



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE  
ANODIZADO EN LA OBTENCIÓN DE NANO-  
ESTRUCTURAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$**

Autor

Lina Marcela Sepúlveda Sepúlveda

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2019



Estudio del efecto de las variables de anodizado en la obtención de nano-estructuras de  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Lina Marcela Sepúlveda Sepúlveda

Tesis como requisito para optar al título de: Doctora en Ingeniería de Materiales.

Asesores

Dr. Félix Echeverría Echeverría

Dr. Juan Guillermo Castaño

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales  
Medellín, Colombia  
2019.

**Estudio del efecto de las variables de anodizado en la  
obtención de nano-estructuras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$**

Lina Marcela Sepúlveda Sepúlveda

Tesis Doctoral

**CIDEMAT**

Centro de Investigación, Innovación y  
Desarrollo de Materiales



**Estudio del efecto de las variables de anodizado en la  
obtención de nano-estructuras de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$**

Lina Marcela Sepúlveda Sepúlveda  
Tesis Doctoral en Ingeniería de Materiales

Tutores

Prof. Félix Echeverría Echeverría

Prof. Juan Guillermo Castaño

Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales –  
CIDEMAT

Facultad de Ingeniería  
Universidad de Antioquia  
Medellín – Colombia  
2018

Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales

CIDEMAT

Sede de Investigación Universitaria – SIU

Universidad de Antioquia

Cr 53 # 61 – 30

Medellín, Colombia

Algunas de las figuras y tablas que aparecen en este manuscrito son reimpresas con el permiso de:

© 2018 Elsevier

Copyright © Lina M. Sepúlveda Sepúlveda 2018. Todos los derechos reservados

Esta tesis Doctoral está basada en ensayos experimentales realizados en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) de la Universidad de Antioquia.

Algunos resultados son de las pasantías en los laboratorios de “CEITEC- Smart Nanodevices Group” en la Universidad de Brno, Republica Checa, bajo la supervisión de Alexander Mozalev, e “Interfacial electrochemistry” en la Universidad de Hokkaido, Japón, bajo la supervisión del Prof, Hiroki Habazaki y el Dr. Damian Kowalski.

# Agradecimientos

Inicialmente doy gracias a Dios por dejarme cumplir un reto más en mi vida. Agradezco a mi familia: Beatriz y Omar quienes me han brindado todo su apoyo y amor. Además, a todos mis sobrinos Thalía, Laura, Maira, Frank, Javier y Melany por regalarme tantos momentos de alegría que me alentaban en todos estos años de tanto trabajo y esfuerzo.

Quiero agradecer mi novio Sebastián a mis amigos los cuales nunca me abandonaron durante este proceso y me alentaban a seguir adelante, hacer un doctorado es más vocación que cualquier cosa.

Agradezco a mis tutores Félix Echeverría y Juan Guillermo Castaño por sus enseñanzas, consejos acompañamiento y dedicación contribuyendo de manera integral en mi formación como investigadora y como persona.

Quiero agradecer al grupo de investigación CIDEMAT, quien ha sido parte de mi formación profesional en pregrado y doctorado. En el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) conocí amigos y compañeros, pero lo más importante un grupo interdisciplinario que contribuyó a mi desarrollo profesional y personal. Agradezco a todos los profesores del grupo por sus oportunos consejos y observaciones que enriquecieron mi trabajo de investigación.

Quiero agradecer también a Felipe Arango quien me acompañó durante los últimos años de mi doctorado, por su ayuda inestimable que me brindo, sus aportes y su amistad.

First, I would like to thank Dr. Alexander Mozalev for accepting me in his lab and allowing me to conduct my research at the laboratory Smart Nanodevices Group of the CEITEC - Central European Institute of Technology of the Brno University of Technology, Czech Republic, under his supervision. I would also like to thank Dr. Maria Bendova and Dr. Jakub Kolar for their valuable advice during my stay which helped me to better understand my research.

I would like to thank Prof. Hiroki Habazaki for accepting me in his lab and Dr. Damian Kowalski who allowed me to conduct some research at the Laboratory of Interfacial Electrochemistry in the Division of Material chemistry of the Hokkaido University, Japan. Moreover, I would like to thank the students of the Lab KAIMEN for their kindly help both in the lab and during my stay in Japan.

También, agradezco al apoyo económico brindado por el Departamento administrativo de Ciencia Tecnología e Innovación - COLCIENCIAS, a través de la Convocatoria de Doctorados Nacionales 647 del año 2014.

A todos aquellos que no nombré y que de alguna u otra forma me ayudaron con mi proceso formativo desde lo académico hasta lo personal, infinitas gracias.

# Resumen

En los últimos veinte años, las nano-estructuras de  $\text{TiO}_2$  fabricadas por anodizado han llamado la atención debido a su fácil obtención y control de las características geométricas (diámetro, longitud y espesor). Actualmente el anodizado se ha convertido en la ruta de síntesis más usada para obtener nanotubos, nano-poros, nano-alambres y nano-columnas de  $\text{TiO}_2$ . Estas nano-estructuras han sido empleadas para la fabricación de celdas solares, sensores de gas, implantes óseos, entre otros. La gran ventaja que presentan estas nano-estructuras es el área superficial ya que es mucho mayor que la obtenida en una capa compacta, lo que permite incrementar la electroactividad de la superficie.

En esta investigación doctoral se llevó a cabo un estudio de fabricación de nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  a partir de una membrana de alúmina mediante el anodizado en dos etapas de una bicapa de Al/Ti. Para la fabricación de estas nano-columnas inicialmente se estudiaron y se determinaron los parámetros óptimos para la formación de membranas de alúmina altamente ordenada tales como: tiempo, temperatura y voltaje de anodizado, que permiten controlar el tamaño y el espesor de la capa anódica formada. Posteriormente, se analizó de manera similar la bicapa Al/Ti, obteniendo así las nano-columnas altamente ordenadas. La morfología de las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  se analizó mediante SEM y la cristalinidad se evaluó mediante espectroscopía Raman, DRX y TEM. Las propiedades superficiales tales como el volta-potencial de superficie y la intercalación de iones se evaluaron

mediante AFM en modo SKPFM, voltametría cíclica, espectroscopía de impedancia electroquímica.

Se obtuvieron nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  con diferentes alturas (200 - 600 nm). Sin tratamiento térmico, las nano-estructuras presentaron una mezcla entre fases amorfa y anatasa. Una vez se trataron térmicamente, se presentaron las fases anatasa y rutilo. Los resultados de la evaluación electroquímica por medio de voltametría cíclica realizadas a las nano-columnas sin tratamiento térmico permiten concluir que la respuesta electroquímica (densidad de corriente) de las nano-estructuras se incrementa con la longitud de las nano-estructuras, ya que el área superficial aumenta. Además, los análisis de volta-potencial de superficie realizados mediante SKPFM muestran que las nano-columnas sin tratamiento térmico, presentan una función de trabajo correspondiente a la anatasa. De acuerdo con los resultados obtenidos, los sistemas desarrollados  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  tienen una aplicación potencial promisorio en la fabricación de baterías o celdas solares.

# Productos obtenidos durante el periodo de doctorado

## Artículos publicados

- i. Improved two-step Brytal process for electropolishing of aluminum alloys.

M. Sepúlveda, D. Quintero, J.G Castaño, F. Echeverría. *Corrosion Science* (2018) 136: 1– 418.

- ii. Influence of temperature and time on the fabrication of self-ordering porous alumina by anodizing in etidronic acid.

M. Sepúlveda, J.G. Castaño, F. Echeverría. *Applied Surface Science* (2018) 454: 210–217.

- iii. Fabrication of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanocolumns by two-step anodizing of an Al/Ti layer in etidronic acid.

M. Sepúlveda, J.G. Castaño, F. Echeverría. *Materials Chemistry and Physics* (2018) 216: 51–57.

## Artículos en proceso

- i. Role of transport numbers to understand the mechanism of anodic film formation.

M. Sepúlveda, F. Echeverría, S. J. Garcia-Vergara.

*Under progress.*

- ii. Cyclic voltammetry analysis of TiO<sub>2</sub> self-ordered nanocolumns obtained by a two-step anodizing process of Al/Ti bilayers in etidronic acid.

M. Sepúlveda, F.A. Vásquez, J.G. Castaño, F. Echeverría

*Under progress.*

- iii. Modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes with Au by means of anodizing of Ti-Au alloys.

M. Sepúlveda, J.G. Castaño, F. Echeverría, D. Kowalski, H. Habazaki.

*Under progress.*

### **Ponencias en eventos internacionales**

- i. Self-ordering behavior of anodic aluminum porous by one-step anodizing using etidronic acid.

M. Sepúlveda, J.G. Castaño, F. Echeverría. EUROCORR 2016. Septiembre 11-15 de 2016, Montpellier, Francia.

- ii. The synthesis of TiO<sub>2</sub> self-ordering nanocolumns on Al/Ti layers by two-step anodizing process using etidronic acid and their electrochemical study by cyclic voltammetry.

M. Sepúlveda, J.G. Castaño, F. Echeverría. 22<sup>nd</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Materials Engineering and Process Optimization at Electrified Solid/Liquid Interfaces. Tokio, Japón, Abril 15-18 de 2018.

iii. Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotubes with Au by anodizing of Ti-Au alloys and Ti-Au multilayers.

M. Sepúlveda<sup>1,2</sup>, J.G. Castaño<sup>2</sup>, F. Echeverría<sup>2</sup>, D. Kowalski<sup>1</sup>, H. Habazaki<sup>1</sup>. CSE International Student Symposium, Hokkaido University. Sapporo, Japón. 27 de Agosto de 2018.

iv. Pseudoporosity of anodic TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-from nanopores to nanotubes.

Damian Kowalski<sup>ab</sup>, Khurram Shahzad<sup>b</sup>, Laras Fadillah<sup>b</sup>, M. Sepúlveda<sup>b</sup>, Yoshitaka Aoki<sup>b</sup>, Hiroki Habazaki<sup>b</sup>. International symposium on electrocatalysis. Recent Advances in Electrocatalysis and Photoelectrocatalysis. Satellite Meeting to 69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International of Electrochemistry. Szczyrk, Poland, 29 de agosto– 1 de septiembre 2018.

v. Modification of TiO<sub>2</sub> nanotubes with gold by means of anodizing of Ti-Au alloys.

M. Sepúlveda<sup>1,2</sup>, J.G. Castaño<sup>2</sup>, F. Echeverría<sup>2</sup>, D. Kowalski<sup>1</sup>, H. Habazaki<sup>1</sup>. Meeting of Surface Finishing Society of Japan, Hokkaido University, Sapporo, Japón. 9- 13 de septiembre de 2018.

## Tabla de Contenido

<b>Introducción</b> .....	2
<b>1. Capítulo 1</b> .....	6
Estado del arte.....	6
<b>2. Capítulo 2</b> .....	13
Procedimiento experimental.....	13
2.1. <i>Electropulido de las aleaciones de aluminio 5N, 1100 y 8005</i>	13
2.2. <i>Anodizado del aluminio 5N</i>	15
2.3. <i>Preparación de muestras nano-estructuradas de TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desordenadas</i>	17
2.4. <i>Preparación de muestras nano-estructuradas de TiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente ordenadas</i>	18
2.5. <i>Caracterización de las muestras</i>	19
2.5.1. <i>Caracterización de las superficies electropulidas</i>	19
2.5.2. <i>Caracterización de la PAA en aluminio 5N</i>	20
2.5.3. <i>Caracterización de las nano-columnas de TiO<sub>2</sub></i>	21
2.5.4. <i>Medidas de potencial de superficie mediante SKPFM y electroquímicas</i>	22
<b>3. Capítulo 3</b> .....	23
Electropulido en dos pasos de aleaciones de aluminio empleando la solución Brytal .....	23
3.1. <i>Comportamiento electroquímico de las aleaciones de aluminio durante el electropulido en dos pasos</i>	25
3.2. <i>Análisis de las superficies obtenidas luego del electropulido en dos pasos para las aleaciones de aluminio</i>	30
3.3. <i>Comportamiento electroquímico de las aleaciones de aluminio</i>	36
3.4. <i>Análisis de propiedades ópticas de las superficies electropulidas</i>	39
3.5. <i>Conclusiones</i>	40
<b>4. Capítulo 4</b> .....	42
Influencia de la temperatura y el tiempo de anodizado en la fabricación de alúmina porosa ordenada en ácido etidróico .....	42
4.1. <i>Anodizado</i>	43
4.2. <i>Ordenamiento de las películas formadas</i>	45
4.3. <i>Análisis de las micrografías SEM para las películas formadas en 0.3 M de ácido etidróico</i>	52
4.4. <i>Influencia de la temperatura del electrolito y el tiempo de anodizado en la geometría de las PAA formadas en 0.3 M de ácido etidróico</i>	53
4.5. <i>Conclusiones</i>	58
<b>5. Capítulo 5</b> .....	59

Fabricación de nano-columnas de TiO <sub>2</sub> altamente ordenadas mediante anodizado en dos etapas sobre una bicapa de Al/Ti .....	59
5.1. Comportamiento de anodizado de las capas de Ti / Al	60
5.2. SEM y análisis de imagen de capas de Ti / Al anodizadas	65
5.3. Análisis de la morfología de la matriz de nano-columnas de TiO <sub>2</sub>	71
5.4. Curvas de densidad de corriente vs. tiempo para el anodizado en dos etapas	73
5.5. Cristalinidad de las nano-columnas de TiO <sub>2</sub>	77
5.6. Mecanismo de formación de la capa anódica de alúmina y capa anódica en metales superpuestos	81
5.7. Conclusiones	83
<b>6. Capítulo 6</b> .....	<b>85</b>
Evaluación de propiedades de las nano-estructuras de TiO <sub>2</sub> .....	85
6.1. Medias de SKFM para las nano-columnas de TiO <sub>2</sub>	86
6.2. Propiedades electroquímicas	89
6.3. Conclusiones	102
<b>7. Conclusiones</b> .....	<b>104</b>
<b>8. Trabajos futuros</b> .....	<b>106</b>
<b>9. Referencias</b> .....	<b>107</b>

## Lista de Figuras

Figura 1. Curva densidad de corriente vs tiempo de electropulido, para las dos condiciones elegidas en las aleaciones de aluminio: (a) 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.....	26
Figura 2. Curvas de polarización anódica de las aleaciones de aluminio en la solución Brytal, medidas después de la polarización potencioestática en una disposición de dos electrodos a una tasa de barrido de 0 V a 10 V a dE / dt = 80 mVs <sup>-1</sup> , en la gráfica se resaltan las zonas I (disolución no controlada) y II (disolución estable). Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	27
Figura 3. La respuesta de tiempo de densidad de carga para los dos pasos del pulido electroquímico para las tres aleaciones de aluminio: (a) 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.....	29
Figura 4. Micrografías SEM-SE (electrones retrodispersados sigla en inglés) de la topografía de la superficie de las muestras después del proceso de electropulido en dos etapas para las tres aleaciones de aluminio diferentes: (a) Al 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	31

Figura 5. Micrografías SEM-SE de las aleaciones 1100 y 8005 y análisis EDS de las aleaciones de aluminio 8005 y 1100 después del tratamiento de electropulido en dos pasos. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	32
Figura 6. Imágenes AFM en 3D de áreas de 25 × 25 μm, de las muestras luego de ser electropulidas en el primer paso (5 V), (a) Al 5N, (c) Al 1100, (e) Al 8005, e imágenes de las muestras después del proceso de electropulido en dos etapas (5 y 0,5 V): (b) Al 5N, (d) Al 1100, (f) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	33
Figura 7. Comparación entre las rugosidades obtenidas en las tres aleaciones de aluminio después del primer proceso de electropulido y el proceso de electropulido en dos pasos. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	34
Figura 8. Mediciones de reflectividad para las aleaciones de aluminio bajo diferentes tratamientos de electropulido. Cada gráfico compara la reflectividad de los dos pasos de electropulido por separado y el electropulido en dos pasos combinado para los siguientes materiales: (a) Al 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	36
Figura 9. Curva de densidad de corriente vs. tiempo de anodizado, el proceso fue realizado en 0.3 M de ácido etidróico a 270V. a) 25 °C a las 25 h, b) 25 °C y 40 °C a las 2 h. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	44
Figura 10. Micrografías SEM-SE de la evolución de la nano-textura de aluminio con el tiempo de anodizado para el aluminio 5N anodizado en una solución 0.3 M de ácido etidróico a 270 V, 25 °C por (a–c) 4 h; (d–f) 6 h; (g–i) 10 h; (j–l) 11 h; (m–o) 16 h y (p–r) 25 h del proceso de anodizado. La nano-textura mostrada es luego de disolver la capa anódica completamente en una solución de 0.05M de KOH. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	48
Figura 11. Micrografías SEM-SE de la evolución de la nano-estructura con el tiempo de anodizado para el aluminio anodizado mediante 0.3 M de ácido etidróico a 270 V, 40 °C. por (a–c) 15min; (d–f) 30 min; (g–i) 45 min; (j–l) 60 min; (m–o) 90 min y (p–r) 120 min del proceso. La nano-textura mostrada es luego de disolver la capa anódica completamente en una solución de 0.05M de KOH. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	49
Figura 12. Relación de regularidad vs. tiempo de anodizado para aluminio anodizado mediante 0.3 M de ácido etidróico a 270 V a una temperatura de electrolito de 25 °C (■) y 40 °C (●). Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	50
Figura 13. Micrografías SEM-SE corte trasversal y de la superficie de la capa de PAA obtenida en 0.3 M de ácido etidróico a 270 V. a) Sección transversal de una PAA formada a 2 h, 40 °C. b) Morfología de la superficie de la PAA formada a 2 h, 40 °C. c) Base de la PAA altamente ordenada luego de disolver la PAA en KOH obtenida a las mismas condiciones que b), d) Espesor de alúmina fabricada a 25 h, 25 °C. e) Espesor de alúmina a 2 h, 40 °C. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	50
Figura 14. Micrografías SEM-SE de las PAA fabricadas en 0.3 M de ácido etidróico a 270 V. a) Membranas de alúmina altamente ordenadas obtenidas bajo un proceso de anodizado en una etapa, 2 h a 40 °C, luego se disuelve parcialmente el óxido anódico en 0.05 M de KOH a 50 °C, b) Espesores de la capa de barrera de alúmina en la base de los poros para 25 °C y c) para 40 °C. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	51
Figura 15. Comportamiento Ti (lámina) / Al (600 nm) durante el proceso de anodizado en dos etapas. (a) Curva de densidad de corriente vs tiempo de anodizado para la formación de alúmina porosa, (b) Crecimiento de nano-columnas de TiO <sub>2</sub> durante el anodizado de titanio y (c) Micrografía SEM-SE de la estructura superficial de TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenida. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	61

Figura 16. Curva de densidad de corriente vs tiempo de anodizado para el proceso de anodizado de primer paso de un aluminio de 50 $\mu\text{m}$ de espesor. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	63
Figura 17. Comportamiento de densidad de corriente con el tiempo de anodizado durante el segundo anodizado de 0 a 320 V con diferentes velocidades de barrido de 0.5, 1 y 2 $\text{Vs}^{-1}$ . Crecimiento de nano-columnas de $\text{TiO}_2$ . Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	64
Figura 18. Micrografías SEM-ES, imágenes FFT y perfiles de intensidad para las tres velocidades de voltaje de voltaje 0.5, 1 y 2 $\text{V.s}^{-1}$ de 0 a 320 V, sin tratamiento térmico. El número de nano-columnas por área fue 65 y el área superficial fue $2.8 * 10^7 \text{ nm}^2$ . Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	66
Figura 19. Micrografías SEM-ES, imágenes FFT y perfiles de intensidad para las tres velocidades de barrido de voltaje 0.5, 1 y 2 $\text{V.s}^{-1}$ de 0 a 320 V, con tratamiento térmico. El número de nano-columnas por área fue 65 y área superficial $2.8 * 10^7 \text{ nm}^2$ . Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	68
Figura 20. Micrografías SEM-SE para todas las condiciones con y sin tratamiento térmico a 300, 340 y 380V. Las superficies se destruyeron para mostrar la altura de las nano-columnas: a) 300 V, b) 340 V y c) 380 V a 0.5 $\text{V. s}^{-1}$ . Las micrografías SEM están inclinadas 30 °: d) 300 V, e) 340 V y 380 V después del tratamiento térmico. Barra de escala: 500 nm. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	71
Figura 21. Altura de nano-columnas contra el voltaje máximo aplicado en el segundo proceso de anodizado, además de valores obtenidos por otros autores: nano-alambres de óxido de tantalio ● <sup>13</sup> , nano-alambres de titanía ■ <sup>53,55</sup> , nano-columnas fabricadas a 1 $\text{V.s}^{-1}$ ◆ y 0.5 $\text{V.s}^{-1}$ ▼ en 0.3 M de ácido etidróico. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	73
Figura 22. Proceso de anodizado en dos etapas. a) Primera etapa del proceso de anodizado a 270 V en 0.3 M de ácido etidróico a 40 °C. Segunda etapa del proceso de anodizado en 0.3 M de ácido etidróico a 40 °C en este caso velocidad de barrido fue de 0.5 $\text{V.s}^{-1}$ de 0 a 300, 340 y 380 V mostrados en las imágenes b), c) y d) respectivamente. ....	75
Figura 23. Micrografías SEM-SE de matrices de nano-columnas de $\text{TiO}_2$ obtenidas en el segundo proceso de anodizado a 0.5 $\text{V.s}^{-1}$ . a) 300 V, b) 340 V y c) 380 V. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	76
Figura 24. Micrografías SEM-SE de matrices de nano-columnas de $\text{TiO}_2$ obtenidas en el segundo proceso de anodizado a 1 $\text{Vs}^{-1}$ . a) 300 V, b) 340 V y c) 380 V con tratamiento térmico a 600 °C. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	77
Figura 25. Micrografías TEM de vista transversal y superior de las nano-columnas de $\text{TiO}_2$ obtenidas en 0.3 M de ácido etidróico a 340 V, velocidad de barrido 0,5 $\text{V.s}^{-1}$ . ....	78
Figura 26. Corte transversal realizado por FIB, observado por STEM de la membrana de alúmina y las nanocolumnas de $\text{TiO}_2$ sin tratamiento térmico, además del mapeo de elementos por EDS. a) Micrografía STEM, b) Mapeo de aluminio (azul rey), c) Mapeo de titanio (morado), d) Solapamiento de titanio y aluminio, e) Solapamiento de fósforo (amarillo) y titanio y f) Carbono. ....	79
Figura 27. a) Patrones de DRX de las membranas de alúmina y la matriz de nano-columnas de titanía recocidas a 600 °C durante 3 h, mostrando anatasa ♣ y rutilo b) Espectros micro Raman de matrices de nano-columnas de $\text{TiO}_2$ mostrando una mezcla de anatasa ♣ y rutilo ◆ $\text{TiO}_2$ ◆. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier. ....	81
Figura 28. Diagrama esquemático que muestra los pasos principales para formar una película anódica a partir de capas de Al / Ti: a) bicapa de Ti/Al sin anodizar, b) anodizando la capa de Al (poros desordenados), c) Anodizado de la capa de Al hasta la capa de Ti, d) anodización local de la capa de Ti a través de los poros, e)	

finalización de la primera etapa de anodizado y f) segunda etapa de anodizado en donde las nano-columnas cambian de altura. ....	83
Figura 29. Imágenes AFM de las nano-estructuras. Las imágenes de la izquierda muestran la topografía de superficie de las nano-columnas, y en las imágenes de la derecha se presenta el potencial de superficie en modo SKPFM. a) y b) Nano-columnas obtenidas a 300 V. c) y d) Nano-columnas obtenidas a 340 V. e) y f) Nano-columnas obtenidas a 380 V. ....	88
Figura 30. Voltamogramas cíclicos registrados para las capas de nano-columnas en 1M sulfato de amonio que muestran la reducción de $Ti^{4+}$ a $Ti^{3+}$ . a) Capa compacta de $TiO_2$ de 30 nm de espesor. Nano-columnas de $TiO_2$ formadas a b) 300 V, c) 340 V y d) 380 V. ....	92
Figura 31. a) Representación gráfica de la corriente máxima de oxidación frente a la raíz cuadrada de la tasa de barrido utilizada para la determinación del coeficiente de difusión en nano-columnas de $TiO_2$ , y b) Tabla de coeficientes de difusión aparente ( $D_a$ ) para la capa de nano-columnas de $TiO_2$ . ....	95
Figura 32. a) Voltamograma cíclico para las tres condiciones con una velocidad de barrido de $200\text{ mV s}^{-1}$ . b) Tabla de los voltajes de pico para cada condición de anodizado empleado para la proformación de las nano-columnas de $TiO_2$ . ....	97
Figura 33. a) Diagrama Nyquist de los datos de impedancia experimentales de las nano-columnas de $TiO_2$ . Los puntos experimentales se solapan con las líneas de ajuste según el circuito equivalente. b) Modelo de circuito equivalente. ....	99
Figura 34. Diagramas de Bode de los espectros EIS. a) Ángulo de fase vs. frecuencia y b) Z vs. frecuencia para las condiciones de capa compacta, 300, 340 y 380 V. ....	102

## Lista de Tablas

Tabla 1. Composición química de las aleaciones de aluminio utilizadas y condiciones del tratamiento térmico.....	15
Tabla 2. Resumen de la preparación de las muestras desordenadas y altamente ordenadas de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	19
Tabla 3. Cantidad de metal disuelto después del proceso de electropulido en dos etapas y la densidad de carga total aplicada en ambos procesos. ....	29
Tabla 4. Relación de regularidad ( $RR_{\text{AVG}}$ ) calculada para las muestras procesadas a una temperatura de 25 °C y 40 °C a diferentes tiempos de anodizado.....	47
Tabla 5. Características geométricas de la membrana de alúmina fabricada en 0.3 M de ácido etidróico. ....	52
Tabla 6. Características geométricas de la matriz de nano-columnas de titania formada en 0.3 M de ácido etidróico a diferentes velocidades de barrido de voltaje 0.5, 1 y 2 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ de 0 a 320 V a 40 °C.....	70
Tabla 7. Mediciones de espaciado $d$ para nano-columnas de titania.....	78
Tabla 8. Características geométricas de las películas de dióxido de titanio. ....	95
Tabla 9. Parámetros encontrados luego de realizar el ajuste a la impedancia electroquímica. ....	100

*Con amor para Nubia, mi mamá  
y Mary, mi hermana.*

## **Introducción**

En los últimos años, se ha incrementado la producción de nanomateriales en dos dimensiones; nanotubos, nanoalambres y nanofibras, enfocados a diversas aplicaciones: magnéticas, electrónicas, ópticas, semiconductores, catalíticas y optoelectrónicas <sup>1-3</sup>. Se han empleado diferentes técnicas para la obtención de estos materiales, entre las cuales se destaca la formación de nano-estructuras usando membranas de alúmina, las cuales han jugado un papel importante en el desarrollo de estos nuevos materiales, ya que permiten controlar diámetros y espesores de la preforma obtenida, ampliando el campo de aplicación de la nano-

estructura <sup>4-6</sup>. Por otro lado, el anodizado es una técnica de bajo costo comparada con las otras técnicas de fabricación de nano-estructuras de alúmina, como nanolitografía a partir de plantillas de SiC <sup>7</sup> o Ni <sup>8</sup> y por AFM <sup>9</sup>, haciendo del anodizado una técnica de uso frecuente para este fin. A partir de las membranas de alúmina se pueden fabricar nanomateriales que copian la morfología de la película obtenida. Para la formación de los nanomateriales en el interior de la preforma de alúmina se han empleado diferentes técnicas tales como: sol-gel, ablación laser, electrodeposición<sup>10</sup>, CVD (depósito físico en fase vapor) <sup>11</sup>, y VLS (método vapor-líquido-sólido) <sup>12</sup>. Sin embargo, la formación de nanomateriales en el interior de la membrana de alúmina a partir de la técnica de anodizado no ha sido ampliamente estudiada, siendo éste un campo de profundización aún desconocido y que podría tener interesantes aplicaciones. Teniendo en cuenta lo anterior, esta tesis de doctorado pretende fabricar nano-estructuras compuestas por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> por medio de anodizado, sin emplear una técnica de síntesis secundaria, es decir, se emplearían múltiples anodizados para llegar a una estructura compuesta por los dos óxidos en cuestión. Además, se establecería una nueva ruta de síntesis de nano-estructuras de TiO<sub>2</sub> al interior la membrana de alúmina mediante la técnica de anodizado, ya que este proceso se ha llevado a cabo por medio de otras técnicas secundarias, como se mencionó anteriormente. El anodizado es un método de modificación superficial que ha sido estudiado ampliamente debido a sus beneficios, pues en comparación con otras técnicas de modificación superficial, es una técnica con un bajo costo, versatilidad, reproducibilidad y que no implica un alto impacto ambiental <sup>13,14</sup>.

Por otro lado, el desarrollo de este tipo de nano-estructuras se constituye en una línea de investigación clave para el desarrollo científico, tecnológico e industrial en nuestro país, ya que el nuevo conocimiento generado sería la base para la constitución de nuevas industrias o la diversificación de otras que podrían ser fortalecidas con doctores, ingenieros y personal calificado.

El objetivo general de esta investigación de doctorado es evaluar el efecto de las variables del proceso de anodizado en las características físicas y composicionales de nano-estructuras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  obtenidas sobre titanio por esta técnica y explorar las potenciales aplicaciones de los sistemas nano-estructurados obtenidos. Con el fin de cumplir este objetivo, se empleó un proceso de electropulido en dos pasos para aleaciones de aluminio empleando la solución Brytal, dando como resultado una superficie con baja rugosidad. Luego se anodizaron las superficies electropulidas en 0.3 M de ácido etidróico a 270 V variando la temperatura del electrolito y el tiempo de anodizado. Las membranas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron caracterizadas usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y con programas de análisis de imagen como Image J y WSxM. Tras la optimización del proceso de anodizado se pasó a obtener y anodizar una bicapa de Al/Ti. Luego de obtener las nano-estructuras altamente ordenadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , la morfología, parámetros geométricos y cristalinidad de las nano-estructuras se caracterizaron usando SEM, programas de análisis de imagen (Image J y WSxM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía micro Raman y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Finalmente, se evaluaron las propiedades superficiales de estas nano-estructuras por medio de volta-potencial de superficie mediante SKPFM

(Scanning Kelvin probe force microscopy), voltametría cíclica (CV) e Impedancia electroquímica (EIS).

#### Objetivos específicos

- ❖ Estudiar el proceso de obtención de membranas de alúmina sobre aluminio de alta pureza (99,999%) con una morfología altamente ordenada, con porosidad y espesor de capa controlada.
- ❖ Establecer las condiciones de anodizado que permitan obtener estructuras nano-estructuradas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  en titanio comercialmente puro (c.p.), empleando preformas de alúmina porosa, así como películas nano-estructuradas de  $\text{TiO}_2$  a partir de la disolución de la preforma de alúmina.
- ❖ Estudiar el efecto de los parámetros del proceso de síntesis de las nano-estructuras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  en las características morfológicas, estructurales, físicas y químicas de las películas formadas.
- ❖ Establecer potenciales aplicaciones de las películas obtenidas con base en las propiedades encontradas.

# 1. Capítulo 1

## Estado del arte

Las aleaciones de aluminio han sido ampliamente usadas en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas tales como: baja densidad (2.70 g cm<sup>-3</sup>), alta resistencia a la corrosión, buena conductividad eléctrica y térmica, buena reflectividad del calor y la luz y fácil maquinabilidad <sup>15</sup>. Para las aplicaciones del aluminio y sus aleaciones, a menudo se requiere un buen acabado superficial. Éste

afecta en gran medida propiedades como la reflectividad, la cual es importante en colectores y espejos solares. Además, para la fabricación de recubrimientos sobre aluminio, es bien sabido que la rugosidad superficial del sustrato metálico influye en las propiedades finales del recubrimiento. Por ejemplo, en la formación de membranas de alúmina sobre aluminio de alta pureza por medio de anodizado, la rugosidad de la superficie juega un papel importante para obtener al final una nanoestructura altamente ordenada <sup>16</sup>. Con el fin de obtener una superficie con baja rugosidad en aleaciones de aluminio se han empleado diferentes técnicas de modificación superficial tales como: pulido mecánico químico y electropulido <sup>17,18</sup>. Este último es un método eficiente que permite reducir la rugosidad superficial de las aleaciones de aluminio. Las principales ventajas del proceso de electropulido son las siguientes: se pueden electropulir formas geométricas complejas, el proceso es económico y el equipo requerido es simple y fácil de operar <sup>19</sup>. El electropulido es un proceso electroquímico que se lleva a cabo en una solución acuosa, dependiendo del voltaje de la celda electroquímica el metal puede disolverse de forma controlada, lo que permite reducir la rugosidad de la superficie hasta un acabado espejo. Dentro de las soluciones de electropulido más reportadas están: mezcla de  $\text{HClO}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  <sup>20</sup>,  $\text{HNO}_3$  <sup>21</sup>, mezcla de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CrO}_3$ , mezcla de  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>22-25</sup>, todos estos procesos permiten la obtención de una superficie con baja rugosidad y alta reflectividad especular sobre las aleaciones de aluminio. Sin embargo, la mayoría de estas soluciones contienen reactivos químicos peligrosos para el medio ambiente o para la salud humana y se requieren condiciones especiales para almacenarlos, con el fin de prevenir accidentes <sup>26</sup>.

Actualmente, la mayoría de los investigadores intentan desarrollar procesos electroquímicos ambientalmente amigables, evitando así el uso de productos químicos tóxicos. El proceso Brytal es un proceso de electropulido desarrollado para aluminio y ha sido ampliamente utilizado en la industria dado que permite obtener acabados especulares <sup>19</sup>. Este proceso emplea una solución compuesta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{PO}_4$  en solución acuosa que generalmente se usa bajo condiciones potencioestáticas y a altas temperaturas (70–80 °C) <sup>16,27–30</sup>. En la literatura se ha reportado que, esta solución conduce a la formación de una membrana de alúmina más organizada luego de realizar el proceso de anodizado, ya que el acabado superficial es mejor que el obtenido con ácido perclórico y etanol <sup>27</sup>. Por lo general, el proceso de electropulido se lleva a cabo en un solo paso, permitiendo obtener superficies con baja rugosidad <sup>31</sup>. Sin embargo, un proceso de electropulido en dos etapas llevado a cabo en aleaciones de titanio permite obtener superficies con una rugosidad más baja que las superficies logradas con electropulido en un solo paso. El electropulido de dos etapas consiste en aplicar inicialmente un voltaje alto para eliminar el óxido superficial en el sustrato y disminuir la rugosidad, y en el segundo paso se aplica un voltaje bajo con el fin de dar un acabado espejo a la superficie <sup>32,33</sup>. Para obtener mejores resultados durante el proceso de electropulido, algunos investigadores recomiendan hacer un tratamiento térmico previo al proceso de electropulido, buscando promover una buena estructura cristalina, homogeneizando las segundas fases y liberando el estrés residual del material <sup>34</sup>.

El proceso de electropulido es la base para la fabricación de las películas porosas de alúmina anódica (PAA) las cuales han tenido gran interés tecnológico

ya que es posible controlar propiedades geométricas como: el diámetro de poro y el tamaño de celda, lo que las hace atractivas para aplicaciones tales como el almacenamiento y conversión de energía <sup>35</sup>, dispositivos plasmónicos <sup>36</sup>, láminas antirreflectantes <sup>37</sup>, cristales fotónicos <sup>38</sup>, diodos <sup>39</sup>, nano-filtros <sup>40</sup> y sensores de gas <sup>41</sup>, gracias a sus propiedades de baja conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, estabilidad y transparencia en el rango de luz visible. Las PAA han sido fabricadas en sustratos de aluminio y sus aleaciones. Entre las características geométricas de estas membranas de alúmina resaltan: las celdas hexagonales con forma de panal de abeja y el tamaño de poro controlado que se pueden obtener bajo el proceso de anodizado con las condiciones electroquímicas apropiadas <sup>42</sup>. El tamaño de celda de estas estructuras depende en gran medida del voltaje y electrolito utilizado durante el proceso. Se han reportado diferentes electrolitos ácidos para obtener estas nano-estructuras porosas. Entre los más usados están: ácido sulfúrico con un voltaje de trabajo entre 19–25 V y con un tamaño de celda (TC) entre 50 y 60 nm <sup>11</sup>, ácido oxálico a 40 V (TC: 100 nm) <sup>43</sup>, ácido fosfórico entre 160–195 V (TC: 405–500 nm) <sup>44</sup>, ácido selénico entre 42–48 V (TC: 95–112 nm) <sup>45</sup>, ácido malónico a 120 V (TC: 300 nm) <sup>46</sup>, ácido tartárico a 195 V (TC: 500 nm) <sup>47</sup>, ácido cítrico entre 260–450 V (TC: 1,1 μm) <sup>48</sup>, ácido fosfónico entre 150–180 V (TC: 370–440 nm) <sup>49</sup> y ácido etidróico entre 210–270 V (TC: 530–670 nm) <sup>50,51</sup>. Estas membranas porosas se utilizan comúnmente para la fabricación de nanomateriales semiconductores <sup>52</sup>, matrices de nano-alambres superconductores <sup>53</sup>, matrices de nanotubos de carbono y nano-puntos <sup>54</sup>. En tales casos, estos materiales de estructura compleja han sido fabricados principalmente por deposición

electroquímica <sup>55</sup>, deposición de química en fase vapor <sup>11</sup>, deposición de capa atómica <sup>56</sup>, recubrimientos de sol-gel <sup>57</sup> y métodos de pulverización catódica <sup>58</sup>. Por otro lado, el ácido etidróico es usado ampliamente en diversas aplicaciones como: medicina <sup>59</sup>, y como inhibidores de protección contra la corrosión <sup>60</sup>. Kikuchi y colaboradores, han reportado que se puede obtener PAA mediante anodizado en ácido etidróico (ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})[\text{PO}(\text{OH})_2]_2$ ) <sup>50,51</sup>. Ellos reportaron que los parámetros apropiados para el crecimiento de las estructuras ordenadas por medio de anodizado en 0.3 M de ácido etidróico con voltaje de anodizado entre 210–270 V a diferentes temperaturas produciendo estructuras sub-micrométricas con diámetros de celda entre 530 y 670 nm. En el trabajo de Kikuchi y colaboradores, se enfocaron en demostrar que usando un ácido quelante (ácido etidróico), es posible obtener nano-texturas de aluminio con propiedades ópticas especiales, lo que da como resultado superficies con una distribución de colores del arco iris <sup>47,48</sup>. Además, de otras variables del proceso, estos autores estudiaron el efecto del tiempo de anodizado en el ordenamiento de la PAA. Mostrando que, bajo algunas condiciones, a pesar de la duración del proceso, la estructura permaneció desordenada, concluyendo que se requiere una densidad de corriente mínima para lograr que la PAA sea altamente ordenada. Además, de una correcta combinación de variables como: concentración de ácido etidróico, voltaje, temperatura de electrolito durante el proceso y tiempos de anodizado <sup>47</sup>. De acuerdo con los trabajos de Kikuchi y colaboradores, la formación de estas membranas de alúmina altamente ordenadas en ácido etidróico puede lograrse después de anodizar durante largos tiempos de anodizado o mediante un

proceso de anodizado en dos etapas <sup>50,51</sup>. Aunque estos autores evaluaron diferentes tiempos de anodizado para producir estructuras altamente ordenadas, no se ha reportado un análisis sistemático del efecto de este parámetro en el ordenamiento de la PAA usando ácido etidrónico.

Empleando las membranas de PAA es posible fabricar nano-estructuras a partir de bicapas de metales, las cuales han atraído considerable atención desde la década de 1980. Inicialmente, Pringle analizó teóricamente la oxidación anódica de las capas superpuestas de Ta/Nb <sup>61,62</sup>. Luego, Shimizu y sus colaboradores confirmaron experimentalmente esta teoría para el óxido de tántalo <sup>63</sup> también se estudiaron metales como: Nb y W <sup>64,65</sup>. Por otro lado, Mozalev y colaboradores, han obtenido estas nano-estructuras en bicapas de aluminio con: W <sup>66</sup>, Nb <sup>64</sup>, Ta <sup>67</sup> y Ti <sup>68</sup>; estos autores también investigaron la morfología de la superficie, el transporte de iones y el mecanismo de crecimiento <sup>69</sup>. La morfología (diámetro, densidad de poros y ordenamiento) de una membrana PAA puede controlarse durante un primer proceso de anodizado, mientras que el espesor puede controlarse durante la segunda etapa <sup>70</sup>. Shimizu y colaboradores, señalaron que el óxido interno, es decir, de la capa metálica inferior, penetraría en el óxido externo en forma de agujas si el óxido del metal interno tiene una resistividad iónica menor que el óxido del metal externo <sup>63</sup>. El TiO<sub>2</sub> se utiliza comúnmente en fotocatalizadores <sup>71</sup>, sensores de gases <sup>72</sup>, degradación de colorantes contaminantes <sup>73</sup>, dispositivos de emisión <sup>74</sup> y celdas solares <sup>75</sup>. Las nano-estructuras de TiO<sub>2</sub> tales como: las nano-partículas son interesantes debido a su mayor área superficial y excelente actividad catalítica. Sin embargo, los nano-puntos, nanotubos y nano-alambres de TiO<sub>2</sub> han mostrado una

actividad fotocatalítica mayor en comparación con las nano-partículas <sup>76</sup>. Mediante el proceso de anodizado de Ti empleando una membrana de alúmina porosa es posible obtener nano-puntos, nano-alambres y nano-columnas de TiO<sub>2</sub> ordenadas. La PAA se puede eliminar por medio de ataque químico en soluciones ácidas o alcalinas, dejando expuestas las nano-estructuras de TiO<sub>2</sub> formadas luego del anodizado. Hasta hoy, los electrolitos reportados en la literatura para la formación de estas nano-estructuras de TiO<sub>2</sub> a partir de bicapas de Al/Ti son: ácido oxálico <sup>77</sup>, ácido malónico <sup>68</sup> y ácido fosfórico <sup>78</sup>. Sin embargo, las películas porosas y los nano-alambres fabricados con estos electrolitos no son altamente ordenados <sup>65</sup>. Finalmente, aún no se ha reportado la fabricación de nano-estructuras en bicapas de metales, empleando el ácido etidróico el cual permite la fabricación de nano-estructuras altamente ordenadas de alúmina, en ese orden de ideas sería interesante fabricar nano-estructuras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> a partir de bicapas de Al/Ti con este electrolito. Además, una vez disuelta la membrana de alúmina se podría evaluar las propiedades superficiales de las nano-estructuras altamente ordenadas de Ti /TiO<sub>2</sub>.

## 2. Capítulo 2

### Procedimiento experimental

#### 2.1. *Electropulido de las aleaciones de aluminio 5N, 1100 y 8005*

Se usaron tres aleaciones de aluminio: 5N (aluminio de alta pureza), 1100 y 8005; las composiciones químicas de las aleaciones de aluminio fueron evaluadas usando un espectrómetro de emisión óptica (BRUKER Q8 MAGELLAN) y se muestra en la Tabla 1. Las muestras se cortaron a partir de aluminio en forma de

lámina con dimensiones de 20 × 10 mm y 2 mm de espesor. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 500 °C con diferentes tiempos de recocido para cada aleación como se observa en la Tabla 1. Luego, se llevó a cabo un procedimiento de abrasión en las muestras con papel de SiC usando una serie progresiva de lijas desde 600 hasta grano 1500 dando una rugosidad final de Ra: 251.4 ± 43.6 nm. Posteriormente, las muestras se desengrasaron en acetona durante 15 min usando un baño ultrasónico, se lavaron con agua desionizada y se secaron en una corriente de aire frío. Cada muestra se recubrió con cinta dieléctrica (cinta Nitto P-422) dejando un área de trabajo de 1 cm<sup>2</sup>. Finalmente, se llevó a cabo el proceso de electropulido en dos etapas utilizando una fuente de alimentación de corriente continua (CC) con una capacidad de 500 V y 0.4 A, referencia Kepco Power Supply BHK 500-0.4MG. La solución de electropulido utilizada fue la solución Brytal (15 % en peso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Panreac 99.5 %) y 5% en peso Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Panreac 98 %)) con un pH de 13. La celda electroquímica, compuesta por dos electrodos, se sumergió en un baño de aceite caliente para mantener la temperatura a 75 °C. El volumen utilizado de la solución Brytal para el proceso de electropulido fue de 250 ml, para este volumen es posible electropulir 2 muestras de aluminio 5N, 3 para 1100 y 4 para 8005 sin cambiar de solución. El número de muestras varía según los elementos de aleación. Para el aluminio de la serie 8005 es posible electropulir más muestras, ya que el aluminio que se disuelve en este caso es menor comparado con el aluminio de alta pureza (5N) en el cual el aluminio disuelto aumenta y la efectividad de la solución disminuye, haciendo que se cambie la solución con más frecuencia. El electrolito se agitó a 500 rpm con un agitador magnético durante todo

el proceso. Se usó una placa de acero inoxidable como cátodo durante el proceso de electropulido de las tres aleaciones de aluminio. El procedimiento de electropulido en dos etapas se ejecutó de la siguiente manera: en la primera etapa del proceso, se aplicó un voltaje constante de 5 V durante 30 min, luego se retiró la muestra del electrolito, se lavó con agua destilada y se secó en una corriente de aire frío. En el segundo paso de electropulido, se aplicó un voltaje constante de 0.5 V durante 30 min. Después de esto, la muestra se extrajo del electrolito, se lavó con agua desionizada en un baño ultrasónico durante 15 min para limpiar las superficies y luego se secó en una corriente de aire frío.

*Tabla 1. Composición química y condiciones de los tratamientos térmicos de las aleaciones de aluminio utilizadas.*

Aleación	Composición química %								
	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn
8005	98.58	0.262	0.499	0.037	0.139	0.016	0.0055	0.0042	0.018
1100	99.25	0.150	0.355	0.072	0.031	0.0081	0.0075	0.0042	0.069
5N	99.9997	----	0.000028	0.000023	----	0.000016	0.00001	0.000024	----
Tratamiento térmico de las Aleaciones de Aluminio									
Muestras			Tiempo (h)			Temperatura (°C)			
8005			6			500			
1100			12			500			
5N			12			500			

## 2.2. Anodizado del aluminio 5N

Se cortó una lámina de aluminio de alta pureza (99.999%, Metalmen) en piezas, con dimensiones de 10 mm x 30 mm x 1 mm. Las muestras de aluminio fueron tratadas térmicamente a 450 °C durante 12 h con el fin de homogeneizar la microestructura y liberar tensiones residuales en el material. Luego, se pulieron mecánicamente de forma progresiva con papel de SiC desde 600 hasta grano 1500.

La limpieza se llevó a cabo en acetona durante 15 min utilizando un baño de ultrasonido, seguida de lavado con agua desionizada y secado en una corriente de aire frío. Todos los experimentos se realizaron por triplicado para garantizar la reproducibilidad. Para el proceso de electropulido se usó la solución Brytal y el procedimiento experimental explicado en la sección 2.1. Las muestras electropulidas se anodizaron en una solución de 0.3 M de ácido etidróico (pH: 1,76) a dos temperaturas diferentes, un grupo de muestras a 25 °C durante 25 h y otro grupo a 40 °C durante 2 h el voltaje de anodizado fue 270 V para todas las condiciones. La viscosidad y la conductividad del electrolito se midieron para ambas temperaturas usando un medidor de conductividad Schott (Handlab LF 11) y un reómetro rotacional (Kinexus Malvern). Para 25 °C, la conductividad fue de 5,94 mS cm<sup>-1</sup> y la viscosidad fue de 3.792 mPa a una velocidad de cizallamiento de 500 s<sup>-1</sup>; para 40 °C fue de 6,97 mS cm<sup>-1</sup> y 3,074 mPa a 500 s<sup>-1</sup>. En el proceso de anodizado se empleó una disposición de dos electrodos, el área superficial del aluminio expuesta en el electrolito fue 1 cm<sup>2</sup> la cual se delimito con cinta dieléctrica (cinta Nitto P-422), el cátodo fue platino de área superficial de 76,56 cm<sup>2</sup>. Finalmente se emplearon 100 ml de electrolito por cada muestra. Este anodizado se realizó bajo condiciones potenciodinámicas, es decir, en primer lugar, el voltaje se aumentó linealmente durante los primeros 150 s de 0 a 270 V, y luego el voltaje se mantuvo constante en 270 V durante la parte restante del experimento. La solución se agitó vigorosamente a 1000 rpm con una barra de agitación magnética. Después del anodizado, el óxido anódico formado en las muestras de aluminio se disolvió parcialmente mediante una solución de 0.05 M de KOH durante un tiempo de 20

min a 50 °C con una agitación lenta de 100 rpm. Después de la disolución selectiva, las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron en una corriente de aire frío.

### 2.3. *Preparación de muestras nano-estructuradas de TiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desordenadas*

Las muestras fueron titanio comercialmente puro (c.p.) grado 2 (ASTM F-67) las cuales se pulieron mecánicamente de forma progresiva con papel de SiC desde 600 hasta grano 1500. La limpieza se llevó a cabo en acetona durante 15 min utilizando un baño de ultrasonido, seguida de lavado con agua desionizada y secado en una corriente de aire frío. El proceso de electropulido para el titanio (c.p.) se llevó a cabo en una fuente de alimentación Kepco BHK 500-0,4 MG utilizando una disposición de dos electrodos con acero inoxidable como cátodo. La solución de electropulido fue 7 g de NaOH en 100 ml de mezcla de etilenglicol, a 20 V durante 1 h y 5 V durante 30 min, bajo agitación lenta de 200 rpm. Luego, se depositó sobre el titanio (c.p.) una capa de aluminio de 600 nm de espesor (99,999% en peso de pureza R.D. Mathis) por evaporación térmica. Después de este proceso, las muestras se anodizaron en una solución de 0.3 M de ácido etidróico a 40 °C y el voltaje de anodizado fue de 270 V, bajo las condiciones potenciodinámicas descritas en la sección 2.2. La solución se agitó vigorosamente a 1000 rpm con una barra de agitación. Una vez que la corriente se estabilizó con el tiempo, la fuente de alimentación se desconectó. Sin retirar la muestra del proceso de anodizado, la segunda etapa de anodizado se llevó a cabo aumentando el voltaje a una tasa de

0.5 Vs<sup>-1</sup> de 0 a 320 V. Después del anodizado, la membrana de alúmina se disolvió selectivamente en una solución básica 0.05 M de KOH, que se agitó lentamente 100 rpm. Después de la disolución, las muestras se lavaron con agua desionizada e isopropanol y se secaron en una corriente de aire frío.

#### *2.4. Preparación de muestras nano-estructuradas de TiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente ordenadas*

Las muestras fueron papel aluminio (99.999% en peso Goodfellow) de 50 µm de espesor cortadas en cuadrados de 10 x 10 mm. Antes de depositar una capa de Ti, el aluminio se limpió en un baño de ultrasonido durante 5 min usando secuencialmente acetona-agua-isopropanol y finalmente se limpiaron en una cámara de ozono. La capa de titanio se depositó mediante evaporación térmica usando alambre Ti de grado 2 de Titanium Joe; se obtuvo una capa de aproximadamente 1 µm de espesor de Ti. Luego de este proceso, se sometieron las muestras a un proceso de electropulido de dos etapas explicado en la sección 2.1. Después del electropulido, las muestras se anodizaron con la misma solución de 0.3 M de ácido etidróico (pH: 1.76) a 40 °C. El primer paso de anodizado se llevó a cabo bajo las condiciones potenciodinámicas que se describen en la sección 2.2. Para el segundo paso de anodizado, se eligieron tres velocidades de barrido de voltaje diferentes de 0.5, 1 y 2 V.s<sup>-1</sup>, aumentando el voltaje linealmente desde 0 hasta 320 V. Después del proceso de anodizado, las muestras obtenidas a una tasa de 1 V.s<sup>-1</sup> se trataron térmicamente a 600 °C durante 3 h en atmósfera oxidante. La membrana de alúmina se disolvió selectivamente en una solución básica de 0.05 M

de KOH a 50 °C sin agitación. Se preparó un conjunto adicional de muestras para la segunda etapa de anodizado con velocidades de barrido de voltaje de 0.5 y 1 V.s<sup>-1</sup>, desde 0 hasta 300, 340 y 380 V. Las muestras obtenidas a una tasa de 1 V.s<sup>-1</sup>, se sometieron a tratamiento térmico como se indicó anteriormente y, finalmente, la capa de alúmina fue eliminada en 0.05 M de KOH a 50 °C sin agitación. Después de la disolución selectiva, las muestras se lavaron con agua desionizada, isopropanol y se secaron en una corriente de aire frío. Con el fin de hacer más claro el procedimiento experimental se hizo una tabla resumen, presentada a continuación.

*Tabla 2. Resumen de la preparación de las muestras desordenadas y altamente ordenadas de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

	<i>Material base</i>	<i>Espesor</i>	<i>Material depositado</i>	<i>Espesor</i>	<i>Electropulido</i>	<i>Condiciones de anodizado</i>
<i>Nano-estructuras desordenadas</i>	Titanio	3 mm	Aluminio	600 nm	Solución de 7 g de NaOH en 100 ml de mezcla de etilenglicol	0.3 M de ácido etidróico (pH: 1,76) a 40 °C
<i>Nano-estructuras altamente ordenadas</i>	Aluminio	50 µm	Titanio	1 µm	Solución Brytal	

## 2.5. Caracterización de las muestras

### 2.5.1. Caracterización de las superficies electropulidas

La medición de pérdida de peso luego el proceso de electropulido se llevó a cabo utilizando una microbalanza Mettler Toledo UMX5 con una precisión de ± 0.1 µg. La superficie de las muestras se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490 LV, equipado con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX). Se usó un microscopio de fuerza atómica (Park Systems NX10

en modo tapping) para estudiar la rugosidad superficial de los especímenes electropulidos. La reflectividad superficial se midió en un espectrofotómetro UV-vis (espectrofotómetro Varian Cary 100). Las curvas de polarización anódica se realizaron a 75 °C con la solución Brytal. Estos ensayos se realizaron con una configuración de dos electrodos (ánodo-muestra de aluminio y cátodo-platino); inicialmente el potencial se barrió anódicamente aplicando sobrepotenciales desde 0 a 10 V a una velocidad de barrido de 80 mV s<sup>-1</sup>, ya que el objetivo era ver la respuesta del material en este rango de sobrepotencial.

### *2.5.2. Caracterización de la PAA en aluminio 5N*

Las morfologías de las nano-estructuras de alúmina porosa anódica se examinaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 6490 LV, equipado con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)). El espesor de la PAA se estimó a partir de las imágenes en sección transversal obtenidas mediante SEM en las muestras anodizadas a diferentes tiempos. El procesador de imagen WSxM 5.0<sup>79</sup> y el software Image J<sup>80</sup> se emplearon para calcular y analizar transformadas de Fourier rápidas (FFT) bidimensionales y la relación de regularidad a partir de las micrografías SEM. La FFT proporciona información sobre la periodicidad de la estructura<sup>81</sup>. Para cada conjunto de condiciones experimentales, el análisis se realizó a partir de tres imágenes diferentes. Para la razón de regularidad se usaron nueve perfiles de intensidad para los cálculos y para la relación de regularidad promedio se consideraron tres promedios radiales.

### 2.5.3. Caracterización de las nano-columnas de TiO<sub>2</sub>

La morfología de las nano-estructuras de alúmina se examinó en el mismo microscopio SEM mencionado en la sección 2.5.2. Se usó el mismo procesador de imagen y el software empleado en la sección 2.5.2. con el fin de analizar la transformada rápida de Fourier (FFT) y la relación de regularidad de las micrográficas SEM. Se realizó espectroscopía micro Raman usando un espectrómetro Horiba Jobin Yvon Labram HR equipado con un láser He-Ne (0,10 mW, 632 nm) y un detector de matriz CCD (1024 x 256 píxeles). Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron en un difractómetro de rayos X X'Pert PRO MPD con una fuente de radiación Cu k  $\alpha$ 1. Los datos se registraron en el rango de  $2\theta$  de 20–90 °, con el difractómetro en una configuración de ángulo de desviación con un ángulo de incidencia de 1°. Los patrones se analizaron con el programa HighScore, usando la tarjeta estándar ICSD 98-016-9623 para la fase de rutilo e ICSD 98-016-9628 para la fase de anatasa. Además, se realizaron análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo Tecnai G2 F20 S-Twin TMP, con una fuente de emisión de campo, resolución de 0.1 nm en 200 kV, aumento máximo en TEM 1.0 MX, cámara GATAN US 1000XP-P y EDX Oxford Instruments XMAX. HRTEM y SAED (área seleccionada de difracción de electrones). Las imágenes se analizaron utilizando el software Digital Micrograph con el script Difftools <sup>82</sup> y CrysTBox <sup>83</sup>. Las fases cristalinas se identificaron por análisis de espaciado  $d$  según los archivos pdf: rutilo (01-088-1172), anatasa (01-089-4921). Además, se hicieron cortes transversales mediante FIB, se le puso una cinta de carbono en la capa de Ti como soporte, debido a que la muestra es muy frágil.

También hay una capa de protección depositada encima de la muestra (capa de carbono y Pt), ésta es una capa de protección contra el haz de iones. El equipo usado fue STEM: HITACHI HD-2000 EDAX, FIB: HITACHI FB-2100.

#### *2.5.4. Medidas de potencial de superficie mediante SKPFM y electroquímicas*

El volta-potencial de superficie se midió mediante SKPFM, se empleó un sistema MFP-3D AFM, referencia Asylum Research de Oxford Instruments. Las propiedades electroquímicas se examinaron mediante impedancia electroquímica y voltametría cíclica (CV) a diferentes velocidades de barrido ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) en 1M de sulfato de amonio ( $\text{pH} = 7$ ) con un electrodo de referencia de Ag / AgCl (1M KCl) (electrodo metrohm 6.0 / 29.100 de Autolab) y un contra-electrodo de platino. Las voltametrías e impedancias se llevaron a cabo en un sistema electroquímico BAS ZANHER IM6. Se comenzó en ambos casos desde el potencial a circuito abierto (OCP), el cual se dejó estabilizar durante una hora antes de realizar las voltametrías cíclicas. El barrido de voltaje se realizó desde  $-1.8 - 0 \text{ V}$ . Luego de realizar las CV se realizaron las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y para esta se estabilizó el OCP durante 3 h. Las muestras se escanearon con un rango de frecuencia de 100 kHz a 5 mHz el número de puntos por década de frecuencia que se registraron fue 7 puntos por década, con una señal sinusoidal de 10 mV, todos los ensayos se hicieron en el OCP.

## 3. Capítulo 3

# Electropulido en dos pasos de aleaciones de aluminio empleando la solución Brytal

En este capítulo se realizó un proceso de electropulido en dos pasos empleando la solución Brytal, el cual no se había hecho antes para aleaciones de aluminio. Los resultados mostrados aquí son obtenidos por primera vez. En la literatura, el electropulido en dos pasos ha sido reportado solamente para Ti<sup>32,84</sup>,

dejando en evidencia que, cuando se emplea un proceso de electropulido en dos pasos se obtiene una rugosidad mucho menor que cuando se emplea un solo electropulido. Por otro lado, la solución Brytal permite que el proceso de electropulido sea amigable con el medio ambiente ya que no usa reactivos peligrosos que atenten contra la salud. En relación con los objetivos de la tesis es bien sabido que, para obtener estructuras altamente ordenadas de alúmina por medio de anodizado, varios autores enfatizan que es necesario partir de una superficie de aluminio de muy baja rugosidad, para facilitar que las membranas obtenidas en el anodizado sean altamente ordenadas<sup>16,85</sup>. De este modo se implementó el proceso de electropulido en dos etapas para las aleaciones de aluminio, obteniendo una menor rugosidad si se compara con los métodos ya reportados. Para tal fin se seleccionaron tres aleaciones de aluminio (5N, 1100 y 8005), las cuales fueron electropulidas en un proceso de dos pasos con la solución Brytal. Partiendo de la literatura la cual muestra que la solución Brytal ha sido empleada únicamente para aluminio de alta pureza, se eligieron estas aleaciones con el fin de ver el efecto que tienen los elementos de aleación en el electropulido, así como mostrar que, aunque se tiene un material muy aleado (8005) es posible obtener superficies especulares empleando la solución Brytal bajo un proceso de electropulido de dos pasos. Se evaluó la influencia de los parámetros del proceso tales como: voltaje y tiempo de electropulido en la rugosidad y reflectividad de las muestras. La morfología y la composición química de las partículas correspondientes a las segundas fases en las muestras electropulidas se analizaron por SEM-EDS, la rugosidad de las superficies electropulidas se midió con AFM y la

reflectividad se evaluó con un espectrofotómetro UV-vis, obteniendo alta reflectividad para el aluminio de alta pureza (5N). Sin embargo, para las aleaciones de aluminio (1100 y 8005) la reflectividad disminuyó debido a las partículas de segunda fase.

### **3.1. Comportamiento electroquímico de las aleaciones de aluminio durante el electropulido en dos pasos**

En la Figura 1 se presenta la curva densidad de corriente contra el tiempo de electropulido para las diferentes aleaciones de aluminio, cuyo proceso se llevó a cabo en dos etapas. Cada gráfico compara los resultados del electropulido de dos pasos para cada material. El primer paso de electropulido muestra un aumento gradual de la corriente durante la mayor parte del tiempo con una ligera disminución hacia el final del proceso. En el segundo proceso de electropulido, la corriente es menor que la reportada en el primer paso, este fenómeno se observó en todas las aleaciones de aluminio evaluadas. Los valores de corriente registrados para el aluminio de alta pureza (Figura 1 (a)) son más altos que para las aleaciones de aluminio (Figura 1 (b) y (c)), debido a que en las aleaciones 1100 y 8005 los elementos de aleación que están en la superficie no se disuelven, por lo cual el área expuesta a la disolución es menor que en la superficie de aluminio 5N. En este caso, el menor contenido de impurezas aumenta el área expuesta y, por tanto, la densidad de corriente.

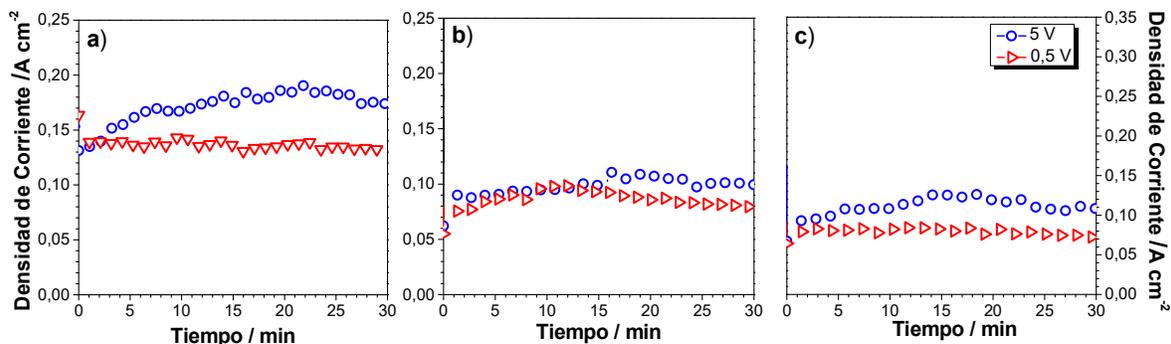


Figura 1. Curva densidad de corriente vs tiempo de electropulido, para las dos condiciones elegidas en las aleaciones de aluminio: (a) 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

Las curvas de polarización anódica para las aleaciones de aluminio en estudio se obtuvieron en la solución Brytal bajo las condiciones de trabajo mencionadas en el procedimiento experimental, con el fin de analizar sí las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso de electropulido son las adecuadas. Las curvas de polarización se muestran en la Figura 2 y tienen una respuesta de corriente anódica típica para sistemas de electropulido, es decir, al inicio del proceso la corriente tiene un incremento, ya que en ese punto ocurre una disolución no controlada (zona I); luego, aparece una meseta la cual corresponde al electropulido y en esta zona el proceso de disolución es estable (zona II). Finalmente, una última zona III, en la cual la densidad de corriente aumenta en este punto del ensayo, pues la muestra está sometida a procesos de corrosión por picadura. El ensayo realizado en este caso solamente evaluó el comportamiento de las aleaciones de aluminio en las zonas I y II. Generalmente se busca trabajar en los voltajes donde se encuentra la meseta <sup>19</sup>. En el caso del voltaje de 0.5 V, la densidad de corriente es mucho menor que la registrada para 5 V en todas las

aleaciones de aluminio, los resultados bajo estas condiciones mostraron que se realizó un alisado final a las muestras. Por otro lado, para el voltaje de 5 V, la densidad de corriente se encuentra en la meseta. Para la solución Brytal a las condiciones evaluadas la curva de polarización anódica no mostró zona de picadura o generación de oxígeno, la cual se encuentra luego de la meseta donde la corriente es estable. En las curvas de polarización anódica (Figura 2), también se observa cómo se obtiene una mayor densidad de corriente para el aluminio de alta pureza, mientras que las aleaciones de aluminio 1100 y 8005 presentan densidades de corriente mucho más bajas y respuestas C–V similares. Esto se debe a que los elementos de aleación disminuyen el área expuesta durante el proceso de electropulido haciendo que la densidad de corriente disminuya para las aleaciones 1100 y 8005.

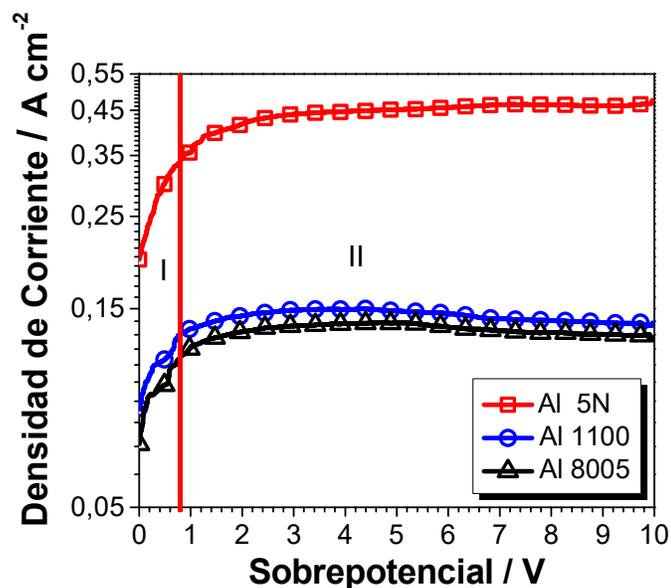


Figura 2. Curvas de polarización anódica de las aleaciones de aluminio en la solución Brytal, medidas después de la polarización potencioestática en una disposición de dos electrodos a una tasa de barrido de 0 V a 10 V a  $dE / dt = 80 \text{ mVs}^{-1}$ , en la gráfica se resaltan las zonas I (disolución no controlada) y II (disolución estable). Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

La densidad de carga vs. tiempo de electropulido en dos pasos de las tres aleaciones de aluminio se muestra en la Figura 3; cada gráfico presenta los resultados de los dos pasos de electropulido. La densidad de carga hasta cierto momento del proceso muestra un comportamiento similar para las tres aleaciones 5N, 1100 y 8005. Desde este punto (10 min 20 min y 5 min respectivamente), la pendiente de la curva para el primer paso de electropulido (5 V) es más alta que la pendiente del segundo paso de electropulido en todos los materiales. La superficie con mayor rugosidad tiene una mayor área efectiva y para disminuir la rugosidad es necesario aplicar más corriente, dando como resultado una pendiente con una mayor inclinación. A 0.5 V las pendientes son menores, ya que para estos casos la superficie de partida tiene una menor rugosidad, por lo que se requiere una corriente menor (Figura 2).

Esto se ve reflejado en la densidad de carga en el primer paso de electropulido es mayor, ya que en este primer paso es necesario disolver la capa de óxido y disminuir la rugosidad del material. Los resultados de la densidad de carga fueron calculados a partir de las densidades de corriente experimentales (Figura 2), donde se observa una disminución de la rugosidad en el primer paso de electropulido. Por otro lado, se observa una mayor densidad de carga para el aluminio de alta pureza en ambos pasos (5N) en comparación con las otras aleaciones, debido a que el área efectiva es mucho mayor ya que es este aluminio no tiene elementos de aleación que interfieran en el proceso de electropulido.

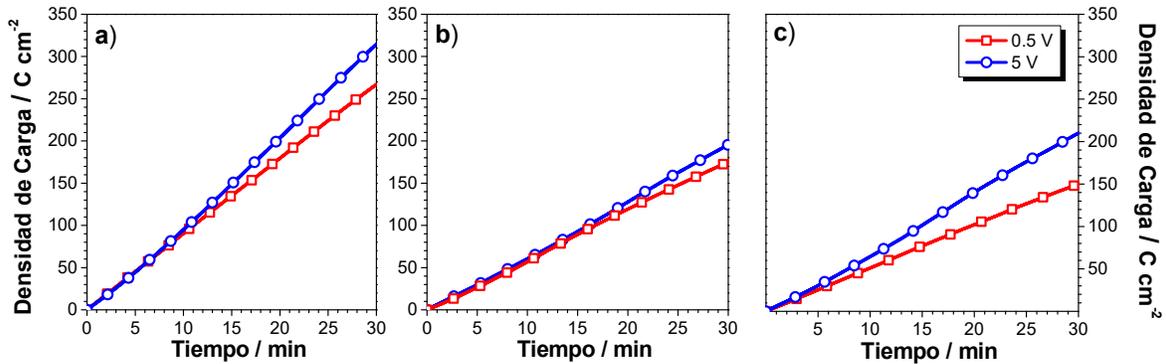


Figura 3. La respuesta de tiempo de densidad de carga para los dos pasos del pulido electroquímico para las tres aleaciones de aluminio: (a) 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

Las diferencias en el proceso de electropulido están relacionadas con la composición química de cada aleación (Tabla 1). La densidad de carga total aplicada a todos los materiales se observa en la Tabla 3. Las aleaciones 1100 (Figura 3 (b)) y 8005 (Figura 3 (c)) tienen un comportamiento similar con respecto al primer paso de electropulido. Sin embargo, en el segundo paso de electropulido, en la aleación 8005 la densidad de carga aplicada es menor, lo cual probablemente esté relacionado con la mayor cantidad de elementos de aleación de este material. La cantidad de metal disuelto en cada paso del proceso de electropulido obtenido experimental y teóricamente, usando la ley de Faraday.

Tabla 3. Cantidad de metal disuelto después del proceso de electropulido en dos etapas y la densidad de carga total aplicada en ambos procesos.

Muestra	Valor teórico ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Valor experimental ( $\text{mg cm}^{-2}$ )	Carga total ( $\text{C cm}^{-2}$ )
Al 5N	54.3	$40.7 \pm 6.4$	582
Al 1100	34.7	$32.3 \pm 1.9$	372
Al 8005	33.6	$31.8 \pm 0.1$	360

Para los cálculos teóricos basados en la ley de Faraday, se tomó como base que sólo el aluminio es disuelto durante el proceso, sin tener en cuenta las segundas fases que están presentes en las aleaciones de aluminio. La cantidad de metal disuelto en el proceso es mayor para el aluminio de alta pureza, y a medida que la cantidad de elementos de aleación se incrementa ésta disminuye. Como los valores teóricos calculados a partir de la ley de Faraday son más altos que los experimentales, se evidencia que la eficiencia actual del proceso decae, debido a la reacción en el cátodo asociada con la formación de oxígeno. La baja eficiencia es más evidente para 5N, en el que se puede calcular un valor de alrededor del 75 %, mientras que aproximadamente el 93 % y el 94 % se obtienen para las aleaciones 1100 y 8005, respectivamente. La eficiencia del proceso está relacionada con el área efectiva que se disuelve durante el electropulido, en el caso del aluminio 5N el área es mayor si se compara con las aleaciones 1100 y 8005, ya que estas tienen elementos de aleación que no se disuelven durante el proceso, lo que hace que el área efectiva sea menor, lo cual influye en la eficiencia del proceso de electropulido en dos pasos.

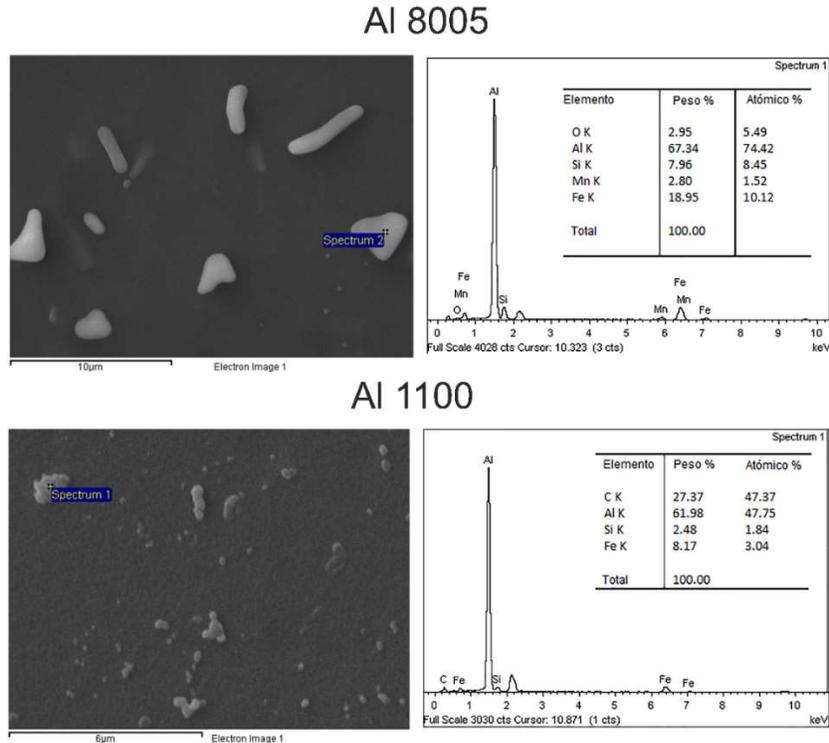
### ***3.2. Análisis de las superficies obtenidas luego del electropulido en dos pasos para las aleaciones de aluminio***

La Figura 4 muestra las micrografías SEM de la superficie de las muestras electropulidas. El aluminio de alta pureza (5N) muestra una superficie lisa y homogénea en toda el área de la muestra (Figura 4 (a)), mientras que en el Al 1100 (Figura 4 (b)) y Al 8005 (Figura 4 (c)), las segundas fases presentes en las

aleaciones se ven como partículas brillantes en la superficie. En el Al 1100, la fase en equilibrio con aluminio es  $\text{FeAl}_3$ <sup>86</sup>, mientras que en el Al 8005 la fase que está en mayor proporción es  $\text{FeSiAl}_5$ <sup>87</sup>. Las partículas en el Al 8005 (Figura 4 (c)) exhiben un tamaño mucho más grande que las observadas en el Al 1100. El análisis de EDS de las partículas (Figura 5) confirma que estas contienen los elementos de aleación enumerados en la Tabla 1.



*Figura 4. Micrografías SEM-SE (electrones retrodispersados sigla en inglés) de la topografía de la superficie de las muestras después del proceso de electropulido en dos etapas para las tres aleaciones de aluminio diferentes: (a) Al 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.*



*Figura 5. Micrografías SEM-SE de las aleaciones 1100 y 8005 y análisis EDS de las aleaciones de aluminio 8005 y 1100 después del tratamiento de electropulido en dos pasos. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.*

En la Figura 6 se muestra la topografía de la superficie 3D obtenida por AFM para las muestras electropulidas. Estos resultados son congruentes con los resultados de las micrografías SEM (Figura 4) ya que, en todos los materiales, el segundo paso de electropulido reduce la rugosidad significativamente, especialmente para el aluminio de alta pureza que muestra la superficie más homogénea. Comparando las imágenes AFM, para todas las muestras, se observa cómo el segundo paso produce un efecto de suavizado del material de la matriz, mientras que para los sustratos aleados las partículas de la segunda fase no se ven

afectadas por su naturaleza catódica en comparación con la matriz de aluminio 88-

91 .

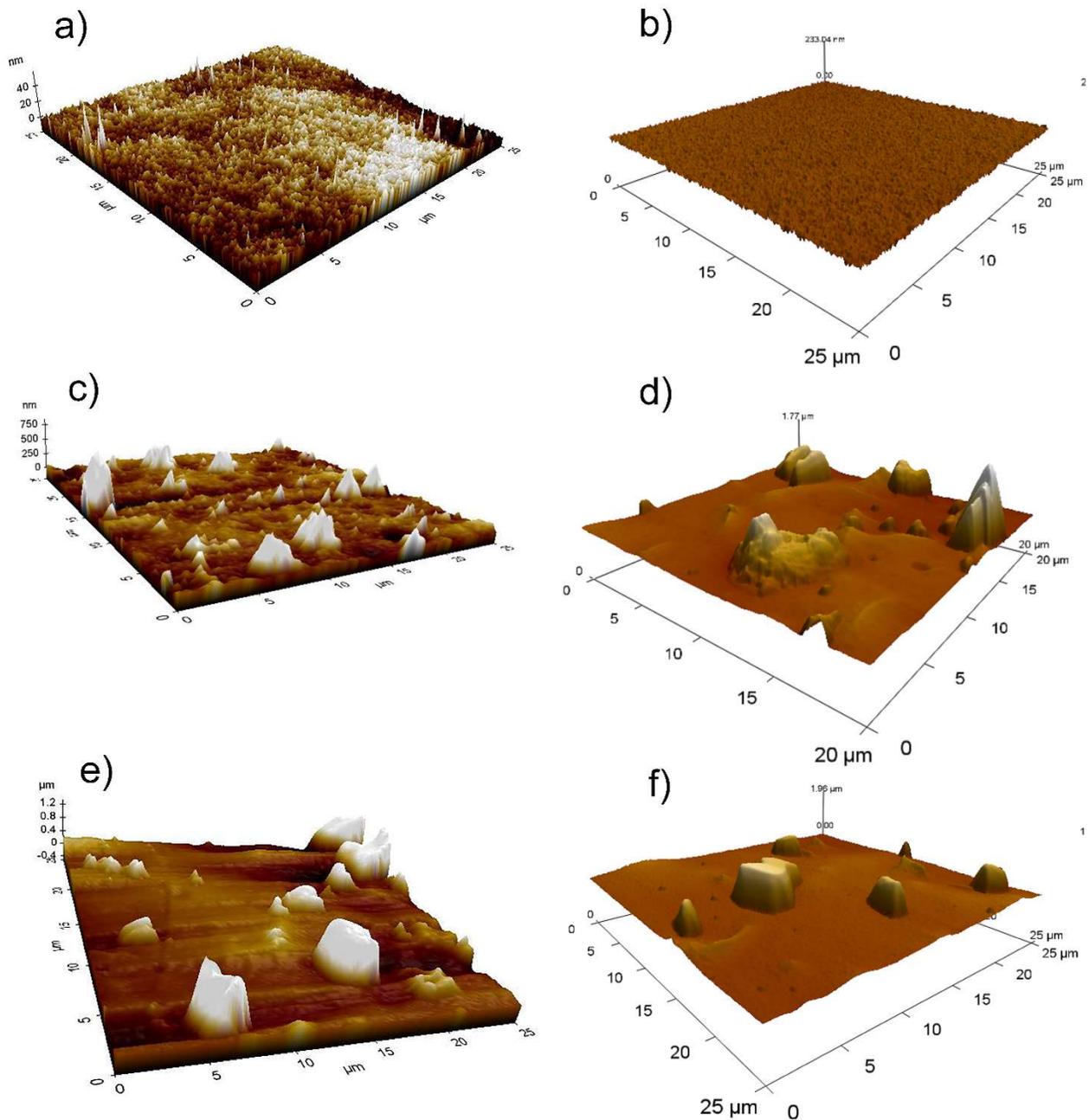


Figura 6. Imágenes AFM en 3D de áreas de  $25 \times 25 \mu\text{m}$ , de las muestras luego de ser electropulidas en el primer paso (5 V), (a) Al 5N, (c) Al 1100, (e) Al 8005, e imágenes de las muestras después del proceso de electropulido en dos etapas (5 y 0,5 V): (b) Al 5N, (d) Al 1100, (f) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

La Figura 7 muestra los valores promedio de rugosidad obtenidos por AFM para cada paso de electropulido. El aluminio de alta pureza (Al 5N) tiene la menor rugosidad en comparación con las otras aleaciones de aluminio. El mayor valor de rugosidad se obtuvo en la aleación de aluminio Al 8005 debido a la presencia de partículas de segunda fase en la superficie de las muestras. En todos los materiales, se observa que la segunda etapa de electropulido reduce la rugosidad de la superficie entre 2.5–3.5 veces con respecto a la rugosidad obtenida con la primera etapa de electropulido para cada material. En el aluminio de alta pureza (Al 5N), la rugosidad se reduce significativamente desde el primer paso de electropulido en comparación con la muestra lijada con papel abrasivo SiC desde 600 hasta grano 1500.

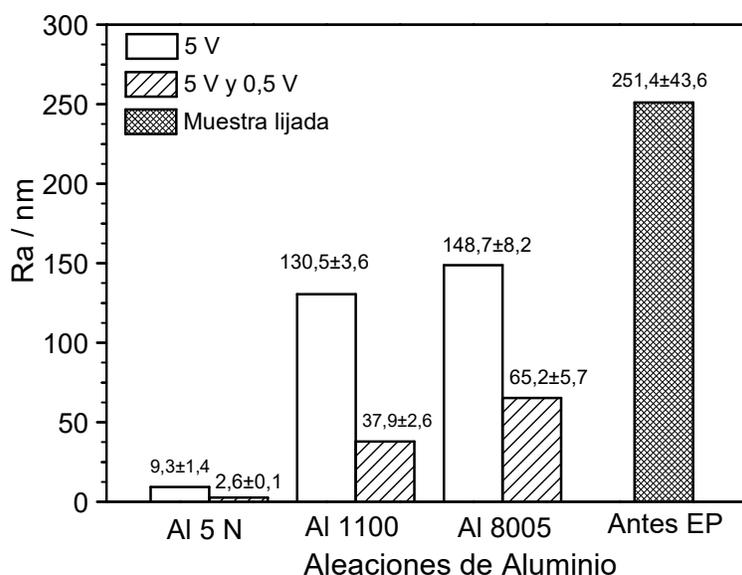


Figura 7. Comparación entre las rugosidades obtenidas en las tres aleaciones de aluminio después del primer proceso de electropulido y el proceso de electropulido en dos pasos. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

La reflectividad de las muestras fue medida en un espectrómetro UV-vis, tomando como referencia un espejo de vidrio comercial de segunda superficie que tiene una reflectividad máxima de aproximadamente 93 % según el fabricante, y se muestra en la Figura 8. Para estudiar la eficiencia del proceso de dos pasos, se comparó la reflectividad de las muestras electropulidas en dos pasos con las superficies obtenidas después de electropulir cada muestra a un solo voltaje 5 y 0.5 V durante un tiempo igual al tiempo total del electropulido de dos etapas proceso. Cada gráfico en la Figura 8 incluye la curva de reflectividad de las superficies obtenidas después de cada uno de los tres procesos de electropulido. Los resultados muestran que el electropulido en dos etapas mejora la reflectividad de todas las aleaciones de aluminio. Sin embargo, se evidencia una diferencia en reflectividad para los diferentes materiales, como se esperaba, la mayor reflectividad se obtuvo en aluminio de alta pureza con un valor máximo de aproximadamente 91 %, para la reflectividad Al 1100 es de aproximadamente 86 % en su punto más alto, mientras que para Al 8005 fue alrededor del 84 %. Se debe tener en cuenta que no importa la longitud de onda de radiación de la reflectividad de la muestra en orden decreciente es Al-5 N > Al-1100 > Al-8005.

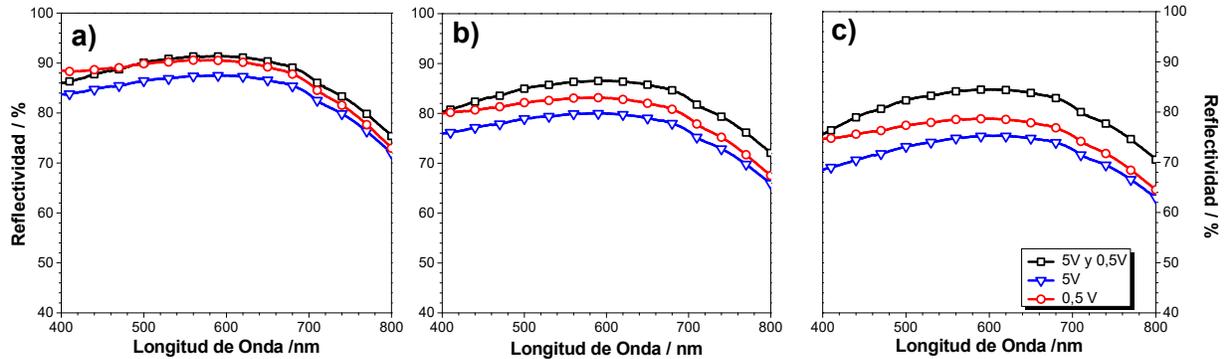


Figura 8. Mediciones de reflectividad para las aleaciones de aluminio bajo diferentes tratamientos de electropulido. Cada gráfico compara la reflectividad de los dos pasos de electropulido por separado y el electropulido en dos pasos combinado para los siguientes materiales: (a) Al 5N, (b) Al 1100 y (c) Al 8005. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

### 3.3. Comportamiento electroquímico de las aleaciones de aluminio

Se propone un proceso de electropulido en dos etapas para el tratamiento superficial de las aleaciones de aluminio en la solución Brytal. Es importante aclarar que con respecto al OCP se aplicaron varios sobrepotenciales para ver el comportamiento de estas aleaciones bajo estas condiciones. Al observar las curvas de polarización anódica para el proceso (Figura 2), se encuentra que los sobrepotenciales en los que se lleva a cabo el proceso de electropulido están en la zona II (disolución estable), la cual es la recomendada en la literatura para alisar una superficie metálica, aunque debe aclararse que los autores emplearon una mezcla de ácido perclórico y etanol (el sobrepotencial elegido para la solución Brytal fue 5 V) <sup>92</sup>. En estas condiciones, las crestas de la superficie se disuelven preferentemente con respecto a los valles, proporcionando así un efecto de pulido o suavizado de la superficie <sup>34,93</sup>. Según la curva de polarización anódica el electropulido en la zona de disolución no controlada donde el proceso no es estable

<sup>92</sup>. Sin embargo, en el presente estudio a pesar de estar en dicha región (0.5 V), no se observó ningún daño en la superficie, como se evidencia en las micrográficas SEM (Figura 4), ya que el sobrepotencial aplicado en este caso es muy bajo para que el proceso tenga una disolución no controlada del material. En este caso, el voltaje tiene el rol de suavizar la superficie. Además, estos voltajes pueden inducir eficazmente el alisado de la superficie de las tres aleaciones de aluminio estudiadas, según lo observado por AFM y presentado en la Figura 6.

A partir de los resultados, se encontró que el proceso de electropulido en dos pasos permite mejorar la apariencia de la superficie de las aleaciones de aluminio utilizando la solución Brytal como una alternativa ecológica. Sin embargo, la cantidad de elementos de aleación y, en consecuencia, las segundas fases afectan la rugosidad y el aspecto final de la superficie según lo revelan los análisis SEM y AFM (Figura 4 y Figura 6). Se puede considerar que durante el primer paso tiene lugar un proceso de macro-alisado, mientras que en el segundo paso se lleva a cabo un micro-alisado, debido a que la segunda etapa de electropulido reduce la rugosidad de manera significativa y, en consecuencia, la rugosidad general de la superficie disminuye (Figura 6). Se encontró que este comportamiento es similar para todas las aleaciones de aluminio estudiadas aquí (Figura 7). Según los resultados de AFM, la segunda etapa de electropulido suaviza principalmente la matriz de aluminio, independientemente de la composición de la aleación. Sin embargo, como las segundas fases no se ven afectadas por el proceso electroquímico, cuanto mayor es la cantidad de elementos de aleación en la aleación de aluminio, mayor es la rugosidad final alcanzada (Figura 5 y Figura 6).

Los valores de rugosidad obtenidos en este capítulo son menores que los resultados reportados utilizando una solución de ácido sulfúrico, fosfórico y crómico para electropulir aluminio comercialmente puro, con una rugosidad superficial final de alrededor de 450 nm <sup>22</sup>. Además, los resultados de rugosidad obtenidos para el aluminio de alta pureza con un  $R_a = 3$  nm, son comparables con un proceso de electropulido realizado en aluminio de alta pureza en una solución de ácido perclórico y ácido sulfúrico que dio como resultado una rugosidad final de  $R_a = 5$  nm <sup>92</sup>.

Durante el electropulido en dos etapas, las segundas fases no se disuelven debido a la composición química que las hace catódicas con respecto a la matriz de aluminio. La densidad de corriente del proceso anódico de electropulido en la solución Brytal es mayor para Al 5N que para las aleaciones de aluminio (Tabla 3), por lo tanto, se disuelve una mayor cantidad de material de sustrato para aluminio de alta pureza (Tabla 3). La presencia de segundas fases reduce el área superficial expuesta durante el proceso, lo que genera una reducción en la corriente y la densidad de carga, especialmente en el Al 8005 debido al mayor tamaño de las segundas fases (Figura 4). El electropulido de la matriz de aluminio en todos los materiales es efectivo en la solución Brytal. Sin embargo, al final las segundas fases modifican la rugosidad superficial de los materiales (Figura 7). En el segundo paso de electropulido, se obtuvo un alisado final de la superficie en todos los materiales. En este paso, la densidad de carga aplicada es menor que en el primer paso de electropulido (Figura 3), ya que la cantidad de material disuelto es menor según lo revela AFM (Figura 6). La aplicación de un bajo voltaje permite formar un mejor

acabado superficial debido a una lenta disolución del material que forma un acabado de espejo, especialmente en Al 5N (Figura 7). El proceso de electropulido en dos etapas informado para la aleación de Ti se implementó con éxito en este trabajo para las aleaciones de aluminio <sup>93</sup>. Como lo discutieron Fushimi y Habazaki, si se emplea un voltaje más alto durante el primer paso, la película de óxido se elimina de la superficie, pero solo después del segundo electropulido a bajo voltaje, se logra una superficie con brillo especular debido a una disminución drástica en la rugosidad de la superficie <sup>32</sup>. En el caso del aluminio, también se eliminó la película de óxido de la superficie durante la primera etapa del proceso de electropulido, lo cual se ve reflejado en la rugosidad final luego del primer paso de electropulido a 5 V, como se muestra en la Figura 6 y Figura 7.

#### **3.4. *Análisis de propiedades ópticas de las superficies electropulidas***

El acabado superficial de las aleaciones de aluminio influye en las propiedades ópticas de los materiales. El aluminio electropulido de alta pureza (Al 5N) tiene buenas propiedades ópticas, con una reflectancia total del 91-92 % debido a la formación de una superficie lisa <sup>94</sup>. El aumento de los elementos de aleación tiene un efecto sobre la rugosidad superficial como se observó en la Figura 6, que afecta la reflectividad de las aleaciones de aluminio (Figura 8). Comparando estos resultados con los valores de reflectividad reportados en la literatura <sup>19</sup>, muestran que el proceso de electropulido en un solo paso en solución Brytal sobre aluminio permite obtener valores de reflectividad del 89 %, al igual que los espejos de aluminio convencionales usados (reflectividad del 89 % para un reflector óptico de

aluminio depositado por PVD)<sup>95</sup>, mientras que la reflectividad máxima obtenida en aleaciones de aluminio de alrededor del 93 % se logró en una mezcla de ácido sulfúrico, fosfórico y crómico como solución de electropulido<sup>22</sup>.

Por lo tanto, el proceso de electropulido en dos pasos empleando la solución Brytal permite la formación de una superficie especular en aluminio utilizando una solución ambientalmente amigable, ya que después del proceso, es fácil tratar la solución debido a que no tiene elementos pesados, disminuyendo los riesgos para el usuario. Se encuentra que el proceso de electropulido en dos pasos es útil para procesar diferentes aleaciones de aluminio como se muestra en este trabajo. Encaminado a los propósitos de este trabajo de investigación, el proceso presentado aquí se puede usar en diferentes aplicaciones en las que se requiere rugosidad superficial o reflectancia superficial en aleaciones de aluminio, por ejemplo, en la obtención de membranas de alúmina altamente ordenadas fabricadas por anodizado.

### **3.5. Conclusiones**

En este capítulo diferentes aleaciones de aluminio (5N, 1100 y 8005) fueron electropulidas usando un proceso de electropulido en dos pasos empleando la solución Brytal, que permite obtener superficies con baja rugosidad, muy prometedoras para ser usadas como espejos o antes de un procesamiento adicional de los sustratos de aluminio. Específicamente este proceso de electropulido será empleado para la formación de las membranas de alúmina que se fabricaran en el próximo capítulo. El aluminio de alta pureza mostró la menor rugosidad debido a la

baja presencia de partículas de segunda fase. Estas partículas en el proceso de electropulido no se disuelven, dado que, para las condiciones electroquímicas empleadas, las partículas son catódicas con respecto al aluminio, generando una disminución en la densidad de corriente. En este capítulo se observó cómo el uso de altos y bajos voltajes tiene un efecto significativo en el alisado de la superficie: los altos voltajes producen un macro-alisamiento, mientras que los bajos voltajes inducen un micro-suavizado. Como resultado, las superficies obtenidas tendrán una respuesta de reflectancia característica, que varía con la región del espectro UV-vis. El electropulido dos etapas mejora la reflectancia en la parte visible del espectro.

Finalmente, la solución de Brytal es amigable con el medio ambiente y, en consecuencia, este proceso de dos pasos es más seguro que los procesos comúnmente utilizados para obtener superficies similares a los espejos.

## 4. Capítulo 4

# Influencia de la temperatura y el tiempo de anodizado en la fabricación de alúmina porosa ordenada en ácido etidrónico

En este capítulo se abordó un objetivo específico relacionado con el estudio del proceso de obtención de membranas de alúmina sobre aluminio de alta pureza (99.999%) con una morfología altamente ordenada, con porosidad y espesor de capa controlada. Para alcanzar este objetivo se investigaron primero las condiciones óptimas de electropulido para obtener superficies con baja rugosidad (capítulo 3) y luego se evaluó el comportamiento durante el crecimiento una membrana porosa de alúmina anódica, formada en aluminio de alta pureza por medio de anodizado en ácido etidrónico. Para este fin se anodizaron láminas de aluminio 5N en una solución de 0.3 M de ácido etidrónico a 25 °C y 40 °C, a un voltaje de anodizado de 270 V. La tasa estimada de crecimiento de óxido fue de aproximadamente 3.9  $\mu\text{m h}^{-1}$  a 25 °C y 20  $\mu\text{m h}^{-1}$  a 40 °C y la eficiencia del proceso de anodizado fue de aproximadamente 80 % y 85 %, respectivamente. Se estudió la influencia de la temperatura del electrolito y el tiempo de anodizado en el

ordenamiento de la alúmina nano-porosa, mediante la relación de regularidad promedio ( $RR_{AVG}$ ) evaluada a partir del perfil de intensidad de la Transformada rápida de Fourier (FFT) conocida por sus siglas en inglés. La FFT y la proporción de regularidad mostraron que, al aumentar la temperatura del electrolito, la cinética del proceso es más rápida, dando como resultado una membrana de alúmina altamente ordenada en un corto tiempo.

#### 4.1. **Anodizado**

La Figura 9 muestra la respuesta de densidad de corriente para las dos condiciones de temperatura evaluadas. Analizando la curva de anodizado para aluminio obtenida en 0.3 M de ácido etidróico, se evidenció que la densidad de corriente durante todo el proceso presentó una ligera disminución exponencial en función del tiempo, luego de pasar por las etapas iniciales de formación de la capa porosa. En la primera etapa transitoria se controló la corriente, ya que el voltaje aumentó linealmente durante 150 s de 0 a 270 V (Figura 9 (a) y (b)). Éste paso corresponde a la formación y el crecimiento de una capa barrera homogénea. La segunda etapa transitoria se inicia cuando el voltaje es constante. La densidad de corriente disminuye rápidamente a valores cercanos a  $0.001 \text{ A cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0.003 \text{ A cm}^{-2}$  a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; después de este punto comienza la formación de poros no uniformes en toda la capa anódica <sup>96</sup>. Luego, la densidad de corriente aumenta hasta  $0.008 \text{ A cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $0.016 \text{ A cm}^{-2}$  a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ; esto indica el final de la segunda etapa transitoria, donde finaliza la formación de la capa porosa <sup>96</sup>. Finalmente, se observa una ligera disminución de la densidad de corriente a medida que crece la película

de PAA <sup>96</sup>. Como el proceso de anodizado se realizó a un voltaje constante de 270 V y de acuerdo con la ley de Ohm, la densidad de corriente es inversamente proporcional a la resistencia eléctrica ejercida por la PAA, dando como resultado la disminución de la densidad de corriente a medida que el tiempo de anodizado aumenta <sup>97</sup>.

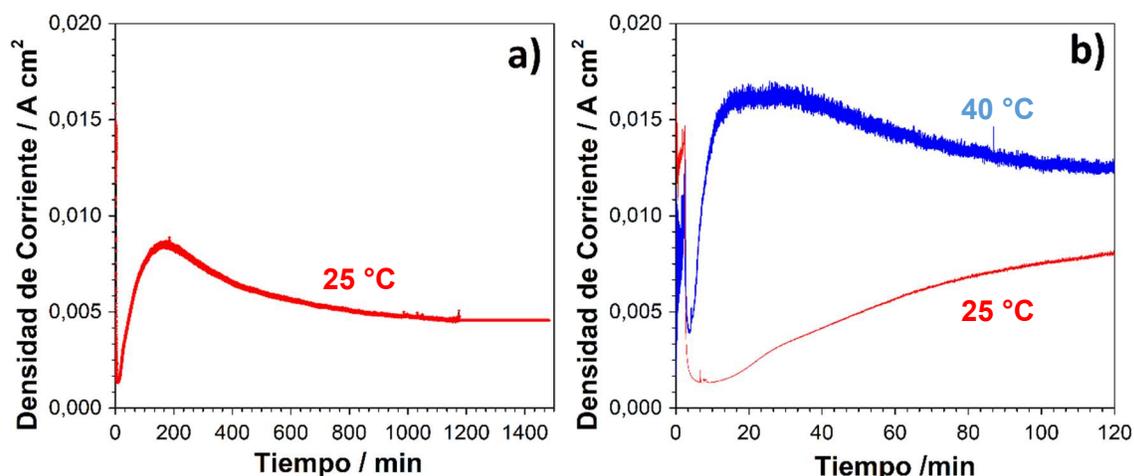


Figura 9. Curva de densidad de corriente vs. tiempo de anodizado, el proceso fue realizado en 0.3 M de ácido etidróico a 270V. a) 25 °C a las 25 h, b) 25 °C y 40 °C a las 2 h. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

El comportamiento de la densidad de corriente para ambas condiciones de anodizado es similar, pero la tasa de crecimiento es diferente según lo sugerido por la densidad de carga involucrada en cada caso. Para 40 °C el proceso fue más rápido, consumiendo una densidad de carga de aproximadamente 150 C.cm<sup>-2</sup>, mientras que para 25 °C el proceso fue más lento y la densidad de carga fue de alrededor de 496 C.cm<sup>-2</sup>, valores calculado a partir de la curva de anodizado. La Figura 9 (b) muestra la densidad de corriente a 40 °C y 25 °C, hasta 2 h. Mientras

que a 40 °C el proceso ha terminado a las 2 h, a 25 °C todavía está en las etapas iniciales.

#### **4.2. Ordenamiento de las películas formadas**

La Figura 10 muestra la FFT, imágenes de perfil de intensidad y las micrografías SEM de la superficie de aluminio nano-texturizado, después de la eliminación total de la capa anódica formada a 25 °C a 270 V con una solución 0.05 M de KOH a 50 °C. La razón de disolución en estas condiciones fue de 2  $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Cada grupo de micrografías (a–c) (d–f), (g–i), (j–l), (m–o) y (p–r) se tomó en un momento diferente del proceso de anodizado, mostrando cómo aumenta el nivel de ordenamiento con el tiempo de anodizado. La FFT y el perfil de intensidad se realizaron por triplicado para calcular el radio de regularidad. En las primeras horas, la nano-estructura no está ordenada (Figura 10 (a)). Después de 16 h de anodizado, la estructura empezó a volverse altamente ordenada, pero sólo después de 25 h, se observó que toda la nano-textura está altamente ordenada (Figura 10 (p)). En correspondencia, durante las primeras horas del proceso, la FFT no estaba definida por los seis puntos brillantes característicos que forman un hexágono, ya que tenía la forma de un disco difuso. A las 16 h de anodizado, se observan levemente los seis puntos brillantes (Figura 10 (n)) y justo después de 25 h de anodizado la FFT muestra claramente un patrón de seis puntos brillantes en las esquinas formando un hexágono, lo que confirma que la estructura en esta condición está altamente ordenada (Figura 10 (q)).

La Figura 11 muestra las micrografías SEM, FFT y perfiles de intensidad de las muestras anodizadas a 40 °C, después de la eliminación de la capa anódica. Las

micrografías SEM muestran que sólo después de 60 min de anodizado se obtiene una estructura altamente ordenada (Figura 11 (j)) que se mantuvo así durante los minutos siguientes del proceso (Figura 11 (n)). Por otro lado, en los primeros minutos del anodizado la textura no está muy ordenada (Figura 11 (a), (d), y (g)) y la FFT muestra un patrón en forma de disco (Figura 11 (b), (e), y (h)), mientras que a 60 min de anodizado, la FFT muestra un patrón de seis puntos brillantes que forman un hexágono (Figura 11 (k)) pero no es tan clara como la FFT obtenida para las muestras anodizadas durante 90 y 120 min (Figura 11 (n) y (q)). En las Figura 10 y Figura 11, también se muestran los perfiles de intensidad tomados de las imágenes FFT. Con estos perfiles, es posible calcular la razón de regularidad ( $RR_{AVG}$ ) usando la Ecuación 1 <sup>98</sup>.

$$RR_{AVG} = \frac{I}{W_{1/2}} * \frac{\sqrt{n}}{S^2} \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde I es la intensidad máxima de los perfiles de intensidad FFT,  $W_{1/2}$ : es su ancho total a la mitad del máximo (FWHM), n: es el número de poros, S: el área superficial analizada ( $28.60 \mu\text{m}^2$  aproximadamente). Los  $RR_{AVG}$  calculados para las muestras anodizadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , que emplean cada ecuación, se muestran en la Tabla 4. Comparando los valores de  $RR_{AVG}$  calculados para las dos condiciones, se puede observar que un alto nivel de ordenamiento se logra rápidamente cuando se anodiza a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  y 270 V, donde las estructuras altamente ordenadas se pueden obtener a menos de 2 h, mientras que el anodizado a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 270 V requiere un tiempo de al menos 25 h para obtener una PAA altamente ordenado.

*Tabla 4. Relación de regularidad ( $RR_{AVG}$ ) calculada para las muestras procesadas a una temperatura de 25 °C y 40 °C a diferentes tiempos de anodizado.*

T = 25 °C		T = 40 °C	
Tiempo (h)	$RR_{AVG}$	Tiempo (h)	$RR_{AVG}$
4	0.0635	0.25	0.0302
6	0.0979	0.5	0.0903
10	0.0983	0.75	0.0891
11	0.1598	1	0.2877
16	0.1798	1.5	0.3765
25	<b>0.3303</b>	2	<b>0.4451</b>

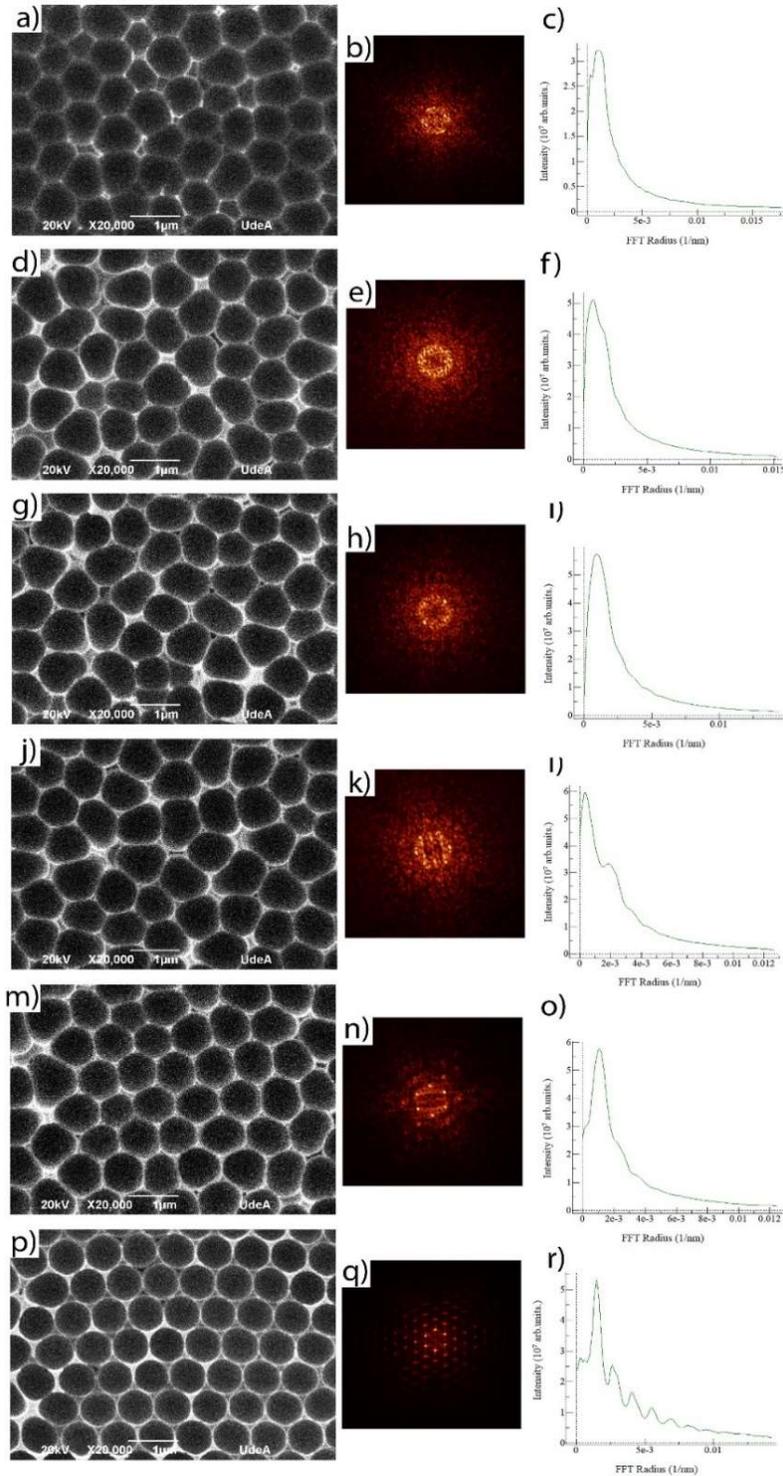


Figura 10. Micrografías SEM-SE de la evolución de la nano-textura de aluminio con el tiempo de anodizado para el aluminio 5N anodizado en una solución 0.3 M de ácido etidrónico a 270 V, 25 °C por (a–c) 4 h; (d–f) 6 h; (g–i) 10 h; (j–l) 11 h; (m–o) 16 h y (p–r) 25 h del proceso de anodizado. La nano-textura mostrada es luego de disolver la capa anódica completamente en una solución de 0.05M de KOH. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

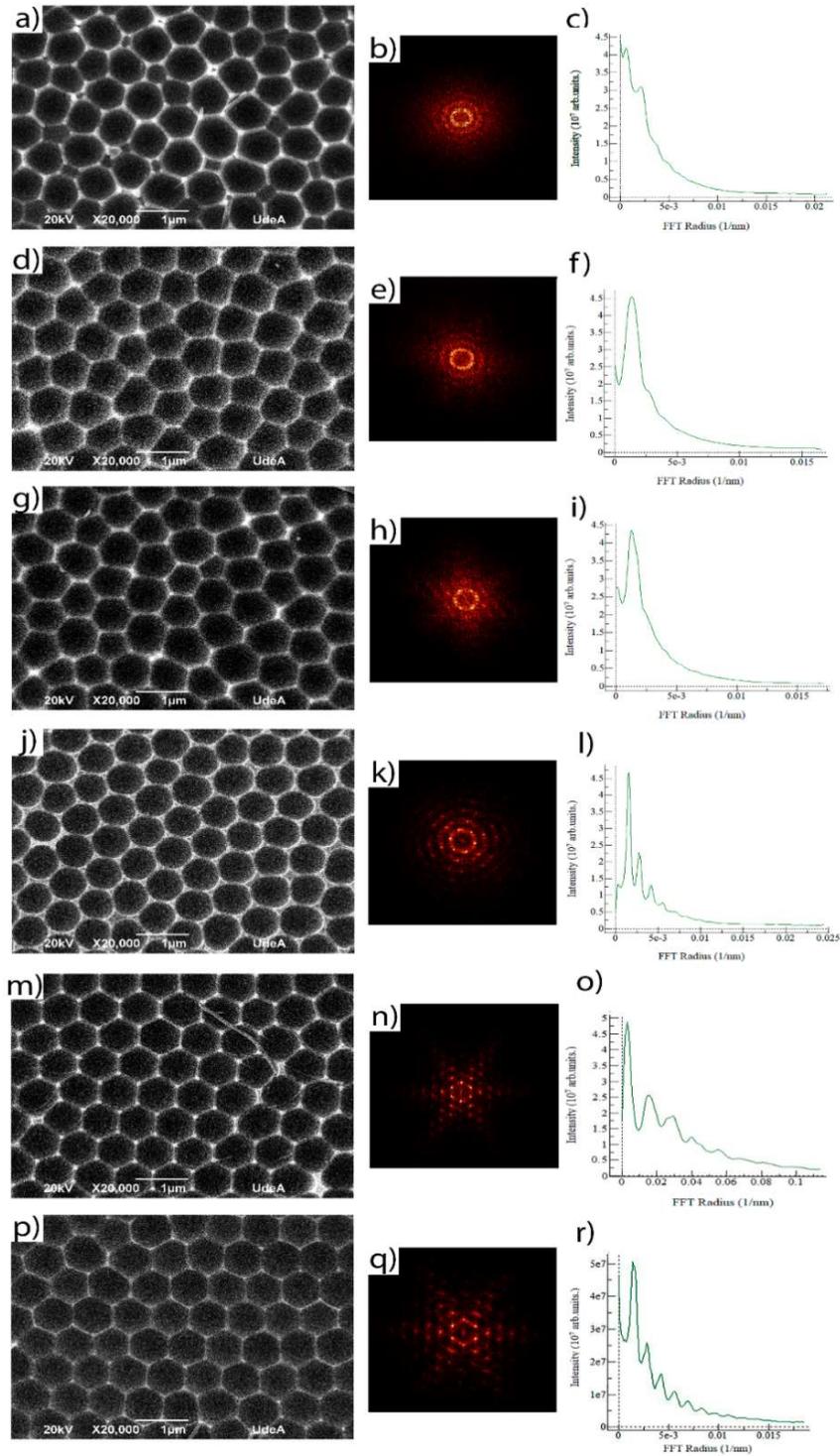


Figura 11. Micrografías SEM-SE de la evolución de la nano-estructura con el tiempo de anodizado para el aluminio anodizado mediante 0.3 M de ácido etidrónico a 270 V, 40 °C. por (a–c) 15 min; (d–f) 30 min; (g–i) 45 min; (j–l) 60 min; (m–o) 90 min y (p–r) 120 min del proceso. La nano-textura mostrada es luego de disolver la capa anódica completamente en una solución de 0.05M de KOH. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

Al graficar los valores de  $RR_{AVG}$  contra el tiempo de anodizado, se revela que en ambos casos existe una relación lineal entre estos dos parámetros (Figura 12). Sin embargo, la pendiente de la curva aumenta cuando la temperatura del electrolito es alta, es decir, cuando se pasa de 25 °C a 40 °C.

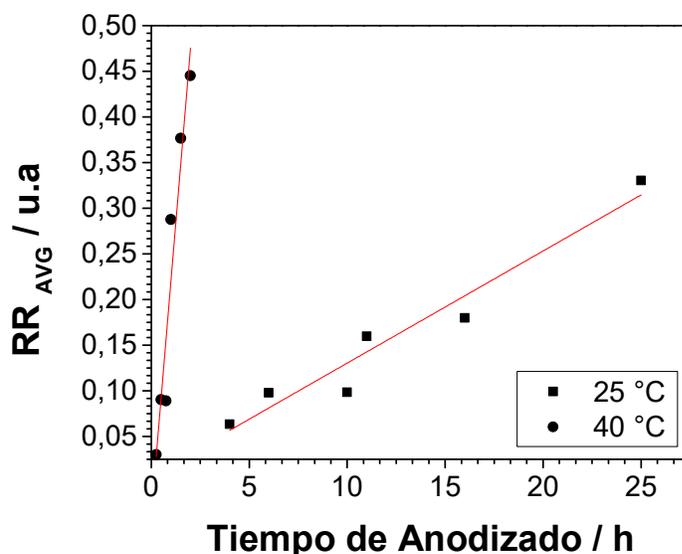


Figura 12. Relación de regularidad vs. tiempo de anodizado para aluminio anodizado mediante 0.3 M de ácido etidróico a 270 V a una temperatura de electrolito de 25 °C (■) y 40 °C (●). Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

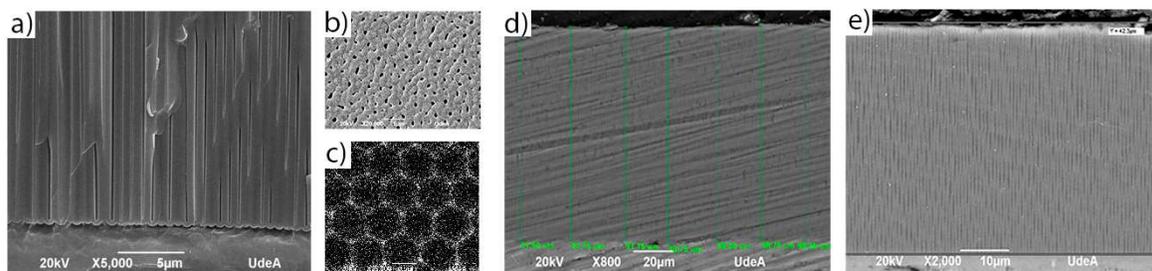


Figura 13. Micrografías SEM-SE corte trasversal y de la superficie de la capa de PAA obtenida en 0.3 M de ácido etidróico a 270 V. a) Sección transversal de una PAA formada a 2 h, 40 °C. b) Morfología de la superficie de la PAA formada a 2 h, 40 °C. c) Base de la PAA altamente ordenada luego de disolver la PAA en KOH obtenida a las mismas condiciones que b). d) Espesor de alumina fabricada a 25 h, 25 °C. e) Espesor de alumina a 2 h, 40 °C. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

La Figura 13 muestra el cambio en la morfología durante el anodizado para la muestra obtenida a 40 °C. Los espesores experimentales fueron  $40.06 \pm 0.28 \mu\text{m}$  para 2 h, 40 °C y  $98.00 \pm 0.44 \mu\text{m}$  para 25 °C, 25 h. Al observar la sección transversal de la muestra anodizada (Figura 13 (a)), se observa cómo la morfología de los poros cambia desde la parte superior a la inferior de la capa anódica. Aunque los poros en las etapas iniciales están desordenados (Figura 13 (b)), al final del proceso la textura cambia a altamente ordenada (Figura 13 (c)). Sin embargo, como la estructura desordenada se encuentra en la parte superior (Figura 13 (b)), ésta puede disolverse parcialmente luego del primer anodizado mediante una solución 0.05 M de KOH a 50 °C y así es posible obtener una estructura altamente ordenada sin un segundo paso de anodizado (Figura 14 (a)).

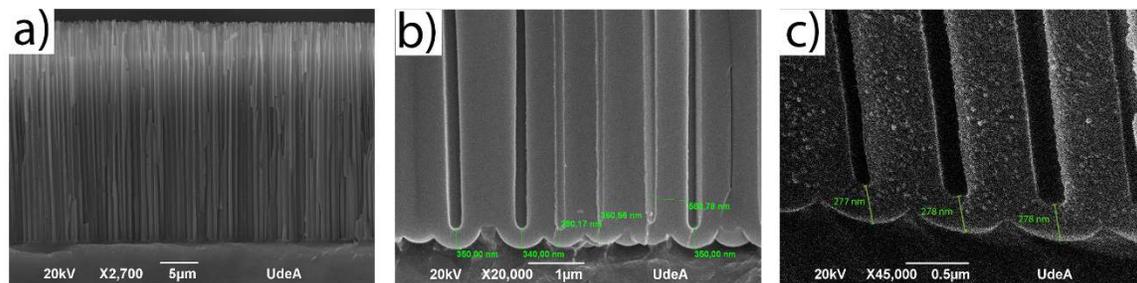


Figura 14. Micrografías SEM-SE de las PAA fabricadas en 0.3 M de ácido etidróico a 270 V. a) Membranas de alúmina altamente ordenadas obtenidas bajo un proceso de anodizado en una etapa, 2 h a 40 °C, luego se disuelve parcialmente el óxido anódico en 0.05 M de KOH a 50 °C, b) Espesores de la capa de barrera de alúmina en la base de los poros para 25 °C y c) para 40 °C. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

Por otro lado, se calculó los parámetros geométricos de las PAA obtenidas en 0.3 M de ácido etidróico a 270 V en las dos temperaturas evaluadas, los datos son mostrados en la Tabla 5. Es importante resaltar que los parámetros geométricos

de las membranas de alúmina no cambian con la temperatura, en este caso el voltaje de anodizado y el electrolito seleccionado son los encargados de cambiar estos parámetros <sup>42,97</sup>.

*Tabla 5. Características geométricas de la membrana de alúmina fabricada en 0.3 M de ácido etidróico.*

<b>Membrana de alúmina</b>			
<b>Voltaje de anodizado (V)</b>	<b>Diámetro promedio de la celda hexagonal (nm)</b>	<b>Diámetro promedio de los poros (nm)</b>	<b>Densidad de población de poros / celdas hexagonales (cm<sup>-2</sup>)</b>
270	791 ± 62	261 ± 19	2.0 x 10 <sup>6</sup>

#### **4.3. Análisis de las micrografías SEM para las películas formadas en 0.3 M de ácido etidróico**

Se estudió el proceso de anodizado para aluminio de alta pureza en ácido etidróico 0.3 M a dos temperaturas diferentes (25 °C y 40 °C) y 270 V. En las Figura 10 y Figura 11, las micrografías SEM fueron tomadas luego de anodizar y disolver la PAA en 0.05 M de KOH a 50 °C, dejando ver como la textura va evolucionando desde desordenada hasta altamente ordenada y se analizaron junto con sus patrones de FFT. Para una retícula triangular con una disposición de poros hexagonales, el patrón de FFT consiste en seis puntos distintos en los bordes de un hexágono de las Figura 10 (q) y Figura 11 (q)) <sup>99,100</sup>. En el caso opuesto (Figura 10 (b) y Figura 11 (b)), donde hay una perturbación, la FFT se caracteriza por un patrón en forma de disco, lo que concuerda con los resultados reportados en la literatura <sup>101–103</sup>. A medida que el orden de la estructura porosa mejora con el tiempo de

anodizado, también el patrón de seis puntos brillantes se vuelve gradualmente más intenso en el patrón de FFT correspondiente para cada condición.

Con el fin de obtener una visión más profunda de la regularidad de la disposición de los poros, se realizó un análisis cuantitativo basado en los perfiles de intensidad obtenidos <sup>98,99,104</sup>. Las proporciones de regularidad ( $RR_{AVG}$ ) se calcularon a partir del perfil promedio de FFT para varios tiempos de anodizado (Tabla 4). El  $RR_{AVG}$  calculado para 0.3 M de ácido oxálico, muestra que cuando la temperatura aumenta se forma una nano-estructura altamente ordenada con tiempos de anodizado cortos <sup>13,105</sup>. Esto se puede atribuir a una reorganización más rápida de los poros que se producen en la interfaz metal/óxido durante el rápido crecimiento del óxido a temperaturas más altas. En consecuencia, se observa una mejor disposición de las concavidades en la superficie de aluminio después del anodizado, esto se evidencia en la textura mostrada en la Figura 10 (p) y Figura 11 (p) luego de disolver la membrana de alúmina en 0.05 M de KOH. De acuerdo con los resultados obtenidos para el ácido etidróico en el presente estudio y los reportados en la literatura para ácido oxálico <sup>13,102–105</sup>, sulfúrico <sup>98</sup> y crómico <sup>106</sup>, se observa que el parámetro  $RR_{AVG}$  es apropiado para cuantificar el orden hexagonal de la nano-textura.

#### **4.4. Influencia de la temperatura del electrolito y el tiempo de anodizado en la geometría de las PAA formadas en 0.3 M de ácido etidróico**

En el período inicial del proceso, se utilizó un barrido de voltaje de  $1.8 \text{ V s}^{-1}$  es decir durante los primeros 150 segundos el voltaje se aumentó linealmente de 0

a 270 V (Figura 9), que permitió controlar la formación de la capa barrera, la cual influyó en la morfología final de la membrana de alúmina. Varios autores señalan que la lenta formación de una capa barrera aumenta el orden de la capa porosa final<sup>50,107</sup>. La curva de densidad de corriente vs tiempo de anodizado de las dos condiciones seleccionadas (25 °C y 40 °C) tiene un comportamiento similar. Sin embargo, se observa en estas curvas que las etapas de formación de la capa porosa tienen lugar en diferentes tiempos de anodizado (Figura 9 (a–b)). Estos pasos toman mucho más tiempo para la temperatura más baja, lo que deja en evidencia que es un proceso más lento. La corriente de anodizado se relaciona tanto con el movimiento hacia el exterior de los iones  $\text{Al}^{3+}$  como con el desplazamiento hacia adentro de las especies iónicas que contienen oxígeno ( $\text{O}^{2-}$  u  $\text{OH}^-$ ) desde el electrolito y a través de la capa barrera en la base de los poros<sup>96</sup>. La tasa promedio estimada de crecimiento de óxido es de aproximadamente  $3.9 \mu\text{m h}^{-1}$  a 25 °C y  $20 \mu\text{m h}^{-1}$  a 40 °C. Se sabe que el aumento de la temperatura o del voltaje en el proceso de anodizado, conduce a un aumento en la cinética de formación de la película, lo que se relaciona con tasas más altas de migración de iones<sup>96</sup>.

El incremento de la cinética de formación, además de generar un recubrimiento con un espesor mayor, también promueve el auto ordenamiento de manera más rápida en la estructura porosa; el  $\text{RR}_{\text{AVG}}$  de las muestras anodizadas a 40 °C durante solo 90 min es más alto que para las muestras anodizadas a 25 °C durante 16 h (Tabla 4). De acuerdo con los estudios mecanísticos del crecimiento de la PAA, Pashchanka y Schneider señalaron que la formación de nanoestructuras a partir de óxido anódico está influenciada por diversos parámetros del

electrolito empleado, tales como el pH, la concentración, la conductividad y la viscosidad <sup>108,109</sup>. En el presente caso, el aumento de la temperatura del electrolito de 25 a 40 °C, como se esperaba, induce una reducción de la viscosidad electrolítica (aproximadamente un 19% menor) y un aumento de la conductividad eléctrica del baño anodizado (alrededor de un 17% mayor). Además, todo el proceso de anodizado también se ve afectado por la temperatura a través de los procesos que ocurren dentro de la capa de barrera, como la migración de iones, que depende directamente de la temperatura <sup>109</sup>. Los cambios causados por la temperatura tanto en las propiedades del electrolito como en la capa barrera contribuyen a una mayor movilidad iónica durante el proceso y, en consecuencia, a un ordenamiento más rápido de la capa porosa durante la formación y crecimiento.

De acuerdo con la ley de Faraday (Ecuación 2) <sup>110</sup>, la carga eléctrica consumida en el proceso de anodizado tiene una relación directa con el espesor de la capa de óxido obtenida y de estos dos valores depende de la eficiencia del proceso <sup>111,112</sup>.

$$h = \frac{M_{Al_2O_3}}{z * F * \rho_{Al_2O_3}} * \eta \int_0^t Q(t) dt \quad (\text{Ec. 2})$$

Dónde  $M_{Al_2O_3}$  es el peso molecular del óxido  $Al_xO_y$ ,  $z = xy$  es el número de electrones involucrados en la reacción,  $\rho_{Al_2O_3}$  es la densidad de óxido poroso (2.95 g cm<sup>-3</sup>, informada por Woo Lee et al <sup>42</sup>),  $Q$  es la carga pasada (para 25 °C es 387 C y para 40 °C es 150 C) y fue calculada a partir de la integral del área bajo la curva de la densidad de corriente contra el tiempo de anodizado (Figura 9),  $F$  es la

constante de Faraday y  $\eta$  es la eficiencia actual. Como no hay evidencia de la evolución del gas durante el proceso de anodizado, se considera que la corriente electrónica es aproximadamente cero y, por lo tanto, se supone una eficiencia de corriente de 1. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, cómo el anodizado se llevó a cabo bajo fuerte agitación (alrededor de 1200 rpm), el movimiento rápido del electrolito podría haber impedido la observación de la evolución del oxígeno en el ánodo. El espesor teórico calculado con la ley de Faraday para ambos procesos fue de 112  $\mu\text{m}$  para 25 °C y 47  $\mu\text{m}$  para 40 °C. Los valores de espesor experimental obtenidos del análisis de las micrografías SEM son 99  $\mu\text{m}$  para 25 °C y 40  $\mu\text{m}$  para 40 °C (Figura 13 (d) y (e)). En consecuencia, la comparación de los valores teóricos y experimentales del espesor de la capa de óxido poroso permite obtener eficiencias para el proceso de anodizado, a 25 °C y 40 °C, de 80 % y 85 %, respectivamente. En comparación, para el ácido oxálico, la eficiencia del crecimiento de la película es de aproximadamente el 82 % <sup>106</sup>, para el ácido sulfúrico el 60 % <sup>113</sup> y para el ácido fosfórico el 63% <sup>114</sup>. Como se ve, en el ácido etidrónico la eficiencia del proceso aumenta a medida que aumenta la temperatura.

En el presente caso, la capacidad de la solución para solvatar los iones de aluminio expulsados por el campo eléctrico de la región de la base de poro aumenta con la temperatura del electrolito. Lo anterior fue confirmado por los valores de la capa de barrera en la base de poros, que son aproximadamente de 350 nm para 25 °C y de 278 nm para 40 °C (Figura 14 (b–c)). Al aumentar la temperatura local se puede observar que la capa barrera disminuye en espesor para la condición de 40 °C, si se compara con el espesor obtenido para la condición de 25 °C, debido a la

excesiva disolución del óxido en el electrolito <sup>97</sup>. Con un voltaje de anodizado constante, y aumentando la temperatura del electrolito, aumenta la conductividad del mismo y esto afecta el movimiento de iones en el electrolito y en la capa de barrera, y la disipación de calor dentro del PAA durante el anodizado <sup>97</sup>. Éstos efectos se confirman comparando la densidad de corriente en el estado estacionario de la formación de la película para las dos temperaturas probadas, que es mucho más alta para la temperatura mayor (Figura 9). En un estudio reciente, se informó que para evitar que la muestra se caliente por el efecto Joule y el estrés involucrado durante la formación de la capa anódica, lo cual en algunos casos da como resultado la ruptura de la misma, la temperatura del electrolito debe ser máximo de 20 °C <sup>115</sup>. En ese estudio, los autores también mencionaron varias condiciones de voltaje y temperatura de anodizado con el fin de obtener PAA altamente ordenado en este electrolito. Los resultados indicaron que cuando se cambia una o las dos condiciones, los resultados son membranas de alúmina desordenada <sup>115</sup>. En este capítulo se mostró cómo, usando dos temperaturas de electrolito bastante diferentes, se puede obtener una estructura altamente ordenada para las dos condiciones estudiadas; sin embargo, el tiempo de anodizado requerido para una PAA de alto ordenamiento está estrechamente relacionado con la temperatura empleada, ya que una temperatura más alta conduce a tiempos de procesamiento más cortos. Para una producción rentable, es importante tener un proceso de anodizado lo más corto posible. En el ácido oxálico, los tiempos de anodizado son generalmente más largos que 20 h, solo para el primer paso del proceso de anodizado <sup>112</sup>. En el presente trabajo, se ha encontrado que al usar ácido etidróico

a 270 V y 40 °C, es posible producir estructuras altamente ordenadas en menos de 2 h de proceso. Está claro que debido a la nucleación aleatoria de los poros que tiene lugar al comienzo del proceso de anodizado, la capa superior de la membrana de alúmina esta desordenada. Para obtener una membrana de alúmina completamente ordenada, se requeriría eliminar esta parte de PAA, lo que podría lograrse fácilmente por disolución parcial en 0.05 M de KOH durante 12 minutos a 100 rpm sin necesidad de un segundo paso de anodizado.

#### **4.5. Conclusiones**

En este capítulo se abordó el primer objetivo específico el cual enfatizaba en estudiar el proceso de obtención de membranas de alúmina sobre aluminio de alta pureza (99.999%) con una morfología altamente ordenada, con porosidad y espesor de capa controlada. Para lograrlo se obtuvieron texturas de PAA altamente ordenada mediante un proceso de anodizado con solución de 0.3 M de ácido etidróico empleando una velocidad de barrido de  $1.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  de 0 a 270 V y a 25 °C y 40 °C. Sin embargo, el ordenamiento de la estructura de PAA se obtiene rápidamente cuando se anodizan las muestras a una temperatura de 40 °C. Además, para reducir el tiempo de anodizado, el proceso a 40 °C emplea menos energía y es ligeramente más eficiente que el anodizado a 25 °C. Las características geométricas de las PAA fueron. Finalmente, debe notarse que, al elevar la temperatura del electrolito en sólo 15 °C, se incrementa la velocidad a la que crece el óxido anódico y también se acelera la cinética de ordenamiento del PAA.

## 5. Capítulo 5

# Fabricación de nano-columnas de $\text{TiO}_2$ altamente ordenadas mediante anodizado en dos etapas sobre una bicapa de Al/Ti

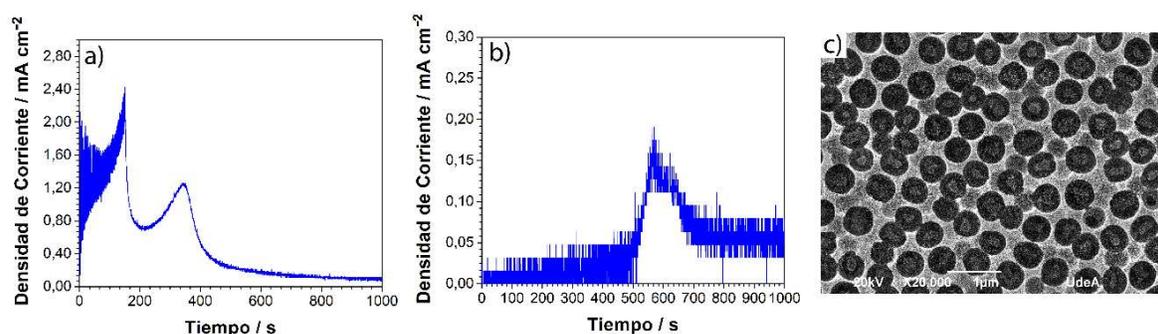
En este capítulo se fabricaron nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  mediante un proceso de anodizado en dos etapas sobre sistema bicapa de Al/Ti y utilizando 0.3 M de ácido etidróico a 40 °C. Para preparar las muestras de Al/Ti, se emplearon dos procedimientos diferentes para la obtención de la bicapa Al/Ti, por un lado, se partió de una lámina de titanio (c.p.) que luego se depositó en ella una capa fina de aluminio (600 nm) esto con el objetivo de fabricar las nano-columnas sin ordenamiento, para las nano-columnas altamente ordenadas se partió de papel aluminio de alta pureza el cual se le depositó una capa fina de titanio (c.p.) de aproximadamente una 1  $\mu\text{m}$  de espesor. Por otro lado, se encontró que las nano-columnas de titania eran químicamente estables después de la disolución selectiva de alúmina en 0.05 M de KOH a 50 °C. Además, se obtuvieron nano-columnas con diferentes alturas, y los promedios de las alturas variaron entre 170 y 689 nm, dependiendo de la velocidad de barrido de voltaje y del voltaje final empleado en la

segunda etapa de anodizado. El diámetro de las nano-columnas, en todos los casos, fue de aproximadamente 286 nm. El análisis TEM confirmó que las nano-columnas sin tratamiento térmico tienen dos fases que son amorfa y anatasa. Además, el análisis de difracción micro Raman y rayos X confirmó que después del tratamiento térmico a 600 °C durante 3 h en atmósfera oxidante, las nano-columnas de TiO<sub>2</sub> tienen una estructura cristalina compuesta por fases de anatasa y de rutilo. Todo este análisis se hizo con el fin de abordar los objetivos específicos del trabajo relacionados con establecer las condiciones de anodizado que permitan obtener nano-estructuradas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> en titanio comercialmente puro (c.p.), empleando preformas de alúmina porosa, así como películas nano-estructuradas de TiO<sub>2</sub> a partir de la disolución de la preforma de alúmina y estudiar el efecto de los parámetros del proceso de síntesis de las nano-estructuras de TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> en las características morfológicas, estructurales, físicas y químicas de las películas formadas.

### 5.1. *Comportamiento de anodizado de las capas de Ti / Al*

Durante la primera etapa de anodizado el material a anodizar fue aluminio y el proceso fue potenciodinámico durante los primeros 150 s del proceso, es decir el voltaje se incrementa linealmente de 0 a 270 V a una velocidad de barrido de 1.8 V.s<sup>-1</sup>. Luego de esto el proceso pasa a ser potencioestático manteniéndose a un voltaje de 270 V, dando lugar en este instante la formación de la capa de alúmina porosa, la cual se deja crecer hasta que la capa barrera de la PAA llegue al sustrato de Ti. En este momento, la densidad de corriente disminuyó significativamente,

dando inicio a la formación de los nano-puntos de  $\text{TiO}_2$ . La Figura 15 (a) muestra la curva de densidad de corriente contra el tiempo del primer proceso de anodizado. En el segundo proceso de anodizado el material a anodizar fue el titanio, en este caso el voltaje se incrementó linealmente de 0 a 320 V a una velocidad de barrido constante y el comportamiento de densidad de corriente obtenido es el que se muestra en la Figura 15 (b).



*Figura 15. Comportamiento Ti (lámina) / Al (600 nm) durante el proceso de anodizado en dos etapas. (a) Curva de densidad de corriente vs tiempo de anodizado para la formación de alúmina porosa, (b) Crecimiento de nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  durante el anodizado de titanio y (c) Micrografía SEM-SE de la estructura superficial de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenida. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.*

El anodizar una vez más la estructura de nano-puntos, conduce a la formación de las nano-columnas ya que la longitud de los nano-puntos se incrementa. El proceso se llevó a cabo elevando el voltaje en el segundo anodizado; de este modo, la matriz de nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  penetró la capa barrera de la membrana de PAA y luego emergió a través de la base de los poros de PAA. Inicialmente no hubo flujo de corriente en la capa anódica, hasta que el potencial alcanzó aproximadamente 250 V. Lo anterior es consecuencia de la resistencia eléctrica de los nano-puntos de dióxido de titanio ya formados (Figura 15 (b)). Con

el aumento en el voltaje, las nano-columnas crecieron en altura hasta que se alcanzó el voltaje máximo (320 V). En este punto, la corriente anódica disminuye exponencialmente y las nano-estructuras dejan de crecer. La micrografía de SEM en la Figura 15 (c) muestra el diámetro de las nano-estructuras de TiO<sub>2</sub> junto con la membrana de alúmina, exhibiendo una estructura desordenada. En la literatura, se ha reportado que las estructuras obtenidas usando una membrana de alúmina de solo un par de micras o inclusive nanómetros<sup>116,117</sup>, muestran que las nano-estructuras formadas en estos espesores no son altamente ordenadas, ya que para obtener una membrana de alúmina altamente ordenada es necesario un espesor de película anódica de más de 30  $\mu\text{m}$ <sup>51</sup>. En este capítulo se empleó papel aluminio de alta pureza de 50  $\mu\text{m}$  de espesor con el fin de asegurar que las PAA formadas sean altamente ordenadas. Por lo anterior, la capa de alúmina formada durante el anodizado será relativamente gruesa (al menos 40  $\mu\text{m}$ ), ya que de este modo las membranas de alúmina obtenidas en 0.3 M de ácido etidrónico serán altamente ordenadas<sup>50</sup>.

La respuesta de la densidad de corriente respecto al tiempo de anodizado se observa en la Figura 16, para el proceso de anodizado realizado en papel aluminio de alta pureza de 50  $\mu\text{m}$  de espesor. Durante el primer paso, voltaje se incrementó linealmente hasta 270 V. En este paso se forma una capa barrera homogénea, lo que ayudará a la formación de una membrana de alúmina más ordenada una vez el proceso pase a ser potencioestático. Cuando el voltaje se mantiene constante, tiene lugar la nucleación y el crecimiento de la alúmina nano-porosa, lo cual ocurrió cuando se obtuvo una densidad de corriente aproximadamente de 0.79 mA.cm<sup>-2</sup>.

Cuando terminó la formación de la membrana PAA, la densidad de la corriente alcanzó un valor alrededor de  $4.50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y después de ese punto, se inició el crecimiento en estado estacionario de la membrana y la densidad de corriente disminuyó lentamente. Cuando la capa barrera de alúmina en la base de los poros alcanza la interfaz de Ti, la densidad de corriente disminuye rápidamente y se estabiliza a aproximadamente  $0.50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este comportamiento de la corriente también se ha observado en nano-alambres formados de Nb y Ta <sup>65</sup>, empleando membranas de alúmina.

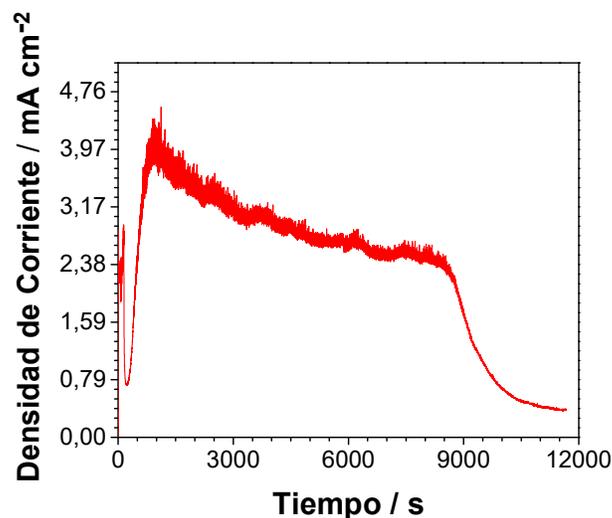


Figura 16. Curva de densidad de corriente vs tiempo de anodizado para el proceso de anodizado de primer paso de un aluminio de  $50 \mu\text{m}$  de espesor. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

La Figura 17 muestra el comportamiento de la densidad de corriente versus el tiempo de anodizado de la segunda etapa del proceso, cuando el sistema está en modo potenciodinámico para la formación de una estructura de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  altamente ordenada. El comportamiento de la densidad de corriente con el tiempo

de anodizado se estudió para tres velocidades de barrido de voltaje seleccionadas (0.5, 1 y 2 V.s<sup>-1</sup>). En todos los casos, durante los primeros segundos la densidad de corriente permanece estable a valores muy bajos, debido a la restauración de la conducción a través de la matriz de nano-puntos <sup>118</sup>. La densidad de corriente comienza a aumentar alrededor de 255 V, lo que indica que las nano-columnas de titania comienzan a crecer. Finalmente, una vez que se obtiene el potencial máximo establecido (por ejemplo 300 V), la fuente de alimentación cambia al modo potencioestático y la densidad de corriente cae rápidamente (por ejemplo, para 300 V es aproximadamente 1.5 mA.cm<sup>-2</sup>).

La densidad de corriente máxima alcanzada es proporcional a la velocidad de barrido de voltaje (Figura 17), la cual estuvo alrededor de 2, 3 y 4 mA.cm<sup>-2</sup> para 0.5, 1.0 y 2.0 V.s<sup>-1</sup>, respectivamente. Esta relación entre la corriente máxima y la velocidad de barrido de voltaje se ha observado cuando las películas crecen bajo control de resistencia óhmica <sup>119,120</sup>.

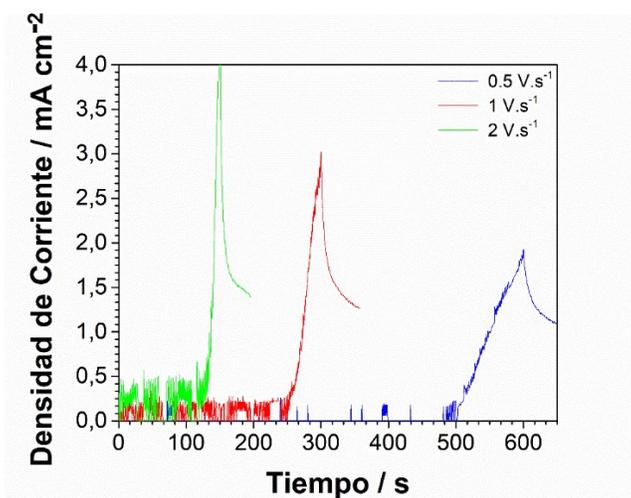


Figura 17. Comportamiento de densidad de corriente con el tiempo de anodizado durante el segundo anodizado de 0 a 320 V con diferentes velocidades de barrido de 0.5, 1 y 2 Vs<sup>-1</sup>. Crecimiento de nano-columnas de TiO<sub>2</sub>. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

## 5.2. SEM y análisis de imagen de capas de Ti / Al anodizadas

La Figura 18 muestra micrografías SEM, transformada rápida de Fourier (FFT) e imágenes de perfiles de intensidad de la matriz de nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a diferentes velocidades de barrido de voltaje, sin tratamiento térmico y después de la disolución de la membrana de alúmina en 0.05 M de KOH a 50 °C durante 30 min sin agitación. A partir de las micrografías SEM (Figura 18 (a), (d) y (g)), se observa que cuando se aumentó la rampa de voltaje, también aumentó la homogeneidad y la circularidad de las nano-columnas. Las imágenes FFT de las tres condiciones examinadas, muestran seis puntos brillantes que forman un hexágono, lo que indica el alto ordenamiento de estas nano-estructuras <sup>13,103</sup>. Los valores se calcularon con la Ecuación 1 del capítulo anterior la relación de regularidad ( $RR_{AVG}$ ) es una herramienta que permite cuantificar el nivel de ordenamiento de las muestras <sup>105</sup>. La  $RR_{AVG}$  para 0.5  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  fue 0.92, para 1.0  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  fue 0.05 y para 2.0  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  fue 0.11. Por lo tanto, de acuerdo con el análisis de imagen FFT, la muestra tratada a 0.5  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figura 18 (a–c)) tiene una mayor homogeneidad y el mayor parámetro  $RR_{AVG}$  de los tres conjuntos de muestras. Para la rampa de 2  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , las nano-columnas se formaron tan rápido, que después de disolver la membrana de alúmina, algunas de ellas desaparecieron de la superficie (Figura 18 (g)).

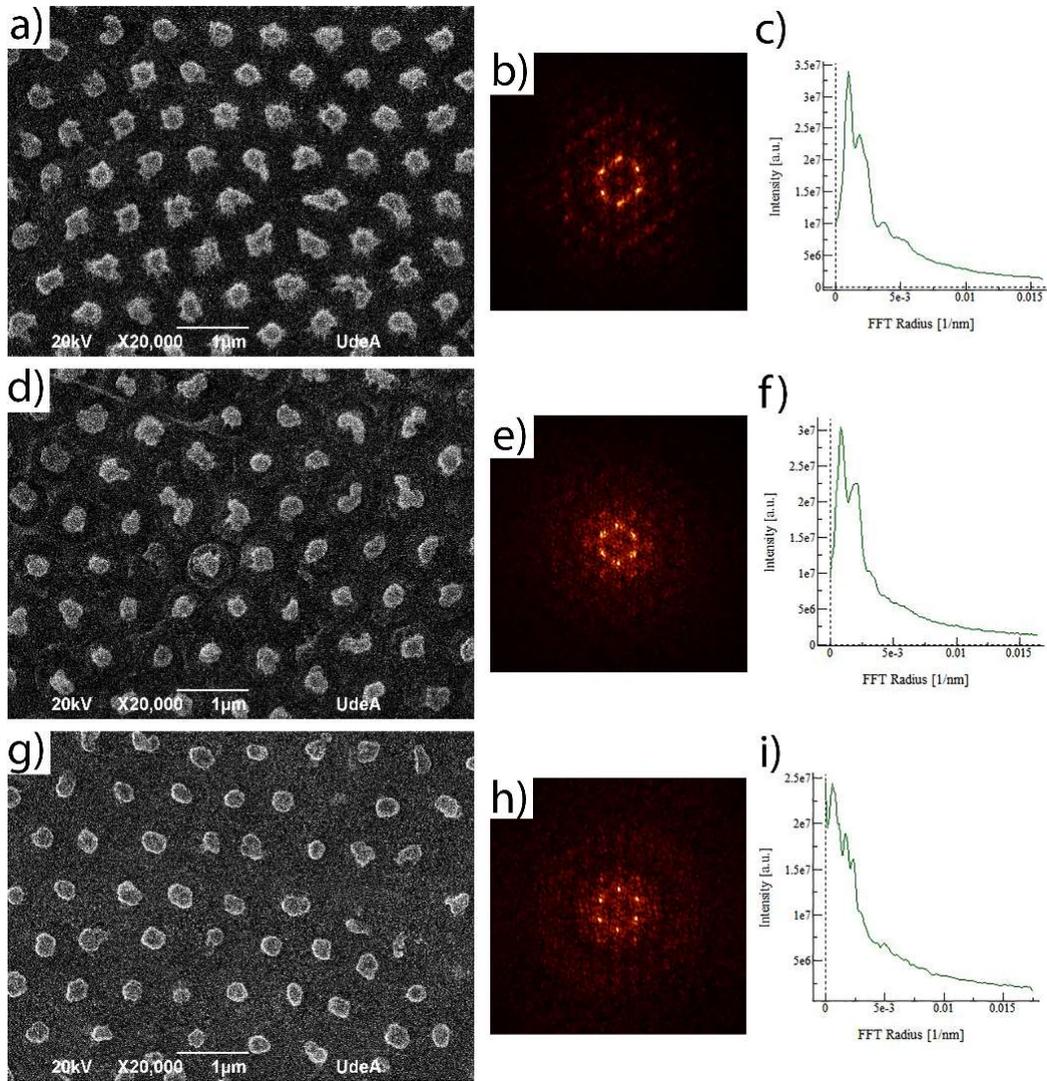


Figura 18. Micrografías SEM-ES, imágenes FFT y perfiles de intensidad para las tres velocidades de voltaje de voltaje 0.5, 1 y 2  $V.s^{-1}$  de 0 a 320 V, sin tratamiento térmico. El número de nano-columnas por área fue 65 y el área superficial fue  $2.8 \cdot 10^7 \text{ nm}^2$ . Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

La Figura 19 muestra micrografías SEM, transformada rápida de Fourier (FFT) e imágenes de perfiles de intensidad del conjunto de nano-columnas de titania obtenidas a 0.5, 1 y 2  $V.s^{-1}$  después del tratamiento térmico a 600 °C durante 3 h en atmósfera oxidante y una vez que la membrana de alúmina se eliminó por disolución

en 0.05 M de KOH durante 30 min sin agitación. Para las condiciones de 1 y 2 V.s<sup>-1</sup> se disolvió completamente la membrana de alúmina. Sin embargo, para la condición de 0.5 V.s<sup>-1</sup> aún pueden verse restos de la membrana sin disolver. A partir de las micrografías SEM de las nano-columnas formadas en diferentes rampas de voltaje, se observa que la condición que muestra una mayor homogeneidad fue 1.0 V.s<sup>-1</sup> (Figura 19 (d)). Las micrografías SEM para 0.5 V.s<sup>-1</sup> y 2.0 V.s<sup>-1</sup> (Figura 19 (a–g)), muestran nano-columnas de TiO<sub>2</sub> irregulares. También se observa que el tratamiento térmico hace más estables las nano-columnas, ya que no desaparecieron después de la disolución de la membrana de alúmina. El RR<sub>AVG</sub> calculado para 0.5 V.s<sup>-1</sup> fue 0.1, para 1.0 V.s<sup>-1</sup> fue 0.8 y para 2.0 V.s<sup>-1</sup> fue 0.6. Comparado estos valores de RR<sub>AVG</sub> con las muestras que no se trataron térmicamente hay diferencia en los valores calculados. Estas diferencias se deben a variaciones en la morfología de las nano-estructuras lo que hace que RR<sub>AVG</sub> tenga pequeños cambios, ya que el tratamiento térmico sólo afecta la cristalinidad del material.

El análisis de FFT y el RR ha sido ampliamente usado para medir el grado de ordenamiento de las membranas de alúmina y los nanotubos de dióxido de titanio<sup>102,121</sup>. En el caso de las membranas de alúmina, los estudios se basan en ácido oxálico<sup>102</sup> y sulfúrico<sup>100</sup> en diferentes condiciones de anodizado, tales como: voltaje, tiempo y temperatura. En nanotubos de dióxido de titanio, los estudios han demostrado que el grado de ordenamiento no es tan alto como los informados para la alúmina. Sin embargo, el proceso de anodizado en dos etapas con el fin de obtener nano-estructuras altamente ordenadas de TiO<sub>2</sub> a partir de bicapas de Ti/Al

no ha sido empleado. En el presente estudio, se utilizó la FFT y el análisis de imágenes como un parámetro que permite elegir las condiciones en las que se obtienen las nano-columnas altamente ordenadas. Además, las soluciones de ácido etidrónico permiten obtener estructuras altamente ordenadas con diámetros de poro mayores a 250 nm, dando como resultado nano-alambres con valores altos de  $RR_{AVG}$ .

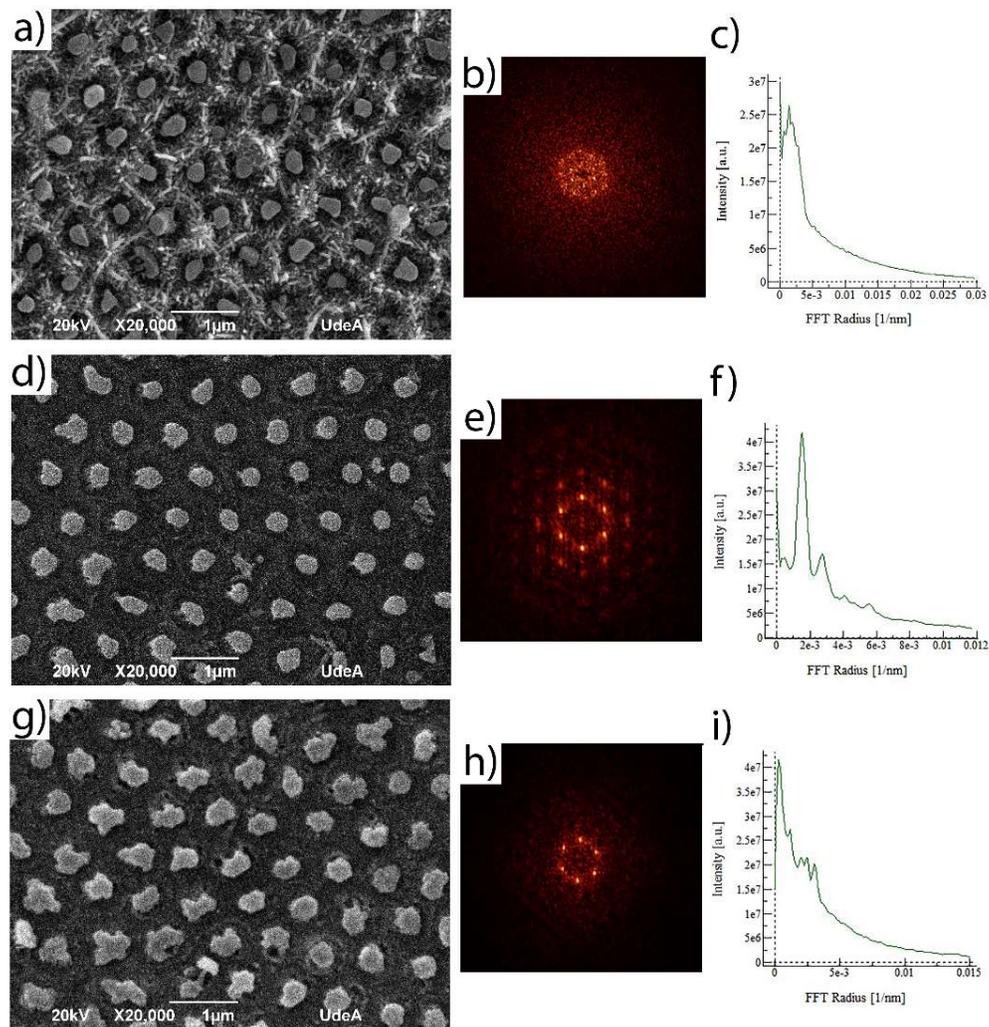


Figura 19. Micrografías SEM-ES, imágenes FFT y perfiles de intensidad para las tres velocidades de barrido de voltaje 0.5, 1 y 2  $V.s^{-1}$  de 0 a 320 V, con tratamiento térmico. El número de nano-columnas por área fue 65 y área superficial  $2.8 \cdot 10^7 \text{ nm}^2$ . Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

Tabla 6 muestra los valores calculados para la matriz de nano-columnas de TiO<sub>2</sub> formada a diferentes velocidades de barrido de voltaje usando 0.3 M de ácido etidróico a 320 V. Se observa que, para una velocidad de barrido de 0.5 V.s<sup>-1</sup>, las nano-columnas de titania no llenan completamente los poros de la membrana de alúmina, mientras que para 1 y 2 V.s<sup>-1</sup> las nano-columnas llenan toda la matriz de alúmina y en algunos casos se disuelve ligeramente las paredes de la membrana de alúmina, por lo cual las nano-columnas tienen un diámetro mayor que los poros de la alúmina. A medida que aumenta la velocidad de barrido de voltaje, aumenta el diámetro de las nano-columnas. La disolución parcial de las paredes de alúmina durante el crecimiento de las nano-columnas de titania a una velocidad de voltaje alta, podría explicarse de la siguiente manera: la alúmina más cercana a las nano-columnas es considerada como una región de baja resistividad iónica debido a defectos físicos, vacíos catiónicos y presencia de especies aniónicas <sup>122</sup>. Este proceso de disolución implica que los enlaces Al-O en el exterior de las paredes de las celdas PAA se disocian bajo el campo eléctrico de modo que los O<sup>2-</sup> iones puedan participar en el proceso de anodizado de titanio. Se ha reportado en la literatura que, durante este proceso, la mayoría de los iones de Al<sup>3+</sup> se expulsan al electrolito y unos pocos se inyectan en el crecimiento del dióxido de titanio nano-columnar <sup>67</sup>. Si se comparan los valores de diámetro obtenidos para las nano-columnas fabricadas en 0.3 M de ácido etidróico a 320 V, los cuales están entre 260–274 nm, estos valores son menores que los reportados para óxido de niobio (~300 nm, para nano-columnas fabricadas en ácido cítrico a 476 V) y para óxido de tántalo (entre 300 a 400 nm) <sup>116</sup>. Sin embargo, las morfologías obtenidas para el

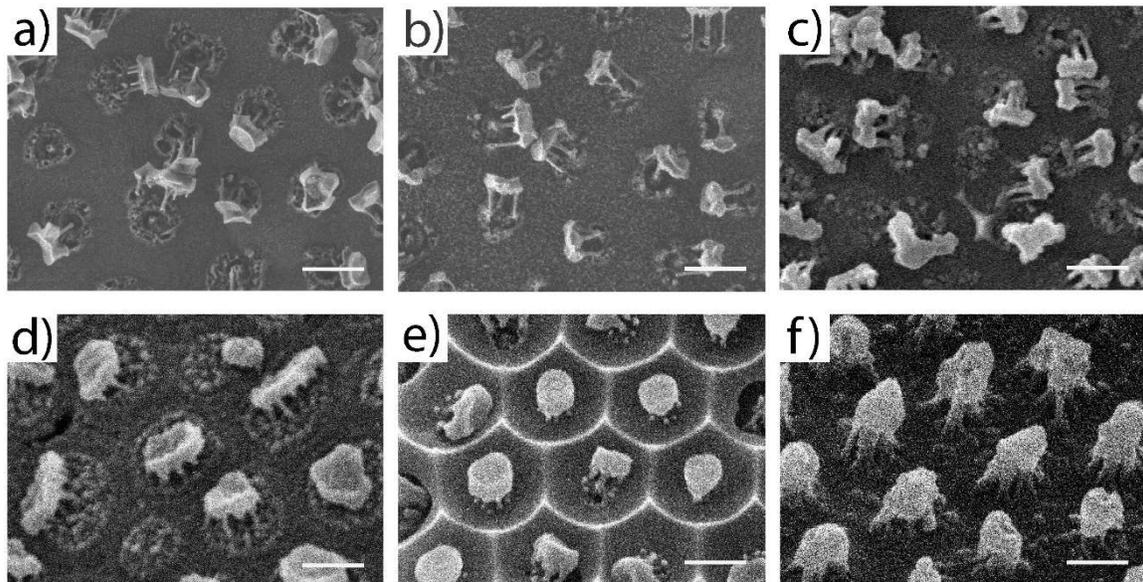
óxido tántalo y el óxido de niobio son muy diferentes de las obtenidas aquí, ya que para el óxido de tántalo las nano-columnas tienen forma de hongo y para el óxido de niobio tienen forma de copa <sup>65</sup>. En este trabajo, las nano-columnas de titania formadas en ácido etidrónico tienen forma de raíz en la parte inferior y en la parte superior forma columnar (Figura 20). Después del tratamiento térmico, los diámetros de las nano-columnas son muy similares a los obtenidos sin tratamiento térmico (Tabla 6), mostrando que el tratamiento térmico cambia la fase cristalina pero no la morfología de las nano-columnas. Las diferencias en altura para las nano-columnas con y sin tratamiento térmico pueden ser atribuidas a los errores en el momento de tomar las medidas, ya que no hay evidencias experimentales que justifiquen este efecto.

Tabla 6. Características geométricas de la matriz de nano-columnas de titania formada en 0.3 M de ácido etidrónico a diferentes velocidades de barrido de voltaje 0.5, 1 y 2 V.s<sup>-1</sup> de 0 a 320 V a 40 °C.

<b>Matriz de dióxido de titanio nano-columnar</b>			
<b>Velocidad de voltaje (V.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Voltaje del segundo anodizado (V)</b>	<b>Diámetro promedio de las nano-columnas (nm)</b>	<b>Densidad de población (cm<sup>-2</sup>)</b>
<b>Sin tratamiento térmico</b>			
0.5	320	215 ± 17	2.2 x 10 <sup>6</sup>
1	320	270 ± 44	2.0 x 10 <sup>6</sup>
2	320	277 ± 50	2.0 x 10 <sup>6</sup>
<b>Con tratamiento térmico</b>			
0.5	320	218 ± 26	2.1 x 10 <sup>6</sup>
1	320	261 ± 36	2.0 x 10 <sup>6</sup>
2	320	274 ± 31	2.0 x 10 <sup>6</sup>

### 5.3. **Análisis de la morfología de la matriz de nano-columnas de TiO<sub>2</sub>**

En las micrografías SEM de la Figura 20 (a), (b) y (c), las muestras fueron destruidas intencionalmente sumergiéndolas en un baño de ultrasonido antes de llevarlas al SEM, para mostrar la altura y la estructura de las nano-columnas sin tratamiento térmico. Además, en la Figura 20 (d), (e) y (f) se tomaron con inclinación de 30 ° respecto a la superficie de la película. En las micrografías se observa que morfología de las nano-estructuras consiste en raíces que tienen una altura de 210 nm que corresponde aproximadamente a la altura de la capa de barrera de alúmina y luego exhibe forma de tronco. Cada columna consta de dos partes: la superior que crece por encima de la interfaz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti, que penetra la capa barrera de alúmina, y la inferior debajo de la interfaz, que forma raíces de TiO<sub>2</sub> sobre la capa de titanio.



*Figura 20. Micrografías SEM-SE para todas las condiciones con y sin tratamiento térmico a 300, 340 y 380V. Las superficies se destruyeron para mostrar la altura de las nano-columnas: a) 300 V, b) 340 V y c) 380 V a 0.5 V. s<sup>-1</sup>. Las micrografías SEM están inclinadas 30 °: d) 300 V, e) 340 V y 380 V después del tratamiento térmico. Barra de escala: 500 nm. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.*

En la Figura 21, se representan gráficamente las alturas de las nanocolumnas frente al voltaje de anodizado máximo empleado en el segundo proceso y para cada velocidad de voltaje empleada y se compara con las nano-estructuras obtenidas por otros autores. Se observa que se obtiene una relación lineal en todos los casos. Basado solo en este pequeño conjunto de datos, pero mirando el factor de correlación  $R^2$ , obtenido en ambos casos, parece que una función del tipo  $h = mV + b$  se ajusta a los resultados encontrados, donde  $h$  es la altura de las nanocolumnas,  $m$  es la pendiente,  $b$  es el punto de intersección y  $V$  es el voltaje máximo aplicado durante el crecimiento de nanocolumnas. La relación entre la longitud y el voltaje es lineal en todos los casos <sup>123</sup>. En diferentes estudios realizados con ácido oxálico la relación obtenida es lineal <sup>124,125</sup>. Sin embargo, las condiciones del proceso utilizado en estos estudios son muy diferentes de las que hemos utilizado. Para el tántalo, también se han encontrado reportes del aumento de los nanoalambres con el voltaje <sup>65</sup>. En este estudio, la diferencia de altura se logró con la ayuda de varios electrolitos entre los que incluyen ácido sulfúrico, oxálico y fosfórico, mientras que el rango de voltaje evaluado fue amplio <sup>65</sup>, encontrándose que la correlación entre el voltaje y la altura es lineal.

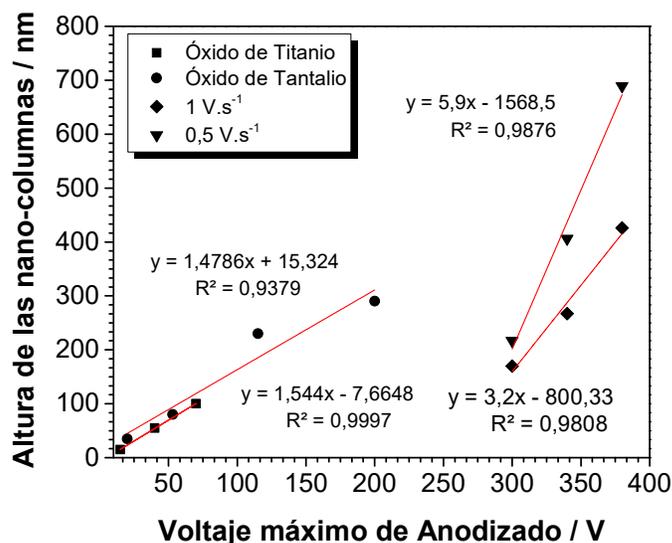


Figura 21. Altura de nano-columnas contra el voltaje máximo aplicado en el segundo proceso de anodizado, además de valores obtenidos por otros autores: nano-alambres de óxido de tantalio ●<sup>13</sup>, nano-alambres de titanía ■<sup>53,55</sup>, nano-columnas fabricadas a 1 V.s<sup>-1</sup> ♦ y 0.5 V.s<sup>-1</sup> ▼ en 0.3 M de ácido etidróico. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

De los resultados obtenidos en la sección 5.2, se eligieron dos condiciones para la formación de nano-columnas de TiO<sub>2</sub> para este análisis: la muestra preparada a 0.5 V.s<sup>-1</sup> sin tratamiento térmico y la muestra obtenida a 1.0 V.s<sup>-1</sup> con tratamiento térmico. Con estas dos condiciones, se fabricaron nano-columnas de diferentes alturas en un segundo proceso de anodizado, utilizando tres valores diferentes de voltaje anódico final; 300, 340 y 380 V.

#### 5.4. Curvas de densidad de corriente vs. tiempo para el anodizado en dos etapas

El proceso de anodizado se llevó a cabo para las tres condiciones de nano-columnas seleccionadas (300, 340 y 380 V) en este caso solo se muestra una

velocidad de barrido para la segunda etapa de anodizado ( $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) lo que da como resultado tres diferentes alturas para evaluar. Los comportamientos de densidad de corriente y voltaje vs el tiempo de anodizado se muestran en la Figura 22. El primer anodizado obtenido para todas las muestras se muestra en la Figura 22 (a). Después de este, el segundo proceso de anodizado se llevó a cabo a 300 V, 340 V y 380 V en condiciones potenciodinámicas (Figura 22 (b), (c) y (d)). En el primer anodizado, la membrana de alúmina se forma oxidando todo el aluminio y al mismo tiempo la formación de nano-puntos de  $\text{TiO}_2$  tiene lugar. Posteriormente, se realiza un segundo anodizado para aumentar la longitud de las nano-estructuras de  $\text{TiO}_2$ . Cuando el voltaje es mayor que 250 V, la densidad de corriente se incrementa dando como resultado el crecimiento de nano-columnas. Este voltaje no está asociado a la ruptura dieléctrica del  $\text{TiO}_2$  en este ácido, lo que sucede es que la conductividad iónica se restaura a lo largo de los montículos de dióxido de titanio, permitiendo que el proceso de crecimiento de las nano-columnas continúe <sup>118</sup>. En la Figura 25 (d) la densidad de corriente alcanzada para la condición de 380 V es aproximadamente 20 veces mayor que las observadas en 300 y 340 V. Este valor está asociado a la ruptura dieléctrica de la alúmina ya que se observaron chispas durante el anodizado. En general, para obtener estas nano-estructuras es necesario anodizar en dos etapas.

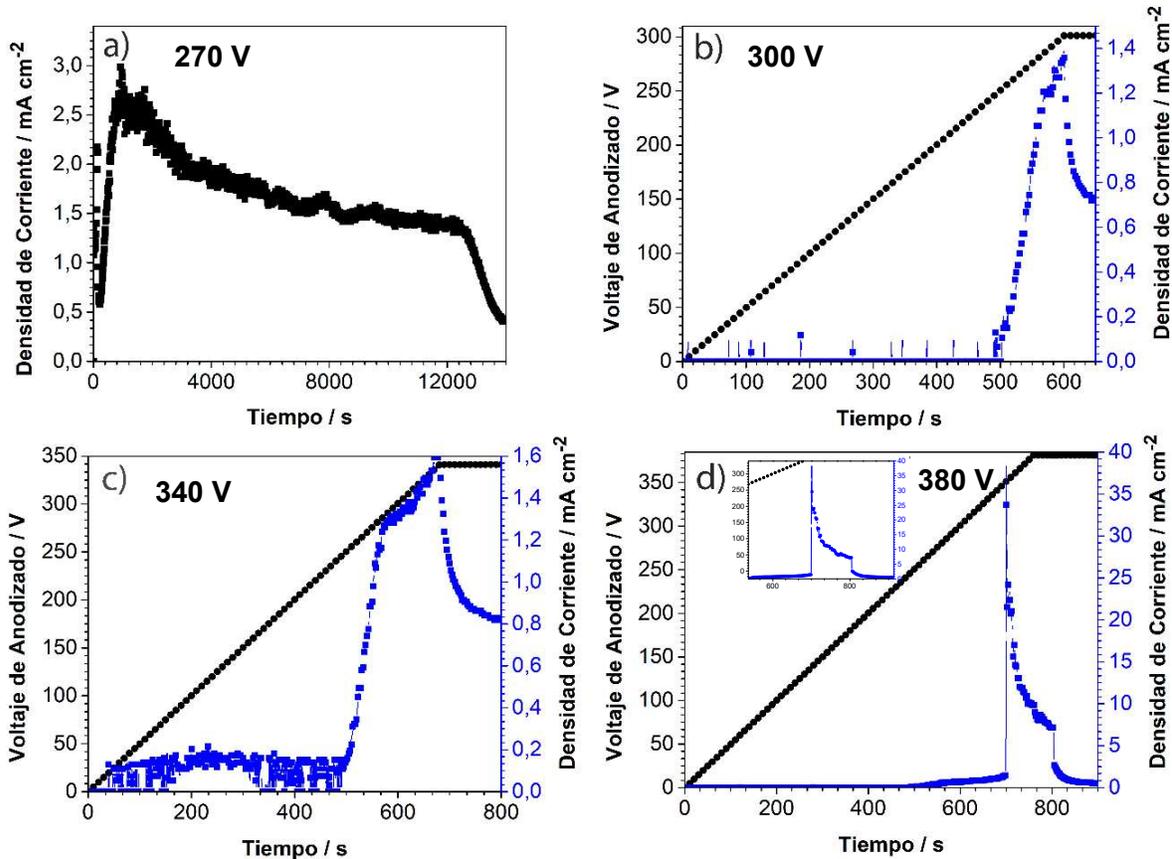
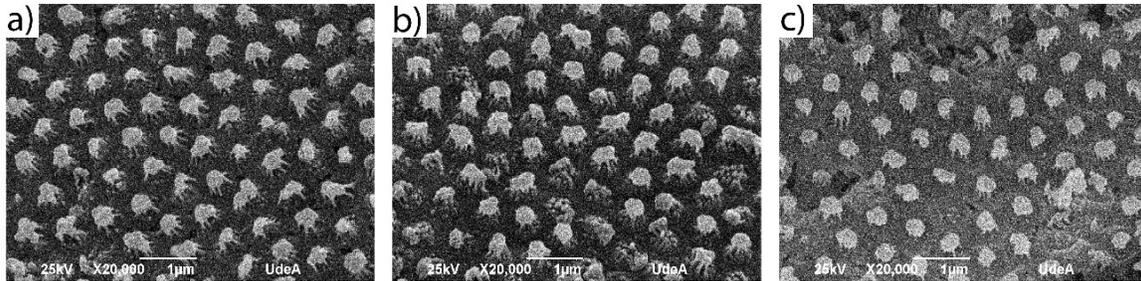


Figura 22. Proceso de anodizado en dos etapas. a) Primera etapa del proceso de anodizado a 270 V en 0.3 M de ácido etidrónico a 40 °C. Segunda etapa del proceso de anodizado en 0.3 M de ácido etidrónico a 40 °C en este caso velocidad de barrido fue de 0.5 V.s<sup>-1</sup> de 0 a 300, 340 y 380 V mostrados en las imágenes b), c) y d) respectivamente.

Las micrografías SEM en la Figura 23, muestran nano-columnas de TiO<sub>2</sub> procesadas a 300, 340 y 380 V, cuyas alturas son 217 ± 13 nm, 406 ± 31 nm y 689 ± 53 nm, respectivamente; la diferencia en alturas claramente se puede observar en la Figura 20. A medida que aumenta el voltaje anódico, la altura de las nano-columnas también aumenta. Se observa una morfología similar a raíces de las nano-columnas en los tres casos, a pesar de la variación en el voltaje final. Sólo la altura parece variar.



*Figura 23. Micrografías SEM-SE de matrices de nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en el segundo proceso de anodizado a  $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . a) 300 V, b) 340 V y c) 380 V. Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.*

La Figura 24 se observa las micrografías SEM de las muestras obtenidas por un segundo proceso de anodizado a  $1.0 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las alturas de las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  en esta condición del proceso fueron  $170 \pm 20 \text{ nm}$  (300 V),  $267 \pm 18 \text{ nm}$  (340 V) y  $426 \pm 17 \text{ nm}$  (380 V) estas medidas se realizaron con ayuda de la Figura 20 ya que en esta se aprecia mejor la morfología de las nano-columnas. En los casos de 340 y 380 V, el conjunto de nano-columnas que se muestran en la (Figura 24. (b–c)), todavía tienen parte de la membrana de alúmina sin disolver. En la literatura se han reportado la formación de nano-alambres o nano-columnas mediante el anodizado de multicapa de metales empleando una membrana de alúmina, siendo W, Ta y Ti los metales más usados<sup>68,126</sup>. En todos los casos, los autores informaron del mismo efecto del voltaje sobre la longitud de los nano-alambres de Ta<sup>48</sup>, W<sup>127</sup> y  $\text{TiO}_2$ <sup>124</sup>.

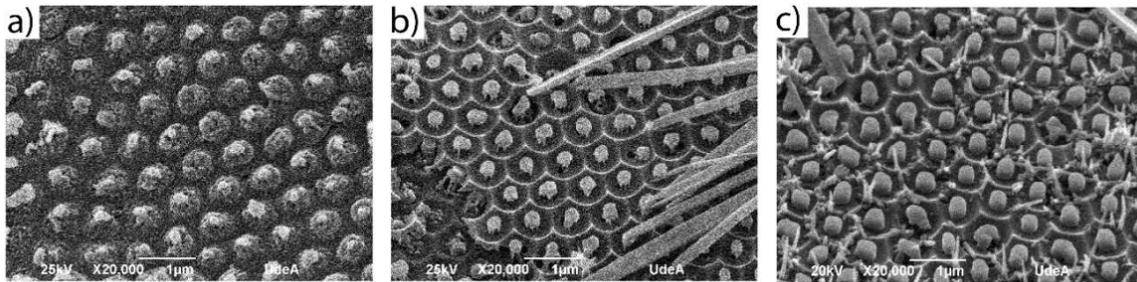


Figura 24. Micrografías SEM-SE de matrices de nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en el segundo proceso de anodizado a  $1 \text{ Vs}^{-1}$ . a) 300 V, b) 340 V y c) 380 V con tratamiento térmico a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

### 5.5. **Cristalinidad de las nano-columnas de $\text{TiO}_2$**

La cristalinidad se examinó por medio de las micrografías tomadas por TEM y mostradas en la Figura 25, para las nano-columnas obtenidas en la segunda etapa de anodizado en 0.3 M de ácido etidróico a 340 V con una velocidad de barrido de  $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  sin tratar térmicamente. Las micrografías TEM se tomaron en diferentes lugares de las nano-columnas. Para todas las micrografías, la cristalinidad fue una mezcla entre amorfa y anatasa. Las mediciones de espaciado  $d$  se calcularon mediante FFT a partir de las micrografías TEM. Aunque las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  tienen una estructura mayormente amorfa, se pueden observar algunos sitios cristalinos donde fue posible medir tres distancias interplanares: 0.1885, 0.3444 y 0.1899 nm, los cuales corresponden al plano (0 2 2) y (0 1 1) de la fase anatasa (Tabla 7). Hasta donde se tiene referencia, no hay reportes de fases cristalinas, para nano-estructuras  $\text{TiO}_2$  formadas mediante el proceso de anodizado en dos etapas

68,73,77,78,128.

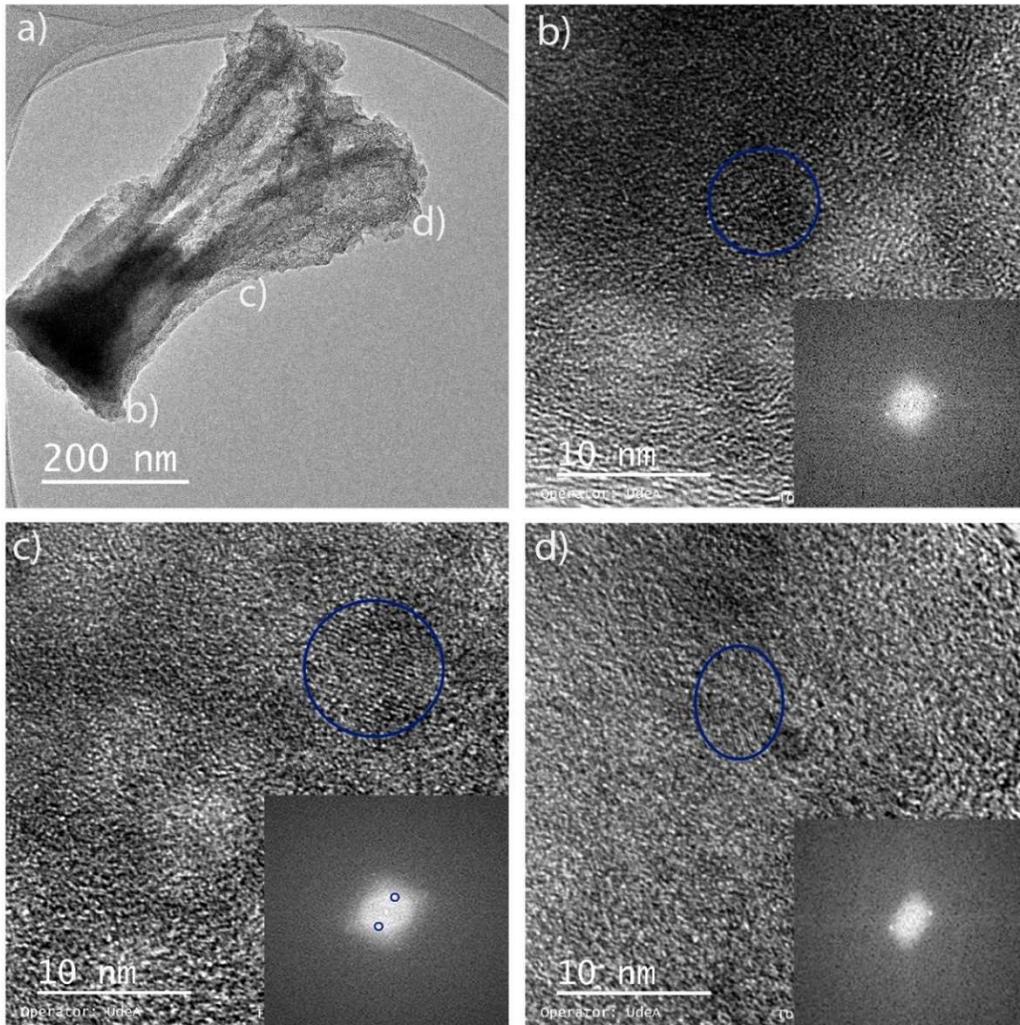


Figura 25. Micrografías TEM de vista transversal y superior de las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas en 0.3 M de ácido etidróico a 340 V, velocidad de barrido 0,5  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Tabla 7. Mediciones de espaciado  $d$  para nano-columnas de titania.

Vista	Distancia interplanar medida (nm)	Distancia interplanar reportada (nm)	Posibles fases cristalinas
Superficie	0.1885	0.1888	Anatasa (0 2 2)
Medio	0.3444	0.3506	Anatasa (0 1 1)
Raíces	0.1899	0.1888	Anatasa (0 2 2)

En la Figura 26 (a) se muestra la micrografía STEM e las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  y la membrana de alúmina sin tratamiento térmico, además del mapeo de elementos realizado por EDS para los elementos de Al, Ti, P y C, Figura 26 (b),(c),(e) y f). En la Figura 26 (b) se observa como la membrana de alúmina se deforma cuando el dióxido de titanio empieza a penetrar la capa barrera. Los aniones que se disocian en la solución acuosa se incorporaron en el óxido anódico durante el proceso de anodizado<sup>51,129</sup>. El fósforo se distribuyó en el panal, mientras que el carbono se distribuyó uniformemente en el óxido (Figura 26 (e) y (f)). También se puede observar la incorporación de iones de  $\text{Al}^{+3}$  en las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$ , lo que confirma que, durante este proceso, la mayoría de los iones de  $\text{Al}^{+3}$  se expulsan al electrolito y unos pocos se inyectan en el crecimiento del dióxido de titanio nano-columnar<sup>67</sup>.

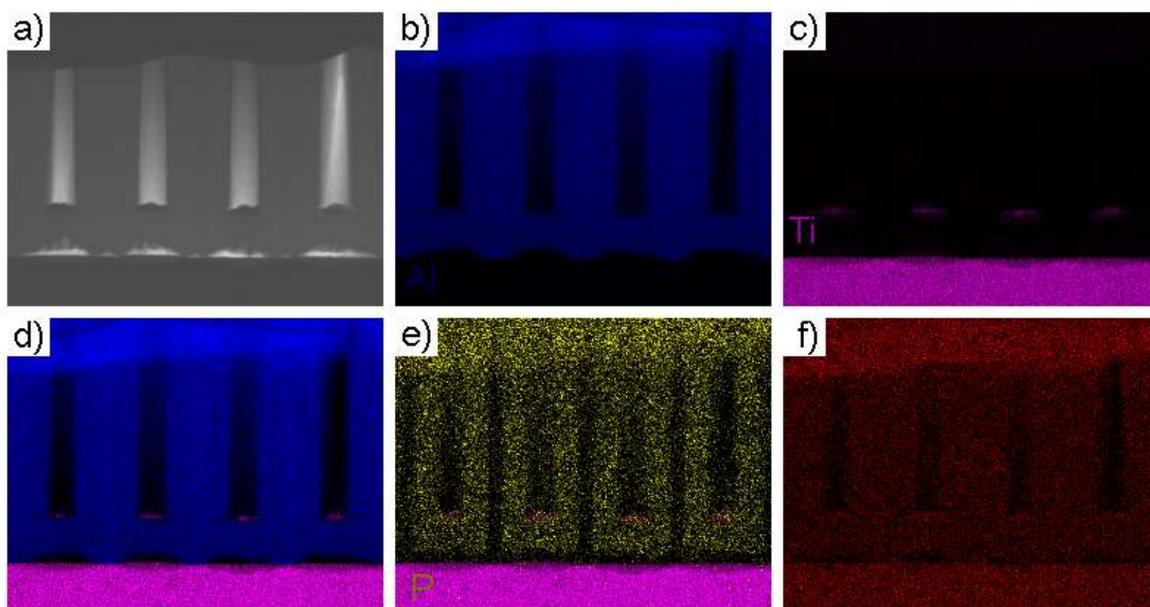


Figura 26. Corte transversal realizado por FIB, observado por STEM de la membrana de alúmina y las nanocolumnas de  $\text{TiO}_2$  sin tratamiento térmico, además del mapeo de elementos por EDS. a) Micrografía STEM, b) Mapeo de aluminio (azul rey), c) Mapeo de titanio (morado), d) Solapamiento de titanio y aluminio, e) Solapamiento de fósforo (amarillo) y titanio y f) Carbono.

La Figura 27 (a) presenta el patrón DRX y el espectro Raman del conjunto de nano-columnas de titania recocidas a 600 °C durante 3 h, a 1 V.s<sup>-1</sup> y 320 V. Sólo se analizó esta condición ya que las nano-columnas en las tres diferentes velocidades de voltaje tienen una morfología similar. El difractograma mostró cinco picos de difracción principales a 27, 39, 54, 57 y 79 grados en 2θ que corresponden a la fase rutilo de TiO<sub>2</sub><sup>130</sup>, además de picos a 35, 53 y 68 grados relacionados con la fase de anatasa TiO<sub>2</sub> y un pico fuerte a 38 grados debido al sustrato de titanio. La Figura 27 (b) muestra el espectro micro Raman de la misma muestra, revelando que las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> recocidas a 600 °C presentan una mezcla fases cristalinas conformada por rutilo (bandas a 234, 446 y 612 cm<sup>-1</sup>) y anatasa (banda a 144 cm<sup>-1</sup>). Otros autores<sup>73</sup>, han obtenido nano-alambres por la misma técnica de anodizado en dos etapas en ácido oxálico y sometiendo la muestras a un tratamiento térmico hasta 550 °C, obteniendo, según el análisis mediante espectroscopía micro Raman, una mezcla de anatasa y rutilo. Sin embargo, el difractograma DRX muestra solamente la fase rutilo<sup>73</sup>. Por otro lado, el análisis de los nano-cables de dióxido de titanio sintetizados mediante deposición en fase líquida<sup>131,132</sup> y con tratamiento térmico a 800 °C, indicó la presencia de rutilo solamente, mientras que para nanoalambres de TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante sol gel<sup>133</sup> y tratados térmicamente a 400 °C, solo se halló anatasa como fase cristalina.

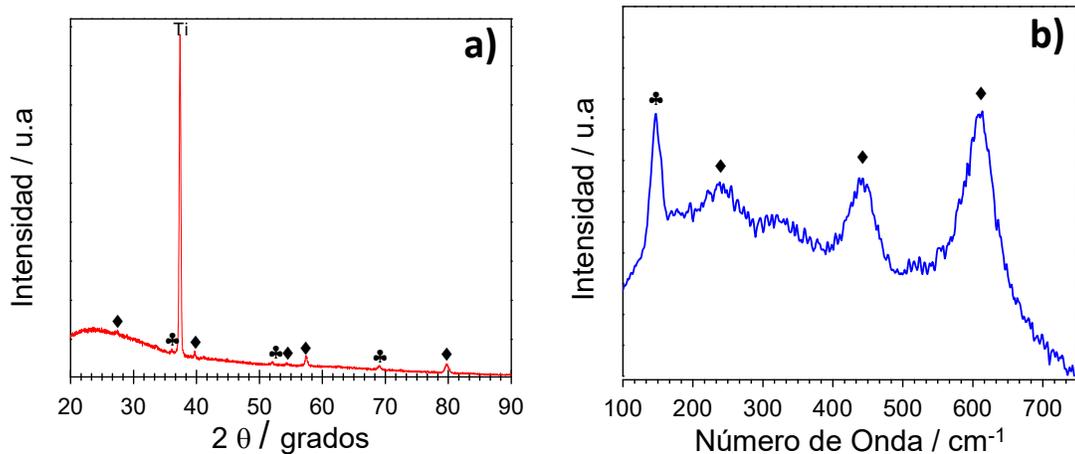


Figura 27. a) Patrones de DRX de las membranas de alúmina y la matriz de nano-columnas de titania recocidas a 600 °C durante 3 h, mostrando anatasa ♣ y rutilo b) Espectros micro Raman de matrices de nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  mostrando una mezcla de anatasa ♣ y rutilo ♦  $\text{TiO}_2$ . Reimpreso con permiso de © 2018 Elsevier.

### 5.6. Mecanismo de formación de la capa anódica de alúmina y capa anódica en metales superpuestos

Inicialmente el mecanismo de formación de las membranas de alúmina se atribuyó a la disolución en la base de los poros bajo el campo eléctrico y el aumento local de la temperatura en la capa barrera debido al calor generado por el efecto Joule <sup>42</sup>. Cuando el proceso está en estado estable, el espesor de la capa barrera permanece constante debido al balance entre la velocidad de disolución y crecimiento de la membrana de alúmina en la base de los poros. Sin embargo, algunos fenómenos que ocurren durante la formación no pueden ser explicados por este modelo de disolución química, tales como la incorporación de especies en la capa provenientes del electrolito durante el proceso entre otros <sup>42</sup>. Con el fin de dar respuesta a estos interrogantes, varios autores, han propuesto un modelo que sugiere que los poros son el resultado del flujo de alúmina anódica desde la capa

barrera hacia las paredes de los poros <sup>134-137</sup>. La alúmina se vuelve plástica debido al proceso de transporte iónico dentro de la capa barrera y el flujo se ve favorecido por las tensiones creadas en la capa barrera por electro-estricción y por el crecimiento de nueva alúmina <sup>138,139</sup>.

En contraste con lo anterior, en el estudio del mecanismo de formación de óxidos anódicos a partir de metales superpuestos. Pringle analizó teóricamente que la formación de nano-columnas, concluyendo que está determinada por la movilidad iónica de las dos capas superpuestas <sup>140</sup>. Si el material del fondo en la capa superpuesta tiene una movilidad iónica más baja que el material superior, las dos películas tienden a conservar su orden. Sin embargo, si un metal con baja movilidad iónica se coloca por encima de un metal con alta movilidad iónica, como el Al sobre Ti <sup>68</sup>, la formación de estructuras con forma de raíz es impulsada por una inestabilidad de Raleigh-Taylor, lo que resulta en un intercambio parcial de posición de las dos capas anódicas (Figura 28). Luego se confirmó experimentalmente con bicapas de Nb/Ta, Ta/Al <sup>141</sup>, Nb/Al <sup>116</sup> y W/Al <sup>69</sup>, que los sistemas parecían ser inestables durante el anodizado y el orden de ambos, metal y oxígeno estaban parcialmente invertidos. Se demostró experimentalmente que la inestabilidad se alivia con el desarrollo de hilos o agujas del óxido anódico del metal del sustrato que se abren paso a través del óxido anódico suprayacente de la capa metálica depositada <sup>63,142</sup>.

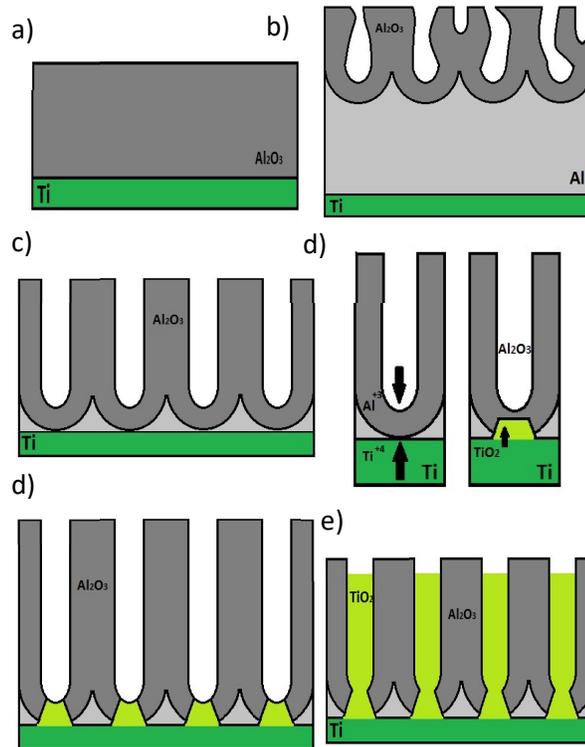


Figura 28. Diagrama esquemático que muestra los pasos principales para formar una película anódica a partir de capas de Al / Ti: a) bicapa de Ti/Al sin anodizar, b) anodizando la capa de Al (poros desordenados), c) Anodizado de la capa de Al hasta la capa de Ti, d) anodización local de la capa de Ti a través de los poros, e) finalización de la primera etapa de anodizado y f) segunda etapa de anodizado en donde las nano-columnas cambian de altura.

## 5.7. Conclusiones

En resumen, el presente capítulo revela que es posible fabricar nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenadas utilizando 0.3 M de ácido etidróico mediante el proceso de anodizado en dos etapas de una bicapa de Al/Ti. Las condiciones de velocidad de voltaje elegidas fueron  $0.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Luego se trabajó con 300, 340 y 380 V con el fin de aumentar la altura de las nano-columnas haciéndolas crecer hasta  $689 \pm 53 \text{ nm}$ , mientras que las muestras tratadas térmicamente obtuvieron longitudes de hasta  $426 \pm 17 \text{ nm}$ . Para las muestras sin tratamiento

térmico los análisis TEM muestran una mezcla de fases (anatasa y fase amorfa) y para las muestras tratadas térmicamente se encontró una mezcla de fases de anatasa y rutilo. En todos los casos, las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  no desaparecen después de disolver la alúmina porosa. Además, los análisis por STEM mostraron que iones de aluminio y fosfato se incorporan en las nano-columnas.

## 6. Capítulo 6

# Evaluación de propiedades de las nano-estructuras de TiO<sub>2</sub>

Finalmente, en este capítulo, con base en las propiedades de superficie encontradas, se establecerán las potenciales aplicaciones que tienen estas nano-estructuras de TiO<sub>2</sub>. En este caso se evaluó el volta-potencial de superficie por medio de AFM en modo SKPFM (Kelvin Probe Force Microscope). Del mismo modo, se evaluó la respuesta electroquímica de las nano-columnas por medio de voltametría cíclica en una solución de sulfato de amonio 1M. Los voltamogramas mostraron que el sistema Ti/TiO<sub>2</sub> nano-columnar presenta picos de óxido-reducción que permiten la intercalación de iones H<sup>+</sup>, los cuales se incrementan a medida que la altura de las nanocolumnas aumenta. El proceso de intercalación de iones tiene gran importancia en aplicaciones como baterías ion-litio, donde se hace necesario que la estructura en la cual va ocurrir el proceso de intercalación sea cristalina, ya que esto facilita la intercalación/desintercalación de iones <sup>143</sup>. Además, se calculó la difusividad aparente a partir de los voltamogramas y de la ecuación de Randles-Sevcik y se comparó con los resultados obtenidos por impedancia electroquímica. Adicionalmente, la evaluación de las nano-columnas mediante impedancia electroquímica, reveló que la resistencia a la transferencia de carga disminuye a

medida que la altura de las nano-columnas aumenta, dando como resultado un incremento en la conductividad eléctrica. El comportamiento electroquímico y electrónico corresponde al de la fase anatasa, lo cual haría posible su uso en la fabricación de dispositivos como celdas solares y baterías ion-litio.

### **6.1. Medias de SKPFM para las nano-columnas de $TiO_2$**

La técnica SKPFM ha sido ampliamente utilizada para evaluar el potencial de superficie del dióxido de titanio nano-estructurado empleado para la fabricación de celdas solares <sup>144,145</sup>. En dichos casos, los investigadores aprovechan esta técnica para medir las variaciones en los potenciales de superficies cuando las muestras están sometidas a irradiación en el rango visible y los resultados están relacionados directamente con el rendimiento de la celda solar<sup>144</sup>. Con el fin de evaluar las propiedades electrónicas superficiales de las nano-estructuras obtenidas, se realizó la medida del volta-potencial de superficie en todas las muestras y luego con este valor se calculó la función de trabajo (Figura 29); esta es una propiedad fundamental de las superficies sólidas que está gobernada por la emisión de electrones <sup>146</sup>. La función de trabajo de una superficie semiconductor se ha investigado mediante el uso de varias de técnicas de ciencia de la superficie, incluido un microscopio de fuerza de sonda Kelvin (SKPFM) <sup>147</sup>, un microscopio de túnel de barrido (STM) <sup>148</sup> y espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS) <sup>149</sup>. Los resultados de la función de trabajo obtenidos a partir del volta-potencial de superficie se muestran en la Figura 29. Este valor fue calculado a partir de la ecuación 3:

Potencial de superficie= función de trabajo de la punta – la función de trabajo de la muestra (nano-columnas de TiO<sub>2</sub>) (Ec.3)

La función de trabajo está definida como la energía mínima que debe proporcionarse a un átomo para liberar un electrón de la superficie en el vacío. Esta función está representada por:  $\Phi = h \cdot f_0$ . Donde  $h$  es la constante de Plank y  $f_0$  es la frecuencia mínima del fotón, necesaria para producir la emisión fotoeléctrica <sup>150,151</sup>. Los valores de volta-potencial hallados para las nano-columnas de TiO<sub>2</sub> son: 4.37, 4.54 y 4.71 eV para 300, 340 y 380 V respectivamente. La función de trabajo que más se acerca para todas las condiciones es la que corresponde la fase anatasa 4.64 eV <sup>152,153</sup>, ya que la fase rutilo tiene una función de trabajo que oscila entre 4.16 y 4.24 eV <sup>146</sup>. Las variaciones en los valores de la función de trabajo entre las condiciones de fabricación de las nano-columnas de TiO<sub>2</sub> son debidas a defectos superficiales como vacancias o intersticios. Otro factor que hace que los valores tengan desviaciones, es que la misma muestra tenga diferentes planos cristalinos expuestos. En la fabricación de celdas solares es necesario garantizar el salto de electrones entre las diferentes capas que conforman la celda solar y que al final los electrones lleguen al electrodo; para que esto se cumpla, antes de la fabricación de la celda, se mide la función de trabajo de cada una de las capas que conformarían las celdas solares, con el fin de asegurar el salto de electrones entre las mismas <sup>150</sup>. En la literatura está ampliamente reportado que la función de trabajo para la anatasa es utilizada para la conformación de estas celdas solares <sup>149,154</sup>.

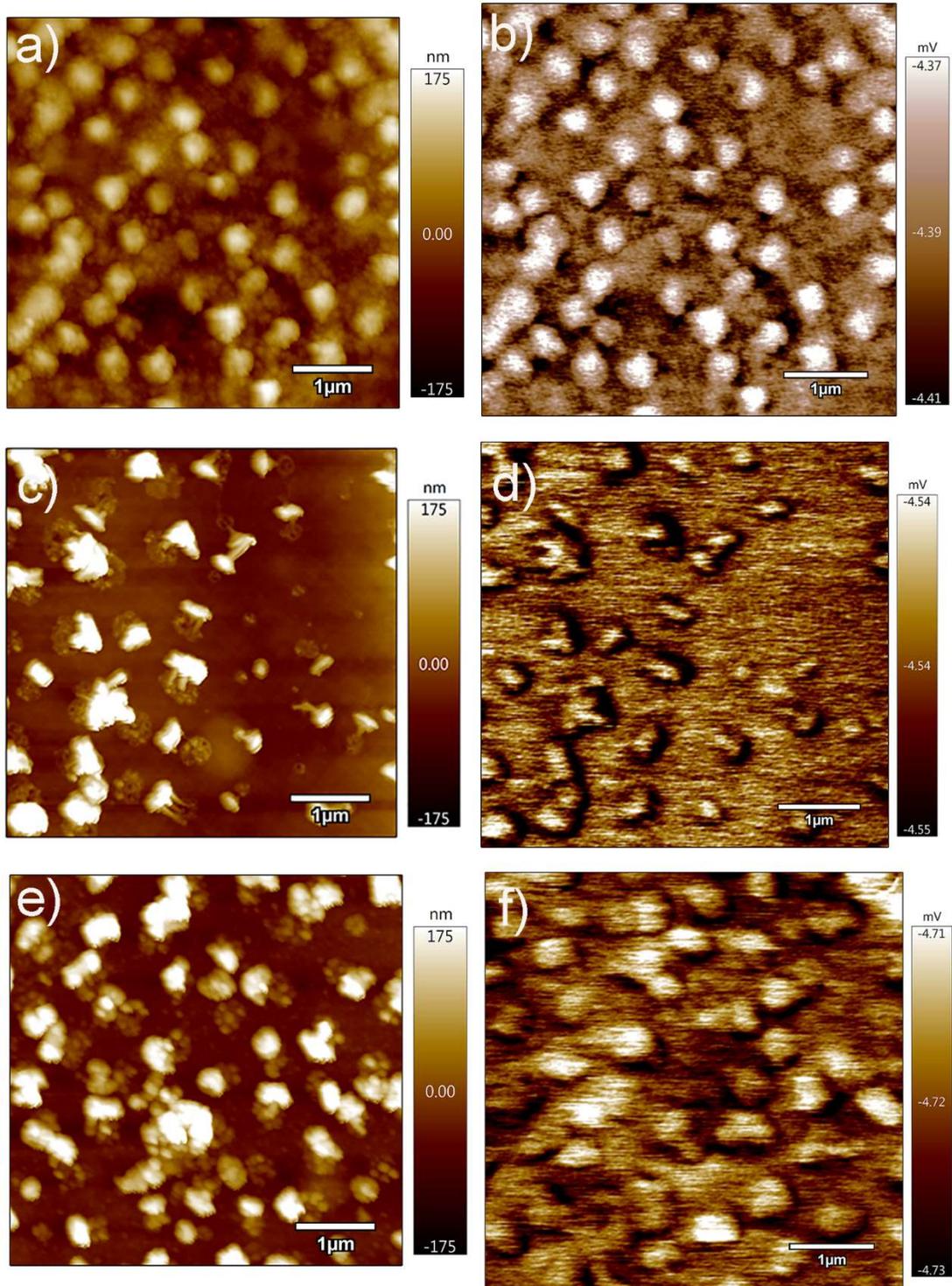
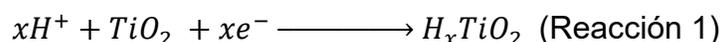


Figura 29. Imágenes AFM de las nano-estructuras. Las imágenes de la izquierda muestran la topografía de superficie de las nano-columnas, y en las imágenes de la derecha se presenta el potencial de superficie en modo SKPFM. a) y b) Nano-columnas obtenidas a 300 V. c) y d) Nano-columnas obtenidas a 340 V. e) y f) Nano-columnas obtenidas a 380 V.

## 6.2. **Propiedades electroquímicas**

Las propiedades electroquímicas se examinaron inicialmente con voltametría cíclica (CV) para todas las muestras a diferentes velocidades de barrido en voltaje en 1M de sulfato de amonio (pH = 7). En la Figura 30 se observan los voltamogramas realizados para las diferentes condiciones de las nano-columnas, es decir, 300, 340 y 380 V, los cuales además se compararon con una capa compacta de dióxido de titanio, el espesor de la capa fue de aproximadamente 30 nm y se obtuvo en una solución de 0.5 M ácido bórico y 0.05 M de borato de sodio en condiciones galvanostáticas a una densidad de corriente de 5 mA.cm<sup>-2</sup> hasta alcanzar un voltaje de 200 V . La intercalación de iones y las reacciones de óxido/reducción muestra una importante difusión de los cationes H<sup>+</sup> en el material activo (TiO<sub>2</sub> nano-estructurado)<sup>155</sup>. Este proceso va acompañado de alteraciones en los parámetros de red debido a la intercalación/ desintercalación del catión H<sup>+</sup> en la estructura la anatasa, adicionalmente cambios en la conductividad iónica debido a que la difusión del catión se da principalmente mediante las vacancias presentes en la estructura cristalina <sup>156,157</sup>. El proceso generalmente se puede atribuir a la siguiente reacción de intercalación de iones <sup>158</sup>: Reacción 1.



Para muchos óxidos, este proceso es electroquímicamente reversible <sup>159</sup>. Tal absorción, liberación e intercalación de iones se aplica, por ejemplo, en baterías recargables y dispositivos electrocrómicos <sup>160,161</sup>. Los voltamogramas cíclicos en la Figura 30 muestran las curvas registradas para las capas de nano-columnas de TiO<sub>2</sub> las cuales presentan una mezcla de fases entre amorfa fase cristalina que

corresponde a la anatasa, tal como se obtuvieron luego de finalizar el proceso de anodizado. El pico catódico se puede atribuir a la reducción de  $Ti^{4+}$  combinada con la intercalación de  $H^+$ , mientras que el pico anódico se puede atribuir a la contra-reacción (es decir, la reacción de liberación de  $H^+$ ) <sup>162</sup>. El paso de reducción electroquímica se acompaña de una compensación de carga a través de la intercalación de protones ( $Ti^{4+} + e^- + H^+ \rightarrow Ti^{3+} H^+$ ) <sup>156,163</sup> y, por lo tanto, es fuertemente dependiente del pH del electrolito <sup>162</sup>. En electrolitos neutros, la reacción de intercalación es suficientemente lenta para permitir un control preciso de la secuencia de reacción <sup>155</sup>. El pico de oxidación para las nano-columnas fabricadas a 300 V comienza a  $\approx -1.3$  V y a medida que aumenta la velocidad de barrido el valor pasa a -1.18 V (Figura 30 (b)). Una observación similar se tiene para las otras condiciones; -1.23 V a -1.17 para 340 V y -1.2 V a -1.10 V para 380 V (Figura 30 (c) y (d)), estos potenciales indican la reacción de oxidación de  $Ti^{3+}$  a  $Ti^{4+}$ . Por otro lado, los picos correspondientes a la reacción de reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  para todos los casos son cercanos a -1.4 V y -1.3 V <sup>156</sup>. Las diferencias entre los potenciales de oxidación y reducción están relacionadas con el trabajo de intercalación de iones, es decir, a medida que estos potenciales se distancian más para una velocidad específica, indica que requiere un mayor trabajo para la intercalación/desintercalación de los iones  $H^+$  en la estructura cristalina del dióxido de titanio (Reacción 1), ese trabajo está asociado a distancias efectivas de difusión más largas o a menores constantes de difusión en ese sólido. Si el proceso es reversible los potenciales de óxido/reducción deberán ser cercanos. Por otro lado, se evidencia una meseta (polarización de concentración) en la región catódica

(Figura 30 (b),(c) y (d) luego de la reacción de reducción. Esta meseta se evidencia cuando se alcanza el límite por difusión de los iones  $H^+$  en la estructura ya que la reacción no está controlada por la cinética característica del proceso, sino por la velocidad con la que difunden las especies en la solución <sup>164</sup>. Finalmente, si se modifica la velocidad de barrido, los resultados de la reacción de evolución del hidrógeno se alteran fuertemente como se muestra en la Figura 30 (a), (b) y (c). Esto origina un lento proceso de intercalación de  $H^+$ . Al comparar el comportamiento entre la capa compacta y la capa nano-columnar de  $TiO_2$ , se observa que mientras que la capa compacta no presenta picos de reducción (Figura 30 (a)), las capas de nano-columnas sí presentan electroactividad. Además, aunque las dos condiciones tienen picos de oxidación, el valor es mayor para las nano-columnas, debido a la fase anatasa presente en la estructura nano-columnar <sup>163</sup>.

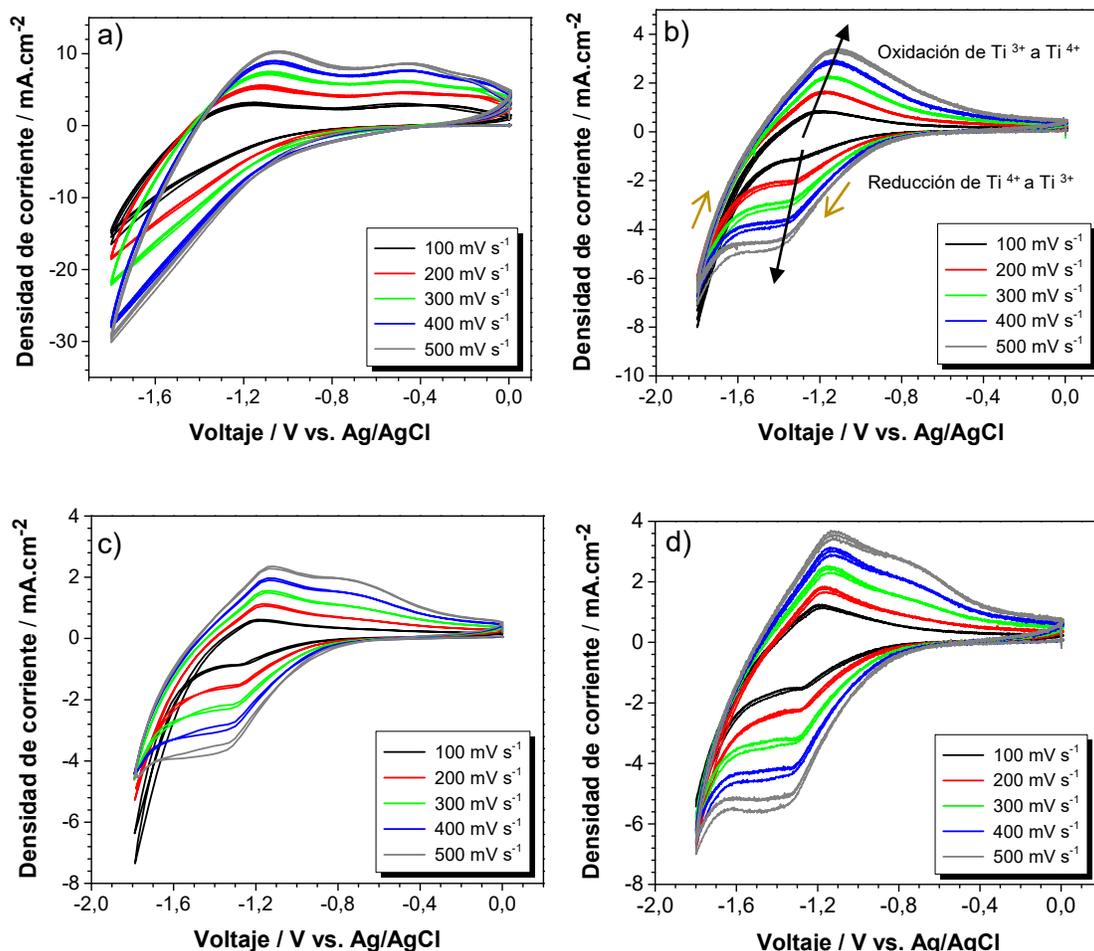


Figura 30. Voltamogramas cíclicos registrados para las capas de nano-columnas en 1M sulfato de amonio que muestran la reducción de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ . a) Capa compacta de  $TiO_2$  de 30 nm de espesor. Nano-columnas de  $TiO_2$  formadas a b) 300 V, c) 340 V y d) 380 V.

Para superficies de nanotubos amorfos de  $TiO_2$  analizadas en las mismas condiciones a las de la presente tesis, han reportado que no muestran respuesta electroquímica<sup>159</sup>, a diferencia de los resultados obtenidos para las nano-columnas de  $TiO_2$  amorfas en este estudio. En algunos casos los nanotubos de  $TiO_2$ , han sido dopados con Cu o W para aumentar su electroactividad<sup>127,165</sup>. Además, para las nano-columnas fabricadas por anodizado en dos etapas, se observaron picos de

óxido-reducción en todas las condiciones evaluadas. Lo anterior se puede explicar porque este proceso de anodizado permite obtener estructuras semi-cristalinas (anatasa y fase amorfa), debido a los altos voltajes de anodizado empleado, lo que permite cristalizar parcialmente la estructura, aumentando las propiedades electroquímicas del material.

Es importante resaltar que la conductividad de un material activo para intercalación de iones depende de la conductividad iónica y electrónica, la conductividad electrónica está directamente ligada a que tan rápido transporta las cargas del material activo que para éste caso es un semiconductor. La conductividad electrónica aumenta con la cristalinidad del material activo y por ende la resistencia a la transferencia de carga es menor debido a que las cargas llegan a la interfase de reacción con mayor velocidad. Por otro lado, la conductividad iónica depende de tan rápido se intercala un ion en la estructura y es así como este parámetro depende de la geometría, es decir de la longitud efectiva de difusión.

A partir de los datos de las voltametrías cíclicas es posible calcular el coeficiente de difusión de protones  $H^+$ . La relación entre el valor de la densidad de corriente máxima de oxidación y la velocidad de barrido se conoce como la ecuación de Randles-Sevcik (Ecuación 4):

$$J_{peak} = 2,687 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} v^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} CA \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde  $n$  = número de electrones intercambiados,  $v$  = velocidad de barrido ( $V s^{-1}$ ),  $D$  = coeficiente de difusión ( $cm^2 s^{-1}$ ),  $C$  = concentración de hidrógeno en el material activo cuando el dióxido de titanio está en estado de oxidación  $Ti^{3+}$  ( $0.0482 mol cm^{-3}$ ) se calculó conociendo el peso molecular de la estructura totalmente

intercalada con iones  $H^+$  (Peso molecular (PM) del  $TiO_2$  + PM de  $H^+$ ), la densidad de la estructura  $TiO_2$  y el número de moles de  $H^+$  que se intercalan por cada mol de  $TiO_2$  (en este caso una). Cabe resaltar que esta concentración de  $H^+$  se calculó en el sólido, es decir, en las nano-columnas de  $TiO_2$ ,  $A=$  es el área del electrodo expuesto a la solución ( $0.9503\text{ cm}^2$ ). Los valores de pico que se tomaron fue los picos anódicos para todas las condiciones evaluadas ya que los picos catódicos no estaban presentes para todas las muestras. Los electrones se inyectan en la banda de conducción correspondiente a la reducción de algunos iones  $Ti^{+4}$  a  $Ti^{+3}$ . Con la ecuación de Randles-Sevcik se puede calcular el coeficiente de difusión específico si el sistema de trabajo es una superficie plana y si la difusión es en un líquido. Para los demás sistemas la difusividad es aparente, por lo cual se hace necesario emplear otro método electroquímico alternativo como la impedancia electroquímica<sup>166</sup>. Sin embargo, se calculó a partir de esta ecuación a modo de comparación ya que la superficie del electrodo es irregular.

La Figura 31 muestra la densidad de corriente contra el voltaje de barrido para todas las muestras evaluadas. Según la ecuación de Randles-Sevcik, si el comportamiento de la curva es lineal, indica que la reacción de oxidación se rige por procesos de difusión<sup>167</sup>. Los coeficientes de difusión aparente se calcularon para todas las condiciones y se presentan en la Figura 31 (b). Se observa que este parámetro es mayor para la condición de capa compacta debido a que el área expuesta es mayor. Por otro lado, se observa una disminución de la difusión aparente para la muestra de 340 V, este efecto puede estar relacionado con la baja cristalinidad de la estructura a esta condición. Sin embargo, se realizaron ensayos

de impedancia electroquímica para complementar los resultados obtenidos en los CV.

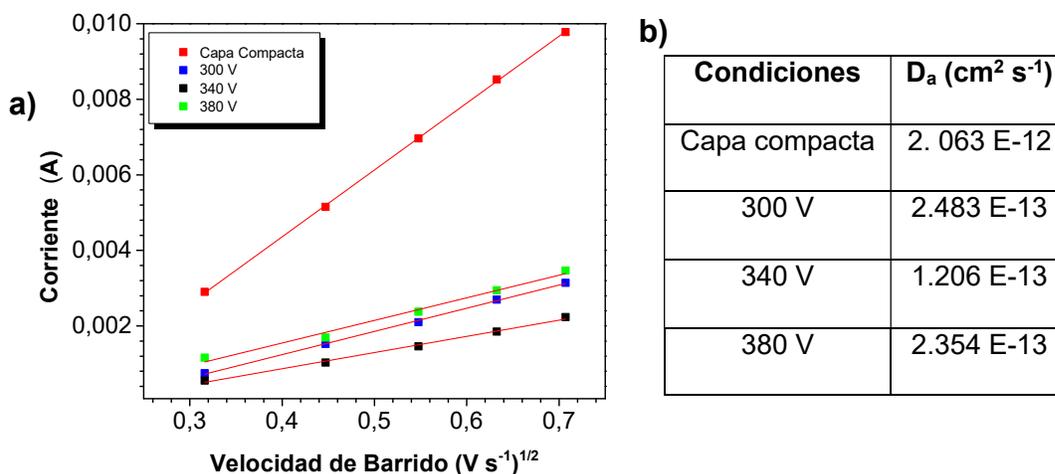


Figura 31. a) Representación gráfica de la corriente máxima de oxidación frente a la raíz cuadrada de la tasa de barrido utilizada para la determinación del coeficiente de difusión en nano-columnas de TiO<sub>2</sub>, y b) Tabla de coeficientes de difusión aparente (D<sub>a</sub>) para la capa de nano-columnas de TiO<sub>2</sub>.

Tabla 8. Características geométricas de las películas de dióxido de titanio.

Capa con nano-columnas de dióxido de titanio			
Velocidad de voltaje (V s <sup>-1</sup> )	Voltaje de anodizado en el segundo paso (V)	Altura promedio de las columnas (nm)	Diámetro promedio (nm)
0.5	300	217 ± 13	233 ± 26
	340	406 ± 31	269 ± 29
	380	689 ± 53	402 ± 28

La diferencia entre los picos de oxidación y reducción está directamente relacionada con el trabajo requerido para intercalar y desintercalar iones H<sup>+</sup> (Figura 32 (a)). Esta diferencia entre el voltaje de oxidación y reducción para todas las muestras tenían valores aproximadamente iguales de 0.11 V (Figura 32) (b)). El diámetro de las nano-columnas aumenta para la condición de 380 V (Tabla 8),

disminuyendo la difusión efectiva, lo cual conllevaría a una menor respuesta electroquímica en los ensayos de voltametría cíclica, ya que se necesita un tiempo mayor de difusión (Ec.5) para que los iones de H<sup>+</sup> lleguen a intercalarse/desintercalarse en la estructura. Sin embargo, los resultados muestran un incremento en los picos catódico/ anódico, lo que quiere decir que la inserción de iones H<sup>+</sup> es mayor y podría relacionarse no sólo con la longitud efectiva sino también con la fase cristalina dentro de las nano-columnas (anatasa), que posee una mayor conductividad iónica y electrónica que la fase amorfa, resultado que se podrá corroborar con los resultados hallados en la impedancia electroquímica. El tiempo de difusión se define como:

$$\tau_d = \frac{l^2}{d} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde  $l^2$  es la longitud efectiva de difusión y  $d$  es difusividad. Si bien la longitud efectiva aumenta con el diámetro de las columnas la difusividad no, ya que ésta depende a su vez de la cristalinidad, distancia interplanar y los parámetros de red cristalina. Es decir, la difusividad disminuye donde hay mayor tortuosidad para la inserción /deserción de iones en la estructura cristalina, además el tiempo de difusión está directamente relacionado con el pico catódico/anódico<sup>164,168</sup>.

Para una velocidad de barrido de 200 mV.s<sup>-1</sup> en la muestra obtenida a 340 V se observa una reducción del pico catódico con respecto a la muestra a 300 V, efecto asociado posiblemente al mayor diámetro de las nano-columnas, lo que incrementa la longitud efectiva de difusión, además esta condición podría presentar baja cristalinidad. Por el contrario, para la condición de 380 V el valor del pico

catódico es mayor y el diámetro también, en esta condición las nano-estructuras podrían tener una cristalinidad mayor que en las otras condiciones (300 y 340 V) lo que implicaría el aumento en el pico catódico. Esto se podrá corroborar con los valores de  $R_{ct}$  encontrados a partir de la impedancia electroquímica y el ajuste de los datos según el modelo de Bisquert (Tabla 9).

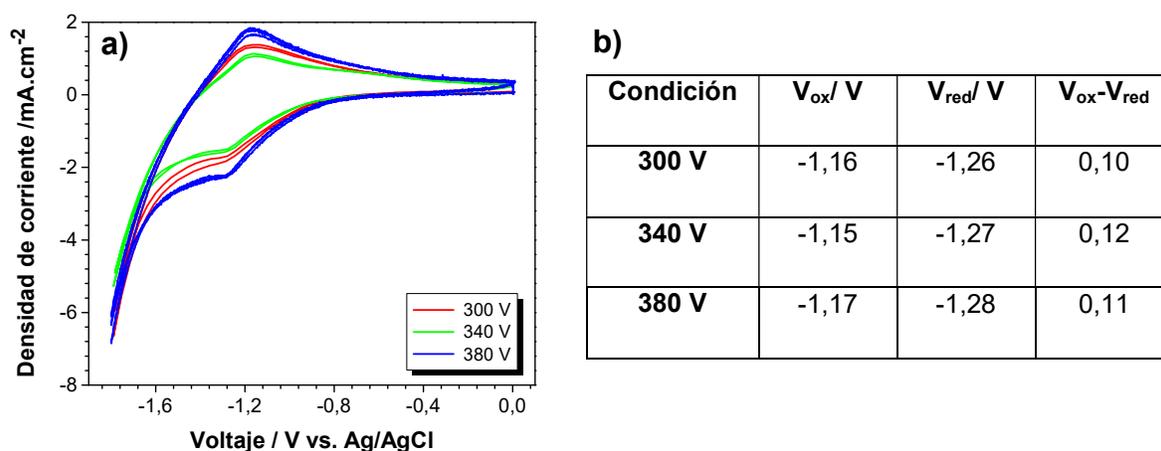


Figura 32. a) Voltamograma cíclico para las tres condiciones con una velocidad de barrido de  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Tabla de los voltajes de pico para cada condición de anodizado empleado para la fabricación de las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 33 muestra los resultados experimentales de la impedancia electroquímica realizada a la capa compacta y a las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  en 1M sulfato de amonio ( $\text{pH} = 7$ ). La impedancia se realizó con el objetivo de encontrar los parámetros relacionados con la conductividad eléctrica y la difusividad del ion  $\text{H}^+$  en las nano-columnas. El gráfico muestra un arco capacitivo, luego se observa una línea recta asociada a la difusión de los iones de  $\text{H}^+$  en los diferentes sustratos. Una menor pendiente de esta línea indica que la difusividad es mayor. Existen diferentes modelos para calcular la difusividad, entre los que se destacan Warburg

y Bisquert<sup>169,170</sup>. La difusión de Warburg aplica para difusión en líquido en una capa fina, pero este modelo no se ajusta a la difusión que se presenta en un sólido. Para tan fin se han desarrollado diferentes modelos, entre los que se encuentra el modelo de Bisquert, el cual considera que la difusión en un sólido se comporta como una línea de transmisión donde hay  $n$  resistores y capacitores en serie o en paralelo<sup>169,170</sup>. Este último, que propone un sistema de CPE (elemento de fase constante) para calcular la difusividad de los iones en el sólido, se utilizó en este estudio para realizar el ajuste de las impedancias<sup>171</sup>.

En este caso se usó este modelo para ajustar los resultado de impedancia mostrados en la Figura 33. En cada caso se realizó un ajuste con un circuito equivalente del tipo mostrado en la Figura 33 (b) utilizando el software Gamry. Los parámetros del circuito son:  $R_s$ = resistencia de la solución;  $R_{ct}$ = resistencia a la transferencia de carga, asociada a que tan fácil se da una reacción en la interfase oxido/reducción, la conductividad electrónica del sólido, la actividad catalítica de la fase que está participando en la reacción, y finalmente la conductividad electrónica, ya que de esta depende que tan rápido lleguen los electrones a la interfase de reacción;  $Z_d$  = impedancia de difusión propuesta por Bisquert y  $\Phi_{dl}$  = capacitancia de doble capa eléctrica. Los arcos a altas frecuencias están asociados a la capacitancia de la doble capa eléctrica en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga. Los valores de los parámetros eléctricos de las nanocolumnas de  $TiO_2$  se muestran en la Tabla 9, los cuales revelan que a medida que la altura de las nano-columnas aumenta, la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) disminuye y la conductividad electrónica del material activo aumenta; este

fenómeno está directamente relacionado con la fase cristalina del material, en este caso el TiO<sub>2</sub> fase anatasa. Este resultado indica que a medida que el voltaje de anodizado aumenta la cristalinidad en las nano-columnas. Por otro lado, la difusividad específica también aumenta y varía significativamente a la encontrada con la ecuación de Randles-Sevcik Figura 31 (b). Esto puede deberse a que esta ecuación calcula una difusividad considerando una superficie plana y que la difusión ocurre en el líquido. En este caso, la superficie es nano-estructurada con una geometría nanocolumnar. Además, la difusión se lleva a cabo en el sólido pues este es el encargado de intercalar/desintercalar iones H<sup>+</sup>.

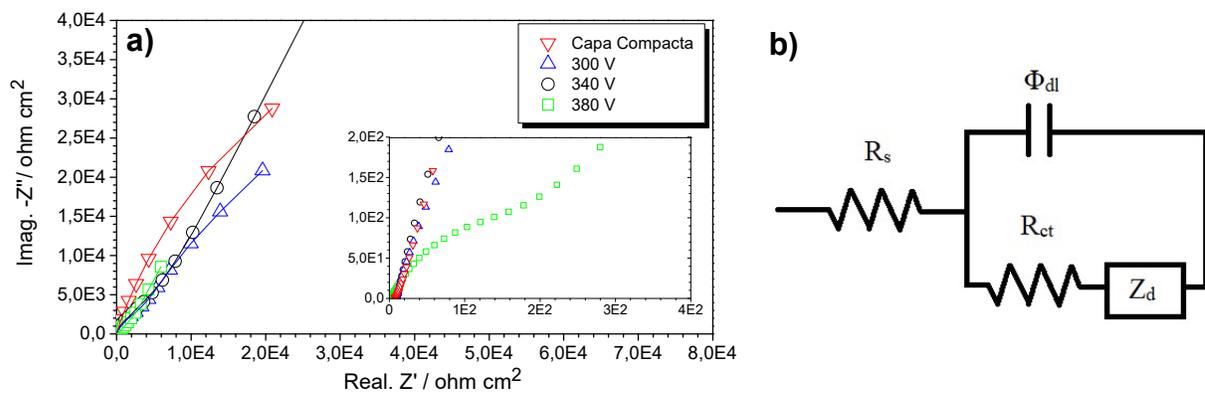


Figura 33. a) Diagrama Nyquist de los datos de impedancia experimentales de las nano-columnas de TiO<sub>2</sub>. Los puntos experimentales se solapan con las líneas de ajuste según el circuito equivalente. b) Modelo de circuito equivalente.

En la Tabla 8, los parámetros son,  $R_{\text{solución}}$  = resistencia de la solución,  $C_{\text{eff.dl}}$  = capacitancia efectiva,  $R_{\text{ct}}$  = resistencia a la transferencia de carga,  $\tau_{R_{\text{ct}}}$  = tiempo característico del proceso  $\tau = (1/\omega)$ ,  $\omega$  = frecuencia característica, y a su vez  $\omega = (\text{Difusividad}/l^2)$  donde  $l$  es la longitud efectiva de difusión,  $R_d$  = resistencia de

difusión,  $\tau_d$ = tiempo característico de difusión. El parámetro  $C_{eff}$ . es la capacitancia efectiva, que se calculó utilizando la ecuación 6.

$$C_{eff.} = \left[ Q \left( \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_p} \right)^{(n-1)} \right]^{1/n} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde,  $R_s$ = resistencia en serie,  $R_p$ = resistencia en paralelo,  $n$ = es el factor exponencial este caso los valores de  $n$  se dejaron libres y  $Q$ = es la pseudocapitancia ó el CPE (elemento de fase constante)<sup>166,172</sup>.

En la Tabla 9, se observa que la capacitancia efectiva  $C_{eff}$  presenta un valor elevado para la capa compacta. Puede se debe a que, la capa compacta tiene más material de dióxido de titanio, haciendo que el valor de la capacitancia sea mayor que los valores reportados para las nano-columnas, en las cuales no toda el área expuesta está cubierta, ya que hay espacios entre las nano-columnas haciendo que la masa sea menor. Por otro lado, también se observa variaciones en la  $R_{solución}$ , puede deberse a que durante todos los ensayos no se mantuvo constante la distancia entre los electrodos al momento de realizar los ensayos electroquímicos.

*Tabla 9. Parámetros encontrados luego de realizar el ajuste a la impedancia electroquímica.*

<b>Parámetros / unidades</b>	<b>Capa Compacta</b>	<b>300 V</b>	<b>340 V</b>	<b>380 V</b>
<b>R<sub>solución</sub> / ohm.cm<sup>2</sup></b>	10.482	10.016	12.487	2.911
<b>C<sub>eff.dl</sub> / μFcm<sup>-2</sup></b>	23.318	15.488	14.429	1.776
<b>R<sub>ct</sub>/ohm.cm<sup>2</sup></b>	91656.43	4875.99	5930.82	319.49
<b>τ<sub>Rct</sub> /s</b>	21372.48 E-04	755.22 E-04	855.76 E-04	5.67 E-04
<b>R<sub>D</sub>/ ohm.cm<sup>2</sup></b>	151952.97	219994.45	911432.73	5219.99
<b>C<sub>eff.D</sub> / μFcm<sup>-2</sup></b>	218.84	185.85	141.97	134.86
<b>τ<sub>d</sub> / s</b>	33.25	40.89	129.40	0.704
<b>Longitud media de difusión de los iones H<sup>+</sup> en las nano-columnas / cm</b>	0.00000125	0.0000125	0.000013	0.000013
<b>Difusividad específica / cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup></b>	4.69866E-14	3.32E-12	1.40E-12	5.74E-10
<b>Bondad del ajuste</b>	3.036 E-03	2.441 E-04	4.449 E-04	5.735 E-05

La Figura 34 muestra los diagramas de Bode obtenidos para todas las muestras. En el diagrama de Bode Z (Figura 34 (b)) se observan los dos fenómenos asociados a la doble capa eléctrica y al proceso de difusión; este último se produce a bajas frecuencias. Para la condición de 380 V el proceso difusivo se presenta a frecuencias muy inferiores comparadas con las otras condiciones.

El diagrama de Bode respecto a la fase muestra que los procesos o reacciones de las condiciones 300 V y 340 V son similares, mientras que, para la condición de capa compacta, se observa que las frecuencias características para el proceso difusivo cambian con respecto a las otras muestras. Esto es debido a que

esta película compacta presenta mayor impedancia, lo que hace que los procesos de reacción sean más lentos. En el caso de 380 V el proceso difusivo a mayores frecuencias indica que hay mayor cristalinidad como se mencionó anteriormente. Esto hace que se reduzca la resistencia a la transferencia de carga  $R_{ct}$ , lo que conlleva cambios significativos en los ángulos de fase característicos de la reacción como se evidencia en el diagrama de Bode (Figura 34 (a)).

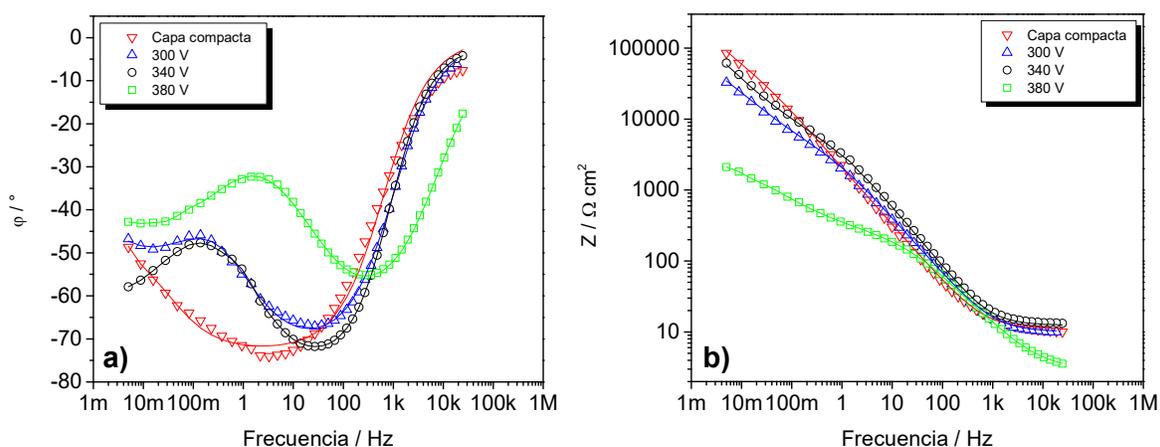


Figura 34. Diagramas de Bode de los espectros EIS. a) Ángulo de fase vs. frecuencia y b)  $Z$  vs. frecuencia para las condiciones de capa compacta, 300, 340 y 380 V.

### 6.3. Conclusiones

Las medidas de AFM en modo SKPFM y distancia interplanar  $d$ , mostraron que la fase cristalina presente en las nano-estructuras de  $\text{TiO}_2$  es anatasa. Tanto la cinética de intercalación de iones, como el proceso de óxido reducción y el coeficiente de difusión aparente,  $D_a$ , aumentan, debido al incremento de la fase cristalina (anatasa) en las nano-columnas. Los resultados de la impedancia electroquímica mostraron que el proceso es gobernado por difusión y que la conductividad eléctrica de las nano-columnas aumenta con el voltaje de fabricación.

Finalmente, con la función de trabajo hallada en este capítulo, las nano-columnas de  $\text{TiO}_2$  podrán usarse en la fabricación de celdas solares. Por otro lado, los resultados de las medidas electroquímicas mostraron que las nano-columnas permiten la intercalación de iones y esta propiedad es ampliamente usada para fabricar baterías de ion-litio.

# 7. Conclusiones

1. Se implementó un proceso de electropulido en dos pasos para aleaciones de aluminio, empleando la solución Brytal, la cual es amigable con el ambiente; el proceso en dos pasos consiste en emplear dos voltajes diferentes: en el primer paso se emplea un voltaje de 5 V que disuelve la capa de óxido del aluminio y disminuye la rugosidad, mientras que en el segundo paso se emplea un voltaje de 0.5 V, con lo cual se da un acabado espejo a la superficie de aluminio.
2. Se estudió el proceso de obtención de membranas de alúmina sobre aluminio de alta pureza (99,999%), con una morfología altamente ordenada, y con porosidad y espesor de capa controlados. Para este propósito se evaluó un proceso de anodizado en 0.3 M de ácido etidróico a 270 V a dos temperaturas diferentes, 25 °C y 40 °C. Para la condición de 40 °C se obtuvo un anodizado en menos de dos horas, con una morfología altamente ordenada.
3. Se establecieron las condiciones de anodizado que permitieron obtener nano-estructuras  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  sobre titanio (c.p.), empleando membranas de alúmina porosa. Para este propósito se estudió el efecto del espesor de la capa de aluminio en la formación de la membrana de alúmina, donde se evidenció que el espesor de aluminio en la bicapa Al/Ti debe ser al menos 40  $\mu\text{m}$ , para poder tener la formación de una membrana altamente ordenada en una solución de 0.3 M de ácido etidróico a un voltaje de 270 V. Además, se

evaluó la velocidad de barrido de voltaje para la segunda etapa del proceso, eligiendo las velocidades de voltaje que permitieron obtener nano-estructuras altamente ordenadas y homogéneas en morfología (0.5 y 1 Vs<sup>-1</sup>).

4. En la segunda etapa de anodizado, donde se generan las nano-estructuras de TiO<sub>2</sub>, se evaluó el efecto de los parámetros del proceso en las características morfológicas, estructurales, físicas y químicas de las nano-estructuras. En particular, se estudió el efecto de la variación del voltaje entre 300 y 380 V, encontrando que esto permite aumentar el diámetro y la longitud de las nano-columnas de TiO<sub>2</sub>. De igual modo, se analizó la estructura cristalina de las nano-estructuras antes y luego de someterlas a tratamiento térmico, evidenciando la presencia de una fase amorfa y una cristalina (anatasa) para las nano-columnas sin tratamiento térmico y una mezcla de anatasa y rutilo para las tratadas térmicamente.
5. Finalmente, con el objetivo de establecer las posibles aplicaciones de las nano-estructuras de TiO<sub>2</sub>, se evaluaron las propiedades superficiales de las nano-columnas mediante AFM en modo SKPFM y ensayos electroquímicos como CV y EIS. Los resultados obtenidos muestran que las nano-columnas sin tratamiento térmico tienen un potencial de superficie correspondiente a la anatasa y así se vislumbra un potencial uso de estas estructuras en la fabricación de celdas solares. Además, de los ensayos electroquímicos se halló que las nano-columnas sin tratamiento térmico permiten intercalar/desintercalar iones lo cual es muy promisorio para la aplicación en baterías ion-litio.

## 8.Trabajos futuros

- ✓ Basados en los resultados obtenidos de las voltametrías cíclicas, estudiar el uso de estas estructuras para la fabricación de baterías y evaluar el desempeño de las mismas.
- ✓ Emplear las nano-estructuras desarrolladas para obtención de celdas solares, ya que estas estructuras parecen tener propiedades que potencializan su uso en ese campo.
- ✓ Desarrollar estudios en otro tipo de aplicaciones como en fotocátalisis o sensores de gas, para evaluar el potencial de las nano-columnas obtenidas en este campo.

## 9. Referencias

1. Han, X. Y. & Shen, W. Z. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *J. Electroanal. Chem.* **655**, 56–64 (2011).
2. Sadeghpour-Motlagh, M., Mokhtari-Zonouzi, K., Aghajani, H. & Kakroudi, M. G. Effects of Etching Time and NaOH Concentration on the Production of Alumina Nanowires Using Porous Anodic Alumina Template. *J. Mater. Eng. Perform.* **23**, 2007–2014 (2014).
3. Logar, M., Kocjan, A. & Dakskobler, A. Photocatalytic activity of nanostructured  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite powder formed via a polyelectrolyte- multilayer-assisted sol-gel reaction. *Mater. Res. Bull.* **47**, 12–17 (2012).
4. Thompson, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* **297**, 192–201 (1997).
5. Cao, G. & Liu, D. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays. *Adv. Colloid Interface Sci.* **136**, 45–64 (2008).
6. Md Jani, A. M., Losic, D. & Voelcker, N. H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 636–704 (2013).
7. Shingubara, S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *J. Nanoparticle Res.* **5**, 17–30 (2003).
8. Lee, W., Ji, R., Ross, C. A., Gösele, U. & Nielsch, K. Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography. *Small* **2**, 978–982 (2006).
9. Jaafar, M. *et al.* Nanoporous alumina membrane prepared by nanoindentation and anodic oxidation. *Surf. Sci.* **603**, 3155–3159 (2009).
10. Stępniewski, W. J. & Salerno, M. Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition. 321–357
11. Lefeuvre, E. *et al.* Optimization of organized silicon nanowires growth inside porous anodic alumina template using hot wire chemical vapor deposition process. *Thin Solid Films* **519**, 4603–4608 (2011).
12. Lew, K. K. & Redwing, J. M. Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates. *J. Cryst. Growth* **254**, 14–22 (2003).
13. Zaraska, L., Stępniewski, W. J., Ciepela, E. & Sulka, G. D. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step

- anodizing in oxalic acid. *Thin Solid Films* **534**, 155–161 (2013).
14. Zhu, X., Song, Y., Yu, D., Zhang, C. & Yao, W. A novel nanostructure fabricated by an improved two-step anodizing technology. *Electrochem. commun.* **29**, 71–74 (2013).
  15. Hatch J.E. *Aluminum: properties and physical metallurgy*. (ASM International, 1984). doi:10.1361/appm1984p001
  16. Rauf, A., Mehmood, M., Rasheed, M. & Muhammad, A. The effects of electropolishing on the nanochannel ordering of the porous anodic alumina prepared in oxalic acid. *J. Solid State Electrochem.* **13**, 321–332 (2009).
  17. Culpan, E. A. & Arrowsmith, D. J. The Chemical Polishing of Aluminium. *Trans. IMF* **51**, 17–22 (1973).
  18. Henley, V. F. *Anodic oxidation of aluminium and its alloys. The anodic oxidation of aluminium and its alloys* (The Pergamon Materials Engineering Practice Series, 1982).
  19. Wernick, S., Pinner, R., Sheasby, P. G. *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys. The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys 1*, (ASM International, 1987).
  20. Ji, L., Huang, K., Li, Y., Wu, Z. & Kang, J. Large-area self-ordered aluminium sub-micrometre dot arrays prepared by electropolishing on polycrystalline aluminium at constant current. *Corros. Sci.* **53**, 2914–2917 (2011).
  21. Marsland, L. C. & Burstein, G. T. Electroluminescence of aluminium during electropolishing in nitric acid. *Electrochem. commun.* **2**, 591–594 (2000).
  22. Adelkhani, H., Nasoodi, S. & Jafari, A. H. A study of the morphology and optical properties of electropolished aluminum in the Vis-IR region. *Int. J. Electrochem. Sci.* **4**, 238–246 (2009).
  23. Zaraska, L., Stępniewski, W. J., Jaskuła, M. & Sulka, G. D. Analysis of nanopore arrangement of porous alumina layers formed by anodizing in oxalic acid at relatively high temperatures. *Appl. Surf. Sci.* **305**, 650–657 (2014).
  24. Tajiri, K., Saito, Y., Yamanaka, Y. & Kabeya, Z. Pit-free electropolishing of aluminum and its application for process chamber. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 1196–1200 (1998).
  25. Aspart, A., Eozénou, F. & Antoine, C. Aluminum and sulfur impurities in electropolishing baths. *Phys. C* **441**, 249–253 (2006).
  26. Ding, G. Q., Zheng, M. J., Xu, W. L. & Shen, W. Z. Fabrication of nanocrystalline Si:H nanodot arrays with controllable porous alumina membranes. *Thin Solid Films* **508**, 182–185 (2006).
  27. Rauf, A., Mehmood, M., Ahmed, M., Hasan, M. & Aslam, M. Effects of ordering quality of the pores on the photoluminescence of porous anodic alumina prepared in oxalic acid. *J. Lumin.* **130**, 792–800 (2010).

28. Mehmood, M. *et al.* Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet. *Mater. Chem. Phys.* **104**, 306–311 (2007).
29. Cooke, E. W. & Long, W. L. *Anodic Coatings for Temperature Control in Space Vehicles. North American Aviation Inc Downey Ca Space Div* (1960). doi:ADA452222
30. Nicolle, R. L., Irvine, J. & Bowden, F. G. Near-infra-red diffuse reflectivities of natural and man-made materials. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2**, 201–204 (1969).
31. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids.* **2**, (Elsevier, 1998).
32. Fushimi, K. & Habazaki, H. Anodic dissolution of titanium in NaCl-containing ethylene glycol. *Electrochim. Acta* **53**, 3371–3376 (2008).
33. Fushimi, K., Kondo, H. & Konno, H. Anodic Dissolution of Titanium in Ethylene Glycol Solution Containing Chloride Salt. *ECS Trans.* **25**, 111–117 (2010).
34. Lentz, M., Lapyteva, G. & Engler, O. Characterization of second-phase particles in two aluminium foil alloys. *J. Alloys Compd.* **660**, 276–288 (2016).
35. Zhao, H., Zhou, M., Wen, L. & Lei, Y. Template-directed construction of nanostructure arrays for highly-efficient energy storage and conversion. *Nano Energy* **13**, 790–813 (2015).
36. Shukla, S. *et al.* Fabrication and characterization of gold-polymer nanocomposite plasmonic nanoarrays in a porous alumina template. *ACS Nano* **4**, 2249–2255 (2010).
37. Li, Y., Koshizaki, N. & Cai, W. Periodic one-dimensional nanostructured arrays based on colloidal templates, applications, and devices. *Coord. Chem. Rev.* **255**, 357–373 (2011).
38. Maksymov, I., Ferré-Borrull, J., Pallarès, J. & Marsal, L. F. Photonic stop bands in quasi-random nanoporous anodic alumina structures. *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **10**, 459–462 (2012).
39. Nguyen, H.-D., Nguyen, H. P. T., Lee, J. & Mho, S.-I. Preparing nano-hole arrays by using porous anodic aluminum oxide nano-structural masks for the enhanced emission from InGaN/GaN blue light-emitting diodes. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 45018 (2012).
40. Vlasiouk, I., Krasnoslobodtsev, A., Smirnov, S. & Germann, M. 'Direct' detection and separation of DNA using nanoporous alumina filters. *Langmuir* **20**, 9913–9915 (2004).
41. Mozalev, A. *et al.* MEMS-microhotplate-based hydrogen gas sensor utilizing the nanostructured porous-anodic-alumina-supported WO<sub>3</sub> active layer. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 8011–8021 (2013).
42. Lee, W. & Park, S.-J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem. Rev.* 140613162433003 (2014). doi:10.1021/cr500002z
43. Zhang, R., Jiang, K., Zhu, Y., Qi, H. & Ding, G. Ultrasound-assisted anodization of aluminum in oxalic

- acid. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 586–589 (2011).
44. Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E. & Habazaki, H. Pore development during anodizing of Al-3.5 at.%W alloy in phosphoric acid. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 9506–9511 (2007).
  45. Kikuchi, T., Nishinaga, O., Natsui, S. & Suzuki, R. O. Self-Ordering Behavior of Anodic Porous Alumina via Selenic Acid Anodizing. *Electrochim. Acta* **137**, 728–735 (2014).
  46. Sun, B. *et al.* Self-ordered hard anodization in malonic acid and its application in tailoring alumina taper-nanopores with continuously tunable periods in the range of 290–490 nm. *Electrochim. Acta* **112**, 327–332 (2013).
  47. Chu, S. Z. *et al.* Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B384–B391 (2006).
  48. Mozalev, A., Mozaleva, I., Sakairi, M. & Takahashi, H. Anodic film growth on Al layers and Ta–Al metal bilayers in citric acid electrolytes. *Electrochim. Acta* **50**, 5065–5075 (2005).
  49. Akiya, S., Kikuchi, T., Natsui, S., Sakaguchi, N. & Suzuki, R. O. Self-ordered Porous Alumina Fabricated via Phosphonic Acid Anodizing. *Electrochim. Acta* **190**, 471–479 (2016).
  50. Kikuchi, T., Nishinaga, O., Natsui, S. & Suzuki, R. O. Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina via Etidronic Acid Anodizing and Structural Color Generation from Submicrometer-Scale Dimple Array. *Electrochim. Acta* **156**, 235–243 (2015).
  51. Takenaga, A., Kikuchi, T., Natsui, S. & Suzuki, R. O. Exploration for the Self-ordering of Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Etidronic Acid. *Electrochim. Acta* **211**, 515–523 (2016).
  52. Sepúlveda, M., Castaño, J. G. & Echeverría, F. Influence of temperature and time on the fabrication of self-ordering porous alumina by anodizing in etidronic acid. *Appl. Surf. Sci.* **454**, 210–217 (2018).
  53. Piraux, L. & Hallet, X. Artificial vortex pinning arrays in superconducting films deposited on highly ordered anodic alumina templates. *Nanotechnology* **23**, 355301 (2012).
  54. Bordo, K. Nanoporous Thin Film Templates for the Fabrication of Nanowires and Nanotubes. *Doctoral dissertation, Syddansk Universitet* (2011). doi:10.1088/0022-3727/2/2/308
  55. Wang, Y. Q., Tao, J., Wang, L., He, P. T. & Wang, T. HA coating on titanium with nanotubular anodized TiO<sub>2</sub> intermediate layer via electrochemical deposition. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **18**, 631–635 (2008).
  56. Daub, M., Knez, M., Goesele, U. & Nielsch, K. Ferromagnetic nanotubes by atomic layer deposition in anodic alumina membranes. *J. Appl. Phys.* **101**, 1–4 (2007).
  57. Yuxing, X., Qiangqiang, T., Zilong, T., Zhongtai, Z. & Zhangfu, Y. Sol-Gel Derived Cubic-Phase WO<sub>3</sub>

- Nanowires on Nano- Porous Alumina Template. *Rare Met. Mater. Eng.* **39**, 753–755 (2010).
58. Nettikaden, V. C. *et al.* Formation of barrier-type anodic films on sputtering-deposited Al-Ti alloys. *Corros. Sci.* **52**, 3717–3724 (2010).
  59. Lottanti, S., Gautschi, H., Sener, B. & Zehnder, M. Effects of ethylenediaminetetraacetic, etidronic and peracetic acid irrigation on human root dentine and the smear layer. *Int. Endod. J.* **42**, 335–343 (2009).
  60. Sekine, I. & Hirakawa, Y. Effect of 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid on the corrosion of SS 41 steel in 0.3% sodium chloride solution. *Corrosion* **42**, 272–277 (1986).
  61. Pringle. The anodic oxidation of superimposed Nb and Ta layers: theory. *Electrochem. Acta* **25**, 1403 (1980).
  62. Pringle, J. P. S. Impurity Effects in the Dissolution of Anodic Tantalum Oxide. *J. Electrochem. Soc.* **121**, 860–865 (1974).
  63. Skeldon, P., Shimizu, K., Thompson, G. E. & Wood, G. C. Direct observation of anodic film growth on superimposed aluminium and tantalum metallic layers. *Philos. Mag. Part B* **61**, 927–938 (1990).
  64. Vázquez, R. M., Mozalev, a. & Llobet, E. Fast Response Hydrogen Microsensor Based on Semiconductor Niobium-oxide Nanostructures via Smart Anodizing of Al/Nb Metal Layers. *Procedia Eng.* **87**, 811–814 (2014).
  65. Mozalev, A., Sakairi, M., Saeki, I. & Takahashi, H. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film. *Electrochim. Acta* **48**, 3155–3170 (2003).
  66. Calavia, R., Mozalev, A., Vilanova, X., Correig, X. & Llobe, E. WO<sub>3</sub> nanorods on Si by anodising Al/W/Ti layers. *Proc. 2009 Spanish Conf. Electron Devices, CDE'09* **0**, 327–329 (2009).
  67. Mozalev, A., Sakairi, M. & Takahashi, H. Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers. *J. Electrochem. Soc.* **151**, F257 (2004).
  68. Vázquez, R. M. *et al.* The growth and gas sensing properties of mixed oxide nanocomposite thin film derived from anodically oxidized Al/Ti metal layers. *Procedia Eng.* **47**, 833–836 (2012).
  69. Mozalev, A. *et al.* Nanostructured Columnlike Tungsten Oxide Film by Anodizing Al / W / Ti Layers on Si. *Chem. Mater.* 6482–6493 (2008).
  70. Masuda, H. & Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science (80-. )*. **268**, 1466–1468 (1995).
  71. Mizukoshi, Y. & Masahashi, N. Fabrication of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst by anodic oxidation of Ti in an acetic acid electrolyte. *Surf. Coatings Technol.* **240**, 226–232 (2014).

72. Lee, J., Kim, D. H., Hong, S. H. & Jho, J. Y. A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by template-assisted method. *Sensors Actuators, B Chem.* **160**, 1494–1498 (2011).
73. Tsui, L. K. *et al.* Hierarchical decoration of anodic TiO<sub>2</sub> nanorods for enhanced photocatalytic degradation properties. *Electrochim. Acta* **155**, 244–250 (2015).
74. Xiang, B. *et al.* Field-emission properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38**, 1152–1155 (2005).
75. Lee, J. & Jho, J. Y. Fabrication of highly ordered and vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for ordered heterojunction polymer/inorganic hybrid solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3152–3156 (2011).
76. Lee, K., Mazare, A. & Schmuki, P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chem. Rev.* **114**, 9385–9454 (2014).
77. Chang, Y.-H., Lin, H.-W. & Chen, C. Ultrafast Initial Growth Rate of Self-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays Fabricated by Ti Anodization. *J. Electrochem. Soc.* **159**, D512–D517 (2012).
78. Sjöström, T., Fox, N. & Su, B. A study on the formation of titania nanopillars during porous anodic alumina through-mask anodization of Ti substrates. *Electrochim. Acta* **56**, 203–210 (2010).
79. Horcas, I. *et al.* WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 13705 (2007).
80. Rasband, W. S. ImageJ software. *Natl. Institutes Heal. Bethesda, MD, USA* **2012**, (1997).
81. Bracewell, R. N. *The Fourier transform and its applications.* **31999**, (McGraw-Hill New York, 1986).
82. Mitchell, D. R. G. DiffTools: Electron diffraction software tools for DigitalMicrograph. *Microsc. Res. Tech.* **71**, 588–593 (2008).
83. Klinger, M. & Jäger, A. Crystallographic Tool Box (CrysTBox): Automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers. *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 2012–2018 (2015).
84. Fushimi, K., Kondo, H. & Konno, H. Anodic dissolution of titanium in chloride-containing ethylene glycol solution. *Electrochim. Acta* **55**, 258–264 (2009).
85. Rauf, A., Mehmood, M., Yuan, Z. H., Yue-Qin, D. & Waheed, A. The effects of ordering on the morphology of two-layer alumite-Forming a patterned interface. *Mater. Lett.* **63**, 1601–1604 (2009).
86. Vander Voort, G. F. *Metallography and Microstructures Handbook.* *ASM International* **9**, (2004).
87. L. F. Mondolfo. *Aluminum Alloys: Structure and Properties.* (Butter Worths, 1976).  
doi:<https://doi.org/10.1016/C2013-0-04239-9>
88. Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Lamaka, S. V. & Ferreira, M. G. S. Role of intermetallic phases in

- localized corrosion of AA5083. *Electrochim. Acta* **52**, 7651–7659 (2007).
89. Liu, Y. & Cheng, Y. F. Role of second phase particles in pitting corrosion of 3003 Al alloy in NaCl solution. *Mater. Corros.* **61**, 211–217 (2010).
  90. Koroleva, E. V., Thompson, G. E., Hollrigl, G. & Bloeck, M. Surface morphological changes of aluminium alloys in alkaline solution: Effect of second phase material. *Corros. Sci.* **41**, 1475–1495 (1999).
  91. Szklarska-Smialowska, Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corros. Sci.* **41**, 1743–1767 (1999).
  92. Ma, D., Li, S. & Liang, C. Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions. *Corros. Sci.* **51**, 713–718 (2009).
  93. Deguchi, T. & Chikamori, K. Development of Electropolishing Method of Titanium Materials(4th Report). *Proc. JSPE Semest. Meet.* **2005A**, 539–540 (2005).
  94. Van Gils, S. *et al.* Electropolishing of aluminium: Processing and assessment of visual appearance. *Surf. Interface Anal.* **35**, 121–127 (2003).
  95. Ragheb, M. Thermal energy storage with solar power generation. *University of Illinois - Urbana-Champaign* 1–32 (2014). Available at: <https://www.coursehero.com/file/9715858/Thermal-Energy-Storage-With-Solar-Power-Generation/>. (Accessed: 21st November 2016)
  96. Sulka, G. D. & Stępniewski, W. J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochim. Acta* **54**, 3683–3691 (2009).
  97. Voon, C. H., Derman, M. N., Hashim, U., Ahmad, K. R. & Foo, K. L. Effect of temperature of oxalic acid on the fabrication of porous anodic alumina from Al-Mn alloys. *J. Nanomater.* **2013**, (2013).
  98. Stępniewski, W. J. *et al.* Quantitative fast Fourier transform based arrangement analysis of porous anodic oxide formed by self-organized anodization of FeAl intermetallic alloy. *Mater. Lett.* **164**, 176–179 (2016).
  99. Sulka, G. D., Brzózka, A., Zaraska, L. & Jaskuła, M. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. *Electrochim. Acta* **55**, 4368–4376 (2010).
  100. Sulka, G. D. & Parkoła, K. G. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid. *Thin Solid Films* **515**, 338–345 (2006).
  101. Stępniewski, W. J. *et al.* Fabrication and geometric characterization of highly-ordered hexagonally arranged arrays of nanoporous anodic alumina. *Polish J. Chem. Technol.* **16**, 63–69 (2013).
  102. Stępniewski, W. J. *et al.* Anodization of cold deformed technical purity aluminum (AA1050) in oxalic acid.

- Surf. Coatings Technol.* **258**, 268–274 (2014).
103. Zaraska, L., Sulka, G. D. & Jaskuła, M. Porous anodic alumina membranes formed by anodization of AA1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays. *Surf. Coatings Technol.* **205**, 2432–2437 (2010).
104. Stępniewski, W. J., Zasada, D. & Bojar, Z. First step of anodization influences the final nanopore arrangement in anodized alumina. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 1416–1422 (2011).
105. Wojciech J. Stępniewska, Agata Nowak-Stępniewskab, Adam Preszc, Tomasz Czujkoa, R. A. V. The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores. *Mater. Charact.* **91**, 1–9 (2014).
106. Stępniewski, W. J., Michalska-Domańska, M., Norek, M. & Czujko, T. Fast Fourier transform based arrangement analysis of poorly organized alumina nanopores formed via self-organized anodization in chromic acid. *Mater. Lett.* **117**, 69–73 (2014).
107. Norek, M., Dopierała, M. & Bojar, Z. The influence of pre-anodization voltage on pore arrangement in anodic alumina produced by hard anodization. *Mater. Lett.* **183**, 5–8 (2016).
108. Pashchanka, M. & Schneider, J. J. Experimental validation of the novel theory explaining self-organization in porous anodic alumina films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7070–7074 (2013).
109. Pashchanka, M. & Schneider, J. J. Origin of self-organisation in porous anodic alumina films derived from analogy with Rayleigh–Bénard convection cells. *J. Mater. Chem.* **21**, 18761 (2011).
110. Diggle, J. W., Downie, T. C. & Goulding, C. W. Anodic oxide films on aluminum. *Chem. Rev.* **69**, 365–405 (1969).
111. Sulka, G. D. *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. Nanostructured Materials in Electrochemistry* (2008). doi:10.1002/9783527621507.ch1
112. Cheng, C. & Ngan, a. H. W. Modelling and simulation of self-ordering in anodic porous alumina. *Electrochim. Acta* **56**, 9998–10008 (2011).
113. Zhou, F. *et al.* Volume Expansion Factor and Growth Efficiency of Anodic Alumina Formed in Sulphuric Acid. *J. Electrochem. Soc.* **158**, C202 (2011).
114. Garcia-Vergara, S. J. *et al.* Mechanical instability and pore generation in anodic alumina. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **462**, 2345–2358 (2006).
115. Kikuchi, T., Nishinaga, O., Natsui, S. & Suzuki, R. O. Fabrication of self-ordered porous alumina via etidronic acid anodizing and structural color generation from submicrometer-scale dimple array. *Electrochim. Acta* **156**, 235–243 (2015).

116. Mozalev, A., Habazaki, H. & Hubálek, J. The superhydrophobic properties of self-organized microstructured surfaces derived from anodically oxidized Al/Nb and Al/Ta metal layers. *Electrochim. Acta* **82**, 90–97 (2012).
117. Chang, Y.-H., Lin, H.-W. & Chen, C. Growth Mechanism of Self-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays on Si Substrates Fabricated by Ti Anodization. *J. Electrochem. Soc.* **159**, D512–D517 (2012).
118. Vrublevsky, I., Parkoun, V., Schreckenbach, J. & Goedel, W. A. Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in phosphoric acid studied by a re-anodizing technique. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5100–5108 (2006).
119. Calandra, A. J. *et al.* Potentiodynamic current/potential relations for film formation under OHMIC resistance control. *J. Appl. Electrochem.* **28**, 901–905 (1974).
120. Buda, M., Cengher, D. & Diaconescu, D. Anodization of n and p-GaAs in ethylene glycol - water - tartaric acid mixture. *J. Appl. Electrochem.* **28**, 745–749 (1998).
121. Sulka, G. D., Kapusta-Kołodziej, J., Brzózka, A. & Jaskuła, M. Fabrication of nanoporous TiO<sub>2</sub> by electrochemical anodization. *Electrochim. Acta* **55**, 4359–4367 (2010).
122. Mozalev, A., Bendova, M., Gispert-Guirado, F., Pytlíček, Z. & Llobet, E. Metal-substrate-supported tungsten-oxide nanoarrays via porous-alumina-assisted anodization: from nanocolumns to nanocapsules and nanotubes. *J. Mater. Chem. A* **4**, 8219–8232 (2016).
123. Kang, K. W., Limandri, S., Castellano, G., Suárez, S. & Trincavelli, J. Thickness determination of anodic titanium oxide films by electron probe microanalysis. *Mater. Charact.* **130**, 50–55 (2017).
124. Sjöström, T. *et al.* Fabrication of pillar-like titania nanostructures on titanium and their interactions with human skeletal stem cells. *Acta Biomater.* **5**, 1433–1441 (2009).
125. Sjöström, T., Lalev, G., Mansell, J. P. & Su, B. Initial attachment and spreading of MG63 cells on nanopatterned titanium surfaces via through-mask anodization. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4552–4558 (2011).
126. Calavia, R. *et al.* Fabrication of WO<sub>3</sub> nanodot-based microsensors highly sensitive to hydrogen. *Sensors Actuators, B Chem.* **149**, 352–361 (2010).
127. Bendova, M., Gispert-Guirado, F., Hassel, A. W., Llobet, E. & Mozalev, A. Solar water splitting on porous-alumina-assisted TiO<sub>2</sub>-doped WO<sub>x</sub> nanorod photoanodes: Paradoxes and challenges. *Nano Energy* **33**, 72–87 (2017).
128. Sepúlveda, M., Castaño, J. G. & Echeverría, F. Fabrication of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanocolumns by two-step anodizing of an Al/Ti layer in etidronic acid. *Mater. Chem. Phys.* **216**, 51–57 (2018).
129. Zhou, F. *et al.* Incorporation and Migration of Phosphorus Species in Anodic Alumina Films Containing

- Tungsten Tracer Layers. *J. Electrochem. Soc.* **157**, C437 (2010).
130. Henderson, C. M. B., Knight, K. S. & Lennie, A. R. Temperature Dependence of Rutile (TiO<sub>2</sub>) and Geikielite (MgTiO<sub>3</sub>) Structures Determined Using Neutron Powder Diffraction. *Open Mineral. J.* **3**, 1–11 (2009).
  131. Sadeghzadeh-Attar, A. Structural and optical characteristic of single crystal rutile-titania nanowire arrays prepared in alumina membranes. *Mater. Chem. Phys.* **182**, 148–154 (2016).
  132. Sadeghzadeh Attar, A. & Hassani, Z. Fabrication and Growth Mechanism of Single-crystalline Rutile TiO<sub>2</sub> Nanowires by Liquid-phase Deposition Process in a Porous Alumina Template. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 828–833 (2015).
  133. Liu, B. & Aydil, E. S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 3985–3990 (2009).
  134. Zhou, F. *et al.* Influence of current density on the distribution of tungsten tracer in porous anodic alumina films. *Surf. Interface Anal.* **42**, 247–251 (2010).
  135. Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E. & Habakaki, H. Tracer studies of anodic films formed on aluminium in malonic and oxalic acids. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1534–1542 (2007).
  136. Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E. & Habazaki, H. Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte. *Thin Solid Films* **515**, 5418–5423 (2007).
  137. Garcia-Vergara, S. J., Habazaki, H., Skeldon, P. & Thompson, G. E. Tracer studies relating to alloying element behaviour in porous anodic alumina formed in phosphoric acid. *Electrochim. Acta* **55**, 3175–3184 (2010).
  138. LeClere, D. J. *et al.* Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania. *J. Electrochem. Soc.* **155**, C487 (2008).
  139. Garcia-Vergara, S. J., Skeldon, P., Thompson, G. E. & Habazaki, H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochim. Acta* **52**, 681–687 (2006).
  140. Pringle, J. P. S. The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory. *Electrochim. Acta* **25**, 1423–1437 (1980).
  141. Mozalev, A. *et al.* Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si. *Electrochim. Acta* **54**, 935–945 (2009).
  142. Habazaki, H., Skeldon, P., Shimizu, K., Thompson, G. E. & Wood, G. C. Anodic film formation on a sputter-deposited Al-30at%Mo alloy. *Corros. Sci.* **37**, 1497–1509 (1995).
  143. Vásquez, F. A., Thomas, J. E., Visintin, A. & Calderón, J. A. LiMn<sub>1.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>4</sub> nanorods obtained from a

- novel route using  $\alpha$ -MnOOH precursor as cathode material for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics* **320**, 339–346 (2018).
144. Arima, E., Wen, H. F., Naitoh, Y., Li, Y. J. & Sugawara, Y. KPFM/AFM imaging on TiO<sub>2</sub> (110) surface in O<sub>2</sub> gas. *Nanotechnology* **29**, 105504 (2018).
  145. Du, Y. *et al.* The resistive switching in TiO<sub>2</sub> films studied by conductive atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy. *AIP Adv.* **3**, 82107 (2013).
  146. Imanishi, A., Tsuji, E. & Nakato, Y. Dependence of the Work Function of TiO<sub>2</sub> ( Rutile ) on Crystal Faces , Studied by a Scanning Auger Microprobe. **2**, 2128–2132 (2007).
  147. Sasahara, A., Uetsuka, H. & Onishi, H. Local work function of a rutile TiO<sub>2</sub>(1 1 0)-(1 × 1) surface observed by Kelvin probe force microscopy. *Surf. Sci.* **529**, (2003).
  148. Horiguchi, N., Yonei, K. & Miyao, M. Local tunneling barrier height imaging on Si (111) surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 3864 (1997).
  149. Emery, D. A., Middleton, P. H. & Metcalfe, I. S. The effect of electrochemical current pumping on the work function of solid electrolyte supported catalysts. *Surf. Sci.* **405**, 308–315 (1998).
  150. Li, B., Wang, L., Kang, B., Wang, P. & Qiu, Y. Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells. **90**, 549–573 (2006).
  151. Scanlon, D. O. *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. *Nat. Mater.* **12**, 798–801 (2013).
  152. Henning, A. *et al.* Kelvin probe force microscopy of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 418–428 (2013).
  153. Setvin, M., Hulva, J., Parkinson, G. S., Schmid, M. & Diebold, U. Electron transfer between anatase TiO<sub>2</sub> and an O<sub>2</sub> molecule directly observed by atomic force microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2**, 201618723 (2017).
  154. Tan, B. & Wu, Y. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticle / Nanowire Composites. 15932–15938 (2006). doi:10.1021/jp063972n
  155. Zhang, H. T., Deng, X. Y., Wu, X. Z. & Chen, R. K. Electrochemical Fabrication and Characterization of Highly-Ordered Titania Nanotube Arrays. *Adv. Mater. Res.* **148–149**, 1600–1606 (2010).
  156. Ghicov, A. *et al.* TiO<sub>2</sub>nanotubes: H<sup>+</sup>insertion and strong electrochromic effects. *Electrochem. commun.* **8**, 528–532 (2006).
  157. Berger, S., Ghicov, A., Nah, Y. C. & Schmuki, P. Transparent TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes via thin layer anodization: Fabrication and use in electrochromic devices. *Langmuir* **25**, 4841–4844 (2009).
  158. Hanzu, I., Djenizian, T. & Knauth, P. Electrical and Proton Conduction Properties of Amorphous TiO<sub>2</sub>

- Nanotubes Fabricated by Electrochemical Anodization. *ECS Trans.* **35**, 21–31 (2011).
159. Macak, J. M. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**, 3–18 (2007).
160. Wen, R. T., Niklasson, G. A. & Granqvist, C. G. Eliminating Electrochromic Degradation in Amorphous TiO<sub>2</sub> through Li-Ion Detrapping. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 5777–5782 (2016).
161. Chen, Y. *et al.* High-Coloration Efficiency Electrochromic Device Based on Novel Porous TiO<sub>2</sub>@Prussian Blue Core-Shell Nanostructures. *Electrochim. Acta* **224**, 534–540 (2017).
162. Kavan, L., Grätzel, M., Gilbert, S. E., Klemenz, C. & Scheel, H. J. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6716–6723 (1996).
163. Pelouchova, H., Janda, P., Weber, J. & Kavan, L. Charge transfer reductive doping of single crystal TiO<sub>2</sub> anatase. *J. Electroanal. Chem.* **566**, 73–83 (2004).
164. Lvovich, V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena.* (John Wiley & Sons, 2012).
165. Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. & Hashimoto, K. Highly Hydrophilic Surfaces of Cathodically Polarized Amorphous TiO<sub>2</sub> Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **148**, E395 (2001).
166. Hirschorn, B. *et al.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochim. Acta* **55**, 6218–6227 (2010).
167. Macak, J. M., Gong, B. G., Hueppe, M. & Schmuki, P. Filling of TiO<sub>2</sub> nanotubes by self-doping and electrodeposition. *Adv. Mater.* **19**, 3027–3031 (2007).
168. Orazem, M. E. & Tribollet, B. *Electrochemical impedance spectroscopy.* **48**, (John Wiley & Sons, 2011).
169. Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Bueno, P., Longo, E. & Bulhões, L. O. S. Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **452**, 229–234 (1998).
170. Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F. & Bueno, P. R. Theoretical models for ac impedance of diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *J. Electroanal. Chem.* **475**, 152 (1999).
171. Brug, G. J., Van Den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem. interfacial Electrochem.* **176**, 275–295 (1984).
172. Chemzstry, C. & Utrecht, S. U. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J Elec* **176**, 275–295 (1984).

