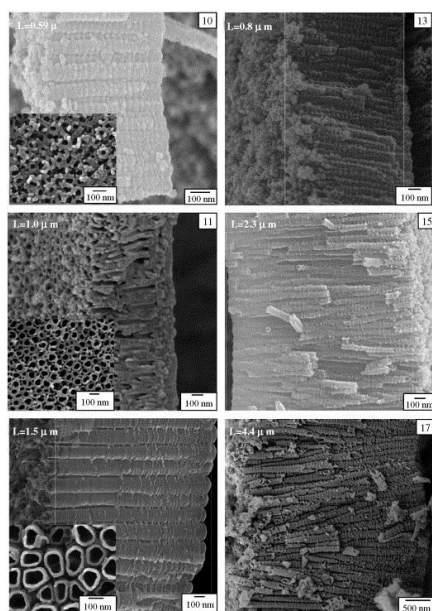


Figura 14. Vista lateral de nanotubos formados en diferentes soluciones y pH (pH>1. [74,12].

2.5.5. Anodizado a Densidades de Corriente Constante.

Los experimentos de anodizado electroquímico realizados en laminas delgadas de Ti utilizando densidades de corriente constante van de los 0.5 – 1 mA/cm² en solución a 1.0M (NH₄)₂SO₄ + 0.5% en contenido de agua utilizando electrolitos con NH₄F que dan como

resultado estructuras de forma nanotubular [75]. Las muestras analizadas mediante anodizado electroquímico a una densidad de corriente constante de 1 mA/cm^2 dan como resultado capas nanotubulares de 950 nm de espesor, con un diámetro de nanotubo en los rangos de 60 a 90 nm, se encontró un comportamiento muy peculiar a estas densidades tan bajas como la de 1 mA/cm^2 donde el voltaje en la celda rápidamente se incrementa e inmediatamente después se estabiliza y para densidades de corriente en el rango de 1 a 2 mA/cm^2 , ocurre una pequeña caída de voltaje que ocasiona oscilaciones que dan como resultado estructuras laminares. Las oscilaciones amortiguadas fueron observadas en todos los experimentos con densidades de corriente entre los 2 y 4 mA/cm^2 , las oscilaciones en los voltajes iniciaron alrededor de los 90 minutos. Para densidades de corriente mayores, el retraso en el tiempo disminuye fuertemente y a menudo es menor de 5 min por anodizado a corrientes de 4 mA/cm^2 . Las muestras de Ti anodizadas a 0.5 mA/cm^2 son porosas y tienen un espesor de capa de unos $500+100 \text{ nm}$, con una capa consistente de nanotubos individuales con un diámetro de $40 + 10 \text{ nm}$. Las muestras anodizadas a 0.75 nA/cm^2 muestran una capa nanotubular con un espesor de 900 nm y diámetros de nanotubos en los rangos de $60+10 \text{ nm}$. En general los resultados nos indican que el potencial extendido es el principal determinante en la caracterización del diámetro del nanotubo.

El comportamiento del potencial contra el tiempo se observó en experimentos de anodizados con densidad de corriente constante en Titanio a $1.0\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.5\%$ de contenido de agua en electrolito de NH_4F [75]. A un voltaje máximo en los primeros minutos se atribuye el crecimiento de una capa delgada compacta de muy buena densidad muy protectora. Después del pico inicial el voltaje se reduce, indicando el comienzo del primer rompimiento de una subsecuente serie debido a la presencia de iones F^- . En los lugares donde existe el rompimiento de capa los poros se nuclean y profundizan; el electrolito ahora tiene que recorrer una mayor distancia a través del nanotubo esto causa que el potencial necesario para llevar la misma corriente se incremente ligeramente. En los casos de oscilación libre, una situación de estado estable es eventualmente alcanzada donde la disolución química y las tasas de balance y el

espesor de la capa se mantienen sin cambio. La diferencia del pH en el electrolito, que además determina la tasa de disolución del óxido, lleva a una variación significativa en las longitudes del poro y el diámetro. Grandes esfuerzos se han echo para estudiar los diferentes cationes contenidos en el sulfato neutro contenido en el electrolito y comparar su influencia en la morfología y tamaño de poro así como el espesor de la capa nanoporosa que crece en el titanio. En cada electrolito tanto los aniones fluoruro y los iones de sulfato están acoplados a cationes idénticos de amonio, cesio y potasio o sodio. La máxima longitud del nanotubo alcanzada en los electrolitos base sulfato fue de 2.4 μm con adición de NaF [76], y 2.5 μm con la adición de NH_4F [77].

2.6. Síntesis de Arreglos de Nanotubos Utilizando Electrolitos Estabilizadores: La Segunda Generación.

Cai y colaboradores fueron los primeros en fabricar arreglos de nanotubos de algunos cuantos micrones de longitud utilizando tanto electrolitos de KF como NaF con distintos valores de pH en solución electrolítica [74,78]. Un resumen se presenta en la **Tabla 2.3**. Ellos obtuvieron el pH deseado adhiriendo NaOH, ácido sulfúrico, sulfato de sodio hidrogenado, o ácido cítrico al electrolito antes de adherir el KF. La concentración de iones F^- se fijó a 0.1 mol/L. En los 0.1 mol/L de F^- y el medio a 1 mol/L H_2SO_4 , el potencial de formación de los nanotubos se encontró entre los 10 y 25 V; fuera de este rango de potencial ningún nanotubo se logró formar. Los resultados obtenidos por este grupo de investigación relacionan estrechamente el tamaño de poro con el potencial aplicado, independiente del tiempo de anodizado y la concentración electrolítica. Incrementando el potencial de 10 a 25 V se incrementa el diámetro del nanotubo resultante de 40 a 110 nm.

El pH del electrolito afecta directamente ambos comportamientos: el grabado electrolítico en las primeras capas que es el encargado de dar la forma al nanotubo y la disolución química

debida a la hidrólisis de los iones de titanio. Con el incremento del pH el contenido de hidrólisis se incrementa y por consiguiente, la disolución química se disminuye dando como resultado nanotubos mucho más largos. Así como a un pH específico el tamaño del poro se incrementa con el incremento en el potencial de anodizado de la misma manera se demuestra que a un voltaje específico el tamaño de poro es independiente del pH. Los resultados resumidos en la tabla también muestran que a tiempos de anodizado mayores no se incrementa la longitud del nanotubo si el electrolito es muy ácido, de esta forma se muestra que la longitud del nanotubo es dependiente del tiempo en electrolitos con baja acidez [12].

Tabla 2.3: Variación del pH en el electrolito, condiciones de anodizado y tamaño resultante del nanotubo [74].

No.	Electrolito ^{a,d,e}				pH ^b	V (volts)	T (horas)	D (nm)	L (μm)	Qc
	F ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Cit						
01	0.1	1.0	---	---	<1	5	1	10±2	---	No NT
02	0.1	1.0	---	---	<1	10	1	40±5	0.28±0.02	NT
03	0.1	1.0	---	---	<1	15	1	80±9	---	NT
04	0.1	1.0	---	---	<1	20	1	100±11	0.48±0.03	NT
05	0.1	1.0	---	---	<1	25	1	110±12	0.56±0.04	NT
06	0.1	1.0	---	---	<1	30	1	---	---	No NT
07	0.1	1.0	---	---	<1	20	6.5	100±11	0.43±0.03	NT
08	0.1	1.0	---	---	<1	20	1	100±11	0.45±0.03	NT
09	0.1	1.0	---	0.2	1.3	10	20	30±5	0.32±0.03	NT
10	0.1	1.0	---	0.2	2.8	10	20	30±5	0.59±0.05	NT
11	0.1	1.0	---	0.2	2.8	15	20	50±5	1.00±0.05	NT
12	0.1	1.0	---	0.2	2.8	25	20	115±10	1.50±0.04	NT
13	0.1	1.0	---	0.2	3.8	10	20	30±5	0.80±0.06	NT
14	0.1	1.0	---	0.2	3.8	10	60	30±5	1.80±0.06	NT
15	0.1	1.0	---	0.2	3.8	10	90	30±5	2.30±0.08	NT
16	0.1	1.0	---	0.2	4.5	10	20	30±5	1.05±0.04	NT
17	0.1	1.0	---	0.2	4.5	25	20	115±5	4.40±0.10	NT
18	0.1	1.0	---	0.2	5.0	10	20	30±5	1.40±0.06	NT
19	0.1	1.0	0.1	0.2	5.0	25	20	115±5	6.00±0.40	
20	0.1	1.0	0.1	0.2	6.4	10	24	---	---	No NT
21	---	2.0	---	---	<1	10	24	---	---	No NT

^a Componentes del Electrolito presentados en mol/L

^b pH<1 representa a 1.0 o 2.0 mol/L en un medio de H₂SO₄

^c Calidad de los nanotubos resultante. NT: Nanotubos uniformes a través del sustrato. No NT: No hay presencia de nanotubos, o las estructuras de los nanotubos se formaron parcialmente.

^d Cit citrato; t tiempo; D diámetro interno del nanotubo; L longitud del nanotubo

^e SO₄²⁻ es de la adición de H₂SO₄ o NaHSO₄; PO₄³⁻ en adición de fosfatos de hidrogeno de potasio K₂HP₃O₄; Cit denota ácido cítrico de la sal, HO(CO₂Na)(CH₂CO₂Na)₂ ●2H₂O

En general podemos concluir que a valores bajos de pH se producen nanotubos mas cortos con alto grado de limpieza y a elevados niveles de pH se producen nanotubos largos pero con precipitados no deseados. Se deduce también que las soluciones alcalinas no son del todo favorables para la generación de buenos arreglos nanotubulares ya que más bien se forman capas densas de hidruros o sales de TiO_2 . En todos estos experimentos no se logró formar capas de nanotubos sin la presencia de los iones F^- , aún en soluciones de 2 mol/L de H_2SO_4 [12].

Se ha encontrado que el uso de electrolitos con etilenglicol es de gran importancia para la creación de arreglos con nanotubos de TiO_2 , debido a sus propiedades tensoactivas ya que éstas ayudan durante el proceso de anodizado electroquímico a obtener una excelente alineación del óxido en el arreglo nanotubular (**Figura 15**). A continuación se presenta un resumen de las investigaciones realizadas en el uso de este tipo de electrolitos orgánicos base del presente trabajo de investigación.

Figura 15. Imágenes ilustrativas obtenidas por FESEM muestran claramente la topología de la superficie de Ti anodizada en electrolito compuesto de 0.3% en contenido de agua y NH_4F en 2% de volumen de H_2O en etilenglicol a corriente constante de 60 Volts por 19 horas [29-30].

Los estudios reportados se realizaron utilizando distintos rangos de voltaje durante el proceso de anodizado que van desde los 20 hasta los 65 Volts, la concentración de NH_4F varió entre los rangos de 0.1 a 0.5%, el contenido de H_2O varió de 1 a 4% en solución [29-30]. La **Tabla 2.4** resume las observaciones variando la concentración de NH_4F entre los rangos de 0.25 a 0.5% en contenido de agua, así como la variación del volumen de 1 al 3% de H_2O , tiempos de anodizado para todas las pruebas 17 horas, voltaje 60 Volts, en algunos experimentos se reutilizó la misma solución bajo las mismas condiciones. Encontrando:

1. Las longitudes de los nanotubos se incrementan al aumentar la concentración de NH_4F en solución arriba del 0.3% en contenido de agua.
2. Para concentraciones NH_4F mayores de 0.3% se encontró que la longitud del nanotubo se incrementa aumentando la concentración de H_2O arriba del 2% del volumen.
3. Entre 0.1 y 0.3% de NH_4F y del 1 – 2% en contenido de volumen de H_2O , la solución usada en comparación con la solución nueva, muestra incrementos en la longitud del nanotubo en rangos de 15 a los 70 μm para el mismo potencial aplicado y mismos tiempos de anodizado.

Tabla 2.4. Resumen de las longitudes del nanotubo, en μm , obtenidos variando la concentración de H_2O en 1.0 y 3.0% en volumen y NH_4F de 0.1 a 0.5% en contenido de agua disuelto en etilenglicol [30].

		0.1% NH_4F	0.3% NH_4F	0.5% NH_4F
1% volumen	Nuevo	54 70	67	47
H_2O	Usado	70	156	115
2% volumen	Nuevo	85 70	165	10
H_2O	Usado	70	220	45
3% volumen	Nuevo	---	136	8
H_2O	Usado	---	100	66

Los distintos tamaños del nanotubo obedecen a una poderosa ley de dependencia del voltaje aplicado entre 20 y 60 V para los mismos tiempos de anodizado. La **Tabla 2.5** muestra para tiempos de anodizado de 17 horas que las longitudes producidas a 20, 40, 50 , 60 y 65 Volts en una mezcla de electrolito conteniendo 0.3% de NH_4F y 2% de volumen en H_2O y etilenglicol

donde respectivamente 5, 30, 45, 165 y 106 μm de longitudes del nanotubo fueron medidas. A potenciales de 80 Volts a 22 Celsius, se probaron una variedad de electrolitos en distintas combinaciones, observando que la lámina de Ti simplemente se corroe.

Tabla 2.5. Resumen de diámetros internos, externos, y longitudes de nanotubo obtenidas a diferentes voltajes, con tiempos de anodizado de 17 horas, tanto en electrolitos nuevos como usados una sola vez, conteniendo etilenglicol a 0.3% de contenido de agua en NH_4F y 2% del volumen de H_2O [30].

Voltaje (V)	Diámetro Interno (nm)	Diámetro Externo (nm)	Longitud (μm)
20	45	65	5
40	70	115	30
50	90	140	45
60	105	155	165
65	135	185	105

Todas las pruebas realizadas a un potencial constante de 60 Volts con las características en el electrolito descritas anteriormente mostraron un comportamiento prácticamente idéntico, durante el inicio del anodizado existe un periodo llamado “periodo de alta corriente” durante esta fase podemos observar la evolución de gas o algo de efervescencia en el ánodo, para que la evolución de gas ocurra se requiere una transferencia de carga electrónica en los inicios del proceso. Después de la formación inicial de la capa de óxido aislante la corriente disminuye rápidamente, debido al bloqueo de la capa de óxido formada y la conducción iónica a través del TiO_2 se incrementa. Una vez que la capa de óxido ésta completa sobre toda la superficie anódica expuesta a la conducción electrónica, la barrera de TiO_2 se vuelve despreciable y toda la conducción es iónica.

En general los reportes indican que las soluciones con etilenglicol son las que reportan arreglos de nanotubos con las mayores longitudes, teniendo tiempos de anodizado de hasta 216 horas (nueve días) pero alcanzando longitudes de nanotubos de hasta los 2 mm de espesor, controlando distintos parámetros de anodizado es posible variar la conectividad tubo-tubo y la

densidad de empaquetamiento. Se reporta que las máximas densidades de empaquetamiento se logran con los electrolitos con contenido de etilenglicol; teniendo usualmente alrededor 6 nanotubos por cada nanotubo proporcionando una excelente adherencia entre cada nanotubo adyacente (arreglo hexagonal). Teniendo grandes propiedades de resistencia mecánica, poca fragilidad, membrana uniforme y pudiendo obtener tamaños de poro diferentes para distintas aplicaciones [79-80].

2.8. La Cuarta Generación: La Síntesis de Nanotubos Utilizando Electrolitos Ácidos Orgánicos.

Estudios realizados en el 2005 y 2007 por otros grupos de investigadores reportan formaciones de nanotubos por el método de anodizado electroquímico utilizando soluciones electrolíticas con percloratos [81], ácido oxálico 0.5 M, ácido fórmico 0.5 M, y ácido sulfúrico 0.05 M, en solución con 0.3 – 0.6 M de NH_4Cl para cada caso en particular [82], logrando encontrar empaquetamientos nanotubulares con características similares a potenciales fijos entre los rangos de 8 – 20 V y tiempos de anodizado de 30 minutos a 2 horas. Estos empaquetamientos nanotubulares se observaban concentrados en zonas no uniformes, picaduras o bordes con características similares en su irregularidad de forma y empaquetamiento, con tamaños aproximados de 60 μm de altura y diámetros entre los 15 y 35 nm con espesores de pared de 5 nm. No se encontró una relación aparente entre el diámetro del nanotubo y el voltaje aplicado, la morfología general se relacionó en función de la formación rápida de los empaquetamientos nanotubulares que se desprenden del sustrato, más que al tiempo de anodizado, acidez o voltaje. Analizando la composición química de los nanotubos formados con ácidos orgánicos se encontró como característica particular que todos mostraban presencia de carbono en su composición en rangos de 20 – 45%.

El uso de HCl (ácido clorhídrico) y H_2O_2 (peróxido de hidrógeno) en soluciones electrolíticas con etilenglicol también han sido reportadas [83], mostrando que arreglos de nanotubos de TiO_2 en

estas soluciones sólo pueden ser obtenidas controlando de manera más estricta las condiciones de voltaje concentración en solución y tiempos de anodizado. Las formaciones nanotubulares tienen morfologías un tanto burdas con una “capa” que recubre el poro debido a la precipitación de una capa formada de iones cloruro [84-85], los rangos de potenciales variaban de los 5 – 20 Volts, con tiempos de anodizado de 1 hora [86].

De forma general el proceso para la formación de superficies con arreglos de nanotubos de TiO_2 mediante métodos de anodizado electroquímico parece ser la misma y los procesos clave son [71-72, 89-90]:

- (1) Crecimiento de la capa de óxido sobre la superficie del metal debido a la interacción del metal con iones O^{2-} u OH^- [87]. Después de la formación inicial de la capa de óxido, estos iones emigran a través de esta capa alcanzando la interfase óxido/metal donde reaccionan con el metal.
- (2) La migración de los iones del metal (Ti^{4+}) a la interfase óxido/metal ocasiona que los cationes Ti^{4+} sean expulsados de la interfase óxido/metal durante la aplicación de un campo eléctrico que mueve o empuja hacia abajo la interfase óxido/metal.
- (3) La disolución en campo asistida del óxido entre la interfase óxido/electrolito ocurre al mismo tiempo [87-88]. Debido al campo eléctrico las uniones de $\text{Ti} - \text{O}$ sufren polarización y esta unión débil promueve la disolución de los cationes del metal. Los cationes Ti^{4+} se disuelven en el electrolito, y la liberación de los aniones O^{2-} que emigran hacia la interfase óxido/metal ocurre, de esta manera el proceso (1) se repite y surge una nueva interacción con el metal [90-91].
- (4) La disolución química del metal o el óxido por la acidez del electrolito juega un papel muy importante ya que la disolución del TiO_2 en electrolitos con HF es la clave en la

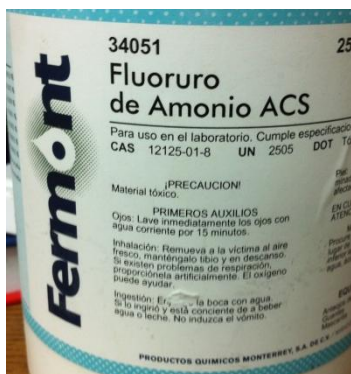
formación de estructuras nanotubulares ya que éstas reducen el espesor de la capa barrera manteniendo el proceso de campo electroquímico de oxidación y disolución activo. Este proceso está estrechamente relacionado y es dependiente del potencial de anodización y la concentración del electrolito **[12]**.

Capítulo 3.

Síntesis de Nanotubos de TiO_2 en Titanio y la Aleación de Titanio Ti6Al4V por el Método de Anodizado Electroquímico.

3.1 Parámetros Generales de Experimentación.

La síntesis de nanotubos de TiO_2 mediante ensayos electroquímicos fue realizada proponiendo soluciones electrolíticas basadas en una mezcla de etilenglicol, fluoruro de amonio y agua eléctricamente purificada **Figura 16**, involucrando tiempos de anodizado en rangos de 1, 5, 10, 15 y 20 minutos. Se propone reducir los tiempos de anodizado entre los rangos de 5 a 10 minutos, a voltajes constantes entre los rangos de 20 a 60 Volts. Este estudio se realiza con la finalidad de conocer detalladamente la aportación que otorga el agua eléctricamente purificada a la composición del electrolito para la formación, arreglo y propiedades físicas de los TiO_2 sobre la superficie de la aleación base a anodizar de las muestras de Ti y Ti6Al4V, manteniendo una concentración constante de NH_4F , fuente principal de los iones fluoruro, variando sólo las proporciones de agua electroquímicamente purificada y etilenglicol en la solución.



(A)



(B)



(C)

Figura 16: (A) Fluoruro de Amonio, (B) Etilenglicol y (C) Agua Electroquímicamente Purificada.

3.2. Preparación de las Muestras.

Los experimentos fueron realizados utilizando laminas de Titanio Grado 9, (99% de pureza) y laminas de la aleación Ti6Al4V de 1 x 1 centímetros y 0.5 mm de espesor, teniendo un área expuesta al electrolito de 1cm^2 , utilizando las mismas aleaciones pero en presentación de barra rolado en frio de Ti y Ti6Al4V se cortaron muestras de 1.3 centímetros de diámetro y 1 cm de espesor, dejando un área final expuesta al electrolito de 1 cm^2 **Figura 17**. La **Tabla 3.1** muestra la composición del titanio grado 2 (99% de pureza) utilizado en los ensayos electroquímicos.



(A)



(B)

Figura 17: (A) Lámina, (B) Barra de Titanio y Ti6Al4V de donde se obtuvieron las muestras para la experimentación.

Tabla 3.1. Composición del Ti Grado 2 (99% de pureza).

Lámina	Barra
<i>Ti Grado 2 99% Pureza</i>	<i>Ti Grado 2 99% Pureza</i>
N 0.004	N 0.004
C 0.008	C 0.008
Fe 0.12	Fe 0.12
O 0.148	O 0.148
H 0.003	H 0.003

Todas las muestras obtenidas de la barra fueron pulidas acabado espejo, finalizando con alúmina $5\mu\text{m}$, y baño ultrasónico en acetona durante 5 minutos **Figura 18**, como lo marca el

estándar de la ASTM G1-81 para la preparación, limpieza y evaluación de los especímenes a pruebas de corrosión, para la muestras obtenidas de las láminas sometidas al mismo proceso con la única diferencia de que no fueron pulidas a espejo. Justo antes del proceso de anodizado las muestras fueron limpiadas con etanol, agua destilada y secadas con aire [92].

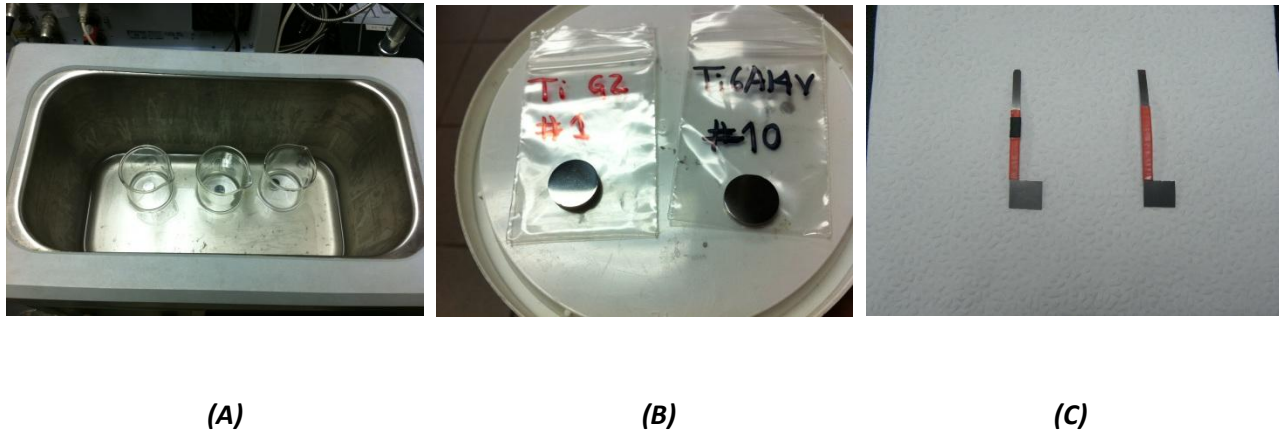


Figura 18: (A) Baño ultrasónico en acetona de las muestras durante 5 minutos, instrumento: *Ultra Sonic250*, (B) muestras de la barra pulidas acabado espejo, (C) Muestras de lámina 1 x 1 cm.

3.3. Composición Electrolítica.

La composición electrolítica utilizada durante la experimentación esta constituida por:

- a) Etilenglicol ($C_2H_6O_2$)
- b) Fluoruro de Amonio (NH_4F)
- c) Agua Electroquímicamente Purificada (pH ~6.2-7.8) (Potencial de óxido-reducción >800 mV).

3.4. Arreglos Electroquímicos.

El arreglo para el anodizado electroquímico consiste en una celda electroquímica de 2 electrodos, el electrodo de trabajo en este caso la muestra de la aleación a anodizar y el contra electrodo que consiste en una malla de platino. La configuración de la celda puede variar un poco con lo propuesto en la **Figura 19**, en términos generales es como se ilustra también el la **Figura 20**.

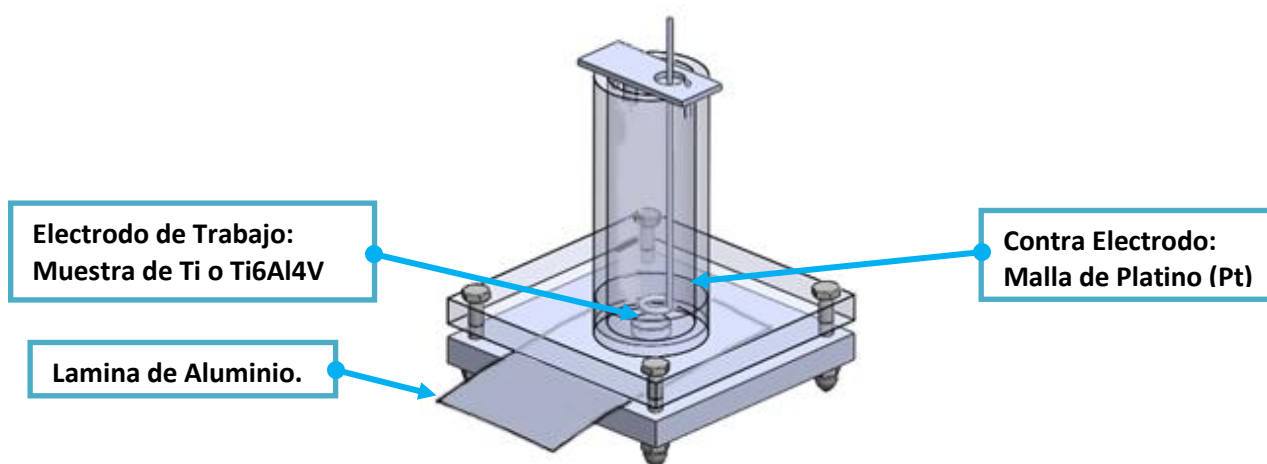


Figura 19. Celda electroquímica utilizada para el anodizado de Ti y Ti6Al4V en solución electrolítica compuesta de NH_4F /Etilenglicol/agua electroquímicamente purificada.



a)



b)

Figura 20. Arreglos utilizados durante la experimentación, **a)** utilizando láminas de 1 x 1 centímetros respectivas de cada aleación, **b)** utilizando muestras cortadas de la barra respectivas de cada aleación.

3.4.1. Diagrama General de Experimentos.

La **Figura 21** presenta la ruta crítica realizada durante la experimentación para el presente trabajo de tesis.

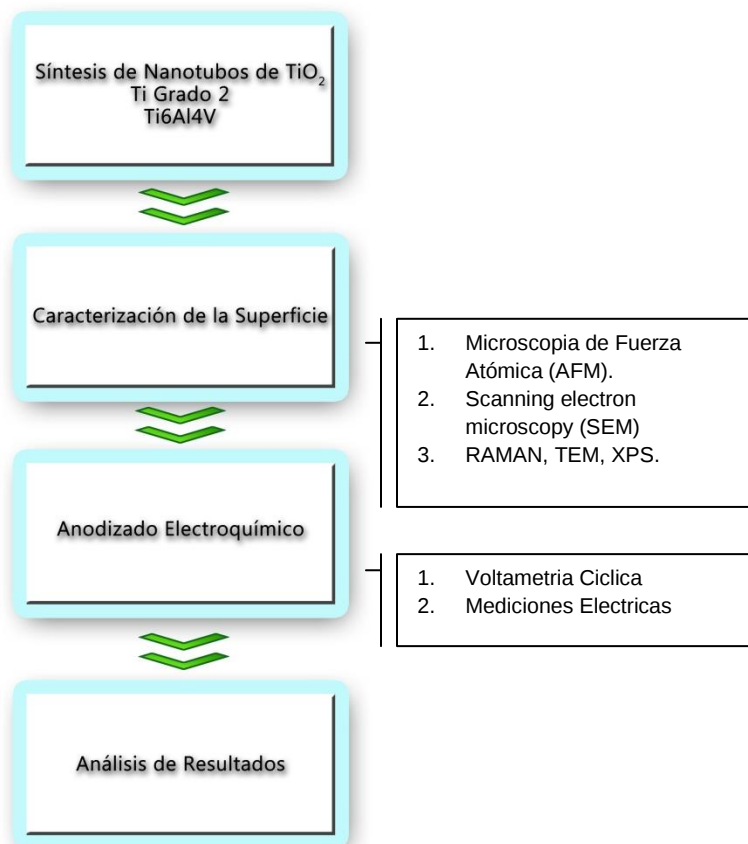


Figura 21. Diagrama general de experimentación.

Los variables que se consideraron de mayor importancia por ser posibles causantes de errores durante el análisis experimental de las muestras: **1)** Temperatura, todos los ensayos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente 20 – 24 Celsius, **2)** Error de la fuente de poder, la fuente de poder utilizada fue “Topward Dual Tracking Power Supply”, Modelo 6303D mostrada en **Figura 22**, con un error aproximado entre los 50 – 100 mV.

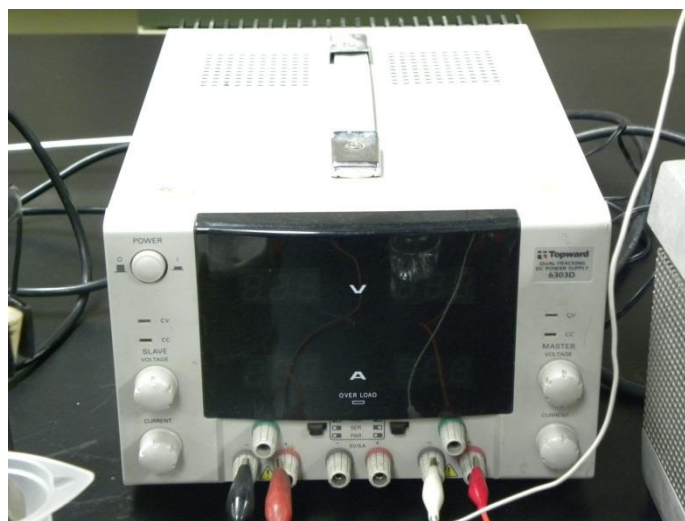


Figura 22. Fuente de poder utilizada: “Topward Dual Tracking Power Supply”, Modelo 6303D.

3.5. Factores de Respuesta en la Síntesis de Nanotubos de TiO_2 .

Los factores de respuesta a considerar en los ensayos electrónicos son los mismos sugeridos por la literatura, estos incluyen:

- 1) Diámetro interno del nanotubo. (DI)
- 2) Diámetro externo del nanotubo. (DE)
- 3) Longitud del nanotubo. (L)
- 4) Densidad de nanotubos por área. (DA)

Conocemos que el espesor de pared es fácil de calcular por la relación de diámetros interno/externo, con una simple operación $\text{Espesor de Pared (EP)} = DE - DI$, pero como sabemos el espesor de pared no es uniforme a todo lo largo del nanotubo, pero para efectos de simplicidad lo consideraremos uniforme. Si es requerido se hará la relación de diámetros inicial/final así como interno/externo por su longitud para un calculo mas exacto del espesor de pared.

3.6. Diseño de Experimentos.

El diseño de experimento se realizó bajo la metodología Taguchi, este método es una herramienta muy útil con el objetivo de minimizar la variación de la calidad del diseño de experimentos, reconociendo la importancia relativa de los factores que se están considerando, enfatizando en la reducción de la variabilidad por el medio del uso de la función perdida y de la razón señal-ruido. Se diseñó considerando tres niveles de variabilidad y con un factor de 10, mostrados en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Factores de variabilidad durante la experimentación y definición de niveles.

Factor	Variable	Factor de variabilidad: definición	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
1	A	Etilenglicol – Agua Electroquímicamente Purificada (ml)	50-50	25-75	0-100
2	B	Tiempo (min)	1	5	10
3	C	Soluto (gr)	0.25	0.5	0.75
4	D	Voltaje (V)	20	40	60

El arreglo resultante es de 27 experimentos para un factor de 10 y tres niveles, el orden experimental se muestra resumido en la **Tabla 3.4**.

Este análisis nos ayuda a definir el número de soluciones críticas necesarias a utilizar durante la experimentación, teniendo un total de 9 soluciones a distintas concentraciones disueltas en 100 ml, el resumen de estas soluciones se encuentra descrito en la **Tabla 3.5**.

Las mediciones del pH se llevaron a cabo para cada una de las 9 soluciones por triplicado, antes del proceso de anodizado y después de proceso de anodizado, el resumen de estas mediciones se muestra en la **Tabla 3.6** mostrando claramente una tendencia en aumento después del

anodizado tal y como lo reporta la literatura, debido a las disoluciones de los iones Ti ahora disueltos en el electrolito.

Tabla 3.4. Arreglo 27 con un factor de 10 y tres niveles de orden experimental.

100 ml	A	B	D	C	R
Experimento	EG-AEP (ml)	Tiempos de Anodizado (min)	Voltaje (V)	Soluto (gr)	Orden Experimental
1	50EG-50AEP	5 min	20 V	0.25 g	1
2	50EG-50AEP	5 min	40 V	0.5 g	2
3	50EG-50AEP	5 min	60 V	0.75 g	3
4	50EG-50AEP	10 min	40 V	0.75 g	3
5	50EG-50AEP	10 min	60 V	0.25 g	1
6	50EG-50AEP	10 min	20 V	0.5 g	2
7	50EG-50AEP	20 min	60 V	0.5 g	2
8	50EG-50AEP	20 min	20 V	0.75 g	3
9	50EG-50AEP	20 min	40 V	0.25 g	1
10	25EG-75AEP	5 min	40 V	0.75 g	4
11	25EG-75AEP	5 min	60 V	0.25 g	5
12	25EG-75AEP	5 min	20 V	0.5 g	6
13	25EG-75AEP	10 min	60 V	0.5 g	6
14	25EG-75AEP	10 min	20 V	0.75 g	4
15	25EG-75AEP	10 min	40 V	0.25 g	5
16	25EG-75AEP	20 min	20 V	0.25 g	5
17	25EG-75AEP	20 min	40 V	0.5 g	6
18	25EG-75AEP	20 min	60 V	0.75 g	4
19	0EG-100AEP	5 min	60 V	0.5 g	7
20	0EG-100AEP	5 min	20 V	0.75 g	8
21	0EG-100AEP	5 min	40 V	0.25 g	9
22	0EG-100AEP	10 min	20 V	0.25 g	9
23	0EG-100AEP	10 min	40 V	0.5 g	7
24	0EG-100AEP	10 min	60 V	0.75 g	8
25	0EG-100AEP	20 min	40 V	0.75 g	8
26	0EG-100AEP	20 min	60 V	0.25 g	9
27	0EG-100AEP	20 min	20 V	0.5 g	7

EG: Etilenglicol.

AEP: Agua Electroquímicamente Purificada.

Tabla 3.5. Para 100 ml de solución.

Solución	Composición NH ₄ F (gr)	Etilenglicol (ml)	Agua Eléctricamente Purificada (ml)
1	0.25	50	50
2	0.5	50	50
3	0.75	50	50
4	0.75	25	75
5	0.25	25	75
6	0.50	25	75
7	0.50	0	100
8	0.75	0	100
9	0.25	0	100

Tabla 3.6. Resumen de mediciones por triplicado del pH.

Muestra/pH	Medición 1	Medición 2	Medición 3
S1-Nueva	5.99	6	6
S1-Usada	6.67	6.68	6.68
S2-Nueva	5.96	5.98	5.97
S2-Usada	6.78	6.77	6.78
S3-Nueva	6.02	6.02	6.01
S3-Usada	6.58	6.6	6.58
S4-Nueva	5.71	5.71	5.71
S4-Usada	6.59	6.56	6.56
S5-Nueva	5.64	5.64	5.65
S5-Usada	5.69	5.71	5.7
S6-Nueva	5.69	5.71	5.7
S6-Usada	6.37	6.38	6.37
S7-Nueva	5.5	5.5	5.5
S7-Usada	5.91	5.92	5.92
S8-Nueva	5.5	5.5	5.5
S8-Usada	5.82	5.82	5.81
S9-Nueva	5.46	5.45	5.46
S9-Usada	6.1	6.09	6.1

Capítulo 4.

Análisis de Resultados y Conclusiones de la Metodología Utilizada para la Obtención de Nanotubos de TiO_2 por el Método de Anodizado Electroquímico.

4.1 Análisis de Superficie por Microscopia de Fuerza Atómica.

El análisis de superficie de las muestras se realizó mediante el método de microscopia de fuerza atómica, esta técnica nos permite obtener información dentro de los rangos nanométricos mostrándonos las características topográficas de las muestras sometidas al proceso de anodizado electroquímico, permitiéndonos cuantificar su profundidad y morfología, se presenta a continuación.

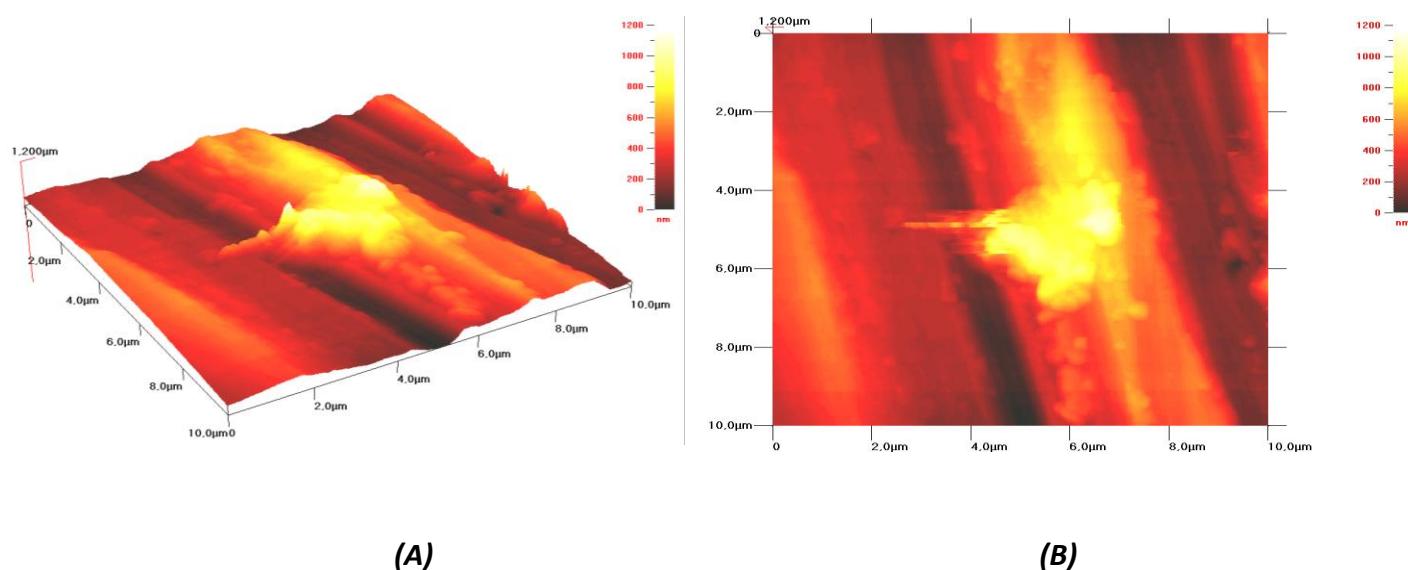
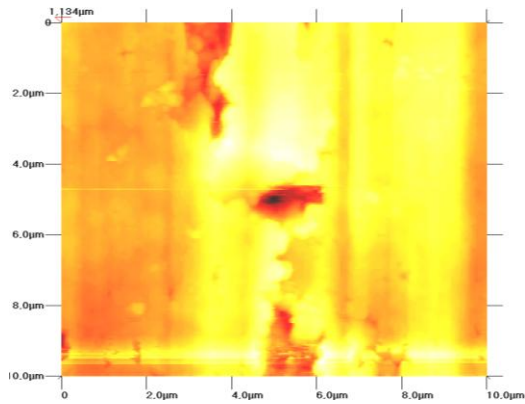
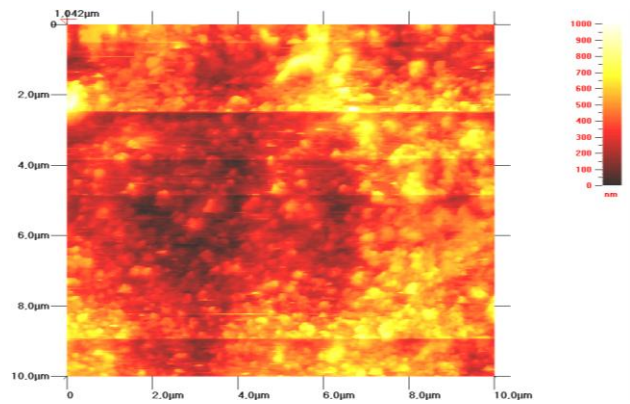


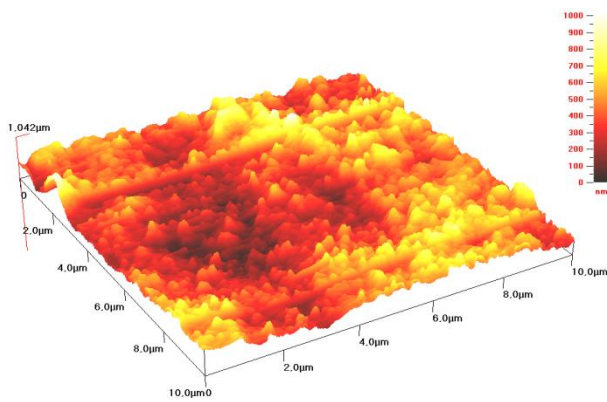
Figura 23: (A) y (B) muestran la micrografía característica de la superficie del titanio grado 2 99% de pureza sin anodizar que se utilizó como muestra referencia para realizar el comparativo con las muestras anodizadas, desde aquí podemos notar que muy posiblemente estas micrografías no logren revelar información muy relevante sobre las estructuras nanotubulares que se pretenden obtener debido principalmente a la escala que logra manejar el equipo.



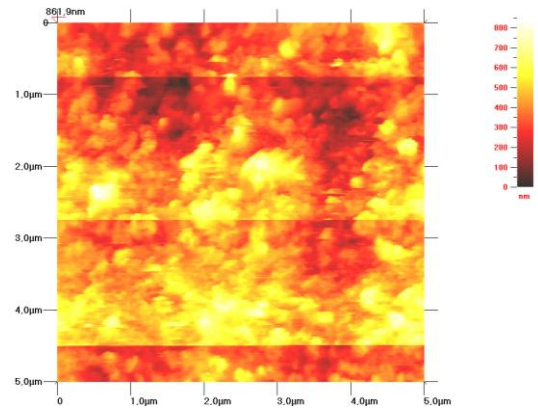
(A)



(B)

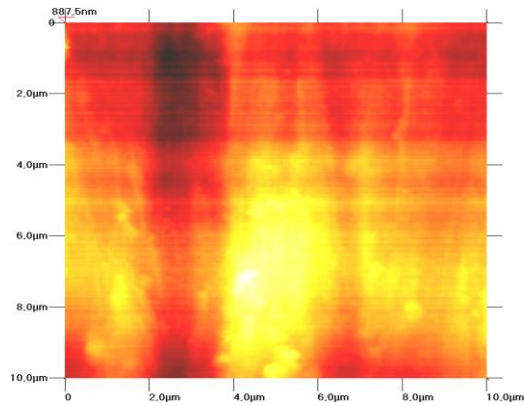


(C)

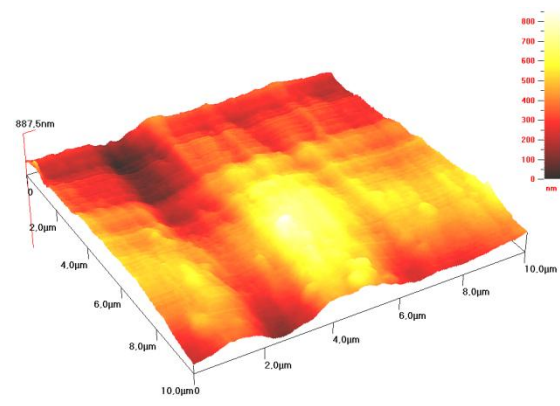


(D)

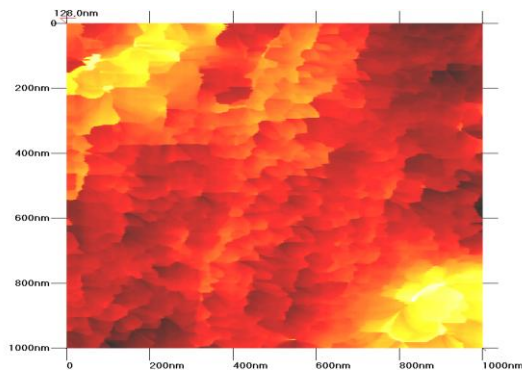
Figura 24: Las figuras (A), (B), (C), y (D) muestran la superficie modificada de la muestra **M5** anodizada durante un tiempo de 21 minutos a un voltaje constante de 40 V, la muestra es titanio grado 2 con 99% de pureza. Se revela en la micrografía un cambio en la topografía de la superficie, se logra observar un incremento de la altura en la capa superficial, esto debido al incremento de espesor de la capa de óxido que se forma por el método de anodizado electroquímico, aunque no se logran revelar estructuras nanotubulares este método nos provee de información valiosa sobre la morfología superficial de la muestra, útil para complementar el análisis mediante otros métodos microscópicos como es el caso del método de microscopia electrónica de barrido con EDX, utilizado mas adelante.



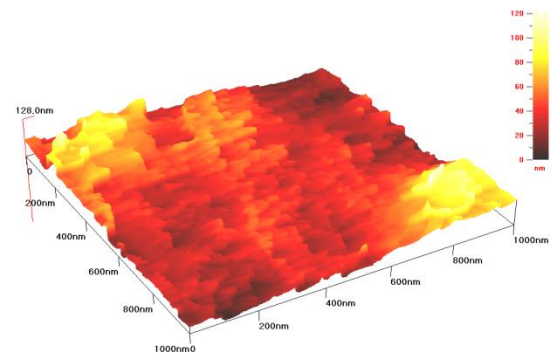
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 25: Muestra información de la muestra **M8** anodizada durante un tiempo de 21 minutos a un voltaje constante de 60 V, la muestra es titanio grado 2 con 99% de pureza. En esta micrografía podemos notar una diferencia notable en el arreglo de la capa de oxido formada en comparación con la micrografía anterior, e igual que la micrografía anterior no es posible detectar estructuras nanotubulares.

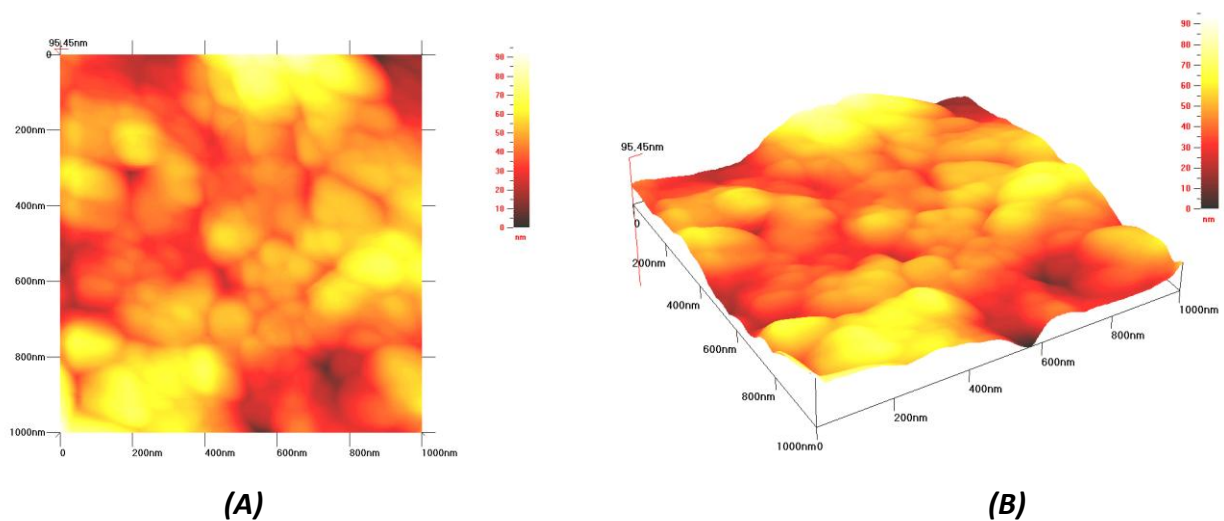


Figura 26: Muestra **M11** anodizada durante un tiempo de 1 minuto a un voltaje constante de 60 V, la muestra es titanio grado 2 con 99% de pureza. En esta micrografía se ve la diferencia en la topografía con respecto a las anteriores, hay una notable diferencia en el espesor de la capa de óxido formada, confirmando el rol tan importante que tienen tanto el voltaje como el tiempo en el anodizado electroquímico para formar una buena capa de óxido. Pero sin revelarnos información clara de la existencia de una capa de óxido nanotubular, estas alturas pueden ser utilizadas para conocer los espesores de capa y complementar el análisis con microscopia electrónica de barrido con EDX.

4.2 Análisis de Superficie por Microscopia Electrónica de Barrido (EDX).

El análisis por microscopia electrónica de barrido es un método mucho más exacto que nos revela las superficies obtenidas en las muestras anodizadas, las capas de óxido presentadas a continuación fueron analizadas con este método, con la intención de revelar estructuras nanotubulares en el orden nanométrico, para de esta forma poder calcular el diámetro y el espesor de pared de estas estructuras, así como la altura del nanotubo por imágenes de sección transversal.

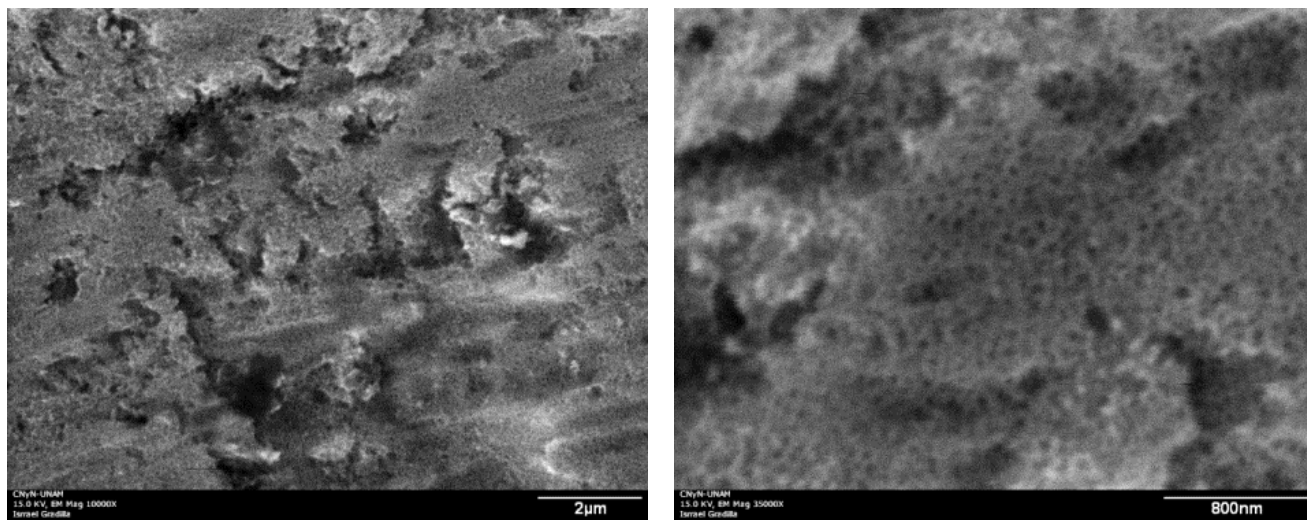


Figura 27. Muestra **M1** muestra una capa de óxido poco uniforme y sin una aparente buena distribución superficial, en la escala de los 800 nm logramos observar las primeras impresiones de la capa de óxido con formas nanotubulares que están por formarse mostrando la intención de formarse un buen empaquetamiento de orden hexagonal, es decir un nanotubo central rodeado por 6 nanotubos colindantes, aparentemente el tiempo de anodizado no fue suficiente para lograr formar una buena capa de óxido con estructura nanobular y la disolución de los iones fluoruro fue mucho más rápida que la formación de la estructura nanotubular. Esta muestra fue anodizada utilizando una solución con 50% en contenido de agua eléctricamente purificada y 50% en contenido de etilenglicol, con un tiempo de anodizado de 5 minutos a un voltaje de 20V y 0.25 gr de NH_4F .

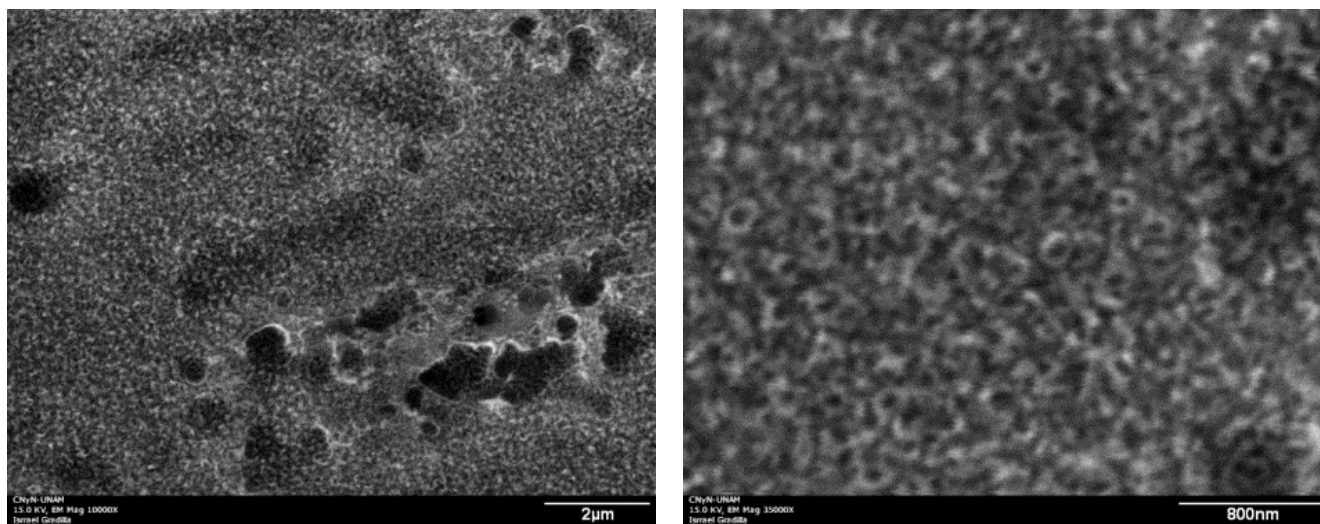


Figura 28. Muestra **M2** esta micrografía nos permite visualizar una capa de óxido mejor distribuida y aunque no revela una estructura nanotubular clara si nos permite observar una capa uniforme muy similar a las obtenidas por métodos que involucran peróxidos en su composición electrolítica. Esta muestra fue anodizada utilizando una solución con 50% de contenido de agua eléctricamente purificada, 50% en su contenido de etilenglicol y 0.5 gr de NH_4F , a un voltaje constante de 40 V y 5 minutos de tiempo de anodizado. Parece claro que el papel que juega el contenido de NH_4F disuelto en la solución es determinante para una formación adecuada de la capa de oxido gracias al efecto de los iones F^- en la formación de esta capa.

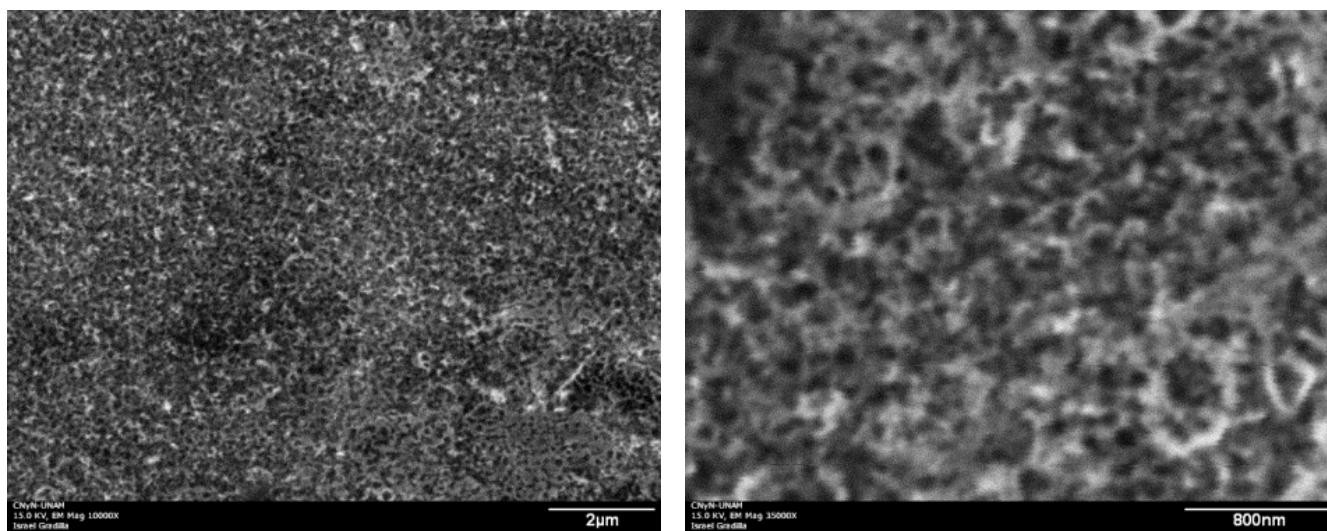


Figura 29. Muestra **M3** nos revela una mejor distribución de la capa de óxido mas uniforme y densa, muy similar a la obtenida en la muestra **M2**, el electrolito utilizado es 50% de agua eléctricamente purificada, 50% de etilenglicol, y 0.75 gr de NH_4F , anodizado a un 60 V por 5 minutos. De igual forma la apariencia de esta capa de óxido no parece tener una estructura nanotubular uniforme bien definida, sin embargo la capa de óxido formada es muy similar a las obtenidas con electrolitos con contenido de peróxido, el voltaje y la cantidad de NH_4F disuelto en la solución nos revelan ser de gran importancia para la obtención de una capa uniforme. El pH de la solución también juega un papel importante en la obtención de estructuras nanotubulares ya que ésta promueve la disolución electroquímica de los iones F^- , y como muestra la **Tabla 3.6** para la solución **S3** que es la que indica la configuración utilizada en este ensayo electroquímico la solución se vuelve más neutra incrementando su pH de 6 a 6.6 esto posiblemente a una evolución de los iones H^+ .

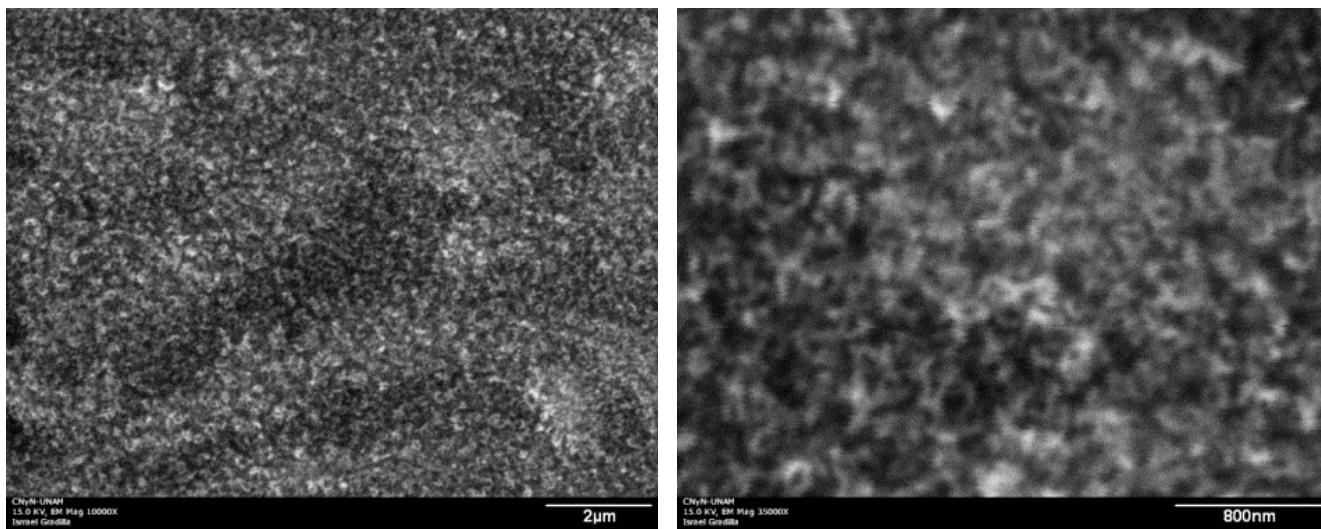


Figura 30. Muestra **M4** revela también una muy buena distribución y densidad de la capa de óxido, al igual que la muestra **M3** teniendo la misma configuración electroquímica solo variando el tiempo y el potencial de anodizado de 5 a 10 minutos a un voltaje constante 40V, la morfología de la capa de óxido no es muy diferente a las obtenidas anteriormente sin mostrarnos una estructura nanotubular clara.

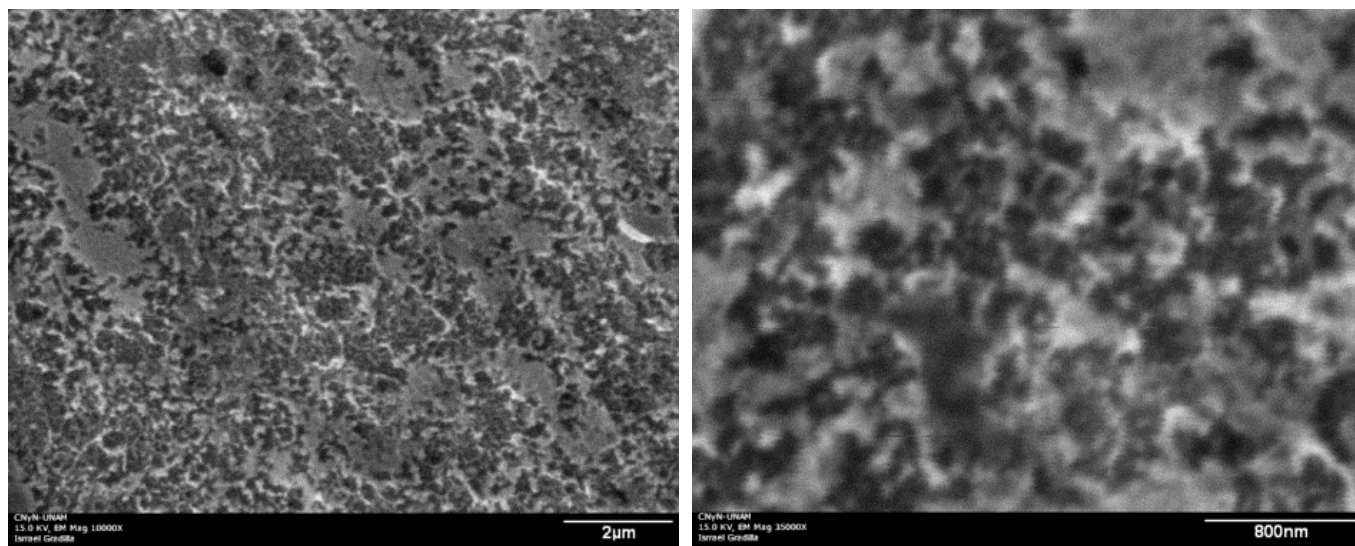


Figura 31. La muestra **M5** tiene una configuración electrolítica igual a la **M1** 50% de agua eléctricamente purificada, 50% de etilenglicol en 0.25gr de NH_4F , anodizamos la muestra a un

potencial de 60V por 10 minutos, podemos encontrar una morfología superficial de la capa de óxido similar a la de la muestra **M1** sólo que en este caso la morfología es demasiado turbia sin la aparente formación de la primera impresión de capa nanoestructurada sobre la superficie, esto debido posiblemente al papel que juega el aumento en el potencial rompiendo más rápidamente la formación de la capa de óxido evitando una formación estructurada y uniforme.

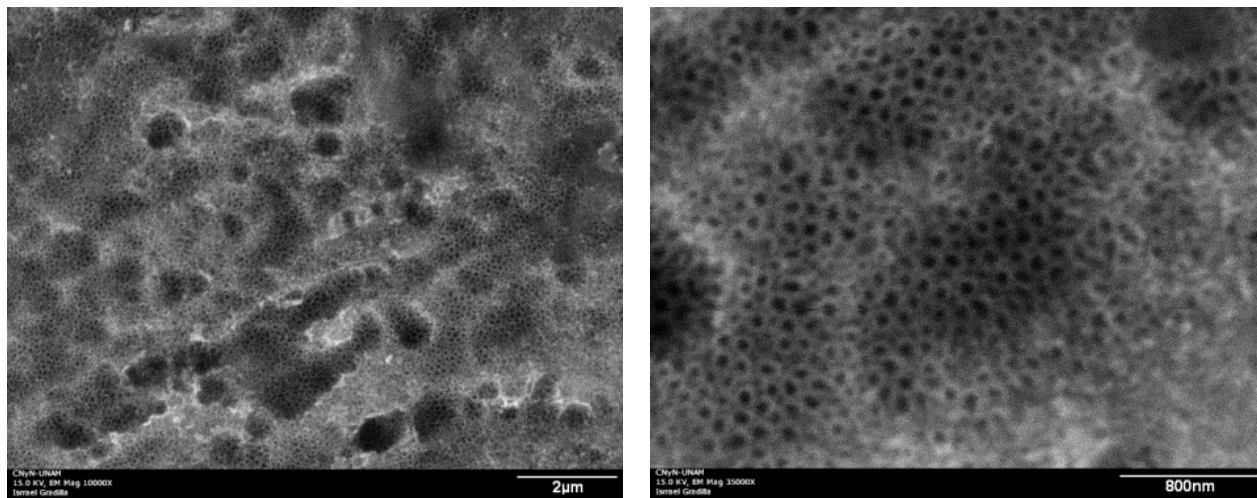


Figura 32. Muestra **M6** tienen una configuración electroquímica 50% de agua eléctricamente purificada, 50% de etilenglicol en 0.5gr de NH_4F el tiempo de anodizado fue de 10 minutos, podemos observar una morfología muy similar a la obtenida en la muestra **M2** solo que a mayores tiempos de anodizado se forma la primera impresión de la capa de óxido tubular nanoestructurada los nanotubos tienen diámetros externos en el rango de los 90 a 110 nm, con espesores de pared de los 8 a 12 nanometros, esto nos indica que el aumento en los tiempos de anodizado son un factor determinante para la formación tubular nanoestructurada a estas concentraciones de electrolito, aparentemente a mayores tiempos de anodizado mejor definida quedará la estructura.

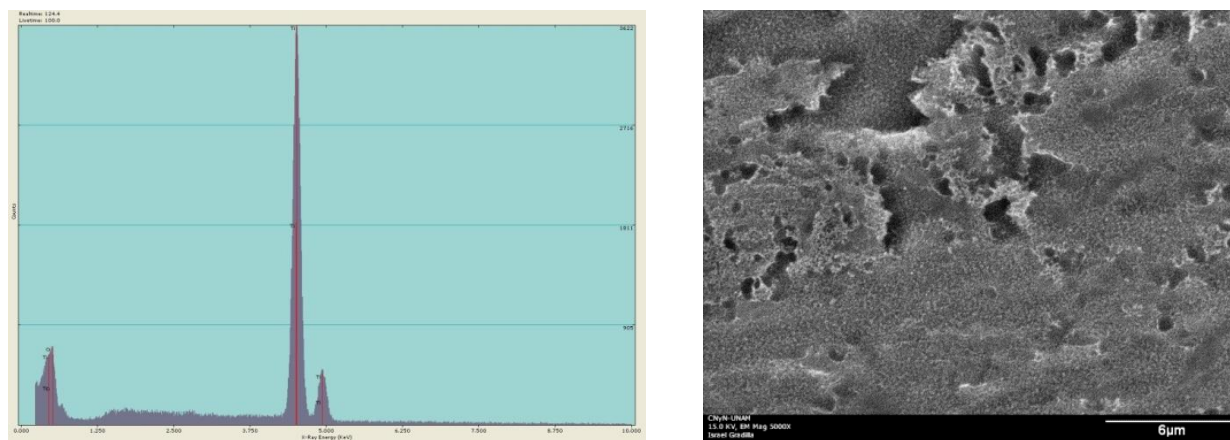


Figura 33. Muestra **M10**, electrolito 75% agua eléctricamente purificada, 25% etilenglicol, con 0.75 g de NH_4F en solución a 40 V y tiempo de anodizado de 5 minutos. El análisis nos muestra claramente la composición química de la capa de óxido, TiO_2 , pero sin revelarnos una estructura clara nanotubular, muy similar a las obtenidas en muestra **M1** y **M2**.

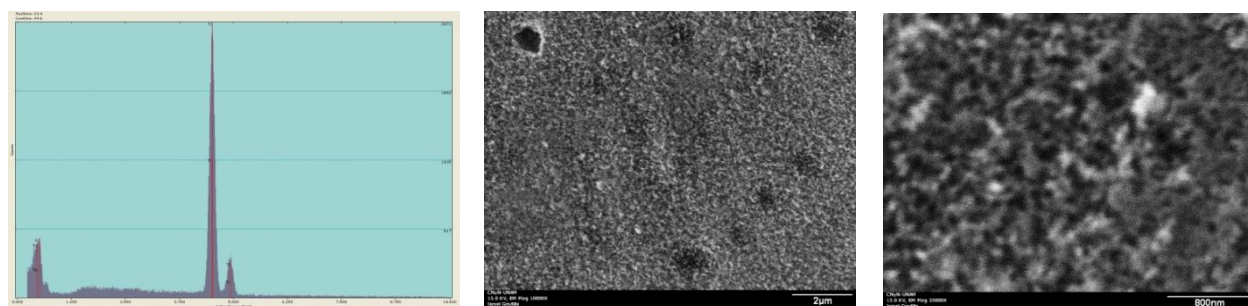


Figura 34. Muestra **M18**, electrolito con 75% de agua eléctricamente purificada, 25% de etilenglicol y 0.75 gr de NH_4F en solución con potencial de 60 V y tiempos de anodizado de 20 minutos. Capa de óxido uniforme y densa sobre la superficie pero sin estructura nanotubular aparente.

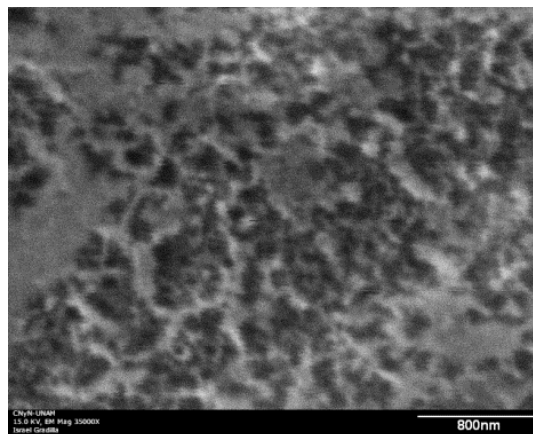
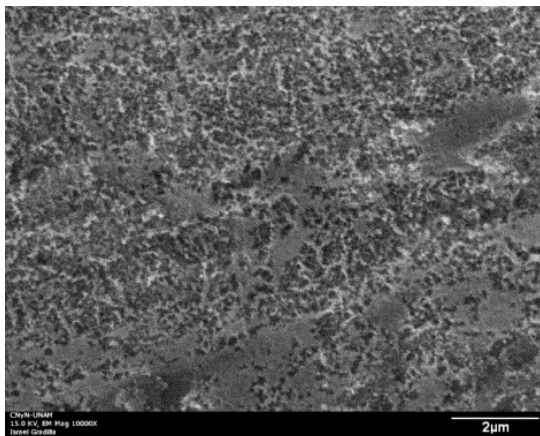


Figura 35. Muestra **M19**, configuración electroquímica 0% etilenglicol, 100% agua eléctricamente purificada, tiempo de anodizado 5 minutos, a un potencial constante de 60 V, con 0.5 gr de NH_4F , en solución.

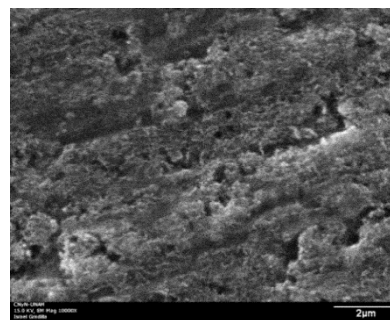
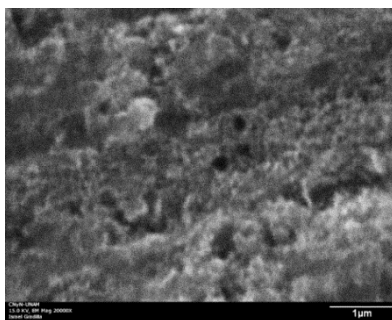
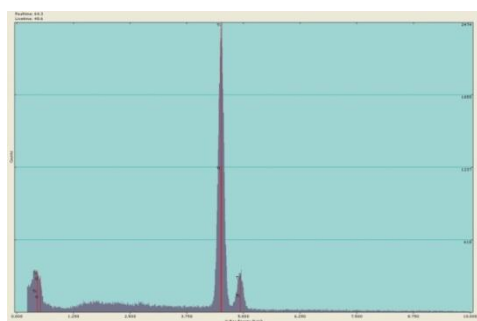


Figura 36. Muestra **M20**, configuración electroquímica 0% etilenglicol, 100% agua eléctricamente purificada, tiempo de anodizado 5 minutos, a un potencial constante de 20 V, con 0.75 gr de NH_4F , en solución.

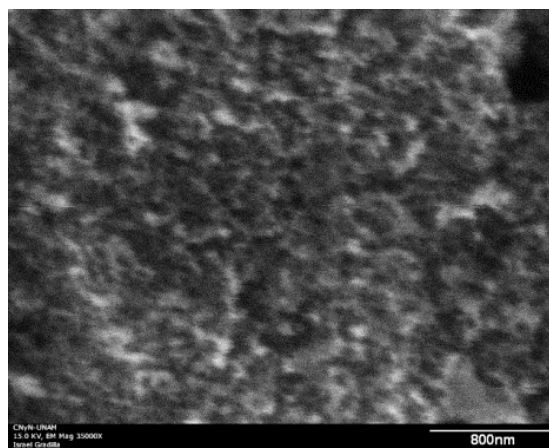
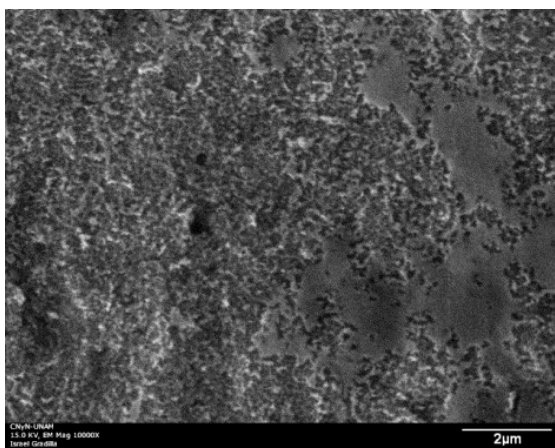


Figura 37. Muestra **M21**, configuración electroquímica 0% etilenglicol, 100% agua eléctricamente purificada, tiempo de anodizado 5 minutos, a un potencial constante de 40 V, con 0.25 gr de NH_4F , en solución.

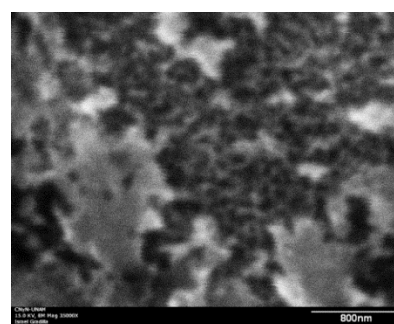
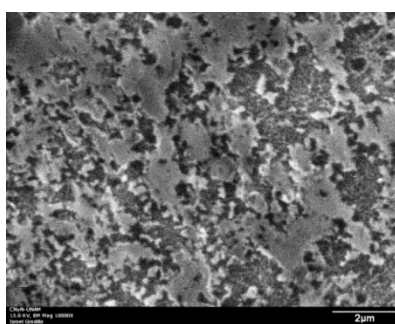
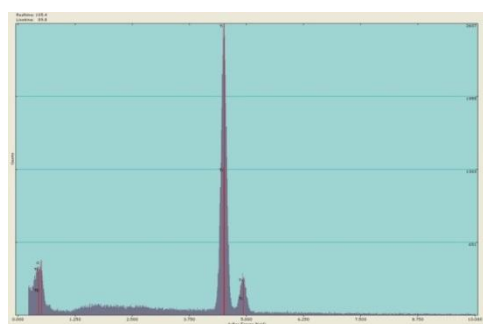


Figura 38. Muestra **M22**, configuración electroquímica 0% etilenglicol, 100% agua eléctricamente purificada, tiempo de anodizado 10 minutos, a un potencial constante de 20 V, con 0.25 gr de NH_4F , en solución.

4.3. Conclusiones.

De la Figuras **23** a la **37** se muestra claramente que el potencial y el tiempo de anodizado así como el contenido de etilenglicol, agua electroquímicamente purificada, y NH_4F , son los factores determinantes para una buena estructura nanotubular, encontrar la configuración mas adecuada para obtener estructuras nanotubulares en los rangos adecuados para el uso específico que se le quiere dar es de primordial importancia, ya que las propiedades de los nanotubos cambian según su tamaño y forma. Ya hemos mencionado que nanotubos en los rangos de los 15 nm de diámetro promueven el crecimiento celular y la biointegración con tejidos, sin embargo nanotubos en los rangos de los 100 nm incrementan drásticamente la muerte celular de microorganismos, teniendo tendencias antisépticas, por esto es muy importante el estudio comprensivo de su biocompatibilidad comprendiendo sus propiedades tóxicas hacia tejidos y células vivas de acuerdo a su tamaño y forma.

Los estudios indican que el agua electroquímicamente purificada juega un factor importante en la reducción de tiempos en el anodizado electroquímico gracias a sus cualidades de interacción del contenido de oxígeno y a la evolución de hidrógeno ya que ayuda al etilenglicol a mejorar sus propiedades tensoactivas y mejorar drásticamente la interacción de los iones fluoruro a la formación de estructuras nanotubulares se recomiendan estudios mas profundos de la interacción y el papel que juega el agua eléctricamente purificada a la formación de estas capas de óxidos de TiO_2 con estructura nanotubular.

Referencias Bibliográficas.

- [1].- G. L Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta and J. J. Moore, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2009.
- [2].- G. L. Hornyak, C. J. Patrissi, E. B. Obserhauser, C. R. Martin, J.-C. Valmalette, L. Lemaire, J. Dutta and H. Hofmann, *Nanostruct. Mater*; 1997, **9**, 571.
- [3].- M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke and D. C. Meyer, *Nature*, 2006, 285 y 444.
- [4].- C. Srinivasan, *Current Sci*; 2007, **3**, 10.
- [5].- Dmitry V Bavykin and Frank C Walsh, *Titanate and Titania Nanotubes; Synthesis, Properties and Applications*. RSC Publishing, 2010. **1**, 6.
- [6].- R. I. Jaffee and N. E. Promisel, (Ed.), *The science, technology, and application of titanium: Proceeding of the 1st International Conference on Titanium*, 1968, London, Pergamon Press, 1970.
- [7].- A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- [8].- S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [9].- Y. Ding and Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 12280.
- [10].- H. G. Yang and H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc*; 2005, **127**, 270.
- [11].- Uchida S, Chiba R, Tomiha M, Masaki N, Shirai M (2002) *Applications of titania nanotubes to dye-sensitized solar cell*. *Electrochem* **70**, 418 – 420.
- [12].- Craig A. Grimes, Gopal K. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays: Syntesis, Properties and Applications*. Springer Material Science, 2009. **1**, 2.
- [13].- Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, Dickey EC (2001) *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*. *J Mater Res* **16**, 3331 – 3334.
- [14].- Mor GK, Varghese OK, Paulose M, Mukherjee N, Grime CA (2003) *Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes*. *J Mater Res* **18**, 2588 – 2593.
- [15].- Cai Q, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA (2005) *The effects of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation*. *J Mater Res* **20**, 230 – 236.

- [16].- Mor GK, Shankar K, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA (2005) *Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays*. Nano Lett **5**, 191 – 195.
- [17].- Hoyer P (1996) *Formation of a titanium dioxide nanotube array*. Langmuir **12**, 1411 – 1413.
- [18].- Michailowski A, AlMawlawi D, Cheng GS, Moskovits M (2001) *Highly regular anatase nanotubule arrays fabricated in porous anodic templates*. Chem Phys Lett **349**, 1 - 5.
- [19].- Jung JH, Kobayashi H, van Bommel KJC, Shinkai S, Shimizu T (2002) *Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template*. Chem Mater **14**, 1445 – 1447.
- [20].- Kobayashi S, Hamasaki N, Suzuki M, Kimura M, Shirai H, Hanabusa K (2002) *Preparation of helical transition-metal oxide tubes using organogelators as structure-directing agents*. J Am Chem Soc **124**, 6550 – 6551.
- [21].- Tian ZRR, Voigt JA, Liu J, McKenzie B, Xu HF (2003) *Large oriented arrays and continuous films of TiO₂-based nanotubes*. J Am Chem Soc **125**, 12384 – 12385.
- [22].- Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K (1998) *Formation of titanium oxide nanotube*. Langmuir **14**, 3160 – 3163.
- [23].- Yao BD, Chan YF, Zhang XY, Zhang WF, Yang ZY, Wang N (2003) *Formation mechanism of TiO₂ nanotubes*, Appl Phys Lett **82**, 281 – 283.
- [24].- Makac JM, Schmuki P (2006) *Anodic growth of self – organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes*. Electrochim Acta **52**, 1258 – 1254.
- [25].- Zwilling V, Aucounturier M, Darque-Ceretti E (1999) *Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach*. Electrochim Acta **45**, 921 – 929.
- [26].- Zwilling V, Darque-Cerreti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin MY, Aucouturier M (1999) *Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy*. Surf Interface Anal **27**, 629 – 637.
- [27].- Macak JM, Tsuchiya H, Taveira L, Aldabergero S, Schmuki P (2005) *Smooth anodic TiO₂ nanotubes*. Angew Chem Int Ed **44**, 2100 – 2102.
- [28].- Ruan C, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA (2006) *Enhanced photoelectrochemical response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte*. Sol energy Mater Sol Cells **90**, 1283 – 1295.

- [29].- Paulose M, Shankar K, Yorima S, Prakasam HE, Varghese OK, Mor GK, Latempa TJ, Fitzgerald A, Grimes CA (2006) *Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length*. J Phys Chem B **110**, 16179 – 16184.
- [30].- Prakasam HE, Shankar K, Paulose M, Grimes CA (2007) *A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization*. J Phys Chem C **111**, 7235 – 7241.
- [31].- C. A. Grimes, *J. Mater. Chem*; 2007, **17**, 1451.
- [32].- A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak and P. Schmuki, *Electrochem. Commun*; 2005, **7**, 505.
- [33].- S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi (RRL)*, 2007, **1**, R65.
- [34].- L. V. Taveira, J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. F. P. Dick and P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc*; 2005, **152**, B405.
- [35].- C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 15754.
- [36].- H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna and P. Schmuki, *Electrochem. Commun*, 2005, **7**, 576.
- [37].- J. M. Macak, K. Sirotna and P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 3679.
- [38].- H. Tsuchiya, S. Berger, J. M. Macak, A. Ghicov and P. Schmuki, *Electrochem. Commun*; 2007, **9**, 2397.
- [39].- A. Ghicov, S. Aldabergerova, H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed*; 2006, **45**, 6993.
- [40].- K. Yasuda and P. Schmuki, *Adv. Mater*; 2007, **19**, 1757.
- [41].- K. Yasuda and P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 4053.
- [42].- J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov and P. Schmuki, *J. Biomed. Mater. Res*; 2005, **75A**, 928.
- [43].- H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, Y. C. Tang, S. Fujimoto, M. Niinomi, T. Noda and P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 2006, **52**, 94.
- [44].- J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, r. Hahn, S. Bauer and P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci*; 2007, **11**, 3.
- [45].- K. Yasuda, J. M. Macak, S. Berger, A. Ghicov and P. Schmuki, *J. Electrochem. Soc*; 2007, **154**, C472.

- [46].- J. W. Schultze and M. M. Lohrengel, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 2499.
- [47].- J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns and P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem*; 2008, **621**, 254.
- [48].- S. Bauer, S. Kleber and P. Schmuki, *Electrochem. Commun*; 2006, **8**, 1321.
- [49].- A. Ghicov, S. Aldabergerova, H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed*; 2006, **45**, 6993.
- [50].- J. M. Macak, S. P. Albu and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi (RRL)*, 2007, **1**, R181.
- [51].- A. elsanousi, J. Zhang, H. M. H. Fadlalla, F. Zhang, H. Wang, X. Ding, Z. Huang and C. Tang, *J. Mater. Sci*; 2008, **43**, 7219.
- [52].- N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan and G. Chen, *Chem. Eng. J*; 2009, **146**, 30.
- [53].- Paternarakis G, Moussoutzanis K (1995) *Mathematical Models for the Anodization Conditions and Structural Features of Porous Anodic Al₂O₃ Films on Aluminum*. *J Electrochem Soc* 142:737-743.
- [54].- H. Niu, Y. Cai, Y. Shi, F. Wei, S. Mou and G. Jiang, *J. Chromatogr; A*, 2007, **1172**, 113.
- [55].- Q. Zhou, Y. Ding, J. Xiao, G. Liu and X. Guo, *J. Chromatogr; A*, 2007 **1147**, 10.
- [56].- C. K. Lee, C. C. Wang, L. C. Juang, M. D. Lyu, S. H. Hung and S. S. Liu, *Colloids Surf; A*, 2008, **317**, 164.
- [57].- D. J. Yang, Z. F. Zheng, H. Young Zhu, H. W. Liu and X. P. Gao, *Adv. Mater*; 2008, **20**, 2777.
- [58].- D. V. Bavykin, E. V. Milsom, F. Marke, D. H. Kim, D. H. Marsh, D. J. Riley, F. C. Walsh, K. H. el-Abiary and A. A. Lapkin, *Electrochem. Commun*; 2005, **7**, 1050.
- [59].- W. Zheng, Y. F. Zheng, K. W. Jin and N. Wang, *Talanta*, 2008, **74**, 1414.
- [60].- X. P. Tang, N. C. Ng, H. Nguyen, G. Mogilevsky and Y. Wu, *Chem. Phys. Lett*; 2008, **452**, 289.
- [61].- W. Dong, T. Zhang, J. Epstein, L. Cooney, H. Wang, Y. Li, Y. B. Jiang, A. Cogbill, V. Varadan and Z. R. Tian, *Chem. Mater*; 2007, **19**, 4454.
- [62].- T. Kubo, A. Nakahira and Y. Yamasaki, *J. Mater. Res*; 2007, **22**(5), 1286.

- [63].-** Woo-Jin L, Alhoshan M, Smyrl WH (2006) Titanium Dioxide Nanotube Arrays Fabricated by Anodizing Processes electrochemical Properties. *J Electrochem Soc* 153:B499-B505.
- [64].-** D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. He, R. S. Singh, Z. Chen and E. C. Dickey, *J. Mater. Res*; 2001, **16**, 3331.
- [65].-** Zhao J, Wang X, Chen R, Li L (2005) Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation. *Solid State Commun* 34:705-710.
- [66].-** Thompson GE, Furneaux RC, Wood GC, Richardson JA, Goode JS (1978) Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminum. *Nature* 272:433-435.
- [67].-** Mor GK, Varghese OK, Paulose M, Grimes CA (2003) A self-cleaning, room-temperature titania-nanotube hydrogen gas sensor. *Sens Lett* 1:42-46.
- [68].-** Mor GK, Carvalho MA, Varghese OK, Pishko MV, Grimes CA (2004) A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination. *J Mater Res* 19:628-634.
- [69].-** Ruan C, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA (2006) Enhanced photoelectrochemical response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte. *Sol Energy Mater Sol Cells* 90:1283-1295.
- [70].-** Mor GK, Shankar K, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA (2005) Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays. *Nano Lett* 5:191-195.
- [71].-** Zwilling V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E (1999) Anodic oxidation of titanium and Ti6Al4V alloy in chromic media. An electrochemical approach. *Electrochim Acta* 45:921-929.
- [72].-** Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A, David D, Perrin MY, Aucouturier M (1999) Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surf Interface Anal* 27:629-637.
- [73].-** Premchand YD, Djenizian T, Vacandio F, Knauth P (2006) Formation of nanoporous titanium oxide films on silicon substrates using an anodization process. *Nanotechnol* 17:808-814.
- [74].-** Cai Q, Paulose M, Varghese OK, Grimes Ca (2005) The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *J Mater Res* 20:230-236.

- [75].- Taveira LV, Macak JM, Sirotna K, Dick LFP, Schmuki P (2006) Voltage oscillations and morphology during the galvanostatic formation of self-organized TiO₂ nanotubes. J Electrochem Soc 153:B137-B143.
- [76].- Balaur E, Macak JM, Tsuchiya H, Schmuki P (2005) Wetting behavior of layers of TiO₂ nanotubes with different diameters. J Mater Chem 15:4488-4491.
- [77].- Macak JM, Tsuchiya H, Schmuki P (2005) High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium. Angew Chem Int Ed 44:7463-7465.
- [78].- Cai Q, Yang L, Yu Y (2006) Investigations on the self-organized growth of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation. Thin Solid Films 515:1802-1806.
- [79].- Paulose M, Prakasam HE, Varghese OK, Penk L, Popat KC, Mor GK, Desai TA, Grimes CA (2007) TiO₂ nanotube arrays of 1000µm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. J Phys Chem C 111:14992-14997.
- [80].- Wang J. Lin Z (2008) Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization. Chem Mater 20:1257-1261.
- [81].- Nakayama K, Kubo T, Tsubokura A, Nikishikitani Y, Masuda H (2006) Anodic Formation of high-aspect-ratio titania nanotubes. ECS Meeting Abstracts 502:819.
- [82].- Richter C, We Z, Panaitescu E, Willey R, Menon L (2007) Ultra-high aspect ratio titania nanotubes. Adv Mater 19:946-948.
- [83].- Allam NK, Grimes CA (2007) Formation of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte. J Phys Chem C 111:13028-13032
- [84].- Richter C, Panaitescu E, Willey R, Menon L (2007) Titania nanotubes prepared by anodization in fluorine-free acids. J Mater Res 22:1624-1631.
- [85].- Hahn R, Macak JM, Schmuki P (2007) Rapid anodic growth of TiO₂ and WO₃ nanotubes in arrays by titanium anodization. Thin Solid Films 515:8511-8514.
- [86].- Mor GK, Varghese OK, Paulose M, Ong KG, Grimes CA (2006) Fabrication of hydrogen sensor with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. Thin Solid Films 496:42-48.
- [87].- Parkhutik VP, Shershulsky VI (1992) Theoretical Modeling of porous oxide-growth on aluminum. J Phys D 25:1258-1263.

- [88].-** Macdonald DD (1993) On the formation of voids in anodic oxide-films on aluminum. J Electrochem Soc 140:L27-L30.
- [89].-** Delplancke JL, Winand R (1988) Galvanostatic anodization of titanium. 2. Reactions efficiencies and electrochemical-behavior model. Electrochim Acta 33:1551-1559.
- [90].-** Siejka J, Ortega C (1997) O-18 study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide-films on aluminum. J electrochem Soc: Solid State Sci Technol 124:883-891.
- [91].-** Raja KS, Misra M, Paramguru K (2005) Formation of self-ordered nanotubular structure of anodic oxide layer of titanium. Electrochim Acta 51:154-165.
- [92].-** ASTM G1-81: Preparing, Cleaning, and Evaluating. Corrosion Test Specimens.