

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/336262699>

Fabricación de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ mediante oxidación anódica en NH₄ - glicerol - agua

Article · June 2019

CITATIONS

0

READS

100

5 authors, including:



M. L. Vera

National University of Misiones

49 PUBLICATIONS 362 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Hernan Dario Traid

Instituto de Materiales de Misiones (IMaM) - CONICET-UNaM

11 PUBLICATIONS 52 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Marta I Litter

National University of General San Martín

228 PUBLICATIONS 10,838 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Carlos Schvezov

National Scientific and Technical Research Council

215 PUBLICATIONS 1,379 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



EU H2020 ERA-MIN 2 BIOCriticalMetals [View project](#)



Electronic cigarettes [View project](#)

Fabricación de recubrimientos nanotubulares de TiO₂ mediante oxidación anódica en NH₄-glicerol-agua

Fabrication of nanotubular coatings of TiO₂ by anodic oxidation in NH₄-glycerol-water

Anabela N. Dwojak^{1*}, María L. Vera¹, Hernán D. Traid¹, Marta I. Litter^{2,3}, Carlos E. Schvezov¹.

¹Instituto de Materiales de Misiones, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Universidad Nacional de Misiones. Félix de Azara 1552, (3300) Posadas, Misiones, Argentina.

²Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, CONICET. Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

³Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de General San Martín. Campus Miguelete, Av. 25 de Mayo y Francia, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

E-mail: anabelanataliadwojak@gmail.com; veramalau@gmail.com; traidhernan@gmail.com; marta.litter@gmail.com; schvezov@gmail.com

RESUMEN

La oxidación anódica de titanio en electrolitos conteniendo fluoruro es una técnica económica para obtener recubrimientos nanotubulares inmovilizados de TiO₂ de elevada área superficial. En el presente trabajo, se sintetizaron recubrimientos amorfos de TiO₂ mediante oxidación anódica, algunos de los cuales resultaron con morfología nanotubular. Se evalúa la influencia de la preparación superficial del sustrato de Ti, el voltaje y el tiempo de anodización sobre la morfología de los recubrimientos. Como sustrato se utilizó Ti grado 2 con distintas preparaciones superficiales: desengrasado en ultrasonido con metanol, isopropanol y acetona; decapado químico con HF:HNO₃:H₂O; desbaste con papeles de CSi hasta #500; pulido hasta diamante de 1 μm. En la oxidación anódica se utilizó como electrolito NH₄F 0,27M en glicerol: agua 1:1. Se hizo circular corriente continua a voltajes constantes de 10 a 60V durante 1 y 2 h. Los recubrimientos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Se obtuvieron nanotubos amorfos de TiO₂ solamente en el rango entre 10 y 20V, evidenciándose el colapso de los mismos a mayores voltajes. El arreglo más ordenado y uniforme se obtuvo a 20 V y 1 h. El diámetro interno de los nanotubos a 10 V varía de 30 a 45 nm, y a 20 V de 65 a 85 nm. Si bien las dimensiones de los nanotubos no se vieron afectadas por la preparación superficial del sustrato ni por el tiempo de anodización, se observó que, utilizando el decapado como preparación superficial y anodizando durante 1 h, se favorece el orden, circularidad y limpieza de la parte superior abierta de los nanotubos. La síntesis de estos recubrimientos de elevada área superficial es muy promisoriosa para su aplicación como fotocatalizador.

Palabras clave: Oxidación anódica - Dióxido de titanio – Nanotubos

ABSTRACT

The anodic oxidation of titanium in fluoride-containing electrolytes is an economic technique for obtaining TiO₂ nanotubular coatings with high surface area. In the present work, amorphous TiO₂ coatings were synthesized by anodic oxidation, and some of which resulted in nanotubular morphology. The influence of the surface preparation of the Ti substrate, the voltage and the oxidation time on the coatings morphology were evaluated. Titanium grade 2 is used as the substrate with different surface preparations: degreased in ultrasound with methanol, isopropanol and acetone; chemical pickling with HF: HNO₃: H₂O; roughing with CSi papers up to # 500; polished up to 1 μm diamond. In the anodic oxidation, 0.27 M NH₄F electrolyte in glycerol: water 1:1 was used. DC was circulated at constant voltages from 10 to 60 V for 1 and 2 h. The coatings are characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Amorphous nanotubes of TiO₂ were obtained only in the range between 10 and 20 V, evidencing the collapse of them at higher voltages. The most ordered and uniform arrangement was obtained at 20 V and 1 h. The internal diameter of the nanotubes at 10 V varied from 30 to 45 nm, and at 20 V from 65 to 85 nm. Although the dimensions of the nanotubes were not affected by the surface preparation of the substrate or by the anodization time, it was observed that using the pickling as a surface preparation and anodizing for 1 h, favored the order, circularity and cleanliness of the part open top of the nanotubes. The synthesis of these coatings with a high surface area is very promising for its application as a photocatalyst.

Keywords: Anodic oxidation – Titanium dioxide – Nanotubes

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un semiconductor ampliamente utilizado para la desinfección y descontaminación de aguas y aire que, al ser irradiado con luz UV, da lugar a la formación de especies muy reactivas que transforman especies químicas contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea [1]. Aunque la fotocatalisis ha sido ampliamente utilizada con suspensiones de TiO_2 , la recuperación del fotocatalizador implica una costosa etapa de separación que podría evitarse mediante su inmovilización sobre sustratos adecuados [2]. Sin embargo, la inmovilización conduce generalmente a una disminución de la actividad fotocatalítica, debido a la reducción de la superficie del material y limitaciones de transferencia de masa. Para resolver estos problemas, se ha propuesto utilizar materiales nanoestructurados. Los nanotubos de TiO_2 combinan características geométricas únicas (alta relación superficie / volumen y camino de difusión corto) con notables propiedades ópticas, eléctricas y químicas tales como una menor velocidad de recombinación de pares hueco-electrón debido al aumento de la velocidad de difusión de los electrones [3,4]. Esto explica la gran variedad de usos de estos materiales en aplicaciones avanzadas, como sensores, celdas solares sensibilizadas por colorantes, generación de hidrógeno, filtración molecular y administración de fármacos [5], incluida la descontaminación de agua y aire [6]. Las técnicas empleadas para obtener recubrimientos de TiO_2 nanoestructurados son muy variadas, siendo la oxidación anódica de titanio uno de los métodos más sencillos y económicos para obtener materiales de TiO_2 inmovilizados. En este proceso, se hace circular corriente continua entre un cátodo y un ánodo inmersos en una solución de electrolito. Los parámetros de síntesis, como el voltaje, la densidad de corriente y el electrolito empleado afectan las características del recubrimiento de óxido formado sobre el ánodo [7-8]. Cuando el electrolito empleado contiene iones fluoruro (F^-), es posible obtener estructuras nanotubulares de TiO_2 de elevada área superficial que se forman como resultado de la competencia entre la formación y la disolución del recubrimiento de TiO_2 [9-11]. Según la composición del electrolito que contiene F^- , se obtienen tubos con diferentes características. La bibliografía clasifica los nanotubos en tres generaciones: 1ª generación, en la cual el electrolito es una solución acuosa de ácido fluorhídrico, y permite la formación de nanotubos de hasta 500 nm de longitud; 2ª generación: el electrolito es una solución acuosa de una sal de F^- , y permite la obtención de nanotubos de hasta 5 μm de longitud; 3ª generación: el electrolito es orgánico, contiene una sal de F^- , posee menor contenido de agua (0,1-5%) y permite obtener nanotubos de hasta 100-1000 μm de longitud ([12] y referencias allí mencionadas).

En el presente trabajo, se evaluó la influencia de la preparación superficial del sustrato de Ti, el voltaje y el tiempo de oxidación sobre la morfología de nanotubos de TiO_2 obtenidos por oxidación anódica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación del sustrato

Como sustrato para realizar las anodizaciones se utilizó titanio comercialmente puro (grado 2, según ASTM B367). A partir de una plancha de este material, se cortaron probetas de 2 cm \times 2 cm \times 0,2 cm a las cuales se les realizó distintas preparaciones superficiales: 1) desbaste manual con papeles de CSi de granulometría decreciente de #120 a #500; 2) desbaste manual hasta #1500 y pulido con diamante de 1 μm (Praxis) lubricada con etilenglicol (Cicarelli) con máquina pulidora a 250 rpm; 3) decapado químico con $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:4:5 [13] durante 2 minutos; 4) desengrasado en ultrasonido con metanol, seguido de isopropanol y acetona (10 minutos con cada solvente) [14]. En la Figura 1 se presentan micrografías ópticas del sustrato con el óxido natural (Figura 1 (a)) y con las diferentes terminaciones superficiales. En la Figura 1 (b) se observan las rayas características del desbaste, las cuales se minimizan con el pulido (Figura 1 (c)). En las Figuras 1 (d) y (e) se observan superficies irregulares producto del ataque con los reactivos utilizados para cada tratamiento.

2.2 Oxidación anódica

La oxidación anódica se realizó utilizando una fuente de corriente continua marca Kaise modelo DC Power-Supply HY3005D-3 (con límites de 5 A y 60 V) y un cátodo de alambre de platino situado a ambos lados del ánodo (sustrato de titanio), con una distancia de 3 cm entre electrodos. Se utilizó como electrolito una solución NH_4F 0,27 M en glicerol: agua 1:1. Dejando la corriente liberada al máximo (5 A), se hizo circular corriente continua a voltajes constantes de 10 a 60 V, durante 1 y 2 h. Durante las oxidaciones, se registraron la corriente y el voltaje. Finalizada la anodización, las probetas se enjuagaron con agua, se rociaron con alcohol y luego se secaron con aire caliente.

Las probetas se nombraron indicando el voltaje (en V), el tiempo de oxidación (en h) y la preparación superficial (Desb500: desbaste, P: pulido, Dec: decapado químico y Des: desengrasado). Por ej., la probeta 20V-2h-Dec se preparó con una anodización a 20 V, durante 2 h sobre un sustrato preparado con decapado químico.

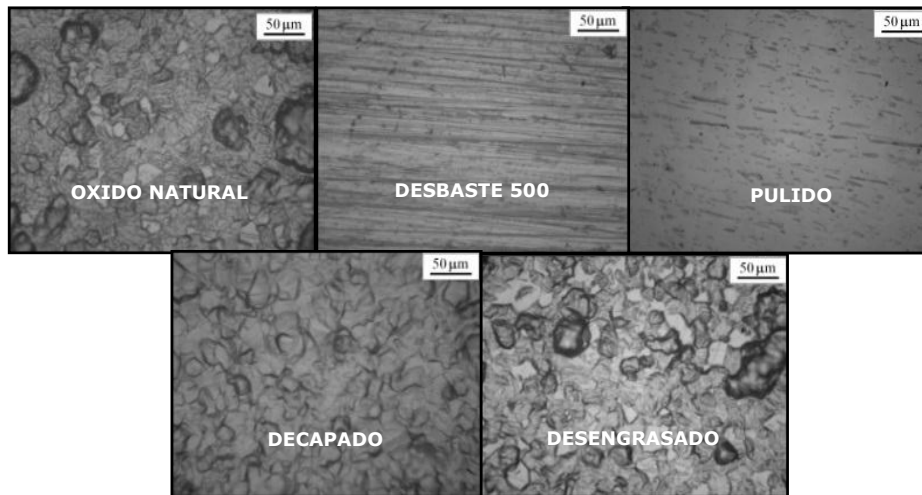


Figura 1: Micrografías ópticas del sustrato con distintas preparaciones superficiales.

2.3 Caracterización

Los recubrimientos se caracterizaron mediante microscopía óptica con un microscopio óptico metalográfico (Arcano 616) y mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando un microscopio ZEISS FE-SEM SIGMA. Las micrografías se analizaron empleando el programa ImageJ [15] para determinar las dimensiones de los nanotubos (diámetro, espesor de pared y longitud promedios). Las fases cristalinas en los recubrimientos se determinaron mediante difracción de rayos X con incidencia rasante de 1° , empleando un difractómetro Panalytical, modelo Epyrean con detector PIXCEL3D.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron recubrimientos amorfos de TiO_2 . A continuación, se muestran los resultados obtenidos de variación de la morfología de los recubrimientos en función de las variables estudiadas.

3.1 Influencia del voltaje de anodización

En la Figura 2, se presentan las micrografías MEB de los recubrimientos de TiO_2 obtenidos sobre sustratos pulidos, a distintos voltajes de anodización durante 2 h. En la Figura 2 (a), correspondiente a la anodización a 10 V, se observa una superficie irregular producto del depósito de nanoestructuras de diversa morfología sobre la parte superior de los nanotubos [16]. La presencia de los nanotubos debajo de las nanoestructuras se observa en algunas zonas de la probeta como la indicada con el círculo de líneas punteadas. En la Figura 2 (b), correspondiente a 20 V, se observa claramente la parte superior de los nanotubos, con escasa formación de nanoestructuras sobre ellos. Las paredes de los nanotubos tienen una morfología pseudocircular (gris claro) rodeando el interior, que se observa en gris oscuro y negro. En la Figura 2 (c), de 30 V, se observa que las paredes pierden estructura definida y circularidad, lo que sería indicación de que, a partir de los 30 V, los nanotubos comienzan a colapsar. Finalmente, en las Figuras 2 (d) a (f), ya no hay evidencia de la presencia de nanotubos definidos. De acuerdo a estas observaciones, la matriz de nanotubos se obtuvo únicamente con voltajes de anodización en el rango entre 10 y 20 V, evidenciándose el colapso en la parte superior de los mismos a mayores voltajes [16]. Además, se pudo observar que el diámetro de los nanotubos se vio afectado por el voltaje de anodización: a 10 V el diámetro varió entre los 30 y 45 nm y a 20 V entre los 65 y 85 nm.

3.2 Influencia de la preparación superficial del sustrato

En la Figura 3, se presentan las micrografías MEB de los recubrimientos obtenidos a 20 V durante 2 h y sobre sustratos con diferentes preparaciones superficiales. En general, se observa que la preparación superficial no tiene influencia sobre la morfología de los nanotubos, es decir, no afecta sus dimensiones como el diámetro interno y el espesor de pared. Si bien faltarían más estudios para la verificación, se sugiere que la preparación superficial podría tener influencia en la formación de las nanoestructuras que se depositan sobre los nanotubos, ya que se ha observado mayor predominancia de las mismas en las probetas con desbaste (Desb500) y desengrasado (Des). Por ello, es probable que utilizando pulido (P) o decapado (Dec) como preparación superficial se puedan obtener arreglos de nanotubos ordenados y con menos nanoestructuras depositadas en la parte superior abierta de los mismos. Estos estudios serán objeto de un trabajo posterior.

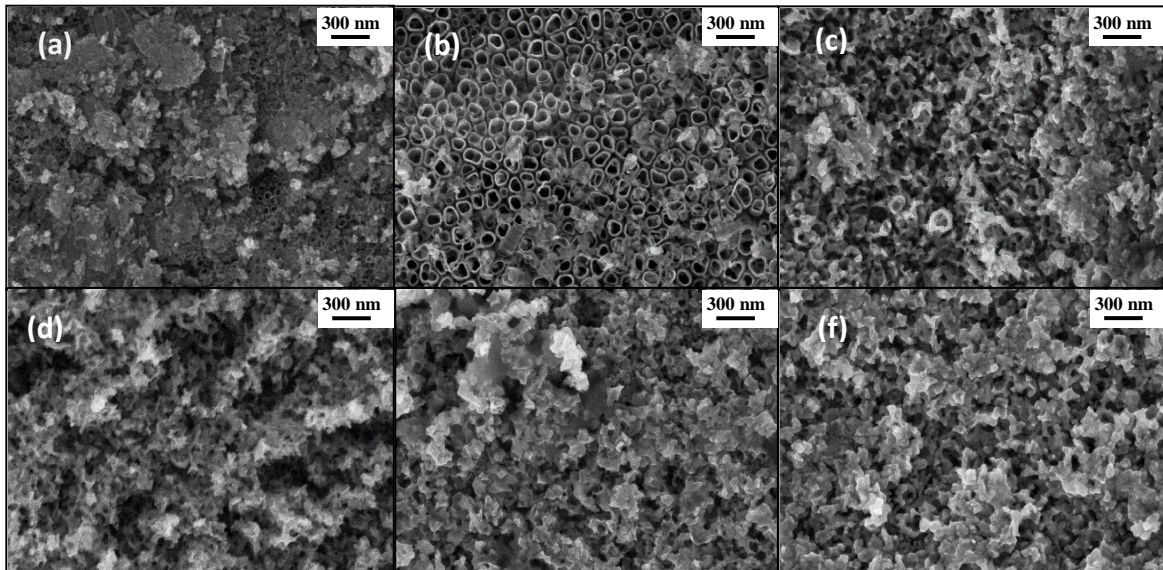


Figura 2: Micrografías electrónicas de barrido de las probetas:(a) 10V-2h-P; (b) 20V-2h-P (c) 30V-2h-P; (d) 40V-2h-P;(e) 50V-2h-P; (f) 60V-2h-P.

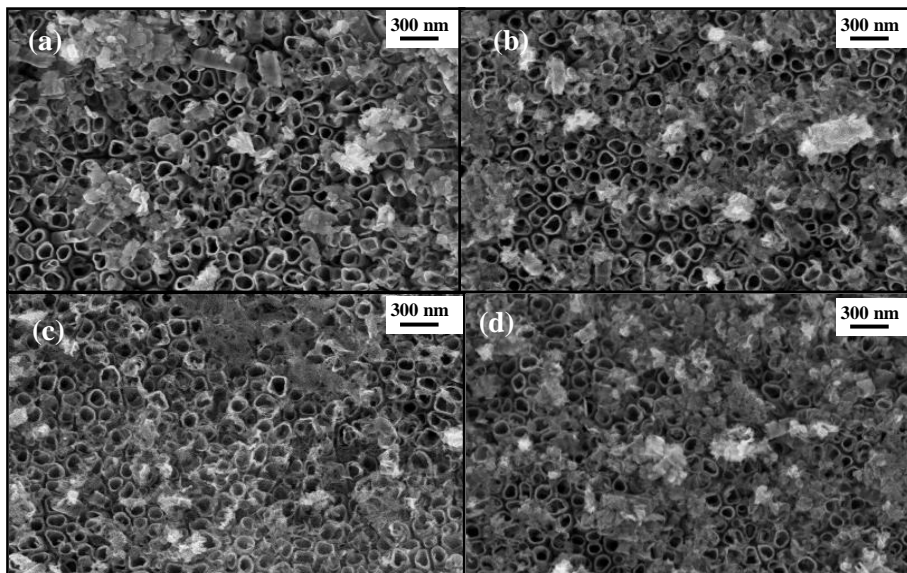


Figura 3: Micrografías electrónicas de barrido de las probetas: (a) 20V-2h-P;(b) 20V-2h-Dec;(c) 20V-2h-Des;(d) 20V-2h-Desb500.

3.3 Influencia del tiempo de anodización

En la Figura 4, se presentan micrografías de vistas frontales y laterales de los nanotubos obtenidos a 20 V durante 1 h y 2 h sobre sustratos decapados. Comparando los recubrimientos obtenidos a diferentes tiempos, se observa que a menor tiempo de anodización (1 h) se obtienen arreglos más ordenados y uniformes en la parte superior abierta de los nanotubos (Figuras 4 (a) y (b)) y de menor longitud, siendo de 800 nm a 1 h y de 1800 nm a 2 h. La Figura 4c nos permite visualizar los nanotubos desde diferentes perspectivas: la parte superior abierta, la parte inferior cerrada, las paredes laterales con presencia de “estrias” (las cuales se deberían al elevado porcentaje de agua utilizado en la síntesis [17]) y las huellas que dejan los nanotubos al desprenderse del sustrato.

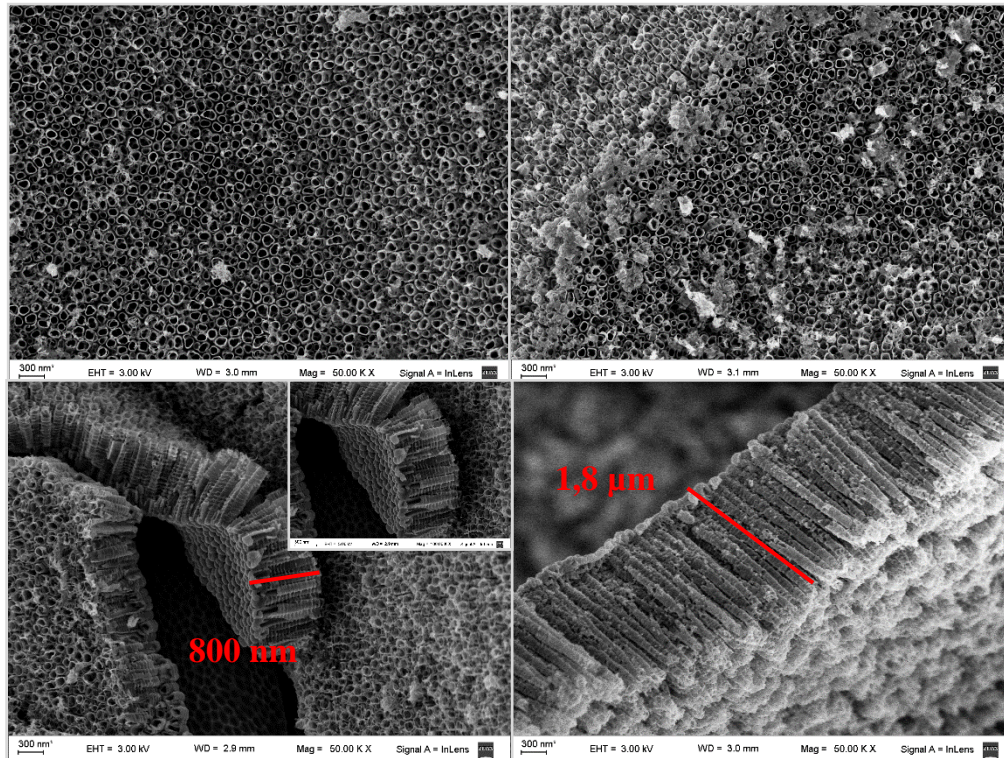


Figura 4: (a) 20V-1h-Dec (frontal); (b) 20V-2h-Dec (frontal); (c) 20V-1h-Dec (lateral); (d) 20V-2h-Dec (lateral).

CONCLUSIÓN

Se sintetizaron recubrimientos amorfos de TiO_2 por oxidación anódica, los cuales, luego de un tratamiento térmico, serían muy promisorios para su aplicación como fotocatalizadores heterogéneos en el tratamiento de efluentes.

En determinadas condiciones de anodización, los óxidos presentaron estructuras nanotubulares (10-20 V; 1 y 2 h). El diámetro de los nanotubos aumentó con el voltaje de oxidación. Utilizando decajado como preparación superficial y trabajando con tiempos cortos de anodización (1h) se logran arreglos de nanotubos más ordenados, circulares y limpios en su parte superior.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET por el financiamiento (PIP 112-201501-00634), y al Dr. Daniel Vega (Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina) por la adquisición de los patrones de DRX.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MALATO, S., FERNANDEZ-IBANEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., & GERNJAK, W, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends", *Catalysis Today*, v. 147, n.1, pp. 1-59, 2009.
- [2] ROBERT, D., KELLER, V., KELLER, N., "Immobilization of a semiconductor photocatalyst on solid supports: methods, materials, and applications", in: P. Pichat (Ed.), *Photocatalysis and Water Purification. From Fundamentals to Recent Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 145–178, 2013.
- [3] PANG, Y.L., LIM, S., ONG, H.C., CHONG, W.T., "A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO_2 -based nanotubes photocatalysts", *Applied Catalysis*, v. 481, pp. 127–142, 2014.
- [4] ALBU, S.P., GHICOV, A., ALDABERGENOVA, S., DRECHSEL, P., LE CLERE, D., THOMPSON, G.E., MACAK, J. M., SCHMUKI, P., "Formation of Double-Walled TiO_2 Nanotubes and Robust Anatase Membranes", *Advanced Materials*, v. 20, pp.4135–4139, 2008.
- [5] GRIMES, C.A., MOR, G.K., *TiO₂ Nanotubes Arrays, Synthesis, Properties and Applications*, 1 ed., Springer, New York, 2009.

- [6] S.-Y. LEE, S.-J. PARK, “TiO₂ photocatalyst for water treatment applications”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.19, pp. 1761–1769, 2013.
- [7] RUDNEV, V. S., VASIL'eva, M. S., LUKIYANCHUK, I. V., & KURYAVYI, V. G., “On the surface structure of coatings formed by anodic spark method”, *Protection of metals*, v. 40, n.4, pp. 352-357, 2004.
- [8] TRAIID, H., VERA, M.L., ARES A., LITTER, M., “Advances on the synthesis of porous TiO₂ coatings by anodic spark oxidation. Photocatalytic reduction of Cr(VI)”, *Materials Chemistry and Physics* (ISSN 0254-0584), accepted 07/01/2017, 191, pp.106 –113, 2017.
- [9] GONG, D., GRIMES, C. A., VARGHESE, O. K., HU, W., SINGH, R. S., CHEN, Z., DICKEY, E. C., “Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation”, *Journal of Materials Research*, v. 16, n. 12, pp. 3331-3334, 2001.
- [10] PARAMASIVAM, I., JHAH, LIUN., SCHMUKIP., “A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures”, *Small*, v. 8, n. 20, pp. 3073–310, 2012.
- [11] WANG, Q., YANG, X., WANG, X., HUANG, M., & HOU, J., “Synthesis of N-doped TiO₂ mesosponge by solvothermal transformation of anodic TiO₂ nanotubes and enhanced photoelectrochemical performance”, *Electrochimica*, v. 62, pp. 158-162, 2012.
- [12] REGONINID., BOWENC.R., JAROENWORALUCKA., STEVENSR., “A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes”, *Materials Science and Engineering*, v. 74, n. 12, pp. 377–406, 2013.
- [13] VERA, M.L, HENRIKSON, E., TRAIID, H., ARES, A., LITTER M., “Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO₂ coatings prepared by anodic oxidation”, *Materials Research Bulletin*, v. 97, pp. 150-157, 2018.
- [14] WANG, W. Y., & CHEN, B. R., “Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube films prepared by anodization”, *International Journal of Photoenergy*, v. 2013, pp. 1-12, 2013.
- [15] SCHNEIDER, C., RASBAND, W., ELICEIRI, K., “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, *Nature methods*, v. 9, pp. 671-675, 2012.
- [16] REGONINI, D., SATKA, A., JAROENWORALUCKA., ALLSOPP, D.W.E., BOWEN, C.R., STEVENSR., “Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes”, *Electrochimica*, v. 74, pp. 244-253, 2012.
- [17] A. VALOTA, D.J. LECLERE, P. SKELDON, M. CURIONI, T. HASHIMOTO, S. BERGER, J. KUNZE, P. SCHMUKI, G.E. THOMPSON, “Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes”, *Electrochimica*, v. 54, pp. 4321-4327, 2009.