

Universidad Nacional de Córdoba
Facultad de Ciencias Químicas

**Preparación y Caracterización de Plataformas
Basadas en Películas de Óxidos Porosos y
Nanoestructurados**

Tesis presentada para optar por el título de
Doctor en Ciencias Químicas

Wilkendry Ramos Cervantes

Director de Tesis: Dr. Omar Ezequiel Linarez Pérez

Córdoba, 2021

El presente trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC - CONICET), Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Omar Ezequiel Linarez Pérez.

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Alejandro M. Granados

Ing. Qca. Liliana M. Gassa

Dr. Manuel López Teijelo

Dr. Marcelo M. Mariscal

A mi familia y a mi novia.

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la República de Argentina por otorgarme la beca que permitió realizar mis estudios de doctorado. Igualmente, agradezco a la Universidad Nacional de Córdoba (UNC), especialmente a la Facultad de Ciencias Químicas y el Departamento de Fisicoquímica por brindarme el espacio y la oportunidad de formarme como doctor. Asimismo, agradezco a la Secretaría de Ciencia y Tecnología (SeCyT) y a CONICET por financiar las actividades de investigación realizadas durante el doctorado.

También agradezco a la Asociación de Universidades Grupo Montevideo (AUGM) y a la UNC por financiar mi pasantía de investigación en Santiago, Chile. Adicionalmente, agradezco a la Universidad de Santiago de Chile (USACH) y a la Universidad Andrés Bello (UNAB), por brindarme los espacios de trabajo para realizar las tareas de investigación durante mi pasantía en Chile.

Doy las gracias también al Profesor Manuel, quien me dirigió en primeros años de doctorado, por darme la gran oportunidad de cursar el doctorado en su grupo de investigación, así como también por todo lo que me enseñó, contribuyó e hizo para que culminara de mejor manera mi formación doctoral. Le agradezco enormemente su paciencia, su constante atención por mis actividades de investigación y mi bienestar en general. También le agradezco por inculcarme la importancia de hacer una descripción, análisis y discusión rigurosa de cada resultado obtenido. Mil gracias Prof. Manuel por transmitirme tantas cosas buenas.

También agradezco a mi director Omar por su acompañamiento constante desde el día en que inicié el doctorado. Le agradezco infinitamente todo lo que me enseñó, contribuyó y ayudó para que me doctoraré de la mejor forma. También le agradezco la gran disposición que siempre tuvo de ayudarme en todo lo que pudiese necesitar en lo académico y personal. Igualmente le agradezco por guiarme en cada momento, por tener una enorme paciencia conmigo, por ayudarme a interpretar cada medida y por animarme siempre a seguir adelante frente a resultados adversos. Muchas gracias Omi por todo lo bueno que me brindaste.

Igualmente extendo mis agradecimientos a los integrantes de la Comisión Asesora de Tesis, los Dres. Alejandro Granados y Marcelo Mariscal, por el seguimiento y los constantes aportes al desarrollo de esta tesis doctoral. También le agradezco a la evaluadora externa, Ing. Liliana Gassa, por el tiempo dedicado en la revisión minuciosa de esta tesis. Adicionalmente, le agradezco a los Dres. Diego Oyarzún y Julio Sánchez, por su acompañamiento y apoyo brindado durante la pasantía de investigación realizada en Chile.

Por otra parte, le agradezco a los docentes: Nancy Ferreyra, Gabriela Lacconi, Sergio Dassie, Oswaldo Cámara, Martín Patrino, Eduardo Coronado, Mabel, Walter Peláez y Fernando Cometto, de quienes aprendí muchísimas cosas en distintos escenarios.

Doy las gracias también a diferentes compañeras y compañeros que tuve a lo largo de mi formación doctoral: María Laura Para, Martín Broens, Solange, Andrés Asenjo, Guido, Karen, Melisa, Esteban, Nadia, Marcelo, Viviana, Rafa, Jessica, Alejandro, Andrés, Dariana, Carolina Tassile, María de los Ángeles, Fede, Diamela, Fer Stragliotto, Johanes, Franco Zanotto, Nicolas, Martín Taccone, Pancho, Martín López, Genesis, Andrea, Carlitos, Vianni, Pablo Mercadal, Benjamín, Santiago, Vico, Sabrina, Nani, Guada y Juana Salas. A todos muchísimas gracias.

También extendo mis agradecimientos al Sr. Antonio y a las Sras. Susi, Eugenia Catalano, Verónica y Paula.

Finalmente, agradezco a mi familia y a mi novia por su apoyo incondicional y constante durante mi carrera doctoral.

Índice

Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Introducción general.....	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Referencias bibliográficas	4
Capítulo 2 Parte experimental y métodos	9
2.1 Formación de las películas nanotubulares de TiO ₂	9
2.1.1 Técnica del doble anodizado.....	11
2.1.2 Cristalización de las películas por tratamiento térmico	12
2.2 Modificación de las películas NT-TiO ₂	12
2.2.1 Modificación mediante electrodeposición de Au	12
2.2.2 Inmovilización de NPs de Au comerciales asistida por SAMs sobre películas NT-TiO ₂	13
2.2.3 Modificación por síntesis química <i>in situ</i> de NPs de Au	13
2.3 Caracterización morfológica	14
2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	14
2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	17
2.3.3 Microscopía confocal de barrido láser	18
2.3.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	21
2.4 Caracterización química.....	22
2.4.1 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	22

2.4.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)	24
2.5 Análisis de cristalinidad	25
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	25
2.5.2 Espectroscopía Raman	26
2.6 Caracterización electroquímica	27
2.6.1 Voltamperometría cíclica	27
2.6.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	30
2.7 Detección electroquímica de As(III)	33
2.8 Referencias bibliográficas	33

Capítulo 3 Optimización de la síntesis de las películas nanotubulares de TiO₂.... 37

3.1 Introducción.....	37
3.2 Efecto del tiempo de anodizado	39
3.3 Efecto del potencial de anodizado.....	47
3.4 Efecto de la viscosidad	50
3.5 Estrategias para inhibir la formación de nanograss.....	54
3.5.1 Efecto de la concentración de NH ₄ F	55
3.5.2 Efecto del contenido de H ₂ O.....	57
3.6 Conclusiones	61
3.7 Referencias bibliográficas	62

Capítulo 4 Caracterización eléctrica de las películas nanotubulares de TiO₂ amorfos y cristalizadas térmicamente..... 67

4.1. Introducción.....	67
4.2. Películas NT-TiO ₂ amorfos	68
4.2.1. Morfología de las películas NT-TiO ₂ amorfos.....	69
4.2.2. Propiedades eléctricas de las películas NT-TiO ₂ amorfos	71
4.3. Cristalización térmica de las películas NT-TiO ₂	75
4.3.1. Efecto de la temperatura de cristalización sobre la morfología de las películas NT-TiO ₂	75

4.3.2. Propiedades eléctricas de las películas NT-TiO ₂ cristalizadas	80
4.3.3. Estudio de la capacitancia diferencial de las películas NT-TiO ₂ cristalizadas.....	82
4.3.4. Respuesta j/E de las películas NT-TiO ₂ cristalizadas	86
4.3.5. Estudio de reacciones de transferencia de carga sobre películas NT-TiO ₂ cristalizadas.....	87
4.4. Conclusiones	90
4.5. Referencias bibliográficas	91
Capítulo 5 Modificación de las películas nanotubulares de TiO₂ con nanopartículas de Au.....	97
5.1 Introducción	97
5.2 Modificación de las películas NT-TiO ₂ mediante electrodeposición de Au.....	99
5.2.1 Electrodeposición aplicando un escalón simple de potencial	99
5.2.2 Electrodeposición aplicando pulsos de potencial	116
5.3 Inmovilización de NPs de Au comerciales asistida por monocapas autoensambladas sobre películas NT-TiO ₂	121
5.3.1 Inmovilización de NPs de Au utilizando el ácido isonicotínico (INA) como molécula linker.....	122
5.3.2 Inmovilización de NPs de Au utilizando 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) como molécula linker.....	133
5.3.3 Caracterización electroquímica mediante sondas redox.....	141
5.4 Modificación de las películas NT-TiO ₂ por síntesis química <i>in situ</i> de NPs de Au	142
5.4.1 Caracterización electroquímica mediante sondas redox	145
5.5 Conclusiones	148
5.6 Referencias bibliográficas	150
Capítulo 6 Detección electroquímica de As(III) empleando la película NT-TiO₂/Au	159
6.1 Introducción	159

Índice

6.2 Respuesta electroquímica de la película NT-TiO ₂ /Au en función de la concentración de As(III).....	161
6.3 Efecto de la velocidad de barrido	162
6.4 Efecto del pH.....	164
6.5 Efecto del tiempo de contacto entre la película NT-TiO ₂ /Au y la solución de As(III).....	165
6.6 Conclusiones	166
6.7 Referencias bibliográficas	167
Capítulo 7 Conclusiones	171
Apéndice I Remoción del nanograss mediante exfoliación mecánica	175
I.1 Referencias bibliográficas.....	177
Apéndice II Estabilidad de las suspensiones de NPs de Au a diferentes pH.....	179

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción general

Desde hace varias décadas, el estudio de la formación electroquímica de capas de óxido que son relativamente inertes al estar en contacto con un medio agresivo, comúnmente denominadas *películas pasivas*, ha cobrado gran interés debido a su diversidad de propiedades y aplicaciones en áreas como la protección contra la corrosión, pasivación de superficies metálicas, ciencia de los materiales, tecnología de películas delgadas, microelectrónica, micromecánica y nanotecnología [1–6]. Entre las películas pasivas, los óxidos semiconductores han sido extensamente estudiados y empleados para muchas aplicaciones tecnológicas debido a sus interesantes propiedades (foto)conductoras, producto de las posiciones de sus bandas de energía y de la presencia de defectos estructurales o estequiométricos (vacancias iónicas o atómicas, sitios intersticiales, impurezas) [1,5,6]. Los estudios se han centrado principalmente en estructuras de tipo películas delgadas, pero más recientemente se ha generado un interés particular en la obtención de películas nanoestructuradas debido a que se obtienen propiedades físicas y químicas diferentes a sus análogos macroscópicos por los efectos combinados de su gran área superficial específica y de confinamiento cuántico [7,8].

En este contexto, se han obtenido nanoestructuras autoorganizadas de diferentes óxidos metálicos, tanto aislantes como semiconductores, dentro de los cuales se pueden mencionar Al_2O_3 [9–16], TiO_2 [2,3,16–23], Nb_2O_5 [25–27], $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ [4,28–34] y WO_3

[35–38] entre muchos otros, que han mostrado potenciales usos para varias aplicaciones tecnológicas. Especialmente, las películas nanoestructuradas de óxidos semiconductores y sus materiales compuestos derivados (materiales "compósitos") han mostrado interesantes propiedades fisicoquímicas y un mejor rendimiento en módulos luminiscentes, transductores piezoeléctricos, celdas solares, sensores químicos y electrocatalizadores. En este sentido, la comprensión de los mecanismos implicados en el crecimiento de películas de óxido sobre metales juega un papel importante en el control y diseño de nuevas nanoestructuras con propiedades deseadas para aplicaciones específicas.

Dentro de la diversidad de los óxidos metálicos más estudiados, en los últimos años el interés se ha centrado en la obtención de diferentes morfologías de películas nanoestructuradas de TiO_2 . De esta manera, se combinan las propiedades físicas y químicas propias que posee el material (alta estabilidad química, inocuidad ambiental, excepcional biocompatibilidad y conductividad electrónica/iónica) y su bajo costo de obtención con las características geométricas de las películas generadas (tubulares, porosas o de tipo esponja), lo que amplía su espectro de aplicación [2,3,8,16–20,39]. En este sentido, para la obtención de películas nanoestructuradas de TiO_2 se han empleado distintas estrategias *bottom-up* y metodologías de síntesis, tales como las vías hidrotermales, deposición de capa atómica (*ALD: Atomic layer deposition*), síntesis por sol-gel, pulverización catódica con magnetrón (*Magnetron sputtering*), entre otros [40,41]. Sin embargo, la gran mayoría conducen a la formación de películas no homogéneas debido a que poseen un control limitado sobre los parámetros morfológicos de las nanoestructuras. Para superar esta limitación, se ha demostrado que la anodización electroquímica de titanio en diferentes electrolitos acuosos y no acuosos que contienen iones fluoruro representa un método alternativo que permite obtener de manera simple arreglos autoorganizados, idealmente hexagonales, de nanotubos abiertos e idénticos, que se caracterizan por su longitud, diámetro interior y espesor de pared. Además, se ha demostrado ampliamente que existe una importante correlación entre las condiciones de formación, la geometría y las propiedades de los nanotubos así obtenidos. A tal fin, se ha empleado una amplia gama de condiciones de preparación variando el potencial eléctrico aplicado, tiempo de anodización, temperatura, naturaleza del disolvente, cantidad de agua añadida, electrolito soporte, especies donoras de iones de fluoruro y contraiones, pH, viscosidad, material del cátodo y tratamiento térmico después del anodizado. En ese sentido, las películas autoorganizadas de nanotubos de TiO_2 son de gran interés debido a que poseen varias

propiedades ventajosas [2,3,8,40,42]. Por ejemplo, los efectos de confinamiento cuántico en la estructura unidimensional pueden reducir la dispersión de electrones. Asimismo, la superficie curvada de los nanotubos puede modificar las propiedades físicas y químicas del material. En procesos fotocatalíticos, la geometría tubular favorece la excelente separación del par electrón-hueco, en la que los huecos se dirigen hacia la pared de los nanotubos y los electrones hacia su base. Adicionalmente, la capacidad de intercalación iónica del TiO_2 convierte a las películas en candidatas para ser utilizadas como electrodos en baterías de ion-litio o para ser empleadas en dispositivos electrocrómicos (ventanas inteligentes). Otro aspecto importante es que el arreglo geométrico de los nanotubos permite la modificación (“llenado” o “decorado”) con un material huésped (nanopartículas metálicas, semiconductoras o de polímeros) dentro de los tubos, en el espacio que separa las paredes de los tubos o en la superficie de la nanoestructura [8,40,42]. En resumen, las películas nanotubulares de TiO_2 poseen un conjunto de características altamente versátiles que han permitido su aplicación en dispositivos para el sensado de biomoléculas, dispositivos de almacenamiento de carga, materiales biocompatibles para implantes dentales y óseos, fotocatalisis y sistemas fotovoltaicos [1,2,39,40]. Además, es también remarcable que la metodología de auto-organización por anodización no se encuentra limitada solo al titanio, sino que se ha aplicado exitosamente a otros metales de transición (Zr, Ta, Hf, Nb, Fe, W, V) y aleaciones (TiZr, TiNb, TiTa, TiW, TiRu, TiAl) para formar películas de óxidos con tubos o estructuras porosas altamente ordenadas [25,29,32,33,36–38,40,42].

1.2 Objetivos

El objetivo general de este trabajo de Tesis Doctoral es obtener y caracterizar plataformas nanoestructuradas generadas por anodización de titanio en condiciones específicas para obtener películas auto-organizadas de nanotubos o nanoporos y su posterior modificación (“llenado” o “decorado”) con nanopartículas metálicas, con el propósito de generar materiales compósitos (o compuestos) con propiedades conductoras controladas.

Dentro de este objetivo general, se pueden señalar los siguientes objetivos específicos:

- Obtener películas nanotubulares de TiO_2 (NT- TiO_2) con morfología controlada mediante anodización electroquímica de Ti bajo diferentes condiciones experimentales.
- Analizar la influencia del potencial eléctrico, tiempo de anodización y composición del baño electrolítico sobre las características morfológicas de las películas NT- TiO_2 obtenidas, empleando técnicas microscópicas.
- Caracterizar las propiedades conductoras de los sistemas *Ti/NT-TiO₂/electrolito* mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y análisis de la dependencia de la capacitancia de la interfase con el potencial (análisis de Mott-Schottky).
- Modificar las superficies previamente obtenidas con nanopartículas de Au de diferentes dimensiones y geometrías por electrodeposición, inmovilización de nanopartículas comerciales asistida por monocapas autoensambladas (*SAMs: Self-assembled monolayers*) o síntesis química *in situ*.
- Analizar el efecto del grado de cristalinidad de las películas de NT- TiO_2 , como así también la distribución y morfología de los cristales de Au inmovilizados, sobre la conductividad y respuesta electroquímica de las plataformas NT- TiO_2 /Au frente a sondas redox de cinética conocida.
- Evaluar la aplicabilidad de las plataformas obtenidas *Ti/NT-TiO₂/Au* para la detección y cuantificación electroquímica de As(III) vía oxidación a As(V).

1.3 Referencias bibliográficas

- [1] Schultze, J. W.; Lohrengel, M. M. Stability, Reactivity and Breakdown of Passive Films. Problems of Recent and Future Research. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2499–2513.
- [2] Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. TiO_2 Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 3–18.
- [3] Grimes, C. a; Mor, G. K. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*; Springer: New York, **2009**.

- [4] Zoolfakar, A. S.; Rani, R. A.; Morfa, A. J.; O'Mullane, A. P.; Kalantar-Zadeh, K. Nanostructured Copper Oxide Semiconductors: A Perspective on Materials, Synthesis Methods and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5247–5270.
- [5] Oprea, A.; Degler, D.; Barsan, N.; Hemeryck, A.; Rebholz, J. *Basics of Semiconducting Metal Oxide-Based Gas Sensors*; Elsevier Inc., **2018**.
- [6] Vargas, R.; Carvajal, D.; Galavis, B.; Maimone, A.; Madriz, L.; Scharifker, B. R. High-Field Growth of Semiconducting Anodic Oxide Films on Metal Surfaces for Photocatalytic Application. *Int. J. Photoenergy* **2019**, *2019*, 1–15.
- [7] Saleh, T. A. Nanomaterials: Classification, Properties, and Environmental Toxicities. *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *20*, 101067.
- [8] Dvorak, F.; Zazpe, R.; Krbal, M.; Sopha, H.; Prikryl, J.; Ng, S.; Hromadko, L.; Bures, F.; Macak, J. M. One-Dimensional Anodic TiO₂ Nanotubes Coated by Atomic Layer Deposition: Towards Advanced Applications. *Appl. Mater. Today* **2019**, *14*, 1–20.
- [9] Chik, H.; Xu, J. M. Nanometric Superlattices: Non-Lithographic Fabrication, Materials, and Prospects. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2004**, *43*, 103–138.
- [10] Chen, W.; Wu, J. S.; Xia, X. H. Porous Anodic Alumina with Continuously Manipulated Pore/Cell Size. *ACS Nano* **2008**, *2*, 959–965.
- [11] Patemarakis, G. The Origin of Nucleation and Development of Porous Nanostructure of Anodic Alumina Films. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *635*, 39–50.
- [12] Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, *268*, 1466–1468.
- [13] Sulka, G. D.; Zaraska, L.; Stępniewski, W. J. Anodic Porous Alumina as a Template for Nanofabrication. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *11*, 261–349.
- [14] Norek, M.; Stępniewski, W. J.; Siemiaszko, D. Effect of Ethylene Glycol on Morphology of Anodic Alumina Prepared in Hard Anodization. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *762*, 20–28.

- [15] Salguero Salas, M. A.; De Paoli, J. M.; Linarez Pérez, O. E.; Bajales, N.; Fuertes, V. C. Synthesis and Characterization of Alumina-Embedded $\text{SrCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ Nanostructured Perovskite: An Attractive Material for Supercapacitor Devices. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *293*.
- [16] Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. A Review on Highly Ordered, Vertically Oriented TiO_2 Nanotube Arrays: Fabrication, Material Properties, and Solar Energy Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 2011–2075.
- [17] Liang, H. C.; Li, X. Z.; Nowotny, J. Photocatalytic Properties of TiO_2 Nanotubes. *Solid State Phenom.* **2010**, *162*, 295–328.
- [18] S., K.; Oh, S.; J., C.; Ji, S. Biomaterials and Biotechnology Schemes Utilizing TiO_2 Nanotube Arrays. *Biomater. Sci. Eng.* **2011**.
- [19] Roguska, A.; Pisarek, M.; Andrzejczuk, M.; Dolata, M.; Lewandowska, M.; Janik-Czachor, M. Characterization of a Calcium Phosphate- TiO_2 Nanotube Composite Layer for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2011**, *31*, 906–914.
- [20] Oyarzún, D. P.; Córdova, R.; Linarez Pérez, O. E.; Muñoz, E.; Henríquez, R.; López Teijelo, M.; Gómez, H. Morphological, Electrochemical and Photoelectrochemical Characterization of Nanotubular TiO_2 Synthesized Electrochemically from Different Electrolytes. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2265–2275.
- [21] Chen, Q.; Liu, H.; Xin, Y.; Cheng, X.; Zhang, J.; Li, J.; Wang, P.; Li, H. Controlled Anodic Growth of TiO_2 Nanobelts and Assessment of Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties. *Electrochim. Acta* **2013**, *99*, 152–160.
- [22] Broens, M. I.; Ramos Cervantes, W.; Oyarzún Jerez, D.; López Teijelo, M.; Linarez Pérez, O. E. The Keys to Avoid Undesired Structural Defects in Nanotubular TiO_2 Films Prepared by Electrochemical Anodization. *Ceram. Int.* **2020**, No. January, 0–1; DOI:10.1016/j.ceramint.2020.02.145.
- [23] Lee, W.; Park, S. J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7487–7556.

- [24] Terracciano, M.; Galstyan, V.; Rea, I.; Casalino, M.; De Stefano, L.; Sberveglieri, G. Chemical Modification of TiO₂ Nanotube Arrays for Label-Free Optical Biosensing Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *419*, 235–240.
- [25] Choi, J.; Lim, J. H.; Lee, J.; Kim, K. J. Porous Niobium Oxide Films Prepared by Anodization-Annealing-Anodization. *Nanotechnology* **2007**, *18*.
- [26] Kang, S. H.; Park, C. M.; Lee, J.; Kim, J. H. Electrochemical Lithium Storage Kinetics of Self-Organized Nanochannel Niobium Oxide Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *746*, 45–50.
- [27] Liu, M.; Yan, C.; Zhang, Y. Fabrication of Nb₂O₅ Nanosheets for High-Rate Lithium Ion Storage Applications. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8326.
- [28] Musselman, K. P.; Wisnet, A.; Iza, D. C.; Hesse, H. C.; Scheu, C.; MacManus-Driscoll, J. L.; Schmidt-Mende, L. Strong Efficiency Improvements in Ultra-Low-Cost Inorganic Nanowire Solar Cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 254–258.
- [29] Allam, N. K.; Grimes, C. A. Electrochemical Fabrication of Complex Copper Oxide Nanoarchitectures via Copper Anodization in Aqueous and Non-Aqueous Electrolytes. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 1949–1955.
- [30] Tahir, D.; Tougaard, S. Electronic and Optical Properties of Cu, CuO and Cu₂O Studied by Electron Spectroscopy. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*.
- [31] Gattinoni, C.; Michaelides, A. Atomistic Details of Oxide Surfaces and Surface Oxidation: The Example of Copper and Its Oxides. *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 424–447.
- [32] Oyarzún Jerez, D. P.; López Teijelo, M.; Ramos Cervantes, W.; Linarez Pérez, O. E.; Sánchez, J.; Pizarro, G. del C.; Acosta, G.; Flores, M.; Arratia-Perez, R. Nanostructuring of Anodic Copper Oxides in Fluoride-Containing Ethylene Glycol Media. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *807*, 181–186.
- [33] Oyarzún, D. P.; Broens, M. I.; Linarez Pérez, O. E.; López Teijelo, M.; Islas, R.; Arratia-Perez, R. Simple and Rapid One-Step Electrochemical Synthesis of Nanogranular Cu₂O Films. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 8610–8614.

- [34] Stepniowski, W. J.; Misiolek, W. Z. Review of Fabrication Methods, Physical Properties, and Applications of Nanostructured Copper Oxides Formed via Electrochemical Oxidation. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 1–19.
- [35] Gu, Z.; Ma, Y.; Yang, W.; Zhang, G.; Yao, J. Self-Assembly of Highly Oriented One-Dimensional h-WO₃ Nanostructures. *Chem. Commun.* **2005**, No. 28, 3597–3599.
- [36] Ou, J. Z.; Balendhran, S.; Field, M. R.; McCulloch, D. G.; Zoolfakar, A. S.; Rani, R. A.; Zhuiykov, S.; O'Mullane, A. P.; Kalantar-Zadeh, K. The Anodized Crystalline WO₃ Nanoporous Network with Enhanced Electrochromic Properties. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5980–5988.
- [37] Syrek, K.; Zaraska, L.; Zych, M.; Sulka, G. D. The Effect of Anodization Conditions on the Morphology of Porous Tungsten Oxide Layers Formed in Aqueous Solution. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *829*, 106–115.
- [38] Xu, Q.; Yin, Y.; Gao, T.; Cao, G.; Chen, Q.; Lan, C.; Li, F.; Li, C. Sputter Deposition of Ag-Induced WO₃ Nanoisland Films with Enhanced Electrochromic Properties. *J. Alloys Compd.* **2020**, *829*, 154431.
- [39] Macak, J. M.; Zlamal, M.; Krysa, J.; Schmuki, P. Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers as Highly Efficient Photocatalysts. *Small* **2007**, *3*, 300–304.
- [40] Lee, K.; Mazare, A.; Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385–9454.
- [41] Sunija, A. J. Biomaterials and Biotechnological Schemes Utilizing TiO₂ Nanotube Arrays-A Review. In *Fundamental Biomaterials: Metals*; Elsevier Ltd, **2018**; pp 175–195.
- [42] Riboni, F.; Nguyen, N. T.; So, S.; Schmuki, P. Aligned Metal Oxide Nanotube Arrays: Key-Aspects of Anodic TiO₂ Nanotube Formation and Properties. *Nanoscale Horizons* **2016**, *1*, 445–466.

Capítulo 2

Parte experimental y métodos

2.1 Formación de las películas nanotubulares de TiO₂

La síntesis de las películas nanotubulares de TiO₂ (NT-TiO₂) se llevó a cabo mediante anodización electroquímica de sustratos de titanio metálico en una celda electroquímica con una configuración de dos electrodos, como se muestra en la fotografía de la **Figura 2.1a**. Los anodizados se realizaron mediante el empleo de un potenciostato-galvanostato

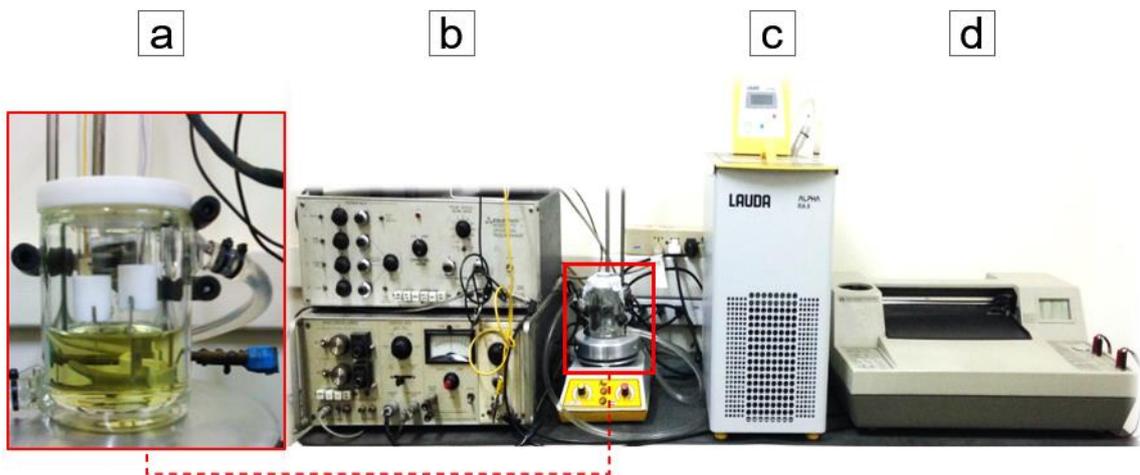


Figura 2.1. Fotografías correspondientes a la celda electroquímica (a), potenciostato-galvanostato EG&G PAR 173 (b), criostato LAUDA Alpha RA 8 (c) y registrador trazador Hewlett Packard 7090A (d).

EG&G PAR 173 (**Figura 2.1b**), modificado para su utilización con una configuración de dos electrodos. A su vez, se llevó a cabo el registro de los perfiles de corriente-tiempo mediante un registrador trazador Hewlett Packard 7090A (**Figura 2.1d**). La temperatura de anodizado se controló mediante un criostato Lauda Alpha RA 8 (**Figura 2.1c**).

Como ánodo se emplearon láminas de Ti policristalino con espesores de 127 μm (*Alfa Aesar, 99,99 % de pureza*) y 890 μm (*Johnson Matthey Electronics, 99,6 % de pureza*), exponiendo un área geométrica de 0,5 cm^2 . Como cátodo, se emplearon placas de Ti (*Johnson Matthey Electronics, 99,6 % de pureza*) de 10,5 cm^2 aproximadamente. Previo al anodizado, ambos electrodos son desengrasados por ultrasonido en una mezcla 50:50 de acetona/etanol durante 30 minutos, para luego ser montados sobre soportes de Teflón. Luego del anodizado las muestras fueron enjuagadas con abundante agua Milli-Q (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$ a 25°C), secadas bajo flujo de N_2 y almacenadas.

Cabe remarcar que las láminas de Ti con un espesor de 890 μm , previo a cada anodizado, fueron pulidas mecánicamente con lijas al agua con tamaño de abrasivo decreciente (400, 1000 y 2500) y luego con suspensiones de alúmina de 1; 0,3 y 0,05 μm de diámetro sobre paños Microcloth (Buehler) hasta obtener una superficie altamente reflectante.

El crecimiento anódico de las películas NT-TiO₂ se llevó a cabo aplicando un potencial fijo entre ánodo y cátodo, durante diferentes tiempos y a una temperatura constante de 5 °C con agitación continua. En todos los casos se utilizó un baño electrolítico a base de etilenglicol (*Dorwil, 99 % de pureza; contenido de H₂O menor a 0,02 %*) conteniendo diferentes concentraciones de NH₄F (*Merck, 98 %*) y H₂O Milli-Q. En algunos casos, también se empleó glicerol (*Merck, 99,5 %*) como aditivo.

En el estudio del efecto de la viscosidad del baño electrolítico sobre la morfología de las películas NT-TiO₂, la determinación de la viscosidad de los diferentes baños preparados se realizó utilizando un reómetro rotacional Anton Paar Rheoplus Physical MCR 301, disponible en el Instituto de Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) – CONICET, UNC. Las mediciones se realizaron utilizando una configuración geométrica cono-plato de 5 cm de diámetro y un ángulo de 1,006 °. Adicionalmente, se trabajó bajo control de temperatura por medio de un sistema Peltier a 5 °C. Finalmente, las curvas de flujo obtenidas fueron procesadas conjuntamente mediante los programas Rheoplus y OriginPro.

2.1.1 Técnica del doble anodizado

Con el fin de generar películas NT-TiO₂ más ordenadas y homogéneas, se utilizó la técnica del doble anodizado para la síntesis de algunas películas [1–3]. Como se muestra en el esquema de la **Figura 2.2a** y en la secuencia de imágenes FE-SEM de vista superior de las **Figuras 2.2b-e**, la técnica consiste en crecer inicialmente una película NT-TiO₂ (**Figura 2.2c**) a partir del sustrato de Ti sin tratamiento previo (**Figura 2.2b**). Luego se pega una cinta adhesiva tipo Scotch[®] sobre la superficie de la película durante 2 minutos. Transcurrido este tiempo, se despega la cinta manualmente, logrando así remover la película. Con el fin de mejorar dicha remoción, seguidamente se procede a sonicar la muestra en H₂O durante 30 minutos, obteniendo de esta manera una superficie de Ti con un arreglo de cavidades cóncavas auto-ordenadas que mantiene la impronta de la base de los tubos removidos (**Figura 2.2d**). Posteriormente, en el segundo anodizado, dichas cavidades actúan como sitios de nucleación para el crecimiento de la nueva película NT-TiO₂ con mejor calidad morfológica (**Figura 2.2e**).

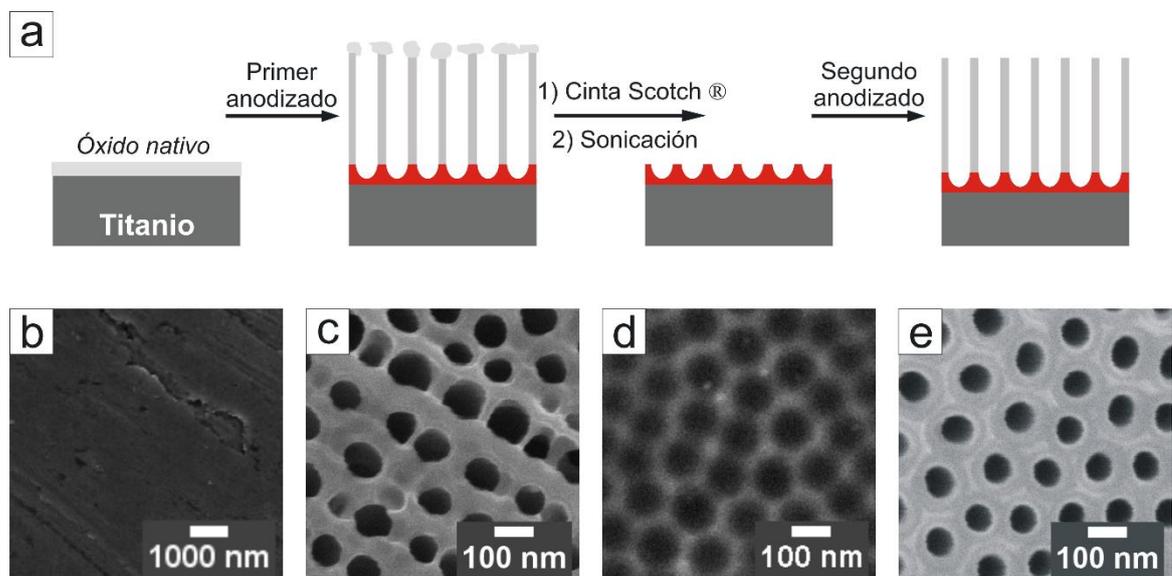


Figura 2.2. a) Esquema representativo del protocolo experimental de la técnica del doble anodizado. b-e) Secuencia de imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a la muestra en cada etapa del protocolo.

2.1.2 Cristalización de las películas por tratamiento térmico

Para la cristalización de las películas se utilizó una mufla convencional MTI Corporation *KSL-1100X*. El proceso de cristalización se realizó en una atmósfera de aire aplicando una rampa de calentamiento/enfriamiento de ~ 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta diferentes temperaturas de cristalización (300-700 °C), que se mantuvieron constantes durante 3 horas.

2.2 Modificación de las películas NT-TiO₂

2.2.1 Modificación mediante electrodeposición de Au

Para los experimentos de modificación electroquímica se empleó una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl(sat) y una lámina de Pt de gran área como electrodo auxiliar. Como electrodos de trabajo se utilizaron las películas NT-TiO₂ previamente preparadas. Previo a la electrodeposición, se delimitó con resina epoxi un área conocida del electrodo (aproximadamente 0,09 cm²), la que queda expuesta al electrolito en los experimentos electroquímicos, tal como se muestra esquemáticamente en la **Figura 2.3**. Asimismo, el baño electrolítico fue desoxigenado por burbujeo con nitrógeno extra puro durante 30 minutos antes de cada experimento. En todos los procesos de electrodeposición, se utilizó un baño electrolítico compuesto por una solución de H₂AuCl₄·3H₂O 5 mM (*Merck*, $\geq 49,0$ %) + Na₂SO₄ 0,1 M (*Baker*, 100 %).

La electrodeposición se realizó mediante la aplicación de un escalón de potencial o varios pulsos potencioestáticos de -0,1 V vs. Ag/AgCl/KCl(sat), utilizando valores de



Figura 2.3. Esquema representativo del aislamiento de la película NT-TiO₂ mediante el recubrimiento con resina epoxi.

densidad de carga catódica (Q_c) entre 5,7 y 33,3 mC/cm^2 mediante un potencióstato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT100, utilizando el paquete de software NOVA 1.5.

2.2.2 Inmovilización de NPs de Au comerciales asistida por SAMs sobre películas NT-TiO₂

La preparación de monocapas autoensambladas (SAMs, self-assembled monolayers) sobre la superficie de los NT-TiO₂, se realizó por inmersión de las películas en una solución conteniendo el adsorbato de interés. Para ello, se utilizaron soluciones de ácido isonicotínico 10 mM (INA; *Sigma Aldrich*, 98 %) en agua o soluciones de 3-aminopropiltrietoxisilano 10 mM (APTES; *Sigma Aldrich*, 98 %) en tolueno anhidro. En el caso de las soluciones de INA, el pH se reguló utilizando soluciones buffer de sales de fosfato monoácido (*Merck*, 99 %) y diácido de sodio (*Merck*, 99 %). Adicionalmente, también se trabajó con soluciones de INA conteniendo los agentes de acople 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC; *Sigma Aldrich*, 98 %) y N-hidroxisuccinimida (NHS; *Sigma Aldrich*, 97 %).

Por otra parte, se trabajó con suspensiones comerciales de NPs de Au de 10 nm de diámetro estabilizadas con citrato de sodio (pH \sim 5) (*Sigma Aldrich*), con una concentración informada por el proveedor de $6,0 \pm 0,6 \times 10^{12}$ partículas/mL. También se prepararon suspensiones de NPs a pH 3 y 4, disminuyendo el pH de dos alícuotas de 500 μL de la suspensión comercial de NPs por adición de 15,8 μL y 8 μL de una solución de ácido cítrico (*Baker*, 99,8 %) 150 mM, respectivamente.

2.2.3 Modificación por síntesis química *in situ* de NPs de Au

Los experimentos de modificación por síntesis química *in situ*, se realizaron mediante el método de “impregnación-reducción”. En los procesos de modificación se prepararon soluciones de HAuCl₄.3H₂O 1 mM (*Merck*, $\geq 49,0$ %) como fuente de iones Au(III), y soluciones reductoras de NaBH₄ 10 mM (*Merck*, 98 %) y ácido ascórbico 0,1 M (*Merck*). También se trabajó con una solución surfactante de bromuro de hexadeciltrimetilamonio 0,1 M (CTAB; *Merck* 98 %).

2.3 Caracterización morfológica

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (*SEM: Scanning Electron Microscopy*) es probablemente una de las herramientas más versátiles para el análisis de micro y nanoestructuras con una amplia gama de aplicaciones. Esta técnica provee información sobre la topografía y la composición de las superficies mediante la recopilación y el procesamiento de señales que son generadas a partir de la interacción de los electrones con un cierto volumen de la muestra [4,5].

El funcionamiento de esta técnica básicamente consiste en generar un haz de electrones de alta energía en condiciones de alto vacío ($10^{-4} - 10^{-9}$ Torr) y focalizarlo, mediante un sistema de lentes magnéticas, sobre la muestra a analizar. Cuando el haz de electrones interactúa y penetra la superficie de la muestra, se producen electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X y fotones (**Figura 2.4a**),

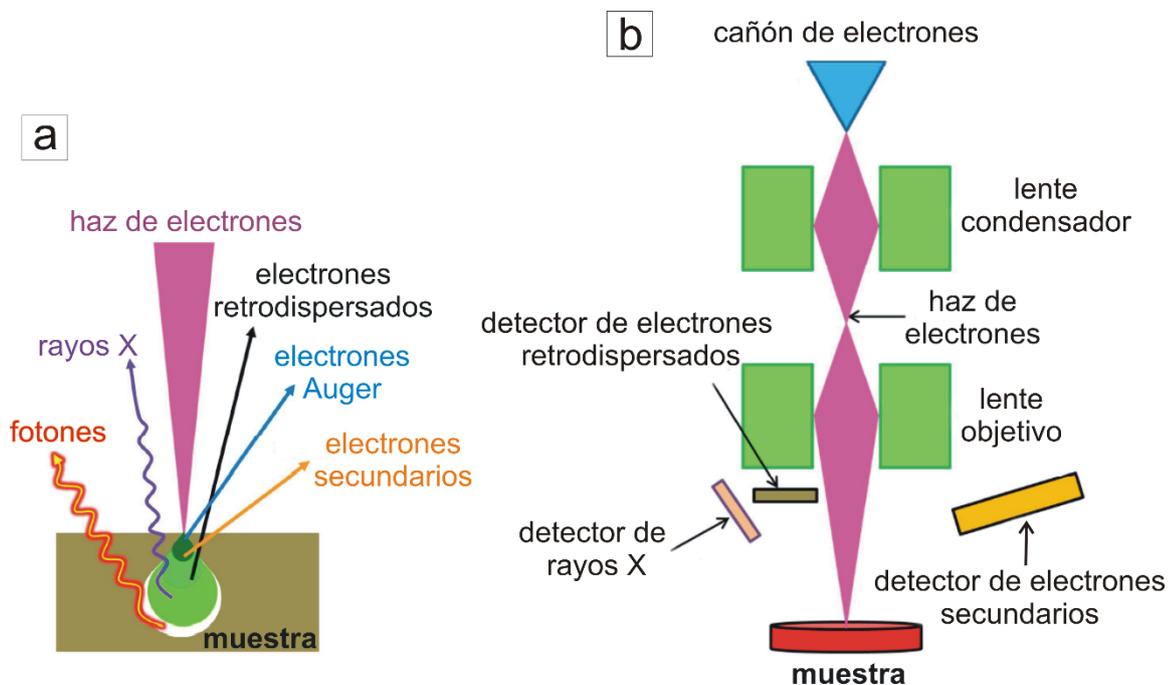


Figura 2.4. Esquemas representativos de las diferentes emisiones (electrones y fotones) cuando un haz de electrones interactúa con la muestra (a) y de los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido (b).

que luego se detectan con los respectivos detectores y finalmente se muestran en el monitor. Los componentes principales en un SEM típico incluyen la fuente de electrones, la columna que contiene las lentes electromagnéticas, el detector de electrones, la cámara de muestra y la pantalla de la computadora (**Figura 2.4b**) [5–7].

La formación de las imágenes SEM se correlaciona principalmente con la detección de señales provenientes de las interacciones de los electrones con las muestras escaneadas. Generalmente, hay dos tipos de interacciones que pueden ocurrir: interacciones elásticas e inelásticas. En las interacciones inelásticas se generan los electrones secundarios de baja energía ($\sim 3\text{-}50\text{ eV}$), los cuales son emitidos desde la muestra después de ser bombardeados por los electrones primarios del haz incidente. Por otro lado, en las interacciones elásticas se producen los electrones retrodispersados debido a la deflexión (un ángulo de más de 90°) de los electrones primarios al entrar en contacto con los átomos de la muestra [4,6–8].

Comúnmente, la señal proveniente de los electrones secundarios es la utilizada para generar las imágenes SEM. Esto se debe a que estos electrones son de baja energía y provienen de una delgada capa de la superficie ($50\text{-}100\text{ \AA}$). Por lo tanto, su detección brinda información topográfica y morfológica detallada de la superficie de la muestra [4–8].

Los dispositivos para generar el haz de electrones son generalmente de dos tipos: los emisores termoiónicos o los cañones de emisión de campo. Los termoiónicos generan electrones de alta velocidad (alta energía) cuando se calienta un filamento metálico (generalmente tungsteno) si el sistema está en alto vacío. Un tipo más reciente de emisores de electrones son los de emisión de campo, funcionan cuando una punta cristalina de tungsteno recubierta de óxido de Zirconio se somete a un campo eléctrico elevado (del orden de los kV/cm). Con este tipo de emisores se generan corrientes mayores, más estables y haces más monocromáticos, por lo que presentan una mejor resolución. Todos ellos requieren un ambiente de alto vacío para minimizar la corrosión del emisor y para evitar que los electrones no sean desviados por colisión con moléculas en la fase vapor dentro de la cámara [4,6,9].

Con respecto a la preparación de las muestras, se requiere que aquellas muestras no conductoras estén metalizadas, aunque algunas muestras no conductoras se pueden ver a bajas energías del haz incidente. Por otra parte, las muestras se montan sobre soportes

metálicos adecuados, utilizando cintas y/o pinturas conductoras de doble faz de carbono, cobre, plata, entre otros [5].

En este trabajo de Tesis Doctoral la caracterización morfológica de las películas se realizó empleando el microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo Sigma con detección de emisión de campo (FE-SEM), disponible en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Universidad Nacional de Córdoba. En las mediciones se trabajó con una energía de cañón comprendida entre 2-8 keV y se utilizó un detector de electrones secundarios *In Lens*. Es importante destacar que las películas caracterizadas por esta técnica no requirieron de un pretratamiento especial, dada la naturaleza semiconductor del TiO₂.

Para el procesamiento de las imágenes FE-SEM correspondientes a las películas NT-TiO₂ sintetizadas y luego modificadas con Au, se utilizaron los programas ImageJ 1.52a y Gwyddion 2.5. En la **Figura 2.5** se muestra un esquema ilustrativo que resume el procesamiento de las imágenes FE-SEM. En el análisis morfológico de las películas sin modificar, la determinación de parámetros tales como, radio interno y densidad de

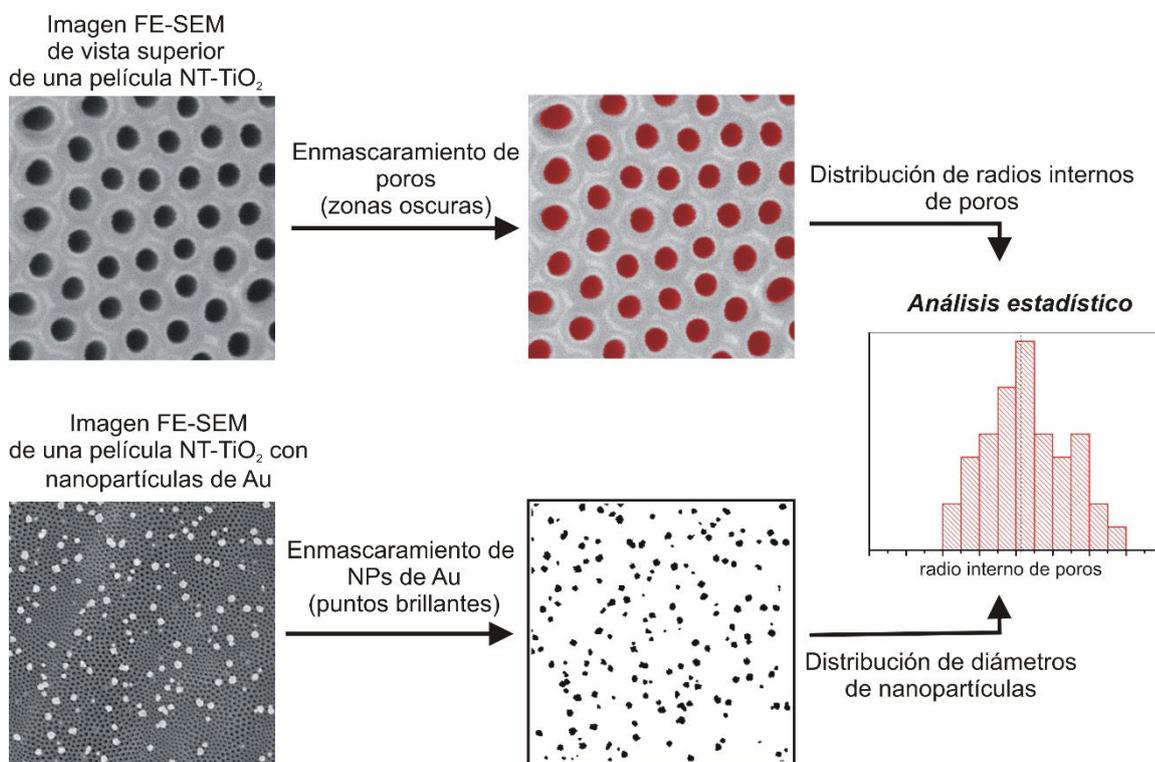


Figura 2.5. Esquema representativo del procesamiento de las imágenes FE-SEM correspondientes a las películas NT-TiO₂ sintetizadas y luego modificadas con Au, empleando los programas ImageJ y/o Gwyddion.

poros/tubos, consiste en seleccionar un área representativa de la película, y luego, mediante un algoritmo incluido en el software, enmascarar con color los poros y extraer un conjunto de valores de radio, suponiendo proyecciones circulares. Posteriormente, se realiza el tratamiento estadístico de los valores extraídos y se determina el radio interno promedio. En el caso del análisis morfológico de las películas modificadas con Au, se realiza también un enmascaramiento de color, pero esta vez en las zonas más brillantes de la imagen, es decir, sobre las NPs de Au. Por consiguiente, se pueden distinguir las NPs y obtener así información relacionada con su distribución de tamaños y densidad.

2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (*TEM: Transmission Electron Microscopy*) es una herramienta muy poderosa para obtener información morfológica de un pequeño volumen de la muestra [7,10]. En esta técnica se genera un haz de electrones que puede variar en general entre 80 y 400 keV, el cual viaja a través de la columna de alto vacío ($10^{-4} - 10^{-8}$ Pa) del microscopio (**Figura 2.6**). Inicialmente, el haz de electrones pasa a través

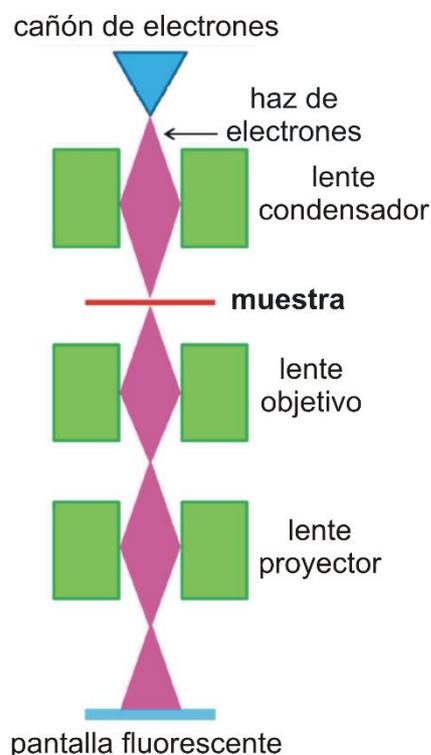


Figura 2.6. Esquema representativo de los componentes básicos del microscopio electrónico de transmisión.

de las lentes condensadoras, compuestas por varias lentes electromagnéticas, para controlar la intensidad y el ángulo de convergencia del haz de electrones. Luego, el haz atraviesa la muestra delgada (con espesor menor de ~ 200 nm para garantizar la transmisión del haz) y la lente del objetivo que determina el aumento. Finalmente, el conjunto de electrones que atraviesan la muestra es proyectado sobre una pantalla fluorescente, formando una imagen visible, o sobre una placa fotográfica, registrando una imagen latente [7,10].

En las mediciones por microscopía TEM generalmente se opera en campo claro o campo oscuro. En la imagen de campo claro, la apertura del objetivo se coloca en una posición que solo permite que pase el haz directo. Esto da como resultado un contraste oscuro en las regiones gruesas o sitios con átomos pesados. En la imagen de campo oscuro, el rayo directo está bloqueado, por lo que solo un rayo difractado puede pasar la apertura del objetivo y, en consecuencia, los cristales dispersos aparecen brillantes sobre un fondo oscuro [10].

En el presente trabajo, se utilizó un microscopio Jeol 1200 EXII, disponible en el Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP), INTA, Córdoba capital. En las mediciones realizadas se utilizó una energía de cañón de 80 keV.

Con respecto a la preparación de las muestras, las películas NT-TiO₂ se sonicaron en agua durante 30 minutos para dispersar los nanotubos. Posteriormente, se tomó una alícuota de 10 μ L de la dispersión obtenida y se colocó sobre una grilla TEM estándar de Cu hasta su secado en aire.

2.3.3 Microscopía confocal de barrido láser

La microscopía confocal es una técnica que permite observaciones a una mayor resolución, contraste y nitidez que la que se puede lograr con la microscopía óptica convencional. En el campo de la ciencia de materiales, esta técnica es muy útil porque permite caracterizar las superficies de diferentes materiales, siendo capaz de proporcionar parámetros de rugosidad, espesores, volúmenes, etc [11–14].

El funcionamiento básico del microscopio confocal está esquematizado en la **Figura 2.7**. Parte de la luz procedente de una fuente de iluminación láser, atraviesa una primera apertura y es reflejada mediante un espejo dicróico (refleja la parte del espectro

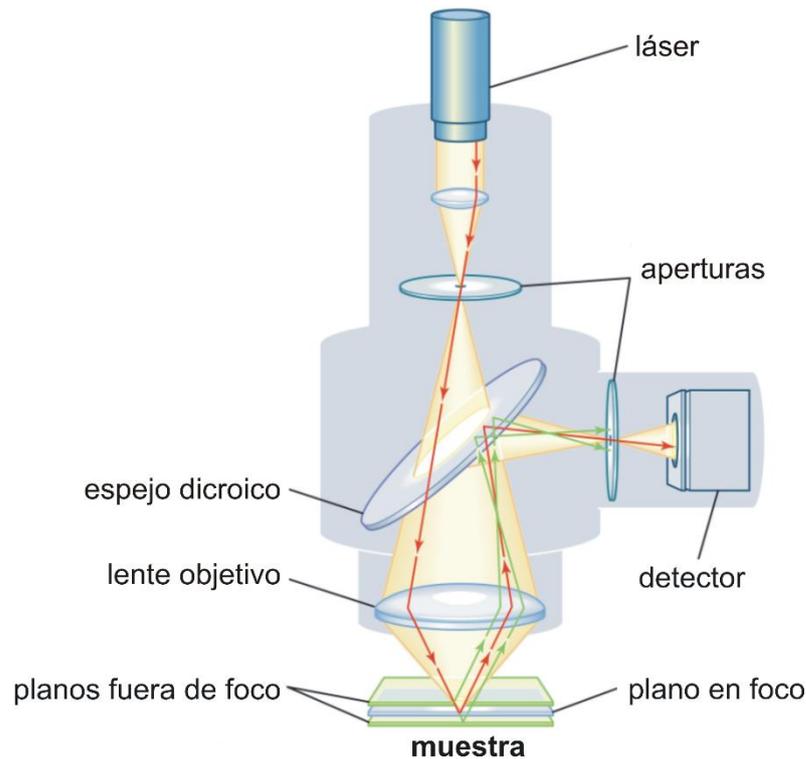


Figura 2.7. Esquema representativo de los componentes básicos del microscopio confocal de barrido láser.

necesaria para la excitación, transmitiendo el resto), y se enfoca en un punto de la muestra mediante la lente de un objetivo. Este punto se escanea en el plano xy usando algún tipo de dispositivo de exploración bajo control de un ordenador. La señal emitida por el punto iluminado (fluorescencia o luz reflejada) vuelve por el mismo camino óptico, pasa de nuevo a través del espejo dicróico y es enfocada en un detector o fotomultiplicador. Una segunda apertura es colocada delante del detector para eliminar las señales procedentes de la zona fuera de foco (por encima del foco o por debajo de él) y de otros niveles de la muestra. A fin de reconstruir la imagen topográfica en profundidad (imagen confocal 3D), es necesaria una exploración en el plano vertical o axial (z), obteniendo imágenes a diferentes profundidades de la muestra. En cada una de las imágenes o planos, el punto de iluminación debe ser escaneado en dos dimensiones (x, y) de forma perpendicular al eje óptico, y la superficie del objeto debe moverse en relación con la dirección axial del microscopio [11–13].

En el presente trabajo, se utilizó esta técnica microscópica para determinar el espesor de las películas NT-TiO₂. Cabe destacar que usualmente la determinación de dicho parámetro morfológico se realiza mediante microscopía FE-SEM. No obstante, nuestro

grupo de investigación ha reportado que mediante la microscopia confocal es posible determinar de una forma más sencilla, rápida y representativa el espesor de las películas [15].

En los experimentos se utilizó un microscopio confocal láser Olympus LEXT 3D OLS4000, con 10 nm de resolución axial, disponible en el LAMARX, UNC. Las mediciones se realizaron utilizando una fuente láser de 405 nm y una lente objetivo de 1000x.

En relación con la preparación de la muestra, se requirió remover una fracción de la película NT-TiO₂ del sustrato metálico de titanio. Para llevar a cabo dicha remoción, se pegó una cinta adhesiva sobre una región de la película durante 2 minutos, y luego, se despegó manualmente, dejando así expuesta la superficie del metal (**Figura 2.8a**).

Para el procesamiento de las imágenes obtenidas se utilizó el software Gwyddion 2.5. Como se muestra en la imagen confocal de la **Figura 2.8b**, este programa permite trazar varias líneas en distintas zonas del borde de la muestra (región entre el óxido y el metal), las cuales se correlacionan con un correspondiente perfil de altura (**Figura 2.8c**). De esta forma se puede compilar una cantidad importante de datos de altura que luego, mediante un análisis estadístico, permiten obtener un valor promedio del espesor de la película.

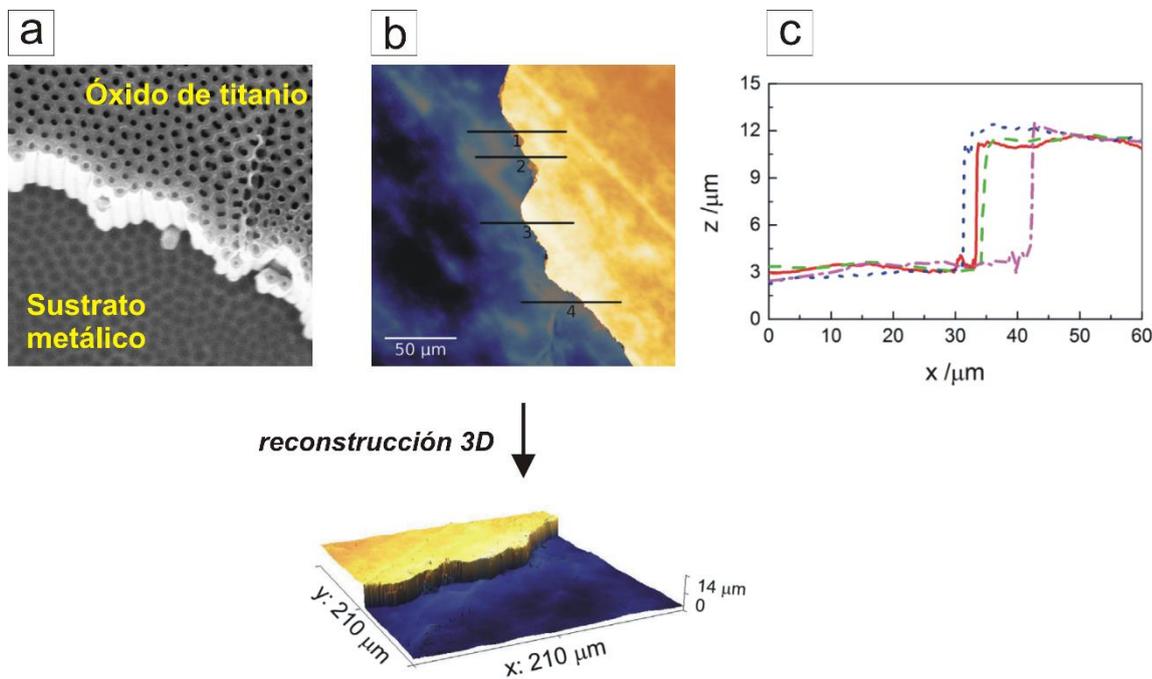


Figura 2.8. Imágenes FE-SEM (a) y confocal (b) de una película NT-TiO₂ con una fracción de óxido removido mediante cinta adhesiva. (c) Perfiles de altura correspondientes a las líneas trazadas en la imagen confocal resultante: 1 (—), 2 (- - -), 3 (⋯) y 4 (- · -) [15].

2.3.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La Microscopía de fuerza atómica (*AFM: Atomic Force Microscopy*) es una herramienta muy útil para el estudio de interacciones superficiales y la determinación de topografía de diversos materiales, ya que tiene la capacidad de generar imágenes tridimensionales con resolución nanométrica [16–19].

El elemento principal del microscopio es un soporte flexible o “cantilever”, normalmente de nitruro de silicio, en cuyo extremo se encuentra montada una punta muy fina (con diámetro de alrededor de 10 nm) que interacciona directamente con la muestra (ver esquema representativo de la **Figura 2.9**). El movimiento del soporte está controlado por un dispositivo piezoeléctrico que barre la superficie de la muestra a una velocidad determinada. A medida que la punta recorre la muestra, las fuerzas existentes entre la punta y la muestra hacen que el cantilever se flexione. Un haz de láser es enfocado en el extremo posterior del soporte (espejado) y reflejado en distintas direcciones según el movimiento del soporte. La muestra es barrida por movimientos precisos (del orden de 1 Å) del piezoeléctrico. Un detector típico recoge la señal reflejada del haz y mide la deflexión del soporte, con resolución del orden de las décimas de nanómetro. Esta información es colectada por una computadora que genera un mapa topográfico tridimensional de la muestra [16–18].

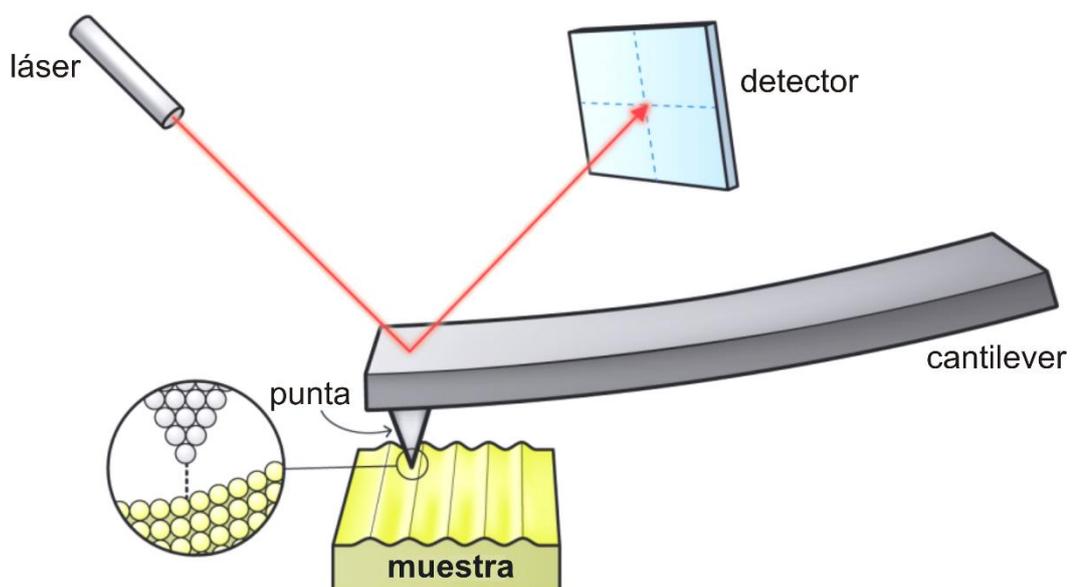


Figura 2.9. Esquema representativo de los componentes básicos del microscopio de fuerza atómica.

El AFM opera midiendo fuerzas atractivas y repulsivas entre la punta y la muestra, utilizándose diversos modos de medición. En el modo de contacto el microscopio mide las fuerzas de repulsión entre la punta y la muestra en una configuración en la que la punta recorre la muestra a una distancia menor al nanómetro (fuerza predominante: repulsiva de Bohr). Este método de medida genera mapas topográficos de alta resolución y es efectivo en aire o líquidos [15,17–19].

También es posible obtener curvas de fuerza sobre distintas superficies y en diversos medios. Estas medidas se obtienen con alta resolución lateral (25 nm), vertical (0,1 Å) y de fuerza (1 pN). Para obtener las curvas de fuerza, se acerca y aleja la punta a la muestra con el piezoeléctrico en la dirección z (perpendicular a la superficie) y se observa la variación en la interacción entre estas [17,18].

En este trabajo, las medidas se realizaron en modo de contacto con un microscopio *Keysight 5500 (ex Agilent)*, disponible en el Laboratorio de Nanoscopía y Nanofotónica (LANN) del Instituto de Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC)– CONICET, UNC, con puntas comerciales de Si cubiertas con W/Al de forma triangular y constante de fuerza de $0,35 \text{ N m}^{-1}$.

2.4 Caracterización química

2.4.1 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (*XPS: X-ray photoelectron spectroscopy*) es una técnica de análisis superficial basada en el efecto fotoeléctrico, que permite identificar y cuantificar la composición elemental superficial como así también el estado de oxidación de los átomos presentes [9,20–22].

La muestra, que se encuentra en una cámara de ultra alto vacío (UHV), es bombardeada con un haz monocromático de fotones, los cuales remueven electrones de las capas internas de los átomos superficiales. Los electrones fotoemitidos se detectan y se obtiene la energía cinética con que son eyectados de la muestra [20,21].

En este trabajo, las mediciones de XPS se realizaron utilizando un equipo Thermo-Fisher Scientific K-Alpha⁺, disponible en el LAMARX, FAMAF, UNC. Los espectros fueron adquiridos utilizando la línea de emisión $K\alpha$ de Ag (1486,6 eV) y tomando como referencia de calibración la señal $1s$ de C a una E_B 284,5 eV.

Para el procesamiento de los espectros XPS se empleó el software *CasaXPS* versión 2.3.19PR1.0. La energía de enlace de C $1s$ adventicio, que se toma como referencia; fue fijada en 284,5 eV. La señal obtenida, se deconvolucionó restando una línea de base tipo Shirley empleando una suma de funciones asimétricas Gaussianas y Lorentzianas para las señales. Los valores de E_B obtenidos se determinaron con una precisión de 0,05 eV. La estimación de las fracciones atómicas se hizo relacionando las áreas de los picos luego de la sustracción del background y corregidas por el ancho medio de pico y los factores de sensibilidad atómica correspondientes, obtenidos de tablas [22].

2.4.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (*EDS: Energy dispersive X-ray spectroscopy*) es una técnica sencilla que permite realizar un análisis elemental cualitativo de la muestra. El análisis se basa en la detección de rayos X emitidos cuando un haz de electrones incide sobre la muestra. Cuando estos electrones (con energías en el orden de 10 keV) colisionan con la muestra, se producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $2 \mu\text{m}^3$. Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo [4,6,23,24].

La colección de rayos X se realiza mediante un sistema de detección dispersivo en energía, el cual convierte la energía de cada fotón en una señal de voltaje de amplitud proporcional a la energía de dicho fotón. La detección de un fotón de rayos X se realiza en tres etapas: primero, el rayo X incidente produce un pulso de carga debido a la excitación de electrones de valencia hacia la capa de conducción en un cristal semiconductor, luego esta señal de carga se transforma en una señal de voltaje a través de un preamplificador y finalmente la señal de voltaje es amplificada y procesada mediante un procesador de pulsos [23,24].

Finalmente, esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido. En este trabajo, el sistema EDS utilizado se encuentra integrado al microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss modelo Sigma con detección de emisión de campo (FE-SEM) situado en el LAMARX de la UNC, Córdoba, Argentina. Adicionalmente, dicho sistema posee un límite de detección en el intervalo de concentración comprendido entre 50 y 100 ppm, obteniéndose información química de un volumen de interacción aproximado de alrededor de unas micras cúbicas, dependiendo de la muestra y las condiciones de medida.

2.5 Análisis de cristalinidad

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada para analizar la estructura cristalina, la composición de fase y las constantes de red de un material sólido. Esta técnica está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación [24–26]. Los rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Cuando se incide un haz de rayos X sobre la muestra a analizar, éstos se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas, de acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (2.2)$$

donde d es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina, λ es longitud de onda de los fotones incidentes y θ el ángulo de incidencia [27].

Conociendo los parámetros experimentales θ y λ , se puede determinar la orientación de los planos que intervienen en la difracción en base a la distancia d entre ellos. El instrumento utilizado para realizar este estudio se denomina difractómetro de rayos X. Los patrones de difracciones (difractogramas) resultantes son como una “huella digital” para

cada material cristalino, por lo que pueden ser comparados con patrones de referencia para identificar las fases cristalinas que existen en la muestra a analizar [25,27].

En este trabajo, la caracterización cristalográfica se analizó empleando un difractómetro de rayos X de polvos PANalytical X-Pert Pro con geometría Bragg-Brentano, disponible en el Instituto de Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) – CONICET, UNC. Los patrones de difracción fueron obtenidos utilizando la línea de emisión $K\alpha$ del Cu y con un ángulo de incidencia de 6° . Los patrones de difracción resultantes se procesaron mediante el software *High Score* y con tarjetas JCPDS, como base de datos.

2.5.2 Espectroscopía Raman

El análisis de espectroscopía Raman se basa en el estudio de la luz que dispersa un material, proporcionando generalmente información química y cristalina permitiendo así la identificación de la muestra [27,28]. El efecto Raman se origina cuando una molécula es irradiada con un haz de luz monocromático intenso (como un láser) de frecuencia ν . El haz interactúa con la nube electrónica, excitándola a un estado virtual (que no corresponde a la diferencia de energía entre dos estados electrónicos estacionarios), y seguidamente la molécula se relaja emitiendo fotones en todas direcciones. Se puede producir una dispersión elástica en la que el fotón emitido tiene la misma frecuencia que el haz incidente (ν_0 , dispersión de Rayleigh), que representa la gran mayoría de los fotones dispersados. También puede suceder que el fotón interactúe con la molécula transfiriendo parte de su energía o viceversa (dispersión elástica y superelástica, respectivamente), lo que genera que la molécula decaiga a un estado vibro-rotacional distinto del inicial. La diferencia de energía entre el fotón incidente y el emitido $\nu_0 \pm \nu_i$ produce el efecto Raman. Si los fotones dispersados corresponden a frecuencias $\nu_0 + \nu_i$ se habla de dispersión Raman anti-Stokes, mientras que si corresponden a $\nu_0 - \nu_i$ se habla de dispersión Stokes, donde ν_i representa las distintas frecuencias de vibración de la molécula en estudio [9,28–30]. Estos procesos se esquematizan en la **Figura 2.11**.

Se pueden obtener espectros Raman con fuentes de radiación de cualquier longitud de onda debido a que en el efecto Raman se registran los cambios de frecuencia respecto del haz incidente. Sin embargo, tradicionalmente se trabaja con luz visible o en el infrarrojo cercano para evitar la descomposición térmica de la muestra. Los espectros Raman se

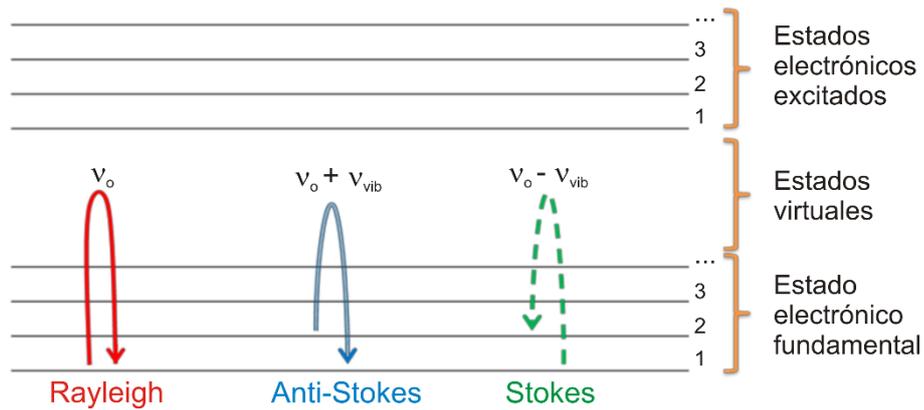


Figura 2.11. Representación esquemática de diferentes estados electrónicos con sus correspondientes estados vibracionales y las diferentes señales Raman obtenidas.

registran en función del “corrimiento Raman” ($\Delta\nu_i$), usualmente con las señales Stokes ya que son las más intensas. Las señales dan cuenta de modos de vibración activos, que son los que tienen un cambio de la polarizabilidad durante la vibración [28,29].

En este trabajo las mediciones Raman se llevaron a cabo utilizando un microscopio confocal Raman Horiba Jobin-Yvon LABRAM-HR, disponible en el Laboratorio de Nanoscopia y Nanofotónica (LANN) del Instituto de Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) – CONICET, UNC. Previo a las mediciones, el equipo fue calibrado a partir de un *wafér* comercial de Si, tomando como referencia su única señal a un valor de corrimiento Raman de $520,7 \text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, las medidas se realizaron empleando un láser de Ar con línea de emisión en 514,5 nm.

2.6 Caracterización electroquímica

2.6.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica consiste en la aplicación de una perturbación triangular de potencial como se esquematiza en la **Figura 2.12a**, registrándose el pasaje de corriente en función del potencial. El barrido comienza a un valor inicial del potencial, E_i , hasta un valor final, E_f , donde se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar nuevamente E_i [9,31–

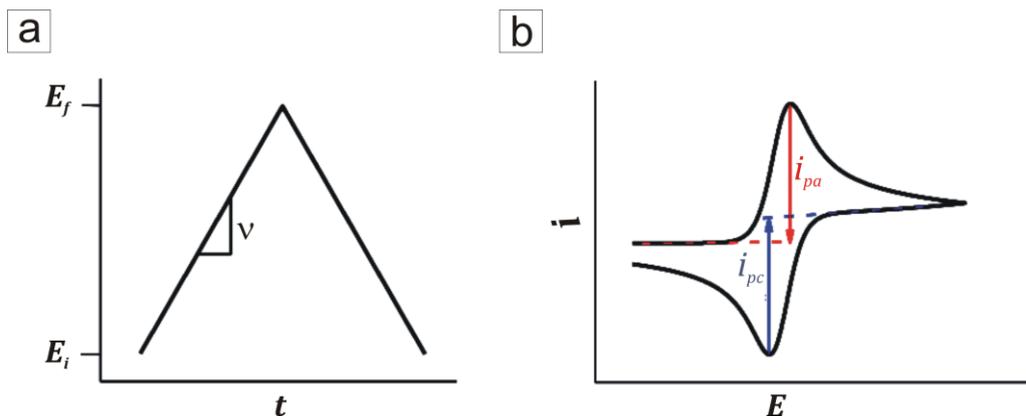


Figura 2.12. (a) Programa de potencial en función del tiempo empleado en la voltamperometría cíclica. La letra griega v denota la velocidad de barrido. (b) Respuesta i/E potenciodinámica de una cupla reversible de especies solubles controlada por difusión. i_{pa} y i_{pc} denotan la corriente de pico anódico y catódico, respectivamente.

33]. Los valores de E_i , E_f , la velocidad de barrido de potencial ($v = \frac{dE}{dt}$), y la cantidad de ciclos que se apliquen, se seleccionan teniendo en cuenta el sistema con el que se trabaja y los estudios que se quieran realizar.

Teóricamente, una reacción reversible de transferencia de electrones entre especies solubles (O , R) que difunden desde el seno del electrolito hacia la superficie del electrodo, puede ser esquematizada como:



donde O es la especie oxidada y R la reducida. La dependencia entre la corriente de reducción (i) con el potencial (E) sigue la relación [9,33]:

$$i = nFAC_o^\circ(\pi D_o \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \tag{2.4}$$

El parámetro $\sigma = \frac{nFv}{RT}$, está directamente relacionado con la velocidad de barrido, n es el número de electrones intercambiados, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), A es el área del electrodo, C_o° (C_R°) es la concentración de la especie O (R) en la solución, D_o (D_R) es el coeficiente de difusión de la especie O (R). $\chi(\sigma t)$ es la función corriente, un valor numérico que se obtiene como solución de la ecuación integral [31,34]:

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z)dz}{(\sigma t - z)^{1/2}} = \left[1 + \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} e^{\frac{RT}{nF}(E - E^{\circ})} \right]^{-1} \quad (2.5)$$

Asimismo, el producto σt resulta:

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} \nu t = \left[\frac{nF}{RT} \right] (E_i - E) \quad (2.6)$$

y está relacionado con el valor de potencial.

La ecuación integral 2.5 se resuelve para distintos valores de sobrepotencial ($E_i - E$), obteniéndose los valores de la función corriente $\chi(\sigma t)$ necesarios para el cálculo de la corriente a cada valor de potencial de acuerdo con la ecuación 2.4.

En la **Figura 2.12b** se muestra la respuesta (voltamperograma) típica de corriente en función del potencial para una transferencia de carga reversible de especies solubles con control por difusión lineal semi-infinita. Se obtiene un pico de corriente anódica y otro de corriente catódica, que corresponden a los procesos de oxidación (de R) y reducción (de O), respectivamente. Para este tipo de transferencia electrónica, la separación entre los picos anódico y catódico es de $\frac{0,059 V}{n}$ y la relación de las corrientes de pico $i_{pa}/i_{pc} = 1$ (para $D_O = D_R$). Los valores de los potenciales de pico anódico y catódico, E_{pa} y E_{pc} , son independientes de la velocidad de barrido de potencial y de la concentración de las especies R y O en solución [31,32].

En este trabajo la caracterización por voltamperometría cíclica se llevó a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT100. En los experimentos se empleó una celda convencional de tres electrodos, un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl(sat) y una lámina de Pt de gran área como electrodo auxiliar. Como electrodo de trabajo, se utilizaron las películas NT-TiO₂ sintetizadas y modificadas con Au, y un electrodo policristalino de Au (*Goodfellow*, 99,99 %). Cabe remarcar que este electrodo de Au, previo a cada medición, se pulió mecánicamente con lijas al agua con tamaño de abrasivo decreciente (400, 1000 y 2500) y luego con suspensiones de alúmina de 1; 0,3 y 0,05 μm de diámetro sobre paños Microcloth (*Buehler*) hasta obtener una superficie altamente reflectante. Posteriormente, dicha superficie se limpió electroquímicamente

aplicando ciclos de potencial entre -1,2 V y 0,7 V a 1 V s^{-1} por 10 minutos en una solución 0,1 M de NaOH.

Por otra parte, en las mediciones se emplearon cuplas redox de cinética conocida ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) en diferentes condiciones de pH y aplicando distintas velocidades de barrido. Las soluciones conteniendo dichas cuplas se prepararon utilizando $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 10 mM (*Merck*, 99 %), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 mM (*Merck*, 99 %), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mM (*Tetrahedron*, 99 %) y $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 10 mM (*Sigma Aldrich*, 99 %). Como electrolito soporte se utilizaron soluciones de Na_2SO_4 0,1 M (*Baker*, 100 %) y H_2SO_4 0,5 M (*Baker*, 98 %). Finalmente, previo a cada experimento, el baño electrolítico fue desoxigenado por burbujeo con nitrógeno extra puro durante 30 minutos.

2.6.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se aplica una perturbación de potencial periódica de amplitud pequeña, obteniéndose la respuesta de corriente del sistema en estado estacionario. Por este motivo, el sistema debe cumplir ciertos requisitos [9,33,35].

- *Causalidad*, que la respuesta sólo sea producto de la perturbación.
- *Linealidad*, que las ecuaciones que describen la relación perturbación/respuesta sean ecuaciones diferenciales lineales, lo que implica que la impedancia sea independiente de la magnitud de la perturbación.
- *Estabilidad*, es decir que el estado del sistema sea constante durante el tiempo del experimento.

La perturbación del potencial en función del tiempo ($E(t)$) se expresa como:

$$E(t) = E_m \text{ sen}(\omega t) \quad (2.7)$$

donde E_m es el valor máximo del potencial y $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular (f es la frecuencia en radianes/s). Debido a que la perturbación de potencial es periódica, la respuesta de corriente, $i(t)$, también es periódica y se puede escribir como:

$$i_{(t)} = i_m \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (2.8)$$

donde $i_{(m)}$ es la amplitud máxima de corriente producida y φ es el ángulo de fase, que da cuenta de la diferencia de fase entre las dos señales periódicas (perturbación, E , y respuesta, i) (ver esquema de la **Figura 2.13**). En esta técnica se varía la frecuencia de la perturbación y de esta forma se pueden detectar los diferentes fenómenos físicos que tienen lugar a diferentes tiempos en el sistema electroquímico, tales como difusión de especies, cargado de la doble capa eléctrica, transferencia de carga, etc.

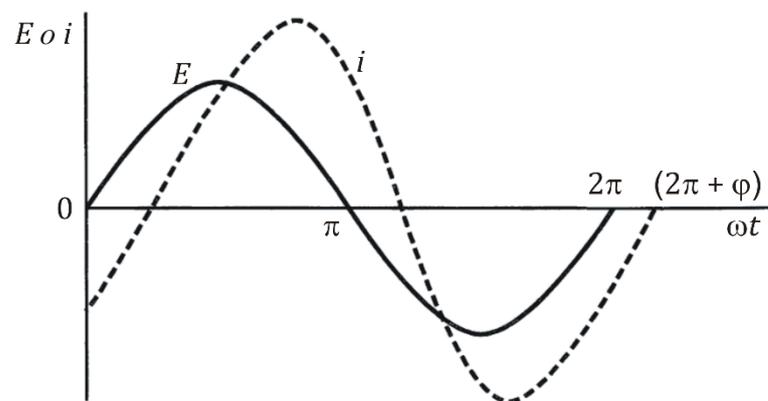


Figura 2.13. Esquema ilustrativo de señales periódicas de potencial y corriente. El ángulo de fase, φ , mide la diferencia de fase entre ambas señales.

El cociente entre el potencial y la corriente es la impedancia, $Z(\omega)$, que es función de la frecuencia de perturbación, ω :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{i(t)} \quad (2.9)$$

y su módulo

$$|Z(\omega)| = \frac{E_m}{i_m}(\omega) \quad (2.10)$$

La impedancia $Z(\omega)$ también se puede expresar como un número complejo, $Z(i\omega)$:

$$|Z(\omega)| = Z' + iZ'' \quad (2.11)$$

donde $i = \sqrt{-1}$, Z' es la componente real y Z'' la imaginaria.

Los valores de $Z(\omega)$ a las distintas frecuencias se pueden representar en coordenadas rectangulares o polares. La representación en el plano complejo (Z'' vs. Z') se conoce como gráfico de Nyquist, mientras que la representación de $\log|Z|$ y φ en función de $\log \omega$ se denomina gráfico de Bode [31,35,36].

En la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, usualmente se aplican perturbaciones de diferente frecuencia, desde 10^{-3} a 10^6 Hz, lo que permite el estudio de las propiedades eléctricas de un sistema dado. A partir del análisis de los espectros de EIE, se derivan parámetros que se pueden dividir en dos categorías: los que son propiedades del material masivo en sí (conductividad, constante dieléctrica, movilidad de cargas, concentración de equilibrio de especies cargadas, velocidades de generación/combinación, etc.) y aquellas que responden a las propiedades de la interfaz electrodo/electrolito (constantes de velocidad de reacción, procesos de adsorción, capacitancias interfaciales, coeficientes de difusión, etc) [9,33,35,36].

Los espectros de impedancia de un sistema se pueden analizar planteando todas las ecuaciones diferenciales para el transporte de masa y para la transferencia de carga, según cada mecanismo de reacción. De esta forma, la función queda expresada en términos de diferentes parámetros como: constantes de velocidad, grado de cubrimiento, coeficientes de difusión, etc. Sin embargo, dada la complejidad de este procedimiento y como las leyes fundamentales que relacionan la carga y el potencial son las mismas para un conductor electrónico, iónico o iónico-electrónico, el comportamiento de un sistema puede ser descrito en términos de análogos eléctricos como resistencias, capacitores, etc., mediante un circuito equivalente formado por un número discreto de componentes [33,35,36]. Este último es el procedimiento seguido en este trabajo de Tesis Doctoral.

La caracterización por EIE se llevó a cabo utilizando un potencióstato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT100 con módulo analizador de frecuencias FRA2. Para realizar los experimentos se empleó una celda con la misma configuración que la usada para las mediciones de voltamperometría cíclica. En todas las mediciones se utilizó como electrolito una solución acuosa de Na_2SO_4 0,1 M. Finalmente, los espectros obtenidos se ajustaron mediante circuitos eléctricos equivalentes con el programa comercial Zview 3.1c (Scribner Associated Inc.).

2.7 Detección electroquímica de As(III)

La detección electroquímica de As(III) utilizando películas NT-TiO₂ modificadas con Au se estudió mediante la técnica de voltamperometría de barrido lineal. Esta técnica electroquímica consiste en la aplicación de un barrido lineal de potencial desde un valor inicial de potencial, E_i , hasta un valor final, E_f , registrándose el pasaje de corriente en función del potencial [31,34]. Esto significa que el funcionamiento de la voltamperometría de barrido lineal es equivalente a un segmento del barrido triangular de potencial que se aplica en la voltamperometría cíclica (ver Sección 2.6.1). Adicionalmente, los valores de E_i , E_f y la velocidad de barrido de potencial ($v = \frac{dE}{dt}$), son parámetros que se fijan en función del estudio que se desee realizar.

En este trabajo los experimentos se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT204 y una celda electroquímica con configuración de tres electrodos, conformada por un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl(sat), un alambre de Pt de gran área como electrodo auxiliar y las películas NT-TiO₂ modificadas con Au como electrodos de trabajo. Finalmente, las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando soluciones de As(III) entre 5-50 mg L⁻¹ (NaAsO₂, Merck) en Na₂SO₄ 0,1 M.

2.8 Referencias bibliográficas

- [1] Yeonmi, S.; Seonghoon, L. Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO₂ Nanotubes. *Nano Lett.* **2008**, 8, 3171–3173.
- [2] Masuda, H.; Yamada, H.; Satoh, M.; Asoh, H.; Nakao, M.; Tamamura, T. Highly Ordered Nanochannel-Array Architecture in Anodic Alumina. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2770–2772.
- [3] Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, 1466–

1468.

- [4] Henning, S.; Adhikari, R. Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-Ray Microanalysis. In *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*; Elsevier Inc., **2017**; pp 1–30.
- [5] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; **2017**.
- [6] Abd Mutalib, M.; Rahman, M. A.; Othman, M. H. D.; Ismail, A. F.; Jaafar, J. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*; Elsevier B.V., **2017**.
- [7] Inkson, B. J. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*; Elsevier Ltd, **2016**.
- [8] Pereira-da-silva, M. D. A.; Ferri, F. A. *I - Scanning Electron Microscopy*; Elsevier Inc., **2017**.
- [9] Para, M. L. Tesis Doctoral. Preparación y Caracterización de Plataformas Nanoestructuradas, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, **2017**.
- [10] Tang, C. Y.; Yang, Z. *Transmission Electron Microscopy (TEM)*; Elsevier B.V., **2017**.
- [11] Clarke, A. R.; Eberhardt, C. N. 3D Confocal Laser Scanning Microscopy. *Microsc. Tech. Mater. Sci.* **2002**, 228–302.
- [12] Beliën, J. A. M.; Wouterlood, F. G. *Confocal Laser Scanning: Of Instrument, Computer Processing, and Men*, First Edit.; Elsevier Inc., **2012**.
- [13] Auty, M. A. E. Confocal Microscopy: Principles and Applications to Food Microstructures. In *Food Microstructures: Microscopy, Measurement and Modelling*; **2013**.
- [14] Földes-Papp, Z.; Demel, U.; Tilz, G. P. Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy: An Overview. *Int. Immunopharmacol.* **2003**, 3, 1715–1729.

- [15] Oyarzún, D. P.; Linarez Pérez, O. E.; López Teijelo, M.; Zúñiga, C.; Jeraldo, E.; Geraldo, D. A.; Arratia-Perez, R. Atomic Force Microscopy (AFM) and 3D Confocal Microscopy as Alternative Techniques for the Morphological Characterization of Anodic TiO₂ Nanoporous Layers. *Mater. Lett.* **2016**, *165*, 67–70.
- [16] Linarez Pérez, O. E. Tesis Doctoral. Electroformación de Películas de Óxidos. Aplicaciones Como Materiales Para Capacitores Electroquímicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, **2006**.
- [17] Khan, M. K.; Wang, Q. Y.; Fitzpatrick, M. E. Atomic Force Microscopy (AFM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Elsevier Ltd, **2016**; pp 1–16.
- [18] Xu, L. C.; Siedlecki, C. A. 3.2 Atomic Force Microscopy. In *Comprehensive Biomaterials II*; **2017**; Vol. M, pp 25–45.
- [19] Balke, N.; Tselev, A. Functional Material Properties of Oxide Thin Films Probed by Atomic Force Microscopy on the Nanoscale. In *Metal Oxide-Based Thin Film Structures*; Elsevier Inc., **2018**; Vol. c, pp 181–201.
- [20] Seyama, H.; Soma, M.; Theng, B. K. G. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In *Developments in Clay Science*; Elsevier Inc., **2013**; Vol. 5, pp 161–176.
- [21] Aziz, M.; Ismail, A. F. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In *Membrane Characterization*; Elsevier B.V., **2017**; pp 81–93.
- [22] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L.; Moulder, F. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: USA, **1979**.
- [23] Mishra, R. K.; Zachariah, A. K.; Thomas, S. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial. In *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*; Elsevier Inc., **2017**; pp 383–405.
- [24] Hodoroba, V. D. Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). In *Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes for Nanoparticles*; Elsevier Inc., **2019**; pp 397–417.
- [25] Epp, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In

Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods; Elsevier Ltd, **2016**; pp 81–124.

- [26] Lamas, D. G.; de Oliveira Neto, M.; Kellermann, G.; Craievich, A. F. X-Ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials. In *Nanocharacterization Techniques*; Elsevier Inc., **2017**; pp 111–182.
- [27] Iwashita, N. X-Ray Powder Diffraction. In *Materials Science and Engineering of Carbon*; Tsinghua University Press Limited., **2016**; pp 7–25.
- [28] Lewandowska, R.; Liu, J. Raman Microscopy: Analysis of Nanomaterials. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* **2016**, No. July 2015, 1–6.
- [29] Photo, F.; By, B.; Bhatt, A. K. Raman Spectroscopy. In *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*; Elsevier Inc., **2020**; pp 245–268.
- [30] Larkin, P. J. *Infrared and Raman Spectroscopy*; Elsevier Inc.: USA, **2011**.
- [31] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
- [32] J. Koryta, J.; Kavan, L. *Principles of Electrochemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: USA, **1993**.
- [33] Gutierrez, F. A. Tesis Doctoral. Funcionalización de Superficies Metálicas. Inmovilización de Moléculas de Interés Biológico, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, **2009**.
- [34] Pletcher, D.; Greff, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Robison, J. Potential Sweep Techniques and Cyclic Voltammetry. In *Instrumental Methods in Electrochemistry*; **2010**; pp 178–228.
- [35] Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2008**.
- [36] Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*; Springer, **2014**.

Capítulo 3

Optimización de la síntesis de las películas nanotubulares de TiO₂

3.1 Introducción

Las películas nanotubulares de TiO₂ (NT-TiO₂) son generalmente sintetizadas mediante anodización electroquímica en un baño electrolítico orgánico, acuoso, o mezclas de ellos, que contienen iones fluoruro. Existen numerosos reportes que indican que los baños basados en soluciones acuosas conducen a películas de menor calidad morfológica que las obtenidas en baños electrolíticos orgánicos [1,2]. En ese sentido, las películas estudiadas en esta Tesis Doctoral fueron obtenidas utilizando baños electrolíticos a base de etilenglicol. De igual forma, la anodización se llevó a cabo bajo condiciones potencioestáticas (potencial constante), ya que de este modo se conoce que se logra un mejor control de la morfología y una mayor eficiencia faradaica para el proceso de crecimiento en comparación con el empleo de condiciones galvanostáticas (corriente constante) [1].

Por otro lado, se han realizado numerosos esfuerzos para controlar los parámetros morfológicos de las películas nanotubulares de TiO₂ (radio interno de los tubos, espesor de la película, densidad de poros/tubos) debido a sus posibles aplicaciones en el campo de las energías renovables [3], biomedicina [4], remediación ambiental [5], etc. Por consiguiente, el presente capítulo está enfocado en el estudio de la influencia de variables experimentales como la composición del baño electrolítico, tiempo de anodizado, potencial eléctrico y

viscosidad, sobre los parámetros morfológicos de películas de NT-TiO₂. Otro aspecto importante que también será discutido en este capítulo es la interpretación de la relación entre los perfiles densidad de corriente/tiempo registrados durante el anodizado y la evolución morfológica de las películas de NT-TiO₂ resultantes

En la literatura se han formulado distintos modelos para explicar el mecanismo de formación y crecimiento de las películas NT-TiO₂, dentro de los cuales se encuentran el modelo de la *Disolución Asistida por el Campo* (FAD del inglés *Field-Assisted Dissolution*) [1,6] y más recientemente, se ha formulado el modelo de *Molde de Burbujas de Oxígeno* (OBM del inglés *Oxygen Bubble Mold*) [7]. El modelo FAD fue inicialmente propuesto para explicar la formación y crecimiento de las películas anódicas de alúmina porosa (PAA del inglés *Porous Anodic Alumina*), y posteriormente fue adaptado al crecimiento de las películas NT-TiO₂. Este modelo propone que la formación y subsiguiente crecimiento de poros se debe a las imperfecciones morfológicas que se generan en la película barrera de TiO₂ (PB-TiO₂) durante la etapa inicial del anodizado. En consecuencia, el campo eléctrico se concentra en estas imperfecciones, lo cual conlleva a la polarización efectiva de los enlaces Ti-O en la interfaz *PB-TiO₂/baño electrolítico*, debilitando dichos enlaces y de esta manera, facilitando la disolución del TiO₂ por la acción de los iones fluoruro presentes en el electrolito [1,8]. Finalmente, la película NT-TiO₂ se desarrolla debido a un balance entre la formación y crecimiento del óxido y la disolución del TiO₂ asistida por el campo.

Por su parte, el modelo de *Molde de Burbujas de Oxígeno* (OBM del inglés *Oxygen Bubble Mold*) [7], integrado por el *Modelo de Migración Iónica Asistida por Campo o de Campo Alto* (HFM del inglés *High Field Model*) [9,10], la *Teoría de Corriente Electrónica* (*Electronic Current Theory*) [11] y el *Modelo de Flujo Plástico* (*Plastic Flow Model*) [12], propone que la formación de los poros/tubos resulta del desplazamiento mecánico del óxido que se va formando alrededor de las burbujas de oxígeno que se generan en el interior del material debido al elevado sobrepotencial aplicado, actuando éstas como moldes. En términos de corriente, se considera que la densidad de corriente total (j_{total}) involucrada en la formación de la película NT-TiO₂ está compuesta por dos contribuciones principales: 1) la densidad de corriente iónica (j_{ion}) correspondiente al crecimiento del óxido debido a la migración (transporte de iones en el interior del óxido) por acción del campo eléctrico alto y 2) por la densidad de corriente electrónica (j_e) producto de la generación de oxígeno molecular.

Los dos modelos aquí considerados tienen diferencias muy importantes, la principal radica en que el modelo OBM no considera la disolución asistida por el campo de la fase óxido propuesta por el modelo FAD, ya que sus impulsores justifican que no existen evidencias experimentales que demuestren su existencia [7,13]. A pesar de ello, en la actualidad ambos modelos son ampliamente utilizados para describir diferentes fenomenologías observadas en la obtención de las películas NT-TiO₂. En ese sentido, en el presente trabajo de tesis se emplearon ambos modelos con el propósito de describir el mecanismo de formación y crecimiento de las películas NT-TiO₂ obtenidas. De esta manera, fue posible interpretar tanto los perfiles de densidad de corriente-tiempo registrados como así también la dependencia de la evolución morfológica de las películas obtenidas con las diferentes variables experimentales.

3.2 Efecto del tiempo de anodizado

En la **Figura 3.1a** se muestran los perfiles de densidad de corriente-tiempo ($j-t$) obtenidos durante la anodización de titanio a 5 °C aplicando un potencial constante de 40 V en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 0,8 % (p/V) NH₄F y 3 % (V/V) H₂O para diferentes tiempos de anodizado. Cabe remarcar que la síntesis se llevó a cabo mediante un simple anodizado. Todos los perfiles registrados muestran la forma típica comúnmente encontrada en la oxidación potencioestática de titanio en baños electrolíticos que contienen iones fluoruro y que conducen a la formación de películas nanotubulares de TiO₂ (NT-TiO₂) [14,15].

Los perfiles de corriente mostrados en la **Figura 3.1a** presentan tres etapas bien definidas: inicialmente la densidad de corriente es grande y decae rápidamente en aproximadamente 1 min (etapa I), seguidamente j incrementa nuevamente (etapa II) y finalmente decae suavemente hasta alcanzar un valor aproximadamente estacionario a tiempos largos (etapa III). El decaimiento de corriente observado durante la primera etapa (I) inmediatamente después de aplicar el potencial, puede interpretarse en términos del *Modelo de Migración Iónica Asistido por Campo Alto* debido al crecimiento de una película barrera de TiO₂ (PB-TiO₂) compacta sobre la superficie de titanio (**Figura 3.1b-I**). A medida

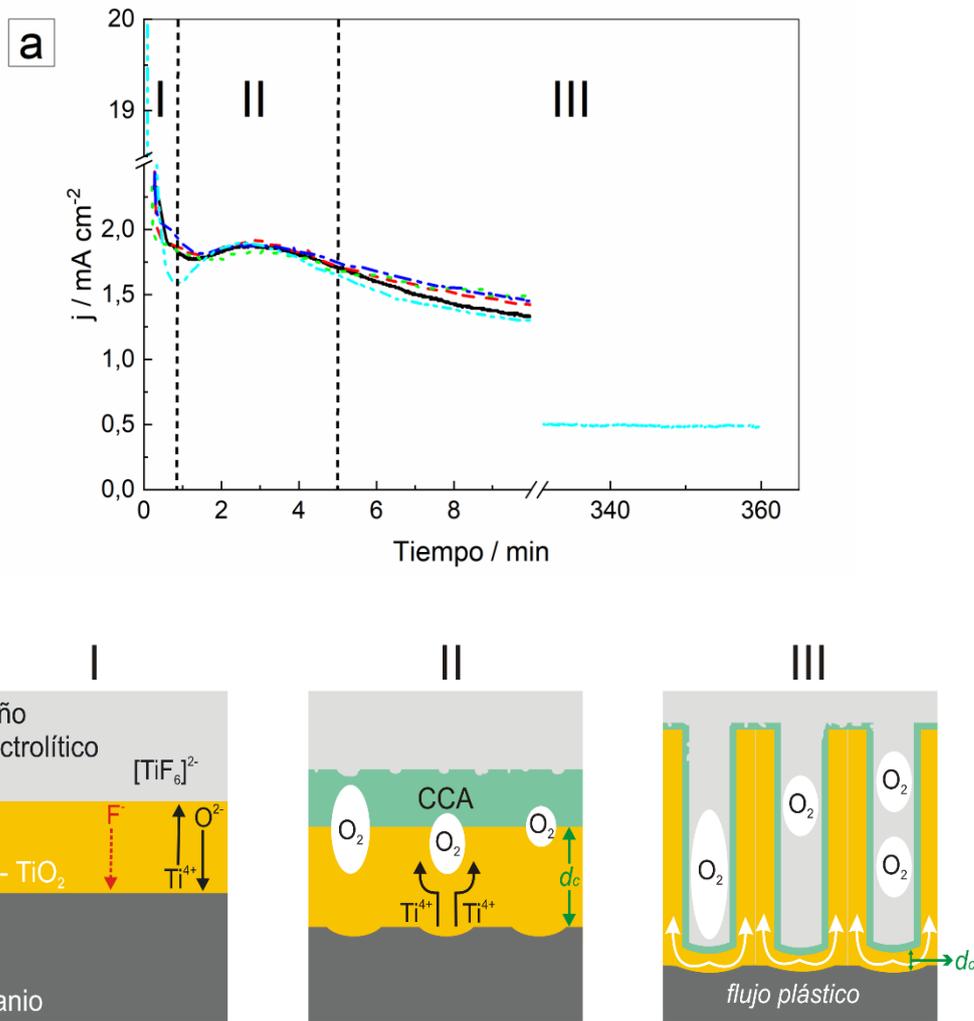


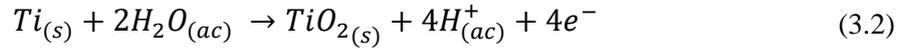
Figura 3.1. Perfiles de densidad de corriente/tiempo registrados durante la anodización de Ti a 5 °C aplicando un potencial constante de 40 V en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 0,8 % (p/V) NH_4F y 3 % (V/V) H_2O para diferentes tiempos de anodizado: 15 min (—); 30 min (- -); 60 min (· · ·); 180 min (- · -) y 360 min (- · · ·) (a). Esquema representativo del mecanismo de formación y crecimiento de las películas NT- TiO_2 de acuerdo con el modelo OBM (b) [7].

que el espesor de esta película aumenta la intensidad del campo eléctrico (ϵ) dentro del óxido disminuye [9,10], y la corriente iónica decrece de acuerdo con la siguiente expresión:

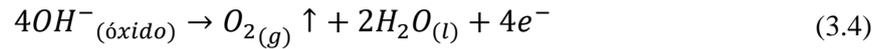
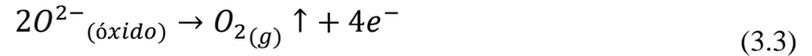
$$j_{ion} = Ae^{\beta\epsilon} = Ae^{\beta\left(\frac{\Delta E}{d}\right)} \quad (3.1)$$

donde d es el espesor de la película barrera, A y β son parámetros dependientes de la temperatura y la naturaleza de la película de óxido y ΔE es la caída de potencial en su interior. Por otra parte, dado que el crecimiento de la PB- TiO_2 está impulsado por la presencia de un campo eléctrico alto que causa la migración de los iones Ti^{4+} y O^{2-} dentro de la red del óxido,

la conducción iónica es el modo predominante del transporte de carga [9]. Por lo tanto, la densidad de corriente iónica (j_{ion}) es la componente con mayor contribución a j_{total} durante la etapa (I), la cual se asocia a la oxidación electroquímica del titanio según la siguiente reacción química global:



En la segunda etapa (II), debido al alto potencial aplicado, la reacción de formación de oxígeno gaseoso se convierte en el modo predominante de transporte de carga [7,11,16–18]. La generación de burbujas de O₂ se produce a partir de los iones O²⁻ u OH⁻ que migran a través del óxido, perdiendo sus electrones y produciendo oxígeno molecular según:



Por consiguiente, el incremento de j_{total} hasta alcanzar un máximo es consecuencia directa del aumento en la densidad de corriente electrónica (j_e) mientras decae la contribución iónica (j_{ion}). De acuerdo con la *Teoría de Corriente Electrónica* [11], incorporada en el modelo OBM, el incremento de j_e se asocia a los procesos de multiplicación de electrones que ocurren cuando la película barrera de TiO₂ alcanza un espesor crítico (d_c), inherente a las condiciones de síntesis (**Figura 3.1b-II**) [7,11,19]. De acuerdo a esta teoría, la corriente electrónica posee una dependencia exponencial con el espesor del óxido (d) [11], de acuerdo con:

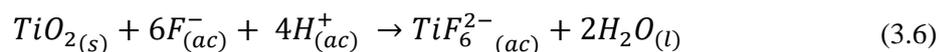
$$j_e = j_0 e^{\alpha d} \quad (3.5)$$

donde los parámetros α y j_0 se definen como el coeficiente de impacto de ionización y la corriente electrónica primaria, respectivamente. Muchos autores han propuesto que los procesos de generación de burbujas de oxígeno se encuentran estrechamente relacionados con la incorporación de aniones en la película barrera de TiO₂ [9,11,20,21]. Los aniones F⁻ y OH⁻, contenidos en el baño electrolítico de síntesis, pueden incorporarse en la fase óxido y acumularse cerca de la interfaz *PB-TiO₂/baño electrolítico*, formando la denominada capa contaminada de aniones (CCA). Esta capa da lugar a la formación de una interfaz

PB-TiO₂/CCA, donde se presume que está localizada la generación de las burbujas de oxígeno [7,19]. Además, de acuerdo con el *Modelo de Flujo Plástico* [12], la *PB-TiO₂* experimenta tensiones durante su crecimiento debido a la alta presión que ejercen las burbujas [22,23], induciendo el desplazamiento del óxido alrededor de la burbuja y, dando como resultado, la formación de los poros (**Figura 3.1b-II**) [7,19,24].

Finalmente, en la etapa III (**Figura 3.1a**), la CCA termina rompiéndose debido al continuo crecimiento de la *PB-TiO₂* y a la expansión progresiva de las burbujas (**Figura 3.1b-III**). Como resultado, el baño electrolítico penetra hacia el interior de los poros e inicia la transición morfológica de poros a tubos [7,19,18]. Esta alteración morfológica en la película conduce a la formación de una nueva CCA en las paredes internas de los tubos y a la disminución del espesor de la *PB-TiO₂* en su base hasta alcanzar el valor crítico (d_c). Por consiguiente, en la etapa III, j_e permanece aproximadamente constante y j_{ion} continúa disminuyendo lentamente, observándose un decaimiento suave de j_{total} hasta alcanzar un valor aproximadamente estacionario a tiempos largos [7,19,18].

Por otra parte, es importante remarcar que durante todas las etapas involucradas en el mecanismo de formación y crecimiento de las películas *NT-TiO₂*, se produce también el fenómeno de *disolución química* del *TiO₂* por la acción de los iones fluoruro presentes en el medio electrolítico (es decir, disolución independiente del campo eléctrico), según la reacción química:



A pesar que este proceso de disolución química no es considerado por el modelo OBM, estudios de la composición química del baño electrolítico realizados mediante ICP-AES (Espectroscopia de plasma acoplada inductivamente *-Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*) demostraron la presencia de titanio en la disolución, que se infiere estaría formando especies $[TiF_6]^{2-}$ por el elevado valor negativo de energía libre de Gibbs estándar de formación que posee este complejo ($\Delta_f G^\circ = -2118,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) respecto al valor correspondiente del *TiO₂* ($\Delta_f G^\circ = -821,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) [1,25,26]. Adicionalmente, como veremos en las siguientes secciones, hay otras observaciones experimentales que demuestran el impacto que tiene el fenómeno de disolución química en las características morfológicas del *TiO₂*.

Otro aspecto importante de análisis está relacionado con la evolución morfológica de las películas NT-TiO₂ durante el crecimiento anódico. En la **Figura 3.2** se muestran las imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a las películas NT-TiO₂ obtenidas a diferentes tiempos de anodizado. En la **Figura 3.2a** se observa que, previo al anodizado, la superficie de Ti metálico presenta algunas grietas, cráteres y especialmente rayas longitudinales, las cuales provienen del desgaste abrasivo al que es sometido el Ti metálico durante el pulido mecánico. Después de 15 minutos de anodizado (**Figura 3.2b**), las imperfecciones de la superficie de titanio se tornan difusas, observándose la aparición de

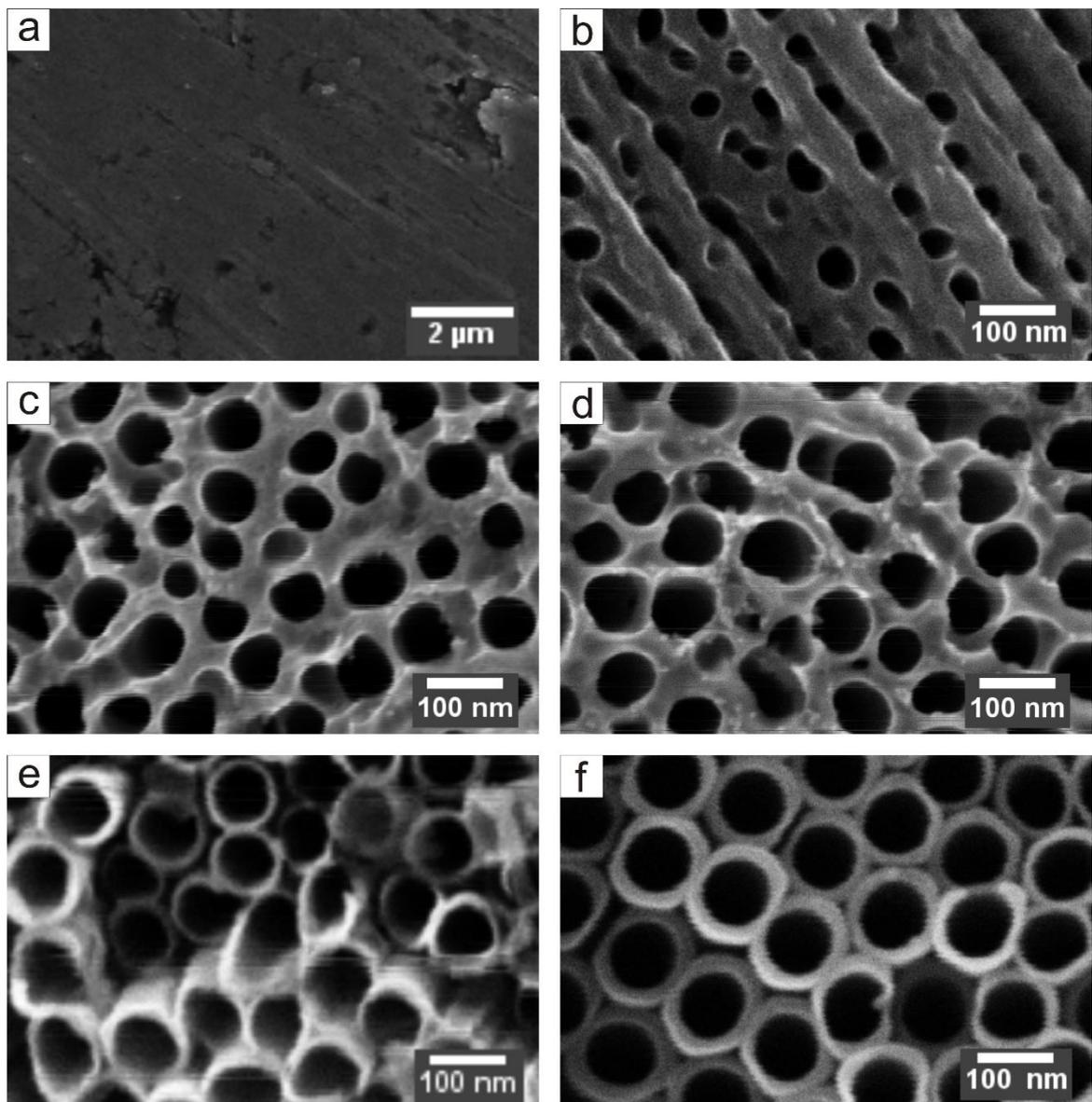


Figura 3.2. Imágenes FE-SEM de vista superior de Ti metálico previo al anodizado (a) y luego de anodizar, bajo las condiciones especificadas en la *Figura 3.1*, a distintos tiempos: 15 min (b); 30 min (c); 60 min (d); 180 min (e) y 360 min (f).

cavidades con bocas aparentemente circulares y ubicadas longitudinalmente a lo largo de líneas rectas. Estos indicios indican que se ha formado una película de TiO_2 en la superficie y que los poros generados por efecto del desprendimiento gaseoso se encuentran preferencialmente alineados a lo largo de las rayas del sustrato de titanio metálico. Este comportamiento se debe a que los defectos causan una distribución no uniforme y concentración local del campo eléctrico sobre la superficie del sustrato. En consecuencia, los procesos de nucleación y crecimiento de las burbujas de oxígeno y, en consecuencia, de la formación de los poros, se ven favorecidos en dichos defectos [27–29]. Por otra parte, es importante señalar que se ha encontrado que la distribución y arreglo de los poros también dependen de la pureza del metal y la orientación cristalográfica de los bordes de grano del Ti [30,31].

Finalmente, se observa que la película porosa evoluciona morfológicamente hacia una película tubular completamente diferenciada conforme el tiempo de anodizado transcurre (**Figura 3.2e y f**). Esta transición morfológica es atribuida a la disolución química de la región interporo promovida por los iones fluoruro presentes en el electrolito y que pueden incorporarse en la fase óxido [32,33]. Como se muestra en la **Figura 3.3a**, en los

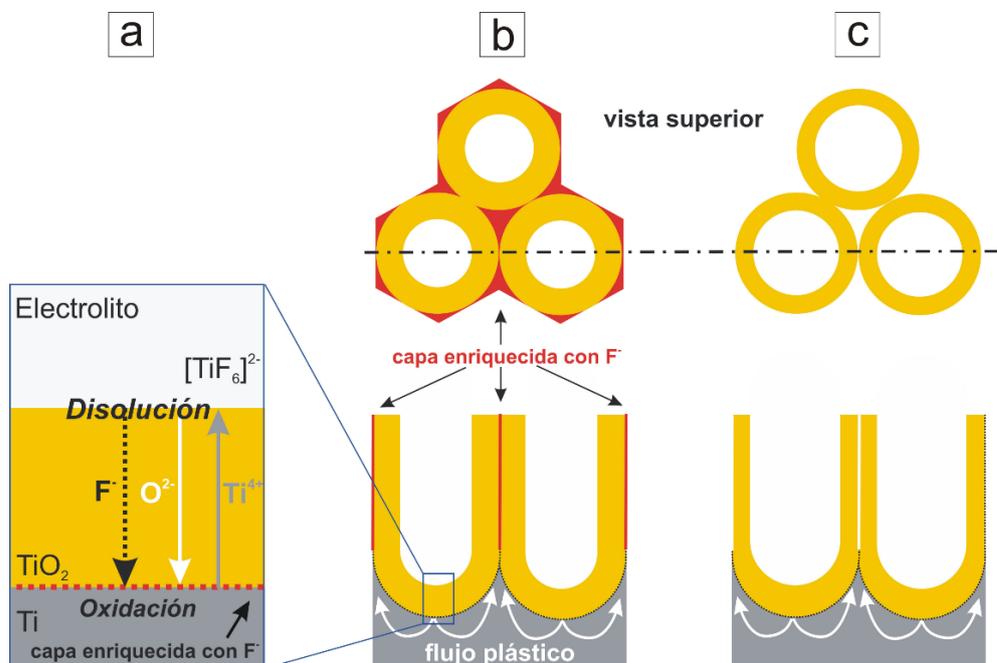


Figura 3.3. Esquema representativo de la transición morfológica de poros a tubos promovida por la capa enriquecida con F^- . Inicialmente los iones F^- incorporados en la fase óxido migran a través del TiO_2 hacia la interfaz TiO_2/Ti para formar una capa enriquecida con F^- (a), luego dicha capa es desplazada hacia la región interporo mediante el mecanismo de flujo plástico (b) y finalmente los iones F^- disuelven el TiO_2 en la región interporo (c) [33].

estadios iniciales del anodizado los iones fluoruro incorporados migran a través de la película de óxido y se acumulan en la interfaz Ti/TiO_2 , formando una capa enriquecida con fluoruro. Habazaki et al. han reportado que la rápida migración de los iones F^- a través del TiO_2 favorece la acumulación de los iones F^- en la interfaz Ti/TiO_2 [34]. Luego, esta capa es desplazada hacia la región interporo mediante el mecanismo de flujo plástico del óxido (**Figura 3.3b**) [12] y finalmente, dependiendo de las condiciones de síntesis, esta capa enriquecida con fluoruro se disuelve conduciendo a la transición completa de poros a tubos (**Figura 3.3c**).

A partir de las imágenes FE-SEM de la **Figura 3.2b-f** y mediante la caracterización por Microscopía Confocal de Barrido Láser de las películas obtenidas a diferentes tiempos, se realizó el análisis estadístico de los parámetros morfológicos, tales como: radio interno, densidad de poros/tubos y espesor de la película (representativa de la longitud de los tubos [35]). En la **Figura 3.4** se muestra la variación de dichos parámetros en función del tiempo

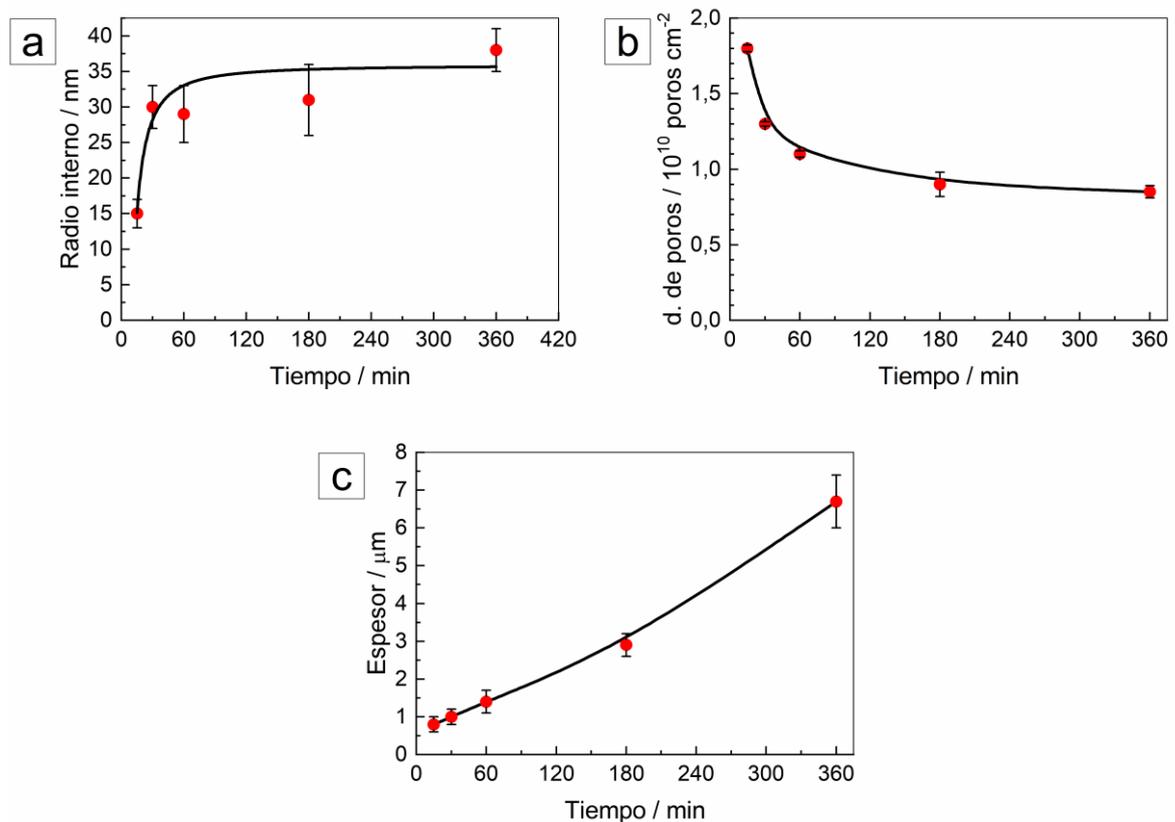


Figura 3.4. Variación del radio interno (a), densidad de poros (b) y espesor de la película (c) en función del tiempo de anodizado correspondiente a la anodización de Ti a 5 °C aplicando un potencial constante de 40 V en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 0,8 % (p/V) NH_4F y 3 % (V/V) H_2O .

de anodizado. En la **Figura 3.4a** se observa que inicialmente el radio interno aumenta rápidamente en los primeros 30 minutos de anodizado para luego alcanzar un valor aproximadamente estacionario de $(38 \pm 3) \text{ nm}$ (360 minutos). En base al modelo OBM, este comportamiento se debe a que a tiempos cortos las burbujas de oxígeno pueden crecer radialmente hasta que comienzan a experimentar restricciones físicas que le impiden continuar indefinidamente su expansión. Estas restricciones están relacionadas no sólo con su tamaño sino también con la máxima cantidad de burbujas por unidad de área que pueden generarse en la superficie, lo que definirá, en última instancia, la máxima densidad de poros/tubos que puede presentar la película NT-TiO₂.

En la **Figura 3.4b** se observa que la densidad de poros/tubos estimada disminuye en los primeros 30 minutos y luego tiende aproximadamente hacia un valor límite. La disminución inicial de la densidad de poros/tubos a tiempos cortos puede relacionarse con la coalescencia de burbujas o poros, lo cual se correlaciona muy bien con el marcado aumento del radio interno observado en los primeros 30 minutos de anodizado (**Figura 3.4a**). A tiempos mayores, la película NT-TiO₂ se encuentra tan desarrollada que la densidad de poros/tubos no muestra variaciones significativas. Por último, se encontró que el espesor de la película varía de forma aproximadamente lineal con el tiempo de anodizado en el intervalo de tiempo estudiado (**Figura 3.4d**). Esta tendencia se atribuye a la expansión y crecimiento de las burbujas de oxígeno con el tiempo y al flujo plástico del óxido desde la base del poro hacia las paredes, lo cual incrementa su longitud [7,17].

En resumen, el estudio de la influencia del tiempo de anodizado sobre la morfología superficial de las películas de NT-TiO₂ se interpreta de manera global en términos de los modelos de “Migración Iónica Asistida por Campo” y de “Molde de Burbujas de Oxígeno”, considerando además la existencia de disolución química de la película de TiO₂ por acción de los iones fluoruro del medio electrolítico. Particularmente, se observa que el tiempo de anodizado juega un papel clave en la transición morfológica de poros a tubos.

3.3 Efecto del potencial de anodizado

Con el fin de estudiar la influencia del potencial de anodizado sobre la morfología de las películas NT-TiO₂, el anodizado de Ti se realizó en el intervalo de potencial de 5-50 V a 5 °C durante 360 minutos en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 0,8 % (p/V) NH₄F y 3 % (V/V) H₂O. La síntesis se llevó a cabo mediante un simple anodizado. La **Figura 3.5** muestra los perfiles de densidad de corriente/tiempo obtenidos a diferentes potenciales, observándose que todos tienen la forma típica esperada para el crecimiento anódico de películas NT-TiO₂ (ver Sección anterior). En los perfiles se observa que j_{total} incrementa a medida que aumenta el potencial de anodizado, lo que se atribuye a que tanto la contribución iónica, j_{ion} , como electrónica, j_e , aumentan con el potencial aplicado [11,36,37].

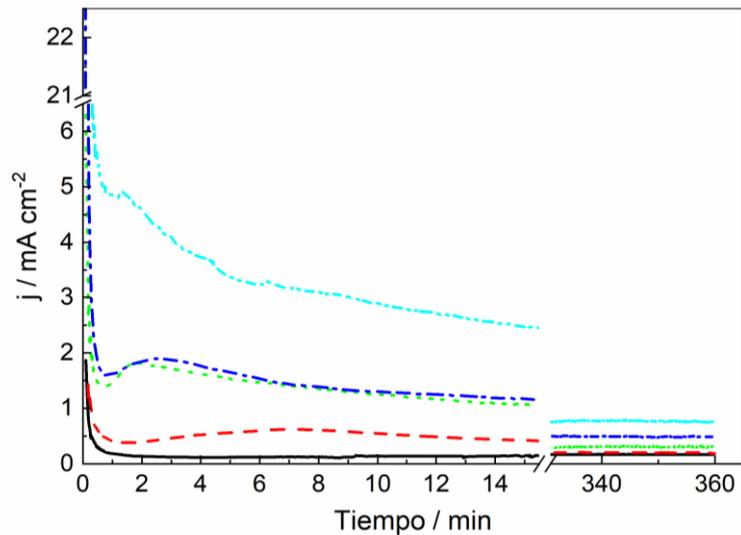


Figura 3.5. Perfiles de densidad de corriente/tiempo registrados durante el anodizado de Ti a 5 °C durante 360 minutos en un baño electrolítico a base de etilenglicol, conteniendo 0,8 % (p/V) NH₄F y 3 % (V/V) H₂O, en función del potencial aplicado: 5 V (—); 10 V (-.-); 20 V (-.-.-); 40 V (-.-.-.-) y 50 V (-.-.-.-.-).

Por otra parte, también se observa en los perfiles de densidad de corriente/tiempo que el máximo de densidad de corriente se desplaza a tiempo menores cuando el potencial aplicado aumenta. Este comportamiento se debe a que el espesor crítico de la película barrera de TiO₂ a partir del cual comienza a circular corriente electrónica, j_e , se alcanza en menor tiempo conforme aumenta el potencial [37]. Para el caso del anodizado a 50 V, los procesos

de generación de oxígeno se inician casi simultáneamente con la formación de la PB-TiO₂ impidiendo que el máximo de densidad de corriente se defina claramente.

En la **Figura 3.6a-e** se muestran las imágenes FE-SEM de vista superior de las películas obtenidas a los diferentes potenciales aplicados. Se observa que el diámetro de los poros/tubos incrementa marcadamente con el aumento del potencial. Además, a 5 y 10 V la morfología superficial de la película es aparentemente porosa, mientras que a 20, 40 y 50 V es nítidamente tubular. Es decir, el aumento del potencial eléctrico favorece la transición morfológica de poros a tubos bajo las condiciones experimentales empleadas. De acuerdo

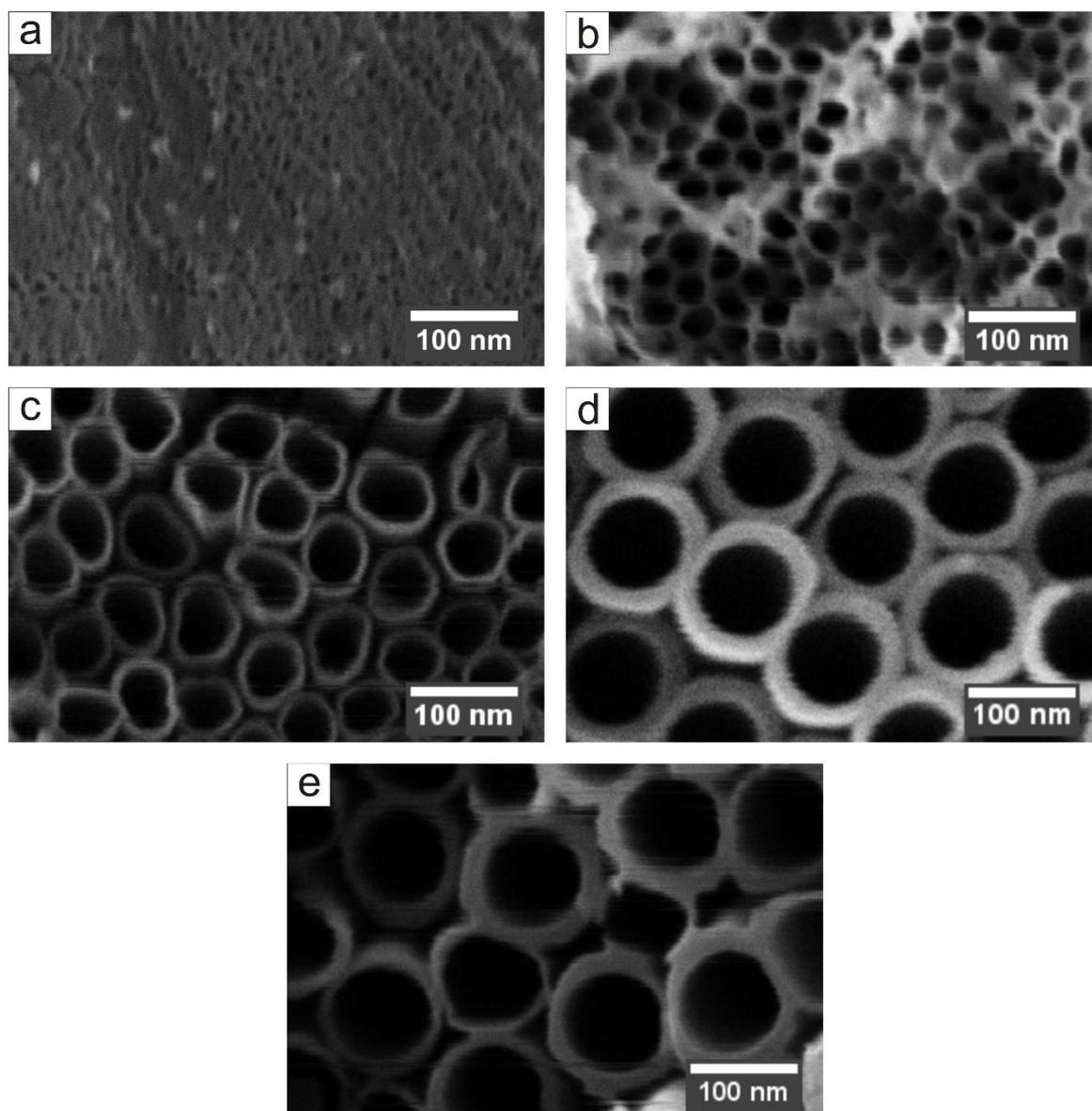


Figura 3.6. Imágenes FE-SEM de vista superior de las películas nanotubulares/porosas de TiO₂ obtenidas, bajo las condiciones especificadas en la *Figura 3.5*, a diferentes potenciales: 5 V (a); 10 V (b); 20 V (c); 40 V (d) y 50 V (e).

con el modelo esquematizado en la **Figura 3.3** y descrito en la **Sección 3.2**, este comportamiento se explica considerando el incremento en la concentración de iones fluoruro en la interfaz Ti/TiO₂ y en la región interporo. Dicho incremento tiene lugar porque la incorporación de los iones fluoruro en la película de TiO₂ y su migración a través de dicha película, ocurre con mayor rapidez cuando el potencial o la intensidad del campo eléctrico aumentan [33].

A partir de las imágenes FE-SEM mostradas en la **Figura 3.6** se determinó la variación de los diferentes parámetros morfológicos en función del potencial, como se muestra en la **Figura 3.7**. En la **Figura 3.7a** se observa que el radio interno de los poros incrementa marcadamente con el potencial, lo cual se asocia al crecimiento del tamaño de las burbujas en el interior de los poros/tubos a medida que el potencial aumenta [37]. Por otra parte, la variación poco significativa del radio interno entre 40 V y 50 V está relacionada con las restricciones físicas que experimentan las burbujas de oxígeno en su expansión radial, ya que para esa condición se alcanzaría la máxima cantidad de poros/tubos por unidad

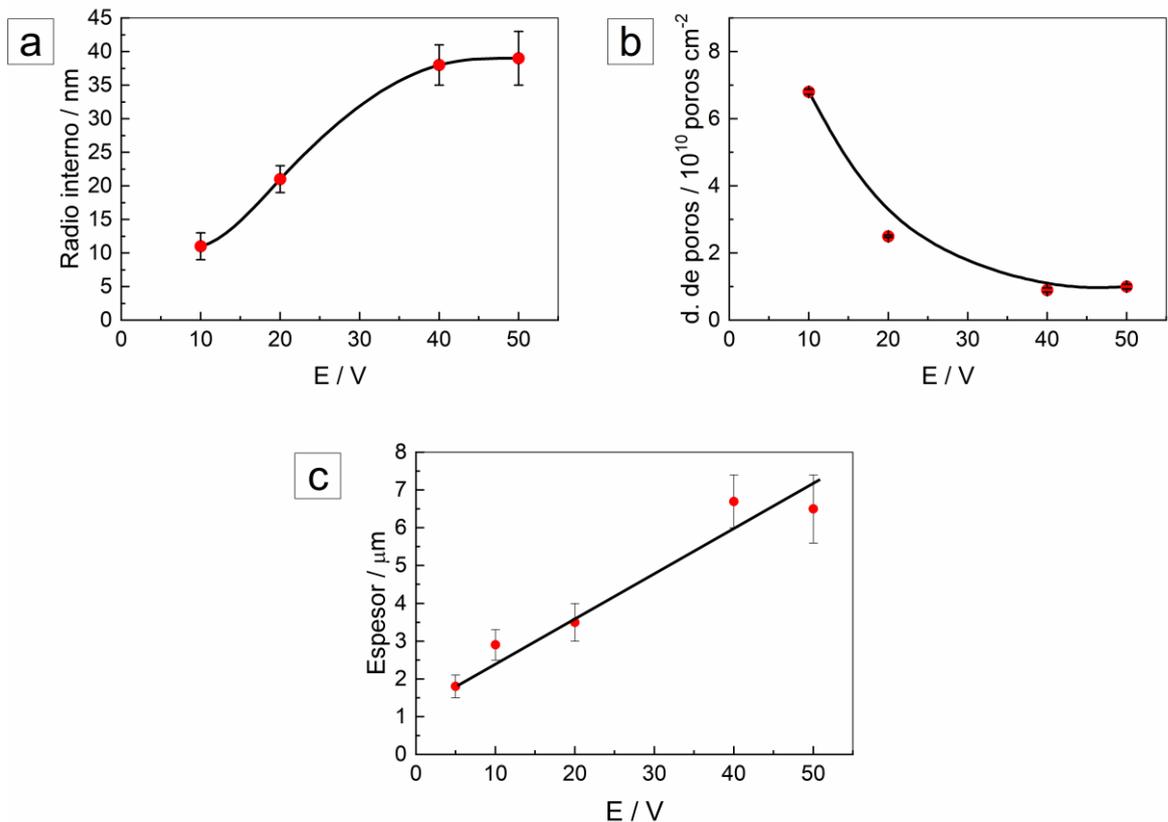


Figura 3.7. Variación del radio interno (a), densidad de poros (b) y espesor de la película (c) en función del potencial de anodizado correspondiente a la anodización de Ti a 5 °C durante 360 min en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 0,8 % (p/V) NH₄F y 3 % (V/V) H₂O.

de área. Respecto al análisis de la variación de la densidad de poros/tubos (**Figura 3.7b**), los resultados muestran que hay una disminución significativa en todo el intervalo de potenciales estudiado. Esta tendencia se atribuye a la coalescencia de burbujas o poros, la cual se hace más importante a potenciales mayores ya que el radio interno aumenta. Por último, se observa un aumento importante del espesor de la película con el potencial (**Figura 3.7c**) debido a que la velocidad de los procesos, tanto de formación del TiO_2 como de generación de oxígeno, aumenta a medida que incrementa el potencial eléctrico [11,37].

Como resumen del estudio de la influencia del potencial de anodizado sobre las características morfológicas de las películas NT- TiO_2 , se puede concluir que la transición de poros a tubos se ve favorecida con el aumento del potencial. Además, se concluye que tanto el radio interno como la longitud de los tubos son magnitudes que dependen fuertemente del potencial.

3.4 Efecto de la viscosidad

Para evaluar el efecto de la viscosidad del medio sobre la morfología de las películas NT- TiO_2 , el anodizado de Ti se llevó a cabo a 5°C aplicando 40 V durante 360 min, empleando un baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) NH_4F , 3 % (V/V) H_2O con el agregado de diferentes contenidos de glicerol. La síntesis se realizó mediante un simple anodizado. Se empleó glicerol como aditivo para modificar la viscosidad ya que es un solvente más viscoso que el etilenglicol y que el agua, tiene una química similar a la del etilenglicol y además ya ha sido utilizado en la síntesis de películas NT- TiO_2 [38].

En la **Tabla 3.1** se muestra la viscosidad dinámica medida a 5°C para los diferentes baños electrolíticos preparados compuestos por mezclas de etilenglicol, glicerol y un contenido constante de H_2O . Se observa el gran impacto que tienen los diferentes agregados de glicerol en la viscosidad del baño electrolítico, presentando los baños con 20 y 50 % (V/V) de glicerol viscosidades de aproximadamente 2 y 8 veces mayor que el baño sin agregado de glicerol.

Tabla 3.1. Viscosidades de baños electrolíticos de diferente composición a 5 °C.

Composición del baño electrolítico			Viscosidad dinámica, η (mPa s)
% (V/V) Etilenglicol	% (V/V) Glicerol	% (V/V) H ₂ O	
97	0	3	34,9
77	20	3	77,3
47	50	3	268,4

En la **Figura 3.8** se muestran los perfiles de densidad de corriente/tiempo registrados durante la síntesis de las películas NT-TiO₂ en los baños electrolíticos preparados con las diferentes viscosidades listadas en la **Tabla 3.1**, observándose que la densidad de corriente disminuye y el valor del máximo se desplaza a tiempos mayores conforme aumenta la viscosidad del baño electrolítico. Es conocido que el transporte de materia de las especies aniónicas portadoras de oxígeno desde el seno de la solución hacia la interfaz *Ti/TiO₂* determina la densidad de corriente iónica durante el anodizado, siendo este efecto aún mayor dentro de las cavidades de los tubos [39,40]. En consecuencia, cuando la viscosidad del baño electrolítico incrementa, la velocidad de migración de los iones O²⁻/OH⁻ y F⁻ disminuye, lo cual resulta en la disminución de la velocidad de crecimiento de las películas NT-TiO₂ [39–41]. Además, el corrimiento observado del máximo de densidad de corriente se debe a que

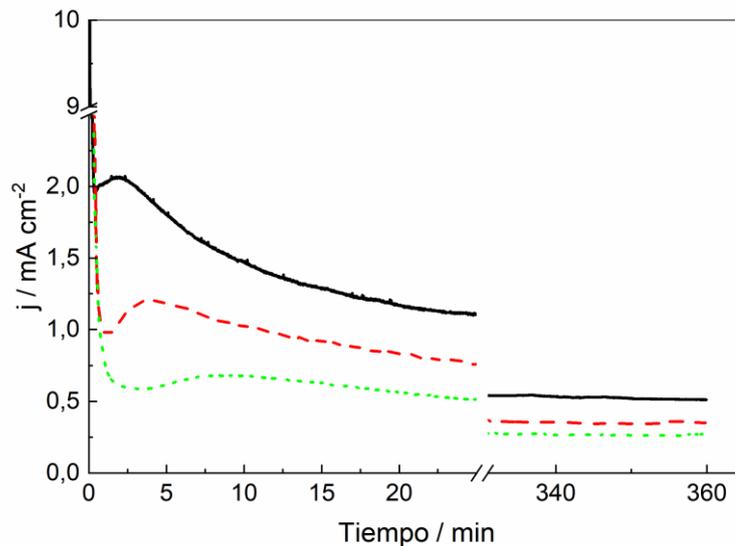


Figura 3.8. Perfiles de densidad de corriente/tiempo registrados durante la anodización de Ti a 5 °C por 360 min aplicando un potencial constante de 40 V en un baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) NH₄F, 3 % (V/V) H₂O y diferentes contenidos de glicerol: 0 % V/V (—); 20 % (V/V) (- -) y 50 % (V/V) (· · ·).

se requieren tiempos mayores para alcanzar el valor de espesor crítico necesario para que la corriente electrónica domine el comportamiento.

En la **Figura 3.9** se muestran las imágenes FE-SEM a dos magnificaciones correspondientes a las vistas superiores de las películas NT-TiO₂ sintetizadas en los baños electrolíticos de distinta viscosidad. Para la magnificación más alta, se observa que todas las películas NT-TiO₂ obtenidas muestran tubos completamente diferenciados (**Figuras 3.9b, d y f**). Asimismo, se advierte que en algunas regiones las películas están cubiertas por una

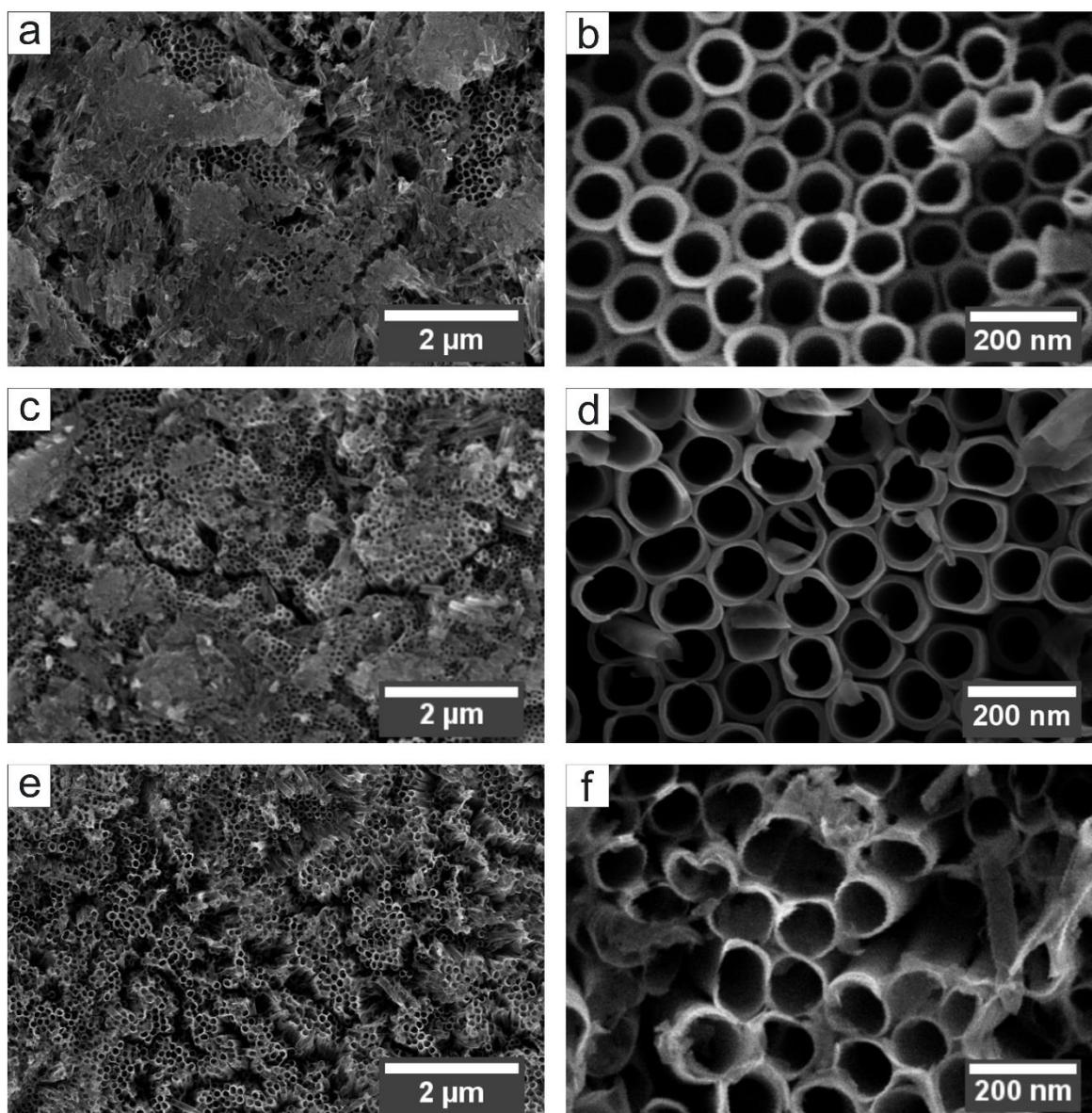


Figura 3.9. Imágenes FE-SEM de vista superior de las películas NT-TiO₂ obtenidas a 5°C, aplicando un potencial constante de 40 V durante 360 min en un baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) NH₄F, 3 % (V/V) H₂O y diferentes contenidos de glicerol: 0 % (V/V) (a, b); 20 % (V/V) (c, d) y 50 % (V/V) (e-f).

capa de tubos fracturados, desintegrados y formando conglomerados (**Figuras 3.9a, c y e**). Usualmente, en bibliografía se hace referencia a estas estructuras como “nanograss”, debido a su semejanza con la textura fibrilar del césped. También se observa que la formación de nanograss disminuye a medida que aumenta la viscosidad del baño (**Figuras 3.9a, c y e**). Ya que el nanograss se forma principalmente por el adelgazamiento de las paredes de los tubos debido a una disolución química inhomogénea [42,43], cuando la viscosidad del baño aumenta la disolución química de las paredes y el transporte de los iones fluoruro dentro de los tubos se ralentiza [42]. De hecho, se observa que las paredes cercanas a lo boca de los tubos son más delgadas para la película obtenida en el baño más viscoso (**Figura 3.8f**), debido al alto gradiente de concentración de iones fluoruro a lo largo de los tubos [42].

A partir de las imágenes FE-SEM mostradas en la **Figura 3.9** se determinó la variación de los diferentes parámetros morfológicos en función del contenido de glicerol en el baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) NH₄F y 3 % (V/V) H₂O. En la **Figura 3.10a-b** se puede observar que no hay una variación significativa ni en

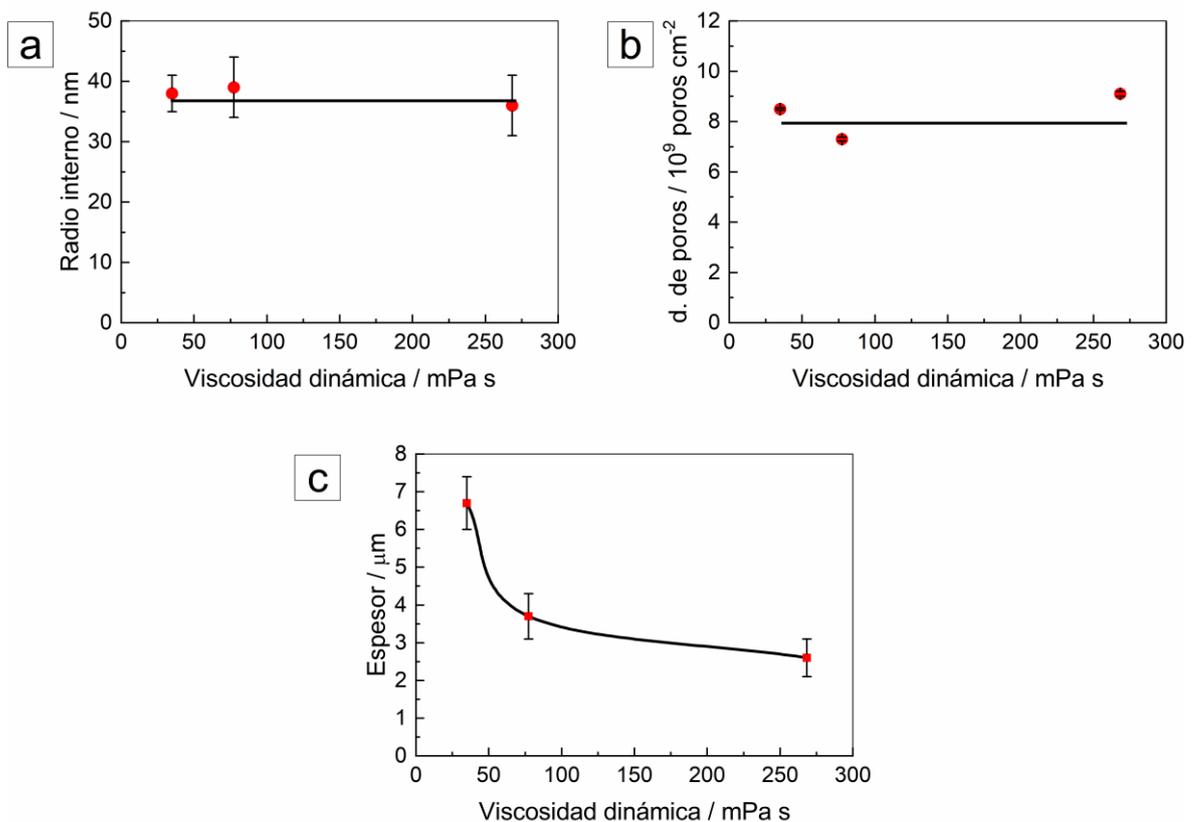


Figura 3.10. Variación del radio interno (a), densidad de poros (b) y espesor de la película (c) en función del % (V/V) de glicerol contenido en un baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) NH₄F y 3 % (V/V) H₂O.

el radio interno ni en la densidad de poros/tubos, indicando que la cantidad de agua existente en el baño electrolítico (3 %) es suficiente para generar un número y tamaño equivalente de burbujas de oxígeno. No obstante, se puede observar que el espesor de la película disminuye conforme aumenta la viscosidad del baño (**Figura 3.10c**). Este resultado es consistente con el análisis fenomenológico de los perfiles de densidad de corriente/tiempo, ya que efectivamente la velocidad de crecimiento de la película disminuye a medida que aumenta la viscosidad del baño.

Como resumen del efecto de la viscosidad del baño electrolítico sobre la morfología de las películas NT-TiO₂, se puede concluir que la viscosidad del baño influye en la velocidad de crecimiento de la película, afectando principalmente su espesor. Además, se encontró que la viscosidad del baño afecta la calidad superficial, jugando un rol muy importante en la formación de nanograss.

3.5 Estrategias para inhibir la formación de nanograss

La formación indeseada de nanograss representa un problema para las películas NT-TiO₂ porque la disminución de la calidad estructural limita su funcionalidad en diferentes aplicaciones y afecta las propiedades del material. Así por ejemplo, se ha encontrado que en procesos de degradación fotocatalítica el nanograss limita el ingreso de especies contaminantes hacia el interior de los tubos [44], inhibe los procesos de transferencia electrónica [45] y reduce la absorción de luz [46]. Adicionalmente, el nanograss conforma una barrera física que restringiría la posibilidad de modificar la superficie externa e interior de los tubos de las películas NT-TiO₂ con otras nanoestructuras, como nanopartículas metálicas o puntos cuánticos. En este sentido, se han implementado varias estrategias para obtener películas libres de nanograss y con mejor calidad superficial, que estuvieron enfocadas principalmente en la inhibición de su formación. No obstante, también se evaluó una estrategia de naturaleza mecánica para remover el nanograss (ver Apéndice I).

Para inhibir la formación de nanograss y mejorar la calidad superficial de las películas NT-TiO₂ se evaluaron varios aspectos. En primer lugar, se incorporó la técnica del

doble anodizado al protocolo experimental de la síntesis de películas NT-TiO₂ [29] (ver Sección 2.1.1). La incorporación de esta técnica se hizo con el fin de generar una película NT-TiO₂ a partir de una superficie de Ti más homogénea y con menos defectos estructurales. Además, existen algunos reportes que indican que el óxido nativo presente en el sustrato puede favorecer la formación de nanograss [47]. En segundo lugar, se evaluaron los efectos de la concentración de NH₄F y del contenido de H₂O en el baño electrolítico. Es importante resaltar que en muchos casos no fue posible analizar la influencia de estas variables experimentales sobre el radio interno y la densidad de poros/tubos, ya que la presencia de nanograss no permitió hacer una correcta evaluación de dichos parámetros.

3.5.1 Efecto de la concentración de NH₄F

Debido a que la formación de nanograss está relacionada con el adelgazamiento de las paredes de los tubos causado por la disolución química (según reacción química 3.6), se propuso obtener películas empleando concentraciones de NH₄F menores que 0,8 % (p/V) con el fin de ralentizar la disolución química y así evitar la ruptura de los tubos. Por consiguiente, se anodizó Ti a 5 °C aplicando un potencial constante de 40 V durante 360 minutos en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 3 % (V/V) H₂O y diferentes concentraciones de NH₄F. La síntesis se llevó a cabo utilizando la técnica del doble anodizado. Ambos anodizados fueron realizados bajos las mismas condiciones de síntesis.

En la **Figura 3.11** se muestran los perfiles de densidad de corriente/tiempo correspondientes a la síntesis de películas NT-TiO₂ utilizando diferentes concentraciones de NH₄F. Se observa que la densidad de corriente aumenta y el valor del máximo se obtiene a tiempos menores a medida que se incrementa la concentración del NH₄F. El aumento de la densidad de corriente se debe a que la conductividad del baño electrolítico aumenta conforme incrementa la concentración de fluoruro, favoreciendo tanto el crecimiento del óxido como la reacción de desprendimiento de oxígeno [48]. Por otra parte, el corrimiento del máximo de densidad de corriente a tiempos menores a medida que incrementa la concentración de NH₄F se debe a una mayor incorporación de iones fluoruro en la película barrera de TiO₂ y a que el espesor crítico necesario se alcanzaría a tiempos menores, originando un adelanto del pasaje de corriente electrónica [11,48].

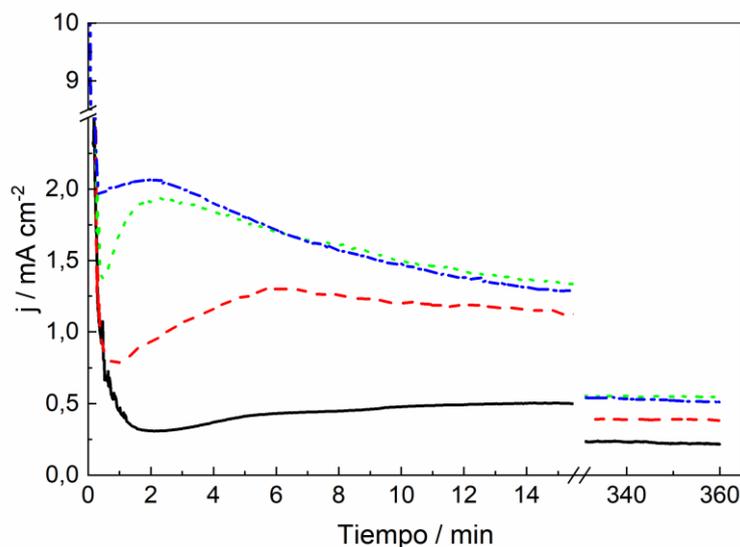


Figura 3.11. Perfiles de densidad de corriente/tiempo correspondientes a la anodización de Ti a 5 °C, aplicando un potencial constante de 40 V durante 360 min en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 3 % (V/V) y diferentes concentraciones de NH₄F: 0,2 % (p/V) (—); 0,4 % (p/V) (- -); 0,6 % (p/V) (· · ·) y 0,8 % (p/V) (- · -).

En la **Figura 3.12** se muestran las imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a las películas NT-TiO₂ obtenidas utilizando diferentes concentraciones de NH₄F. Se observa que en las películas obtenidas con 0,8 y 0,6 % (p/V) NH₄F se forma nanograss (**Figura 3.12a-b**), mientras que en las obtenidas con 0,4 y 0,2 % (p/V) NH₄F no se observa su formación (**Figura 3.12c-d**). Asimismo, se advierte que la formación de nanograss solo ocurre en las películas NT-TiO₂ que presentan tubos totalmente diferenciados (**Figura 3.12a-b**). Este comportamiento está relacionado con la cantidad de iones fluoruro acumulados en la región interporo. Cuando la concentración de iones fluoruro incrementa, los procesos de disolución química se aceleran en la región interporo y, en consecuencia, tanto la transición de poros a tubos como la formación de nanograss se ven muy favorecidas.

Por otra parte, en las películas NT-TiO₂ obtenidas con 0,4 y 0,2 % (p/V) NH₄F (**Figura 3.12c-d**) se observa una “malla nanoporosa” de TiO₂ sobre la superficie, advirtiéndose la presencia de entre dos y tres nanoporos dentro de un nanotubo. Esta fenomenología está relacionada con la técnica del doble anodizado utilizada en la síntesis de estas películas. En este sentido, la remoción incompleta por ultrasonido de la película NT-TiO₂ formada en el primer anodizado, conlleva a la existencia de un remanente de esta película sobre el sustrato de Ti. Luego, debido a que el óxido crece mayoritariamente en la

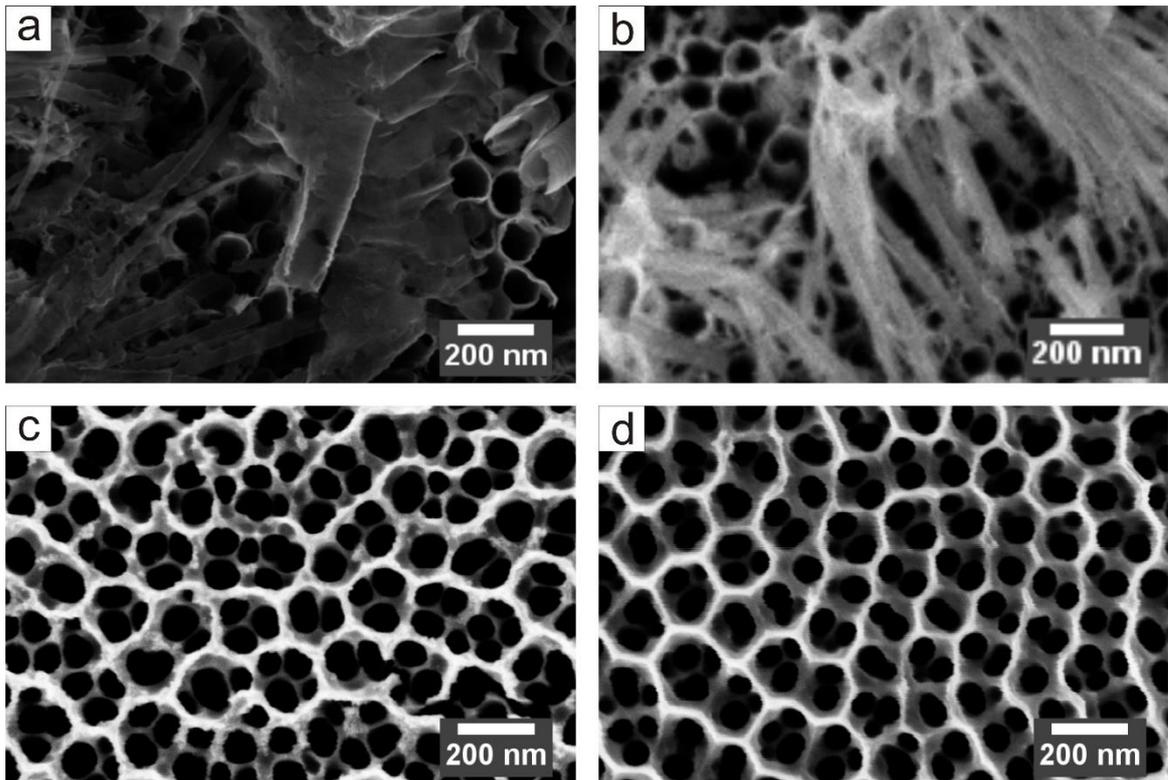


Figura 3.12. Imágenes FE-SEM de vista superior de las películas NT-TiO₂ obtenidas a 5°C, 40 V y durante un tiempo de anodizado de 360 min en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 3 % (V/V) H₂O y diferentes concentraciones de NH₄F: 0,8 % (p/V) (a); 0,6 % (p/V) (b); 0,4 % (p/V) (c) y 0,2 % (p/V) (d).

interfaz Ti/TiO₂, durante el segundo anodizado la malla nanoporosa queda localizada sobre la superficie de la segunda película NT-TiO₂.

Como resumen del efecto de la concentración de NH₄F sobre la morfología de las películas NT-TiO₂, se puede concluir que la calidad morfológica superficial de las películas mejora sustancialmente cuando la concentración de NH₄F es menor que 0,6 % (p/V) para las condiciones experimentales empleadas.

3.5.2 Efecto del contenido de H₂O

Con el objetivo de controlar el transporte de los iones fluoruro dentro de los tubos y así generar un gradiente de concentración moderado que inhiba el proceso de disolución química responsable del adelgazamiento de las paredes de los tubos, se propuso sintetizar películas NT-TiO₂ utilizando contenidos de H₂O mayores que 3 % (V/V). Por consiguiente,

se anodizó Ti a 5 °C aplicando un potencial constante de 40 V durante 360 minutos en un baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) NH₄F y diferentes contenidos de H₂O. La síntesis se llevó a cabo utilizando la técnica del doble anodizado.

En la **Figura 3.13** se muestran los perfiles de densidad de corriente-tiempo correspondientes a las películas NT-TiO₂ obtenidas utilizando diferentes contenidos de H₂O. Se observa que la densidad de corriente disminuye a medida que incrementa el contenido de H₂O. De acuerdo con *P. Yang. et al.* [49], esta tendencia está relacionada con la concentración relativa de fluoruro disuelto en H₂O (C_{F^-}/C_{H_2O}). Cuando la concentración relativa de fluoruro disminuye debido a un incremento en el contenido de H₂O, se produce una disminución en la densidad de corriente iónica. Este comportamiento se debe a que la interacción entre los iones O²⁻ y Ti⁴⁺ en el proceso de formación de la capa barrera de TiO₂ (etapa I) estaría menos perturbada por los iones fluoruro involucrados en la disolución química del TiO₂ y, en consecuencia, su espesor aumenta con el contenido de H₂O [49,50]. Por otra parte, cuando la PB-TiO₂ alcanza el espesor crítico (etapa II, Figura 3.1b) e inician los procesos de generación de oxígeno, la velocidad a la que transcurren ambos procesos disminuye ya que la migración de los iones O²⁻ a través del óxido es más lenta y la intensidad del campo eléctrico es menor. Como resultado, la contribución electrónica a la corriente también disminuye a medida que incrementa el contenido de H₂O.

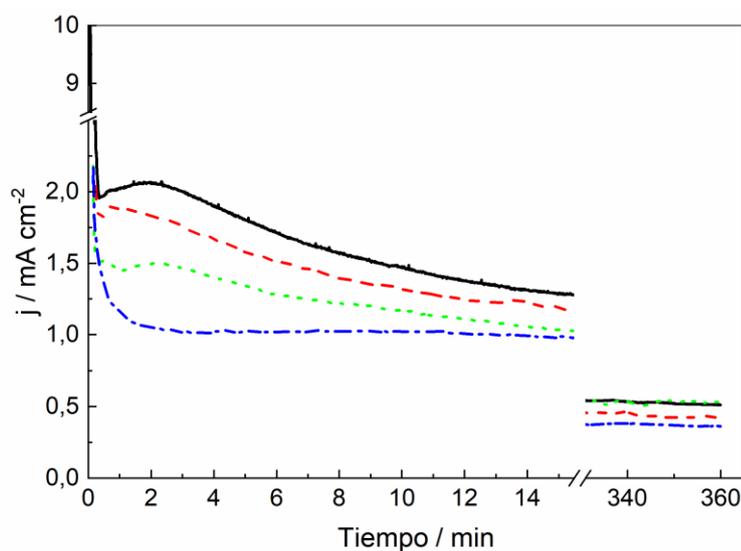


Figura 3.13. Perfiles de densidad de corriente/tiempo correspondientes a la anodización de Ti a 5 °C, aplicando un potencial constante de 40 V durante 360 min en un baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) y diferentes contenidos de H₂O: 3 % (V/V) (—); 6 % (V/V) (- -); 9 % (V/V) (•••) y 15 % (V/V) (-.-).

En la **Figura 3.14** se muestran las imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a las películas NT-TiO₂ obtenidas con diferentes contenidos de H₂O, encontrándose que el incremento del contenido de H₂O inhibe significativamente la formación de nanograss (**Figura 3.14a-d**). Además, para las películas obtenidas con 9 y 15 % (V/V) H₂O se observa que la mayoría de los tubos tienen sus bocas abiertas y diferenciadas. No obstante, también se observó que el alto contenido de H₂O conduce a la aglomeración de los tubos, generando fracturas en la película (**Figura 3.14c-d**).

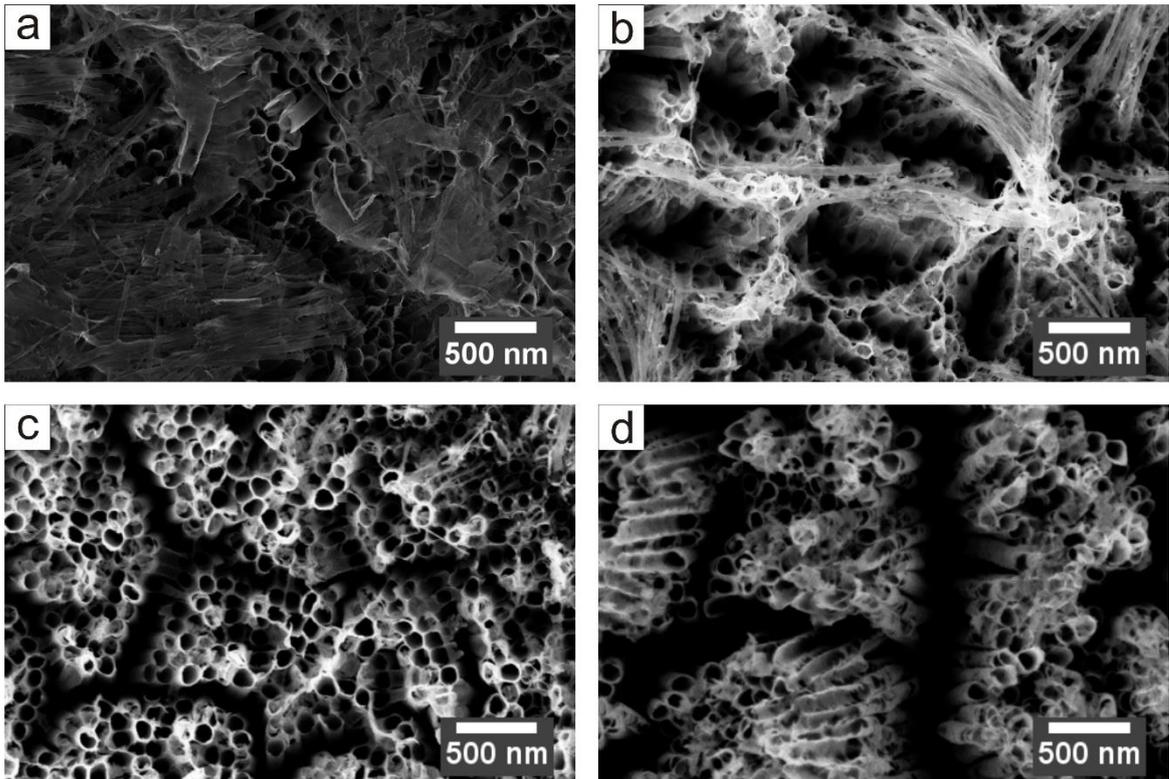


Figura 3.14. Imágenes FE-SEM de vista superior de las películas NT-TiO₂ obtenidas a 5°C, 40 V y durante un tiempo de anodizado de 360 min en un baño electrolítico a base de etilenglicol que contiene 0,8 % (p/V) NH₄F y diferentes contenidos de H₂O: 3 % (V/V) (a); 6 % (V/V) (b); 9 % (V/V) (c) y 15 % (V/V) (d).

Los resultados obtenidos indican que el aumento del contenido de H₂O tiene dos efectos, por un lado, inhibe la formación de nanograss y, por otro lado, favorece la aglomeración de los tubos. En cuanto al primero, las evidencias indicarían que la viscosidad del baño electrolítico afecta el gradiente de concentración de fluoruro a lo largo del tubo de forma significativa. Cuando el contenido de H₂O incrementa, la viscosidad del baño electrolítico disminuye y el transporte de iones fluoruro es más rápido [43]. Lo anterior resulta en un gradiente de concentración de fluoruro moderado a lo largo del tubo, que

favorece una disolución química homogénea de la pared en toda su extensión. En consecuencia, el adelgazamiento de la pared es más homogéneo y por tanto la formación de nanograss disminuye. Por otro lado, respecto al fenómeno de aglomeración de los nanotubos, varios reportes demuestran que la tensión superficial del baño electrolítico y las características morfológicas de la película NT-TiO₂ son factores determinantes [42,45,51]. Los nanotubos se aglomeran debido a las fuerzas de capilaridad que ejerce el baño electrolítico sobre los tubos, ya sea durante el anodizado o durante la evaporación del disolvente en contacto con la película en el proceso posterior de secado [45]. Dichas fuerzas generan una deflexión lateral de los tubos, causando la aglomeración y la aparición de fracturas. En este sentido, recientemente nuestro grupo de investigación reportó que, para las condiciones estudiadas, la deflexión de los tubos ocurre principalmente por un adelgazamiento en el espesor de las paredes de los tubos, ya que tanto la tensión superficial como el espesor de la película no varían significativamente respecto a los cambios encontrados en el espesor de las paredes [42]. Por consiguiente, cuando el contenido de H₂O aumenta las paredes de los tubos son más delgadas y pueden mostrar una deflexión con mayor facilidad debido a que la película tiene menor estabilidad mecánica [45].

Finalmente, en la **Figura 3.15** se observa que el espesor de la película NT-TiO₂ disminuye con el contenido de H₂O. Esta tendencia es consistente con los perfiles de densidad de corriente/tiempo, ya que la velocidad de crecimiento de la película es menor a medida que incrementa el contenido de H₂O.

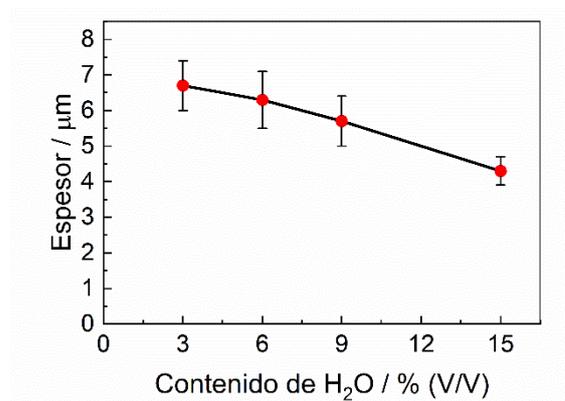


Figura 3.15. Variación del espesor de la película en función del contenido de H₂O en un baño electrolítico a base de etilenglicol compuesto por 0,8 % (p/V) de NH₄F.

3.6 Conclusiones

El análisis de los resultados presentados en este capítulo tuvo como objetivo principal el entendimiento de los mecanismos de formación de las películas NT-TiO₂, como así también la optimización de las condiciones de síntesis. Para ello, se analizó la influencia de diferentes variables experimentales sobre los parámetros morfológicos empleando técnicas microscópicas (FE-SEM y Confocal 3D). Además, se interpretó la relación entre la respuesta de densidad de corriente/tiempo y la evolución morfológica de las películas NT-TiO₂ para diversas condiciones experimentales.

El estudio del efecto del tiempo de anodizado y el potencial eléctrico mostró que ambas variables afectan principalmente los parámetros geométricos de la película. El tiempo de anodizado influye especialmente en el espesor de las películas mientras que el potencial eléctrico afecta el radio interno del poro/tubo.

En relación con el efecto de la viscosidad, la concentración de NH₄F y el contenido de H₂O, los resultados obtenidos indican que estas variables afectan especialmente la calidad morfológica superficial de la película, poniendo de manifiesto que el fenómeno de la disolución química está siempre presente. Se encontró que en baños electrolíticos con concentraciones de NH₄F entre 0,2 y 0,4 % (p/V) y contenidos de H₂O entre 6 y 12 % (V/V) es posible obtener películas NT-TiO₂ libres de nanograss para tiempos cortos de anodizado.

Por otra parte, la técnica del doble anodizado mostró que se pueden obtener películas NT-TiO₂ con una distribución de poros/tubos más homogénea.

Finalmente, la optimización de la síntesis de las películas NT-TiO₂ amplió el conjunto de condiciones experimentales publicadas en la literatura, bajo las cuales es posible obtener películas con parámetros morfológicos controlados y con buena calidad morfológica superficial. Adicionalmente, con dicha optimización se logró encontrar condiciones de síntesis en donde la composición del baño electrolítico (concentración de NH₄F y contenido de H₂O), el tiempo de anodizado y el potencial eléctrico, se pueden modular en un intervalo de valores relativamente amplio. Por consiguiente, se concluye que los resultados derivados de la optimización contribuyen a la obtención de películas NT-TiO₂, adecuadas para su correcta caracterización morfológica, eléctrica y óptica, como así también para su modificación con nanopartículas (metálicas o semiconductoras) o posterior aplicación.

3.7 Referencias bibliográficas

- [1] Regonini, D.; Bowen, C. R.; Jaroenworarluck, A.; Stevens, R. A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2013**, *74*, 377–406.
- [2] Riboni, F.; Nguyen, N. T.; So, S.; Schmuki, P. Aligned Metal Oxide Nanotube Arrays: Key-Aspects of Anodic TiO₂ Nanotube Formation and Properties. *Nanoscale Horizons* **2016**, *1*, 445–466.
- [3] Zhu, W.; Liu, Y.; Yi, A.; Zhu, M.; Li, W.; Fu, N. Facile Fabrication of Open-Ended TiO₂ Nanotube Arrays with Large Area for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2019**, *299*, 339–345.
- [4] Tao, B.; Deng, Y.; Song, L.; Ma, W.; Qian, Y.; Lin, C.; Yuan, Z.; Lu, L.; Chen, M.; Yang, X.; et al. BMP2-Loaded Titania Nanotubes Coating with PH Responsive Multilayers for Bacterial Infections Inhibition and Osteogenic Activity Improvement. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2019**, *177*, 242–252.
- [5] Wang, X.; Sun, M.; Murugananthan, M.; Zhang, Y.; Zhang, L. Electrochemically Self-Doped WO₃/TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *260*, 118205.
- [6] Zhou, X.; Nguyen, N. T.; Ozkan, S.; Schmuki, P. Anodic TiO₂ Nanotube Layers: Why Does Self-Organized Growth Occur - A Mini Review. *Electrochem. commun.* **2014**, *46*, 157–162.
- [7] Zhang, S. Y.; Yu, D. L.; Li, D. D.; Song, Y.; Che, J. F.; You, S. Y.; Zhu, X. F. Forming Process of Anodic TiO₂ Nanotubes under a Preformed Compact Surface Layer. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, 135–141.
- [8] LeClere, D. J.; Velota, A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Berger, S.; Kunze, J.; Schmuki, P.; Habazaki, H.; Nagata, S. Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, C487.
- [9] Diggle, J. W.; Downie, T. C.; Goulding, C. W. Anodic Oxide Films on Aluminum. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 365–405.
- [10] Lohrengel, M. M. Thin Anodic Oxide Layers on Aluminium and Other Valve Metals: High Field Regime. *Mater. Sci. Eng. R* **1993**, *11*, 243–294.

- [11] Albella, J. M.; Montero, I.; Martínez-Duart, J. M. A Theory of Avalanche Breakdown during Anodic Oxidation. *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 255–258.
- [12] García-Vergara, S. J.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H. A Flow Model of Porous Anodic Film Growth on Aluminium. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 681–687.
- [13] Zhou, Q.; Tian, M.; Ying, Z.; Dan, Y.; Tang, F.; Zhang, J.; Zhu, J.; Zhu, X. Dense Films Formed during Ti Anodization in NH₄F Electrolyte: Evidence against the Field-Assisted Dissolution Reactions of Fluoride Ions. *Electrochem. commun.* **2020**, *111*, 106663.
- [14] Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Self-Organized Electrochemical Formation, Properties and Applications. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 3–18.
- [15] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904–2939.
- [16] Zhu, X. F.; Song, Y.; Liu, L.; Wang, C. Y.; Zheng, J.; Jia, H. B.; Wang, X. L. Electronic Currents and the Formation of Nanopores in Porous Anodic Alumina. *Nanotechnology* **2009**, *20*.
- [17] Yu, M.; Li, C.; Yang, Y.; Xu, S.; Zhang, K.; Cui, H.; Zhu, X. Cavities between the Double Walls of Nanotubes: Evidence of Oxygen Evolution beneath an Anion-Contaminated Layer. *Electrochem. commun.* **2018**, *90*, 34–38.
- [18] Huang, W.; Xu, H.; Ying, Z.; Dan, Y.; Zhou, Q.; Zhang, J.; Zhu, X. Split TiO₂ Nanotubes – Evidence of Oxygen Evolution during Ti Anodization. *Electrochem. commun.* **2019**, *106*, 1–6.
- [19] Ruiquan, Y.; Longfei, J.; Xufei, Z.; Ye, S.; Dongliang, Y.; Aijun, H. Theoretical Derivation of Ionic Current and Electronic Current and Comparison between Fitting Curves and Measured Curves. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12474–12481.
- [20] Xia, S.; Chen, Y.; Wei, T.; Zhao, S.; Li, H.; Xu, S.; Song, Y.; Zhu, X. Pore Embryos in Porous/Compact/Porous Anodic Alumina by Three-Step Anodization. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, E231–E235.
- [21] Mazzarolo, A.; Curioni, M.; Vincenzo, A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Anodic Growth of Titanium Oxide: Electrochemical Behaviour and Morphological Evolution. *Electrochim. Acta* **2012**, *75*, 288–295.

- [22] Garcia-Vergara, S. J.; El Khazmi, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Influence of Copper on the Morphology of Porous Anodic Alumina. *Corros. Sci.* **2006**, *48*, 2937–2946.
- [23] Crossland, A. C.; Habazaki, H.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Wood, G. C.; Zhou, X.; Smith, C. J. E. Residual Flaws Due to Formation of Oxygen Bubbles in Anodic Alumina. *Corros. Sci.* **1999**, *41*, 1945–1954.
- [24] Regonini, D.; Satka, A.; Jaroenworarluck, A.; Allsopp, D. W. E.; Bowen, C. R.; Stevens, R. Factors Influencing Surface Morphology of Anodized TiO₂ Nanotubes. *Electrochim. Acta* **2012**, *74*, 244–253.
- [25] Albu, S. P.; Paramasivam, I.; Schmuki, P.; Taccardi, N.; Hebert, K. R. Oxide Growth Efficiencies and Self-Organization of TiO₂ Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, H697–H703.
- [26] Gulati, K.; Santos, A.; Findlay, D.; Losic, D. Optimizing Anodization Conditions for the Growth of Titania Nanotubes on Curved Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16033–16045.
- [27] Su, Z.; Zhou, W. Formation Mechanism of Porous Anodic Aluminium and Titanium Oxides. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3663–3667.
- [28] Chen, B.; Lu, K. Influence of Patterned Concave Depth and Surface Curvature on Anodization of Titania Nanotubes and Alumina Nanopores. *Langmuir* **2011**, *27*, 12179–12185.
- [29] Yeonmi, S.; Seonghoon, L. Self-Organized Regular Arrays of Anodic TiO₂ Nanotubes. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3171–3173.
- [30] Sopha, H.; Jäger, A.; Knotek, P.; Tesař, K.; Jarosova, M.; Macak, J. M. Self-Organized Anodic TiO₂ Nanotube Layers: Influence of the Ti Substrate on Nanotube Growth and Dimensions. *Electrochim. Acta* **2016**, *190*, 744–752.
- [31] Macak, J. M.; Jarosova, M.; Jäger, A.; Sopha, H.; Klementová, M. Influence of the Ti Microstructure on Anodic Self-Organized TiO₂ Nanotube Layers Produced in Ethylene Glycol Electrolytes. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *371*, 607–612.
- [32] Wei, W.; Berger, S.; Hauser, C.; Meyer, K.; Yang, M.; Schmuki, P. Transition of TiO₂ Nanotubes to Nanopores for Electrolytes with Very Low Water Contents. *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 1184–1186.
- [33] Berger, S.; Albu, S. P.; Schmidt-Stein, F.; Hildebrand, H.; Schmuki, P.; Hammond, J. S.;

- Paul, D. F.; Reichlmaier, S. The Origin for Tubular Growth of TiO₂ Nanotubes: A Fluoride Rich Layer between Tube-Walls. *Surf. Sci.* **2011**, *605*, L57–L60.
- [34] Habazaki, H.; Fushimi, K.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Fast Migration of Fluoride Ions in Growing Anodic Titanium Oxide. *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1222–1227.
- [35] Oyarzún, D. P.; Linarez Pérez, O. E.; López Teijelo, M.; Zúñiga, C.; Jeraldo, E.; Geraldo, D. A.; Arratia-Perez, R. Atomic Force Microscopy (AFM) and 3D Confocal Microscopy as Alternative Techniques for the Morphological Characterization of Anodic TiO₂ Nanoporous Layers. *Mater. Lett.* **2016**, *165*, 67–70.
- [36] Chong, B.; Yu, D.; Jin, R.; Wang, Y.; Li, D.; Song, Y.; Gao, M.; Zhu, X. Theoretical Derivation of Anodizing Current and Comparison between Fitted Curves and Measured Curves under Different Conditions. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 145603.
- [37] Liao, M.; Gao, M.; Lin, T.; Yang, X.; Shen, X.; Xu, X.; Ma, W. Relationship between the Generation of Electronic Current and Film Morphology during Anodization of Ti. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2017**, *6*, P589–P593.
- [38] Jarosz, M.; Syrek, K.; Kapusta-ko, J.; Mech, J.; Ma, K.; Hnida, K.; Tomasz, Ł.; Jasku, M.; Sulka, G. D. Heat Treatment Effect on Crystalline Structure and Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays Formed in Ethylene Glycol and Glycerol Based Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24182–24191.
- [39] Chen, W.; Wu, J. S.; Xia, X. H. Porous Anodic Alumina with Continuously Manipulated Pore/Cell Size. *ACS Nano* **2008**, *2*, 959–965.
- [40] Norek, M.; Stępniewski, W. J.; Siemiaszko, D. Effect of Ethylene Glycol on Morphology of Anodic Alumina Prepared in Hard Anodization. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *762*, 20–28.
- [41] Stępniewski, W. J.; Forbot, D.; Norek, M.; Michalska-Domańska, M.; Król, A. The Impact of Viscosity of the Electrolyte on the Formation of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide. *Electrochim. Acta* **2014**, *133*, 57–64.
- [42] Broens, M. I.; Ramos Cervantes, W.; Oyarzún Jerez, D.; López Teijelo, M.; Linarez Pérez, O. E. The Keys to Avoid Undesired Structural Defects in Nanotubular TiO₂ Films Prepared by Electrochemical Anodization. *Ceram. Int.* **2020**, No. January, 0–1; DOI:10.1016/j.ceramint.2020.02.145.

- [43] Naduvath, J.; Bhargava, P.; Mallick, S. Mechanism of Titania Nanograss Formation during Anodization. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *626*, 15–19.
- [44] Weon, S.; Choi, J.; Park, T.; Choi, W. Freestanding Doubly Open-Ended TiO₂ Nanotubes for Efficient Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205*, 386–392.
- [45] Zhu, K.; Vinzant, T. B.; Neale, N. R.; Frank, A. J. Removing Structural Disorder from Oriented TiO₂ Nanotube Arrays: Reducing the Dimensionality of Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3739–3746.
- [46] Mazzarolo, A.; Lee, K.; Vincenzo, A.; Schmuki, P. Anodic TiO₂ Nanotubes: Influence of Top Morphology on Their Photocatalytic Performance. *Electrochem. commun.* **2012**, *22*, 162–165.
- [47] Abu, S. P.; Roy, P.; Virtanen, S.; Schmuki, P. Self-Organized TiO₂ Nanotube Arrays: Critical Effects on Morphology and Growth. *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 453–467.
- [48] Chen, S.; Liao, M.; Yang, P.; Yan, S.; Jin, R.; Zhu, X. Simulation of Anodizing Current-Time Curves and the Morphology Evolution of TiO₂ Nanotubes Obtained in Phosphoric Electrolytes. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 84309–84318.
- [49] Yang, P.; Liu, Y.; Chen, S.; Ma, J.; Gong, J.; Zhang, T.; Zhu, X. Influence of H₂O₂ and H₂O Content on Anodizing Current and Morphology Evolution of Anodic TiO₂ Nanotubes. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *83*, 581–589.
- [50] Berger, S.; Kunze, J.; Schmuki, P.; Valota, A. T.; LeClere, D. J.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Influence of Water Content on the Growth of Anodic TiO₂ Nanotubes in Fluoride-Containing Ethylene Glycol Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, C18.
- [51] Chen, Q.; Liu, H.; Xin, Y.; Cheng, X.; Zhang, J.; Li, J.; Wang, P.; Li, H. Controlled Anodic Growth of TiO₂ Nanobelts and Assessment of Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties. *Electrochim. Acta* **2013**, *99*, 152–160.

Capítulo 4

Caracterización eléctrica de las películas nanotubulares de TiO₂ amorfas y cristalizadas térmicamente

4.1. Introducción

Las propiedades físicas y químicas de las películas NT-TiO₂ y sus potenciales aplicaciones dependen de la naturaleza cristalina de la estructura [1,2]. El TiO₂ normalmente cristaliza en tres polimorfos conocidos de acuerdo con su sistema cristalino: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). La fase rutilo es la fase termodinámicamente más estable, mientras que las fases anatasa y brookita son metaestables y se transforman irreversiblemente a rutilo [2]. Por otra parte, las fases anatasa y rutilo son los polimorfos mayormente usados para diversas aplicaciones del TiO₂. Por ejemplo, la fase anatasa ha sido ampliamente empleada en celdas solares sensibilizadas con colorantes (*dye sensitized solar cells*, DSSC) y en procesos de fotocatalisis [3–5], mientras que la fase rutilo se ha usado en dispositivos de detección de gases [6], materiales dieléctricos [7] y en la descomposición fotoelectroquímica del agua [8]. Sin embargo, algunos autores han encontrado que la mezcla de fases anatasa-rutilo, conteniendo 70-75 % de la fase anatasa, mejora la actividad fotocatalítica del TiO₂ con respecto a las fases individuales debido a una

disminución significativa en la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco [2,9,10].

Comúnmente, las películas NT-TiO₂ formadas por anodización electroquímica son de naturaleza amorfa [11,12]. Por lo tanto, se han empleado diferentes estrategias para cristalizar en alguna fase determinada dichas películas, tales como: tratamiento térmico en contacto con diferentes atmosferas (aire, hidrógeno, argón) [3,13], recocido a la llama [14] y métodos hidrotermales [15,16]. Sin embargo, el tratamiento térmico a altas temperaturas es el método más usado para modificar la estructura cristalina del TiO₂. Las películas NT-TiO₂ tratadas térmicamente en una atmósfera de aire cristalizan en fase anatasa a temperaturas mayores de 300 °C, mientras que la transición de fase anatasa a rutilo ocurre a temperaturas mayores de 500 °C [2,11]. Es importante remarcar que estas transformaciones de fase dependen del tiempo de cristalización, la temperatura, la velocidad de la rampa de calentamiento/enfriamiento, tipo de atmósfera, la presencia de impurezas e incluso de las condiciones de síntesis de las películas, la cuales pueden influir en la velocidad de la transición de fase o directamente inducir la cristalización del TiO₂ en determinadas regiones de la estructura [2,17,18].

Por otra parte, la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) es una técnica altamente sensible que permite estudiar las propiedades eléctricas de las interfaces electroquímicas que se generan cuando un material (metal, semiconductor o aislante) se pone en contacto con otro medio (por ejemplo, un electrolito) [19,20]. En el caso de las películas NT-TiO₂ en contacto con una solución electrolítica, se genera el sistema *Ti/NT-TiO₂/solución* con 3 fases y 2 interfaces con propiedades eléctricas distintas. Por consiguiente, en este capítulo se estudia el comportamiento eléctrico mediante mediciones de EIE de un conjunto de películas NT-TiO₂ cristalizadas a diferentes temperaturas o de naturaleza amorfa y con morfología conocida.

4.2. Películas NT-TiO₂ amorfas

En el capítulo anterior se mostró el estudio de la influencia de las variables experimentales sobre los parámetros morfológicos de las películas NT-TiO₂. Este estudio

permitió encontrar condiciones óptimas para obtener películas ordenadas, homogéneas y libres de nanograss. Por consiguiente, en esta sección se muestra un conjunto de películas NT-TiO₂ obtenidas empleando la técnica de doble anodizado para tiempos cortos de anodizado, a distintos potenciales y en baños electrolíticos con concentraciones óptimas de NH₄F y H₂O.

4.2.1. Morfología de las películas NT-TiO₂ amorfas

En la **Figura 4.1** se muestran las imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a las películas obtenidas a 5 °C aplicando potenciales constantes de 40 V, 50 V y 60 V durante intervalos de tiempo de 30, 60 y 90 min en un baño electrolítico a base de etilenglicol conteniendo 0,4 % (p/V) NH₄F y 6 % (V/V) H₂O. Se observa que, bajo las condiciones de síntesis empleadas, todas las películas presentan una buena calidad estructural, con cavidades ordenadas y homogéneamente distribuidas y, principalmente,

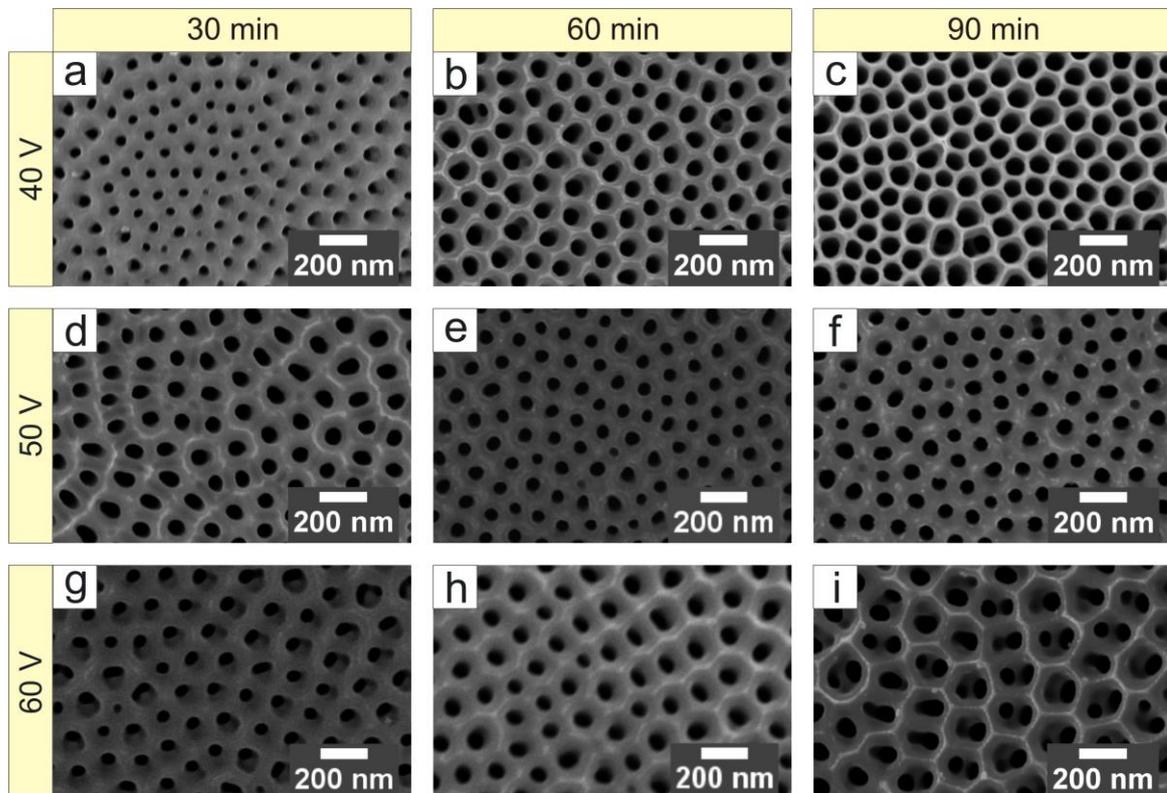


Figura 4.1. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas NT-TiO₂ obtenidas mediante la técnica del doble anodizado, a 5 °C, aplicando un potencial constante de 40 V (a-c), 50 V (d-f) y 60 V (g-i), durante 30 min (a, d, g), 60 min (b, e, h) y 90 min (c, f, i) en un baño electrolítico a base de etilenglicol conteniendo 0,4 % (p/V) NH₄F y 6 % (V/V) H₂O.

libres de nanograss. Asimismo, se advierte que los nanotubos no están completamente diferenciados en la superficie de las películas. Esto es un aspecto relevante porque de esta forma se evita que las fuerzas de capilaridad, que ocurren durante el proceso de secado de la película, puedan ejercer tensión sobre las paredes de los tubos y conducir a su aglomeración [21].

A partir de las imágenes FE-SEM mostradas en la **Figura 4.1** se realizó el análisis estadístico de los parámetros morfológicos. En la **Figura 4.2** se muestra la variación del radio interno, densidad de poros/tubos y espesor de la película obtenidos en función del tiempo de anodizado para los distintos potenciales aplicados. En la **Figura 4.2a** se observa que, para todos los potenciales de anodizado, el radio interno aumenta con el tiempo tendiendo hacia un valor de 38 ± 2 nm para 90 min. Además, esta tendencia es menos marcada a medida que se incrementa el potencial aplicado. En cuanto a la densidad de poros/tubos (**Figura 4.2b**), se observa una leve disminución con el tiempo para las películas

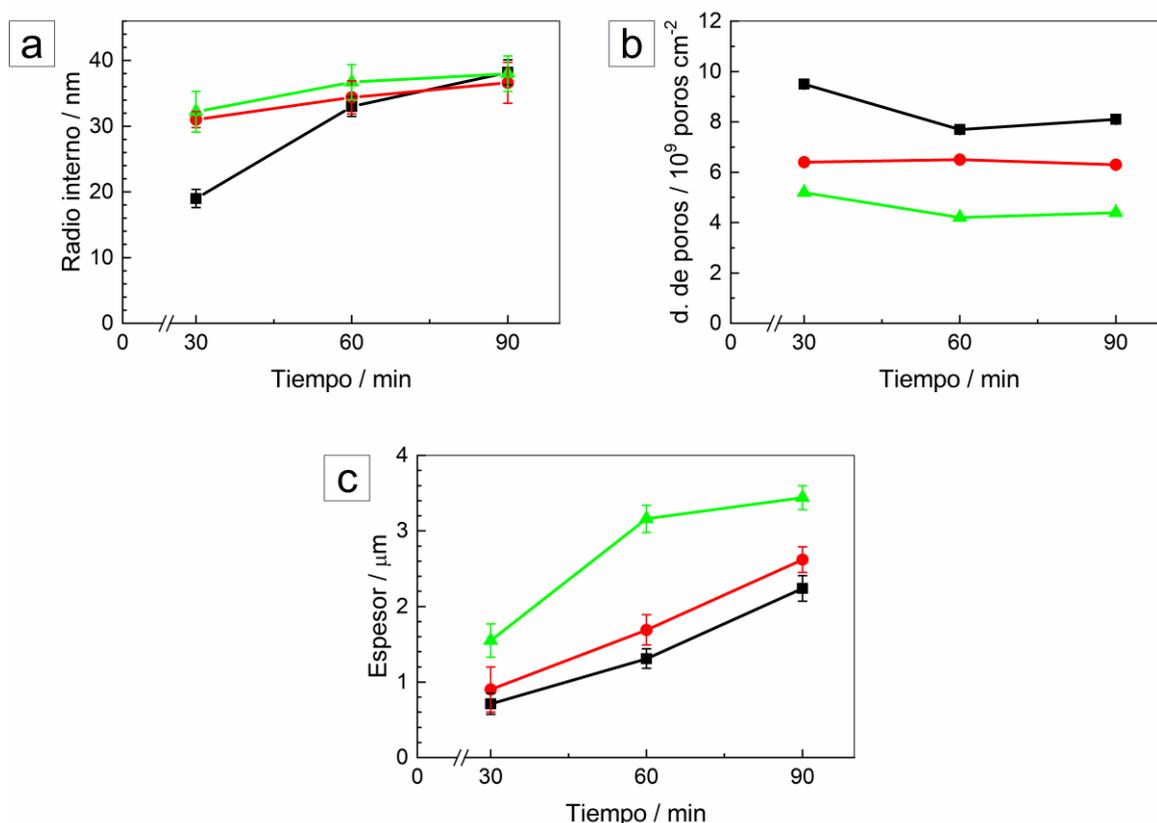


Figura 4.2. Variación del radio interno (a), densidad de poros/tubos (b) y espesor (c) en función del tiempo de anodizado correspondiente a las películas NT-TiO₂ obtenidas a 40 V (—■—), 50 V (—●—) y 60 V (—▲—) en un baño electrolítico a base de etilenglicol conteniendo 0,4 % (p/V) NH₄F y 6 % (V/V) H₂O.

obtenidas a los diferentes potenciales, debido a la coalescencia de las burbujas de O₂, o poros, que tiene lugar durante la formación y crecimiento de la película NT-TiO₂ (ver sección 3.2). Finalmente, el espesor de las películas obtenidas a distintos potenciales incrementa de forma aproximadamente lineal con el tiempo (**Figura 4.2c**), lo cual está en concordancia con el estudio del efecto del tiempo discutido en la sección 3.2. Adicionalmente, se observa que el espesor también aumenta con el potencial eléctrico.

4.2.2. Propiedades eléctricas de las películas NT-TiO₂ amorfas

Las mediciones EIE se llevaron a cabo al potencial de circuito abierto utilizando como electrolito una solución acuosa de Na₂SO₄ 0,1 M. En la **Figura 4.3** se muestra la respuesta EIE en su representación de Bode (módulo de la impedancia, $|Z|$, y ángulo de fase, Φ , en función de la frecuencia, f). Se observa que todos los espectros tienen características similares, presentando comportamientos diferentes en función de la

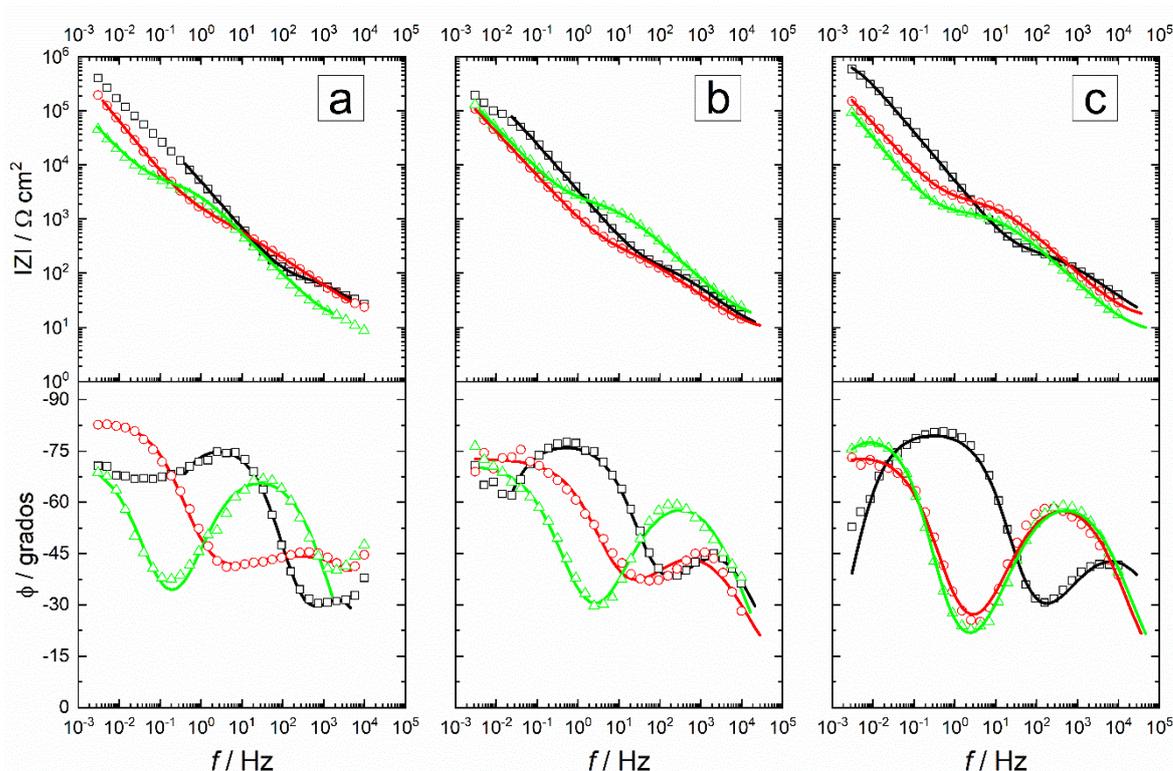


Figura 4.3. Respuesta EIE en la representación de Bode para las películas NT-TiO₂ obtenidas a 40 V (a), 50 V (b) y 60 V (c) durante 30 min (\square), 60 min (\circ) y 90 min (\triangle) en un baño electrolítico a base de etilenglicol conteniendo 0,4 % (p/V) NH₄F y 6 % (V/V) H₂O. En líneas continuas se muestran los ajustes con el modelo “pit pasivo” simplificado.

frecuencia. Se observan dos regiones donde $|Z|$ varía linealmente con la frecuencia y Φ se aproxima a -90° en los intervalos comprendidos entre 10^{-3} - 10^0 Hz y 10^1 - 10^4 Hz, indicando la presencia de comportamientos capacitivos asociados a diferentes regiones de la película NT-TiO₂. Además, a frecuencias menores que 10^{-2} Hz, alrededor de 10^1 Hz y mayores a 10^4 Hz, se observa que Φ tiende a 0 y $|Z|$ se desvía del comportamiento lineal mencionado, mostrando un punto de inflexión en zonas intermedias de frecuencias. Entonces, estas regiones de frecuencia se asocian a comportamientos resistivos del sistema *Ti/NT-TiO₂/solución*.

Para realizar un análisis cuantitativo de la respuesta de impedancia obtenida, se optó por emplear un modelo físico basado en un circuito eléctrico equivalente. En ese sentido, los espectros mostrados en la **Figura 4.3** fueron analizados en términos del modelo de película porosa de “pit pasivo” planteado por Jüttner *et al.* [22]. Es importante remarcar que dicho modelo fue también previamente adoptado para películas NT-TiO₂ por nuestro grupo de investigación [23].

En la **Figura 4.4a** se muestra una representación esquemática de la interfase *Ti/NT-TiO₂/solución*, donde se considera que la película NT-TiO₂ es una estructura doble compuesta por una capa barrera (interna) delgada y una capa porosa (externa) de espesor mayor. Igualmente, se considera que cada capa es una fase cuasi-homogénea de óxido caracterizada por su valor medio de espesor, constante dieléctrica y conductividad electrónica. Adicionalmente, en el modelo se definen dos caminos paralelos de conducción determinados por la fracción de área superficial cubierta por poros ($1-\theta$), la combinación en paralelo de las capacitancias C_i y resistencias R_i de las capas interna y externa (C_{int} , C_{ext} , R_{int} y R_{ext}), y de la resistencia de la solución en el seno del electrolito (R_s) y en el interior de los poros ($R_{s,poros}$), tal como se muestra en el circuito esquematizado en la **Figura 4.4b**. Usualmente, se encuentra que la resistencia de la solución en el interior de los poros es bastante menor que la del seno del electrolito [23] y, en consecuencia, esta contribución resistiva puede ser despreciada por lo que el acoplamiento de los elementos (R y C) en paralelo del circuito eléctrico mostrado en la **Figura 4.4b**, dan lugar a un circuito equivalente más simple (**Figura 4.4c**). Las líneas continuas mostradas en la **Figura 4.3** corresponden a los ajustes obtenidos empleando el circuito eléctrico equivalente simplificado mostrado en la **Figura 4.4c**, observándose un buen acuerdo entre los datos experimentales y la respuesta simulada.

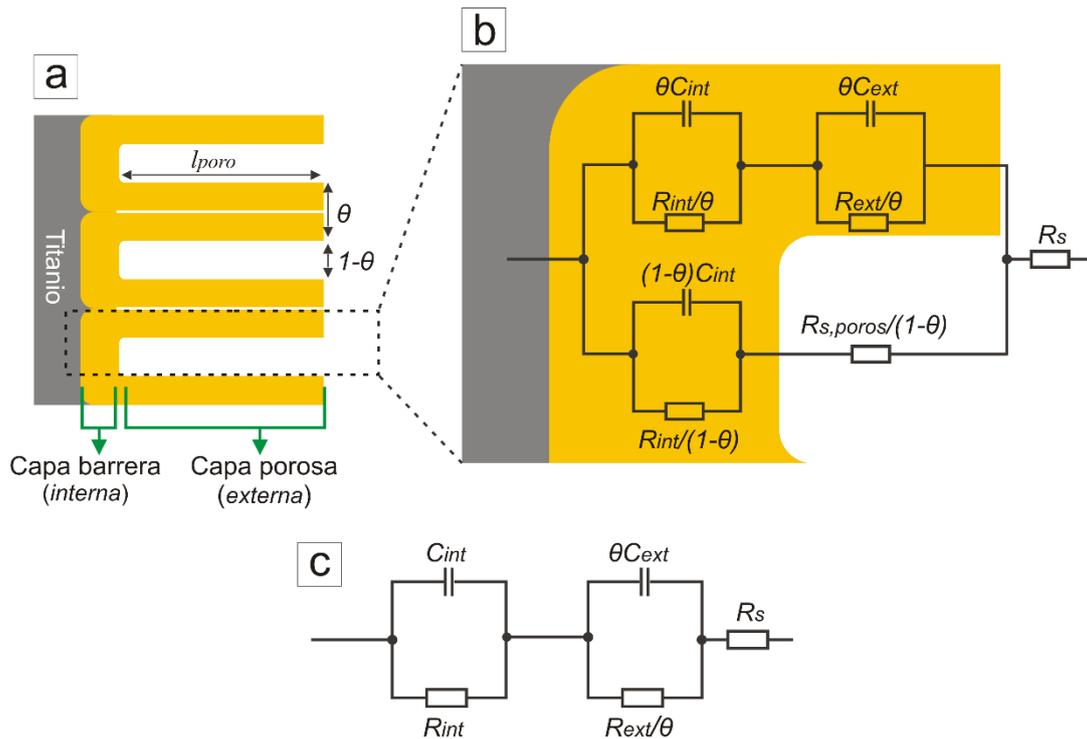


Figura 4.4. Modelo de “pit pasivo” para la interfase $Ti/NT-TiO_2/solución$ (a), circuito eléctrico equivalente para la película NT-TiO₂ (b), circuito eléctrico equivalente simplificado para el caso $R_{s,poros} \ll R_s$ (c) [23].

Debido a que las constantes de tiempo RC presentes en el circuito equivalente simplificado (**Figura 4.4b**) son eléctricamente indistinguibles, el parámetro θ solo posee un carácter descriptivo y no puede ser obtenido a partir del ajuste de la respuesta EIE. Por ello, la asignación de las capacitancias y resistencias a las diferentes regiones de la película NT-TiO₂ se realizó a partir de las tendencias observadas de los elementos eléctricos con el tiempo y potencial de anodizado, obtenidos a partir del ajuste con un circuito eléctrico equivalente $R_s(C_1R_1)(C_2R_2)$.

En la **Figura 4.5** se muestra la dependencia de los elementos eléctricos obtenidos (R_1 , R_2 , C_1 y C_2) a partir de los ajustes en función del potencial de anodizado y el espesor de la película. En la **Figura 4.5a y b** se observa que los valores de R_1 y C_1 se mantienen aproximadamente constantes con el potencial y el tiempo de anodizado, respectivamente. Esto sugiere que dichos elementos eléctricos corresponderían a una capa de óxido que no presenta cambios significativos en su morfología ni propiedades dieléctricas para los distintos potenciales y tiempos de anodizado empleados. En cuanto a R_2 y C_2 , se observa que R_2 es, en todos los casos, por lo menos dos órdenes de magnitud mayor que R_1 , lo cual indicaría que R_2 está asociada a una fase de mayor resistividad o mayor espesor.

Adicionalmente, se advierte que R_2 aumenta de forma aproximadamente lineal con el potencial (**Figura 4.5a**) y el espesor de las películas NT-TiO₂ (**Figura 4.5c**). Por su parte, C_2 disminuye de forma marcada con el potencial y el espesor de la película para los distintos tiempos de anodizado como se muestran en las **Figuras 4.5b y d**, respectivamente. Los comportamientos observados sugieren que tanto R_2 como C_2 están correlacionados con la fase de mayor espesor. Finalmente, de acuerdo con el comportamiento mostrado por los diferentes elementos eléctricos en función de las variables experimentales y en base al modelo de pit pasivo empleado, se pueden asignar las constantes de tiempo $\tau_1=R_1C_1$ a la **capa barrera** y $\tau_2=R_2C_2$ a la **capa porosa** de la película NT-TiO₂ (**Figura 4.4a**).

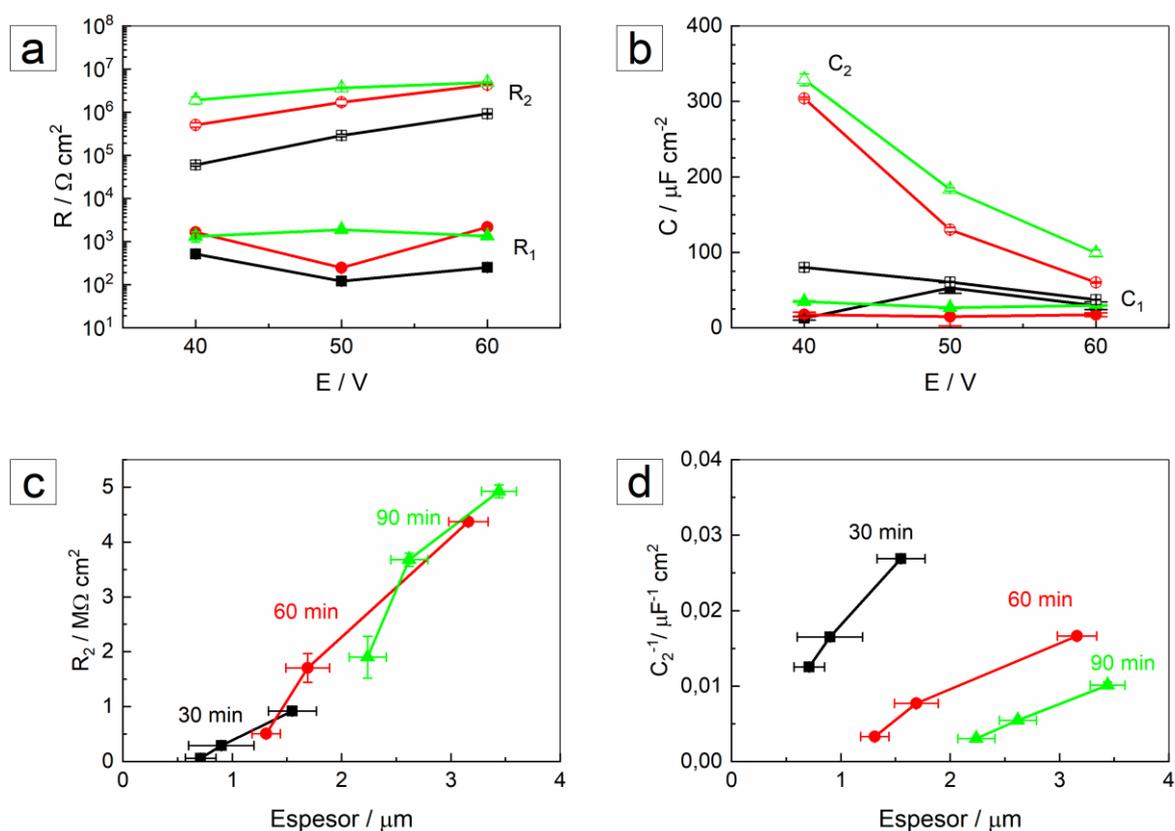


Figura 4.5. Variación de los valores de resistencia (a) y capacitancia (b) obtenidos del ajuste en función del potencial para las películas NT-TiO₂ anodizadas durante: 30 min (□ y ■); 60 min (● y ○) y 90 min (▲ y △). Variación de los valores de R_2 y C_2^{-1} en función del espesor de las películas obtenidas a distintos tiempos de anodizados (c y d).

En resumen, a partir del estudio de la optimización de la síntesis llevado a cabo en el Capítulo 3, se definieron condiciones de síntesis óptimas para obtener películas nanotubulares de morfología controlada y libres de nanograss. Por otra parte, se pudo

caracterizar la interfase Ti/NT-TiO₂/solución mediante EIE en base al modelo de “pit pasivo” y al correspondiente circuito eléctrico equivalente para las películas NT-TiO₂ obtenidas a distintos potenciales y tiempos de anodizado. Este modelo permitió diferenciar el comportamiento eléctrico que presentan las películas NT-TiO₂ en la región de la capa barrera y la capa porosa para las condiciones de formación seleccionadas.

4.3. Cristalización térmica de las películas NT-TiO₂

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en relación al efecto de la temperatura de cristalización sobre la morfología de las películas NT-TiO₂. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la naturaleza cristalina de las películas sobre sus propiedades eléctricas y semiconductoras mediante EIE y mediciones de capacitancia diferencial (análisis de Mott-Schottky).

4.3.1. Efecto de la temperatura de cristalización sobre la morfología de las películas NT-TiO₂

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura de cristalización sobre la morfología de las películas NT-TiO₂, se prepararon varias películas bajo las condiciones de síntesis mostradas en la sección anterior (40 V, 90 min, 0,4 % (p/V) NH₄F, 6 % (V/V) H₂O en etilenglicol y 5 °C) y con características morfológicas conocidas (radio interno ~38 nm; espesor ~2 μm). Posteriormente, las películas amorfas así obtenidas fueron cristalizadas en una atmosfera de aire aplicando una rampa de calentamiento/enfriamiento de ~ 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta diferentes temperaturas de cristalización, que se mantuvieron constantes durante 3 horas, utilizando una mufla convencional.

En la **Figura 4.6** se muestran las imágenes FE-SEM de las películas NT-TiO₂ cristalizadas en un intervalo de temperaturas de 300-700 °C. A modo comparativo, se incluye además la imagen FE-SEM correspondiente a la película sin cristalizar o amorfa (**Figura 4.6a**). Se observa que las películas son aparentemente estables hasta los 700 °C ya que conservan su morfología nanotubular y no presentan fracturas. Sin embargo, se observa

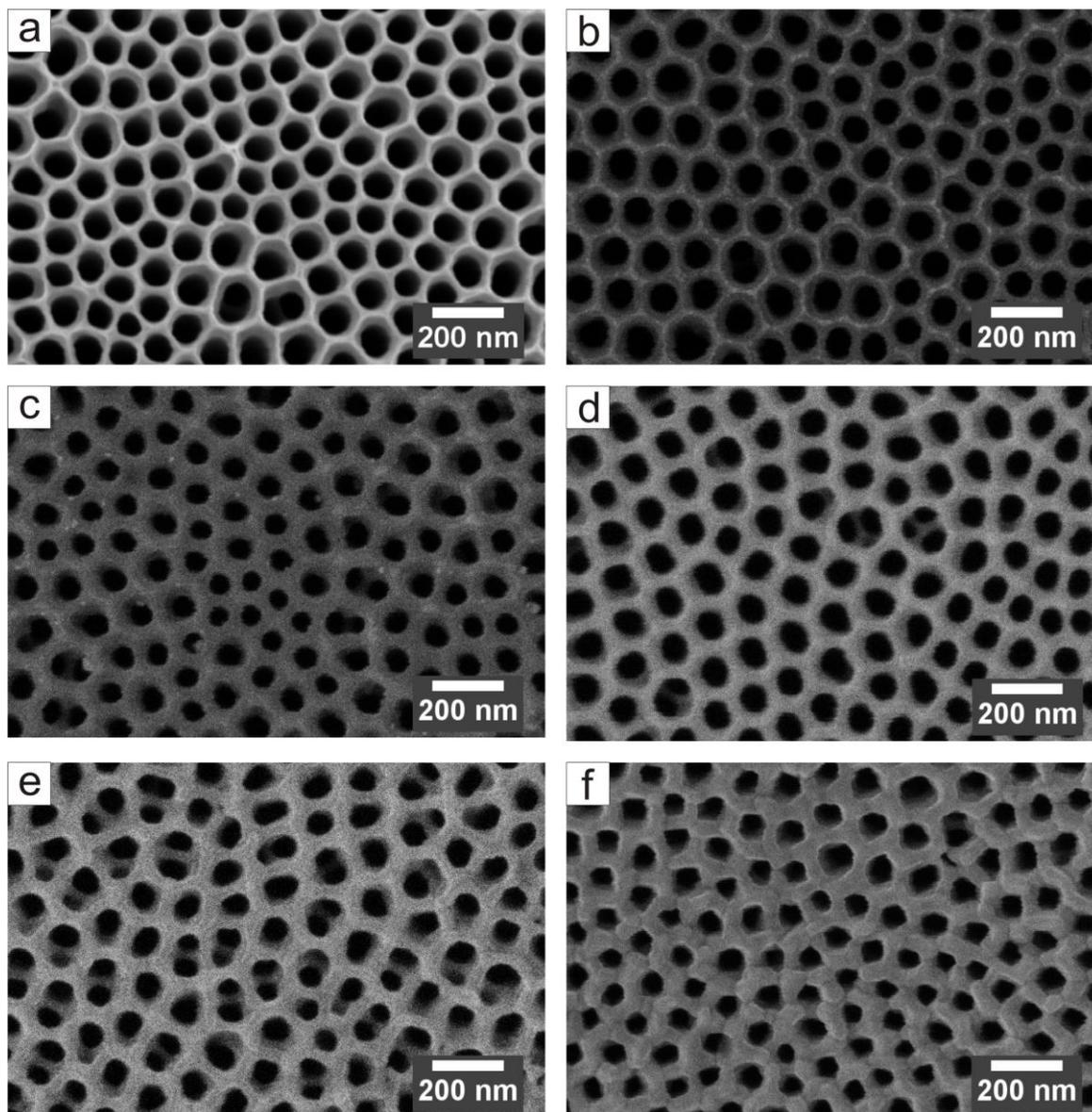


Figura 4.6. Imágenes FE-SEM de vista superior de la película NT-TiO₂ amorfa (a) y las películas cristalizadas en aire a 300 °C (b), 400 °C (c), 500 °C (d), 600 °C (e) y 700 °C (f). Todas las películas fueron obtenidas a 5 °C aplicando 40 V durante 90 minutos en un baño electrolítico a base de etilenglicol conteniendo 0,4 % (p/V) NH₄F y 6 % (V/V) H₂O.

que el tamaño de los poros disminuye levemente conforme la temperatura de cristalización incrementa, lo cual se traduce en una leve disminución del radio interno, como se muestra en la **Figura 4.7**. Este comportamiento está relacionado con los cambios en la estructura cristalina del TiO₂ durante el tratamiento térmico. Por consiguiente, se llevó a cabo la caracterización por Difracción de Rayos-X (DRX) y Espectroscopía Raman para conocer en detalle las transformaciones de fase cristalina en las películas NT-TiO₂.

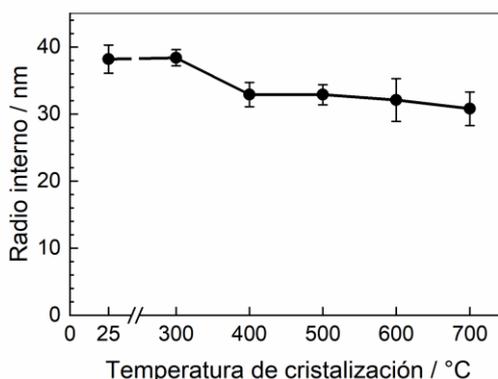


Figura 4.7. Variación del radio interno de las películas NT-TiO₂ en función de la temperatura de cristalización.

En la **Figura 4.8a** se muestran los difractogramas correspondientes a la película amorfa y las películas cristalizadas a diferentes temperaturas. En el difractograma de la película amorfa no se observan picos de difracción asociados al TiO₂, tal como se espera para un material que no tiene una estructura cristalina definida. Sin embargo, dado que la profundidad de penetración de los rayos X es mayor que el espesor de las películas NT-TiO₂ [11,24], bajo las condiciones de medida empleadas, se observan cuatro picos característicos del sustrato de titanio. Estos picos están localizados a valores 2θ de 35,2°, 38,3°, 40,1° y 53,1°, correspondientes a los planos cristalinos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) y (1 0 2), respectivamente, de acuerdo con el patrón de difracción JCPDS 89–2762. Adicionalmente, se advierte que los picos del Ti se mantienen en todos los difractogramas de las películas cristalizadas entre 300 y 700 °C.

Con respecto a la película cristalizada a 300 °C, el difractograma obtenido indica que la estructura cristalina del TiO₂ se transforma a fase anatasa ya que a 25,4° aparece el pico característico correspondiente al plano cristalino (1 0 1) (JCPDS 21–1272). Además, se observa que dicho pico se mantiene en todos los difractogramas de las películas cristalizadas, es decir, que en el intervalo de temperaturas estudiadas siempre está presente alguna proporción de fase anatasa. Igualmente se observa que el ancho de este pico es mayor para la película cristalizada a 300 °C. Este comportamiento indicaría que el tamaño y periodicidad de los cristales anatasa (grado de cristalinidad) en esta película es menor que en las películas cristalizadas a temperaturas mayores [17]. También se advierte que la intensidad de este pico aumenta hasta los 500 °C y luego disminuye para las películas cristalizadas a 600 y 700 °C mientras aumenta la intensidad de los picos característicos de la fase rutilo a 27,5°, 36,2°,

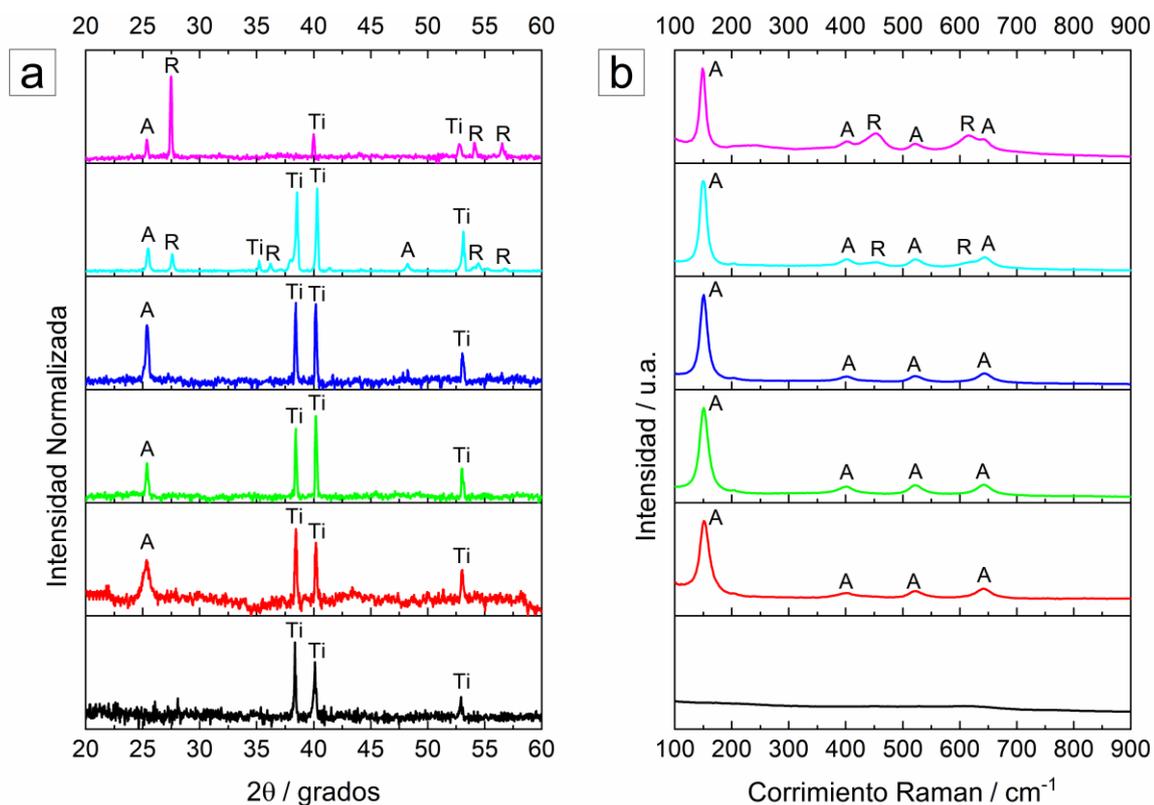


Figura 4.8. Difractogramas (a) y Espectros Raman (b) correspondientes a la película NT-TiO₂ amorfa (—) y a las películas cristalizadas en aire a: 300 °C (—), 400 °C, (—), 500 °C (—), 600 °C (—) y 700 °C (—). Las notaciones Ti, A y R indican Titanio, Anatasa y Rutilo, respectivamente.

54,1° y 56,4°, correspondientes a los planos cristalinos (1 1 0), (1 0 1), (2 1 1) y (2 2 0), respectivamente (JCPDS 21-1276). Este comportamiento sugiere que a partir de los 600 °C una gran fracción de fase anatasa se transforma en rutilo. En consecuencia, las películas cristalizadas a 600 y 700 °C presentan una mezcla de fases anatasa/rutilo. Por otro lado, se advierte que en el difractograma de la película cristalizada a 600 °C aparece un pico a 48,2 ° asociado a la fase anatasa y correspondiente al plano cristalino (2 0 0) (JCPDS 21-1272).

.Con el propósito de complementar la información obtenida por DRX se llevó cabo la caracterización por Espectroscopía Raman. La **Figura 4.8b** muestra los espectros Raman de la película amorfa y las películas cristalizadas a distintas temperaturas. Se observa que el espectro correspondiente a la película amorfa no muestra señales apreciables en la región de corrimientos entre 100 y 900 cm⁻¹. Sin embargo, cuando la película se cristaliza a 300 °C aparecen cuatro bandas características de la fase anatasa: una banda intensa a 149 cm⁻¹ y otra a 641 cm⁻¹ correspondientes a las tensiones simétricas (con grupo de simetría E_g) de los enlaces O-Ti-O, y dos bandas a 397 y 513 cm⁻¹, asociadas a la flexión simétrica (B_{1g}) y

antisimétrica (A_{1g}) de los enlaces O-Ti-O, respectivamente [25]. Además, se observa que las bandas correspondientes a la fase anatasa se mantienen en los espectros de las películas cristalizadas a temperaturas mayores que 300 °C, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por DRX. Asimismo, se observa que a 600 y 700 °C aparecen dos bandas adicionales características de la fase rutilo: una banda a 447 y otra a 612 cm⁻¹ correspondientes a la flexión asimétrica (E_g) y tensión simétrica (A_{1g}) de los enlaces O-Ti-O, respectivamente [7,26]. Es decir, que entre 600 y 700 °C coexisten las fases anatasa y rutilo.

A partir de los resultados obtenidos por DRX y Espectroscopía Raman, es posible explicar que los cambios morfológicos observados por FE-SEM en el intervalo de temperaturas de cristalización estudiado (**Figura 4.7**), específicamente la disminución del radio interno del poro, está asociada a las transformaciones de fase cristalina del TiO₂. Este comportamiento puede ser explicado sobre la base del mecanismo de cristalización de las películas NT-TiO₂ propuesto por Varghese *et al.* [27], que se encuentra esquematizado en la **Figura 4.9**. La nucleación de cristales de anatasa ocurre preferencialmente en la interfaz *Ti/NT-TiO₂* a temperaturas entre 230 y 280 °C [27]. Sin embargo, a medida que incrementa la temperatura empiezan a nuclearse también cristales de anatasa en la pared de los tubos (**Figura 4.9a**). A temperaturas comprendidas entre 300 y 500 °C, éstos crecen debido a la coalescencia de cristales adyacentes. Simultáneamente, pequeños cristales de rutilo se nuclean en la interfaz *Ti/NT-TiO₂* porque el sustrato de titanio metálico se oxida térmicamente, generando TiO₂ fase rutilo (**Figura 4.9b**) [11,17,27]. Es importante resaltar que, en nuestros experimentos, dicha fase no se detectó mediante DRX y Espectroscopía Raman (**Figura 4.8a y b**) debido al pequeño tamaño de los cristales rutilo. Entre 600 y 700 °C, tanto los cristales de anatasa como de rutilo siguen creciendo. Dado que la nucleación y crecimiento de cristales de rutilo ocurre cuando un cristal de rutilo entra en contacto con uno de anatasa o cuando dos cristales de rutilo se fusionan, la transición de fase anatasa a rutilo toma lugar preferencialmente en la interfaz *Ti/NT-TiO₂* (**Figura 4.9c**) [27].

En resumen, la cristalización de las películas NT-TiO₂ llevada a cabo hasta los 700 °C, involucra principalmente procesos de nucleación y crecimiento de fases cristalinas en donde se rompen y forman enlaces Ti-O [18,27]. Sin embargo, también hay efectos de sinterización del TiO₂ que afectan la morfología de la estructura. En ese sentido, la disminución del radio interno de los poros y la ligera distorsión observada en su forma a medida que incrementa la temperatura de cristalización, se debe a una contracción progresiva de la estructura nanotubular por efecto de la sinterización del TiO₂ [11,26,27]. Dicha

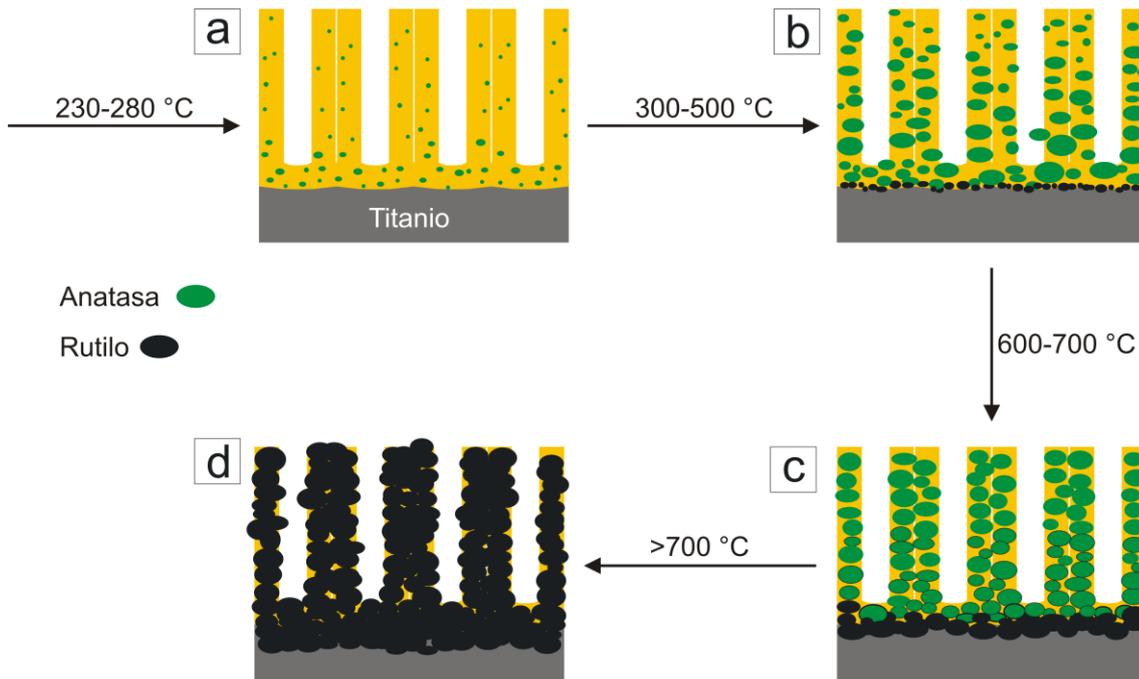


Figura 4.9. Representación esquemática del mecanismo de cristalización de las películas NT-TiO₂. Los primeros cristales de anatasa se nuclean entre los 230 a 280 °C (a), los cuales continúan creciendo en las paredes de los tubos a medida que incrementa la temperatura. Cuando se alcanzan aproximadamente los 500 °C comienzan a formarse cristales de rutilo en la interfaz Ti/NT-TiO₂ (b) y entre 600 y 700 °C las paredes de los tubos cristalizan completamente en fase anatasa y en la interfaz Ti/NT-TiO₂ se forma una película rutilo (c). Finalmente, a temperaturas mayores que 700 °C la película se transforma completamente en rutilo y eventualmente colapsa [27].

contracción se profundiza cuando la temperatura de cristalización es mayor a 700 °C ya que los cristales de anatasa localizados en la pared de los nanotubos se transforman completamente en fase rutilo y el sustrato de titanio se oxida térmicamente. Este comportamiento conduce eventualmente a una densificación y colapso completo de la estructura nanotubular de TiO₂ (**Figura 4.9d**) [17,27,28].

4.3.2. Propiedades eléctricas de las películas NT-TiO₂ cristalizadas

Con el propósito de estudiar el comportamiento eléctrico de las películas NT-TiO₂ cristalizadas a diferentes temperaturas se realizaron mediciones de EIE en las mismas condiciones experimentales empleadas en la sección anterior. En la **Figura 4.10a** se muestra la respuesta EIE en su representación de Bode de las películas cristalizadas en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 – 700 °C. Además, a modo de comparación se

muestra la respuesta EIE de la película amorfa (Sección 4.2.2). Cualitativamente, se observa que la respuesta de las películas cristalizadas muestra al menos dos constantes de tiempo RC diferenciadas en frecuencia, similarmente a lo obtenido para la película amorfa. Sin embargo, la definición de estas constantes de tiempo se pierde gradualmente a medida que incrementa la temperatura de cristalización. Debido a que la morfología de las películas no pareciera modificarse sustancialmente con la temperatura, este comportamiento refleja los cambios que experimenta la película NT-TiO₂ en su estructura cristalina durante el tratamiento térmico.

Dentro de la fenomenología observada, es remarcable que la componente capacitiva observada a frecuencias altas se hace más importante y se desplaza hacia frecuencias mayores a medida que la temperatura de cristalización se incrementa. Además, el módulo de

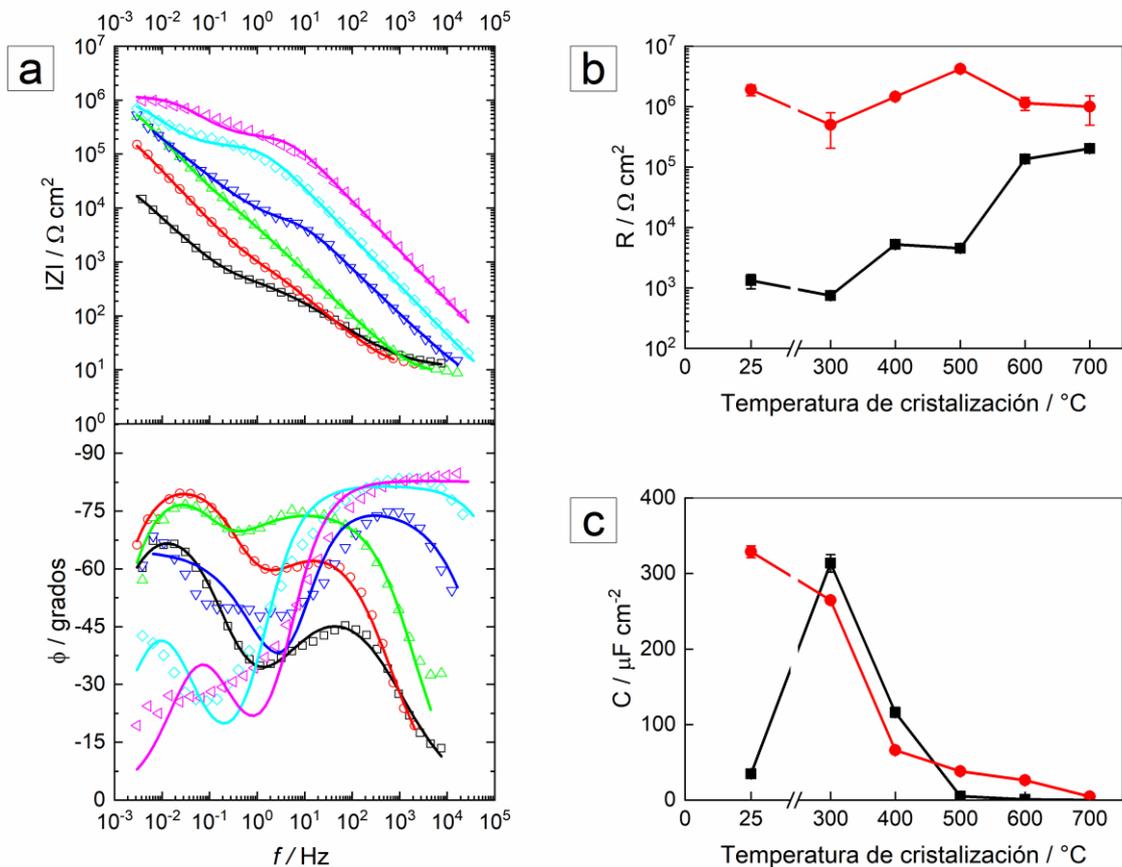


Figura 4.10. Espectros EIE en la representación de Bode (a) correspondientes a la película NT-TiO₂ amorfa (\square) y a las películas cristalizadas en aire a 300 °C (\circ), 400° (\triangle), 500 °C (∇), 600 °C (\diamond) y 700 °C (\blacktriangleleft). En líneas continuas se muestran los ajustes con el modelo “pit pasivo” simplificado. Variación de los valores de resistencias (b) y capacitancias (c) obtenidos del ajuste en función de la temperatura de cristalización. R_1 y C_1 (\blacksquare); R_2 y C_2 (\bullet).

la impedancia $|Z|$ aumenta hasta casi dos órdenes de magnitud en la zona de frecuencias muy bajas (10^{-2} - 10^{-3} Hz) cuando la película amorfa es cristalizada a temperaturas comprendidas entre 400 y 700 °C. Tal como se hizo en la sección anterior, para interpretar el comportamiento eléctrico de las películas cristalizadas y encontrar la dependencia de los elementos eléctricos con la temperatura de cristalización, se ajustaron los espectros obtenidos en base al modelo de “pit pasivo” utilizando el circuito eléctrico equivalente simplificado mostrado en la **Figura 4.4c**. Así, las líneas continuas en la **Figura 4.10a** representan los mejores ajustes obtenidos, mostrando un acuerdo aceptable entre los datos experimentales y la respuesta simulada para todas las temperaturas estudiadas.

En las **Figuras 4.10b y c** se muestra la dependencia de las resistencias y capacitancias con la temperatura de cristalización, respectivamente. En la **Figura 4.10b** se observa que R_1 aumenta $\sim 2,5$ órdenes de magnitud hasta parecerse a R_2 a medida que incrementa la temperatura de cristalización. Por otro lado, R_2 permanece aparentemente invariante con la temperatura debido a que responde al espesor de la película, es decir, a la longitud de tubos (**Figura 4.5.c**). Además, para las temperaturas de cristalización estudiadas, $R_1 < R_2$ ya que principalmente las propiedades resistivas de la capa barrera son las que se modifican, manteniendo su espesor aproximadamente constante. Por otra parte, se observa que $C_1 \approx C_2$ para temperaturas de cristalización igual o mayor a 300 °C, indicando que las propiedades dieléctricas de ambas capas de óxido son similares. Estas evidencias pueden interpretarse en base al mecanismo de cristalización de las películas NT-TiO₂ descrito anteriormente (**Figura 4.9**). Así, la constante de tiempo R_1C_1 asociada a la capa de óxido interna va enriqueciéndose en fase rutilo, que se conoce es más resistiva que la fase anatasa, a medida que aumenta la temperatura de cristalización [28]. Por su parte, la constante de tiempo R_2C_2 relacionada a la capa de óxido externa (porosa) estaría constituida mayormente por fase anatasa, en donde la transformación de cristales anatasa a rutilo está restringida dentro de las paredes de los tubos en el intervalo de temperaturas estudiadas [17,27].

4.3.3. Estudio de la capacitancia diferencial de las películas NT-TiO₂ cristalizadas

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y el estudio de la capacitancia diferencial, comúnmente denominado análisis de Mott-Schottky, son

metodologías usualmente empleadas para la caracterización de la interfaz *semiconductor/solución*. Las propiedades del semiconductor son estudiadas obteniéndose la dependencia de la capacitancia de la interfaz tanto en función del potencial como de la frecuencia de la señal *ac* aplicada. A pesar de que es deseable obtener información en un intervalo importante de frecuencias para estimar el potencial de banda plana, E_{bp} , y la concentración de donores o aceptores, N_D , usualmente el estudio de las propiedades electrónicas se basa en el análisis de Mott-Schottky a una determinada frecuencia [19,20].

Para una película semiconductor, la variación del potencial en su interior puede ser calculada a partir de la ecuación de Poisson considerando una estadística de tipo Boltzman [29]. Para el caso de un semiconductor de tipo *n*, donde todos los donores se encuentran completamente ionizados y la concentración de huecos es despreciable, la densidad de carga en la región de carga espacial será la suma de las cargas positivas estáticas de los donores ionizados y las cargas negativas móviles de los electrones de la banda de conducción. De esta manera, si N_D es la densidad de donores, la ecuación de Poisson se expresa como

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{N_D}{\varepsilon_0\varepsilon} \left[1 - \exp\left(\frac{e \cdot \varphi(x)}{kT}\right) \right] \quad (4.1)$$

donde $\varphi(x)$ es el potencial dentro del semiconductor, ε_0 la permitividad en el vacío, ε la constante dieléctrica del material, e la carga del electrón, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Esta ecuación se resuelve considerando una solución analítica aproximada para una situación de agotamiento (mayor concentración de huecos que de electrones en la superficie del semiconductor), en la que se supone que el potencial en la banda, $\varphi(x)$, tiene forma parabólica. De la resolución de este caso particular, se obtiene la dependencia de la capacitancia interfacial (C_i) con el potencial de la interfase, φ_s , el que representa la diferencia entre el potencial medido, E , con respecto al potencial para el cual $\varphi(x)=0$, comúnmente denominado potencial de banda plana, E_{bp} ($|\varphi_s|= E - E_{bp}$). Es importante remarcar que la capacitancia interfacial está determinada por la combinación en serie de la capacitancia de la región de carga espacial en el interior del semiconductor, C_{sc} , y la capacitancia de la doble capa presente del lado del electrolito, C_{dc} , ($\frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{dc}}$). Además, ya que generalmente se cumple que $C_{dc} \gg C_{sc}$, la contribución de la doble capa puede ser despreciada y por lo tanto la capacitancia interfacial medida corresponde

mayoritariamente a la contribución C_{sc} . De esta manera, la resolución de la ecuación de Poisson da lugar a la ecuación de Mott-Schottky [19,29], que se expresa como:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = -\frac{2}{\epsilon_o \epsilon e N_D} \left(|\varphi_s| - \frac{kT}{e} \right) \quad (4.2)$$

En consecuencia, un gráfico de $1/C_{sc}^2$ vs. E permite estimar la concentración de donores a partir de la pendiente y, de la intersección de la región lineal con el eje de potencial, determinar el potencial de banda plana.

Las mediciones de Mott-Schottky se llevaron a cabo en una solución de Na_2SO_4 0,1 M aplicando una onda sinusoidal con amplitud de 10 mV y una frecuencia $f = 1000$ Hz en el intervalo de potenciales comprendidos entre 1 y -1 V. Es importante remarcar que la elección de esta frecuencia se realizó ya que la respuesta EIE para las películas NT-TiO₂ amorfa y cristalizadas muestran mayoritariamente un comportamiento capacitivo para ese valor (regiones en donde $|Z|$ varía linealmente con la frecuencia y Φ aumenta idealmente hasta -90°), como se observa en la **Figura 4.10a**. De esta manera, a partir de la componente imaginaria de la impedancia (Z_{im}) es posible obtener la capacitancia interfacial ($C_i = -\frac{1}{2\pi f Z_{im}}$).

En la **Figura 4.11** se muestran los gráficos de Mott-Schottky correspondientes a la película NT-TiO₂ amorfa y las cristalizadas a 400 y 600 °C. En todas las gráficas se obtiene una región lineal de $C^{-2} - E$ con pendiente positiva en un intervalo de potencial pequeño, lo

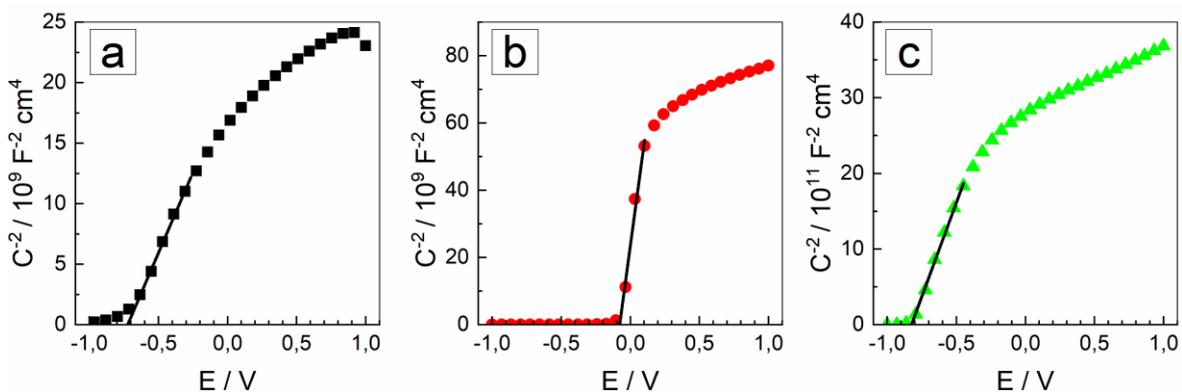


Figura. 4.11. Gráficos de Mott-Schottky correspondientes a la película NT-TiO₂ amorfa (a) y a las películas cristalizadas a 400 °C (b) y 600 °C (c). Las líneas continuas indican la zona lineal a partir de la cual se estimaron las propiedades semiconductoras.

cual confirma que la película NT-TiO₂ se comporta como un semiconductor tipo *n* [24,26]. A partir de los valores de pendiente y del intercepto obtenido por extrapolación del ajuste lineal, se determinaron la densidad de portadores de carga (N_D) y el potencial de banda plana (E_{bp}), respectivamente. La densidad de portadores de carga se calculó considerando los siguientes valores para la constante dieléctrica del TiO₂ [24,26]: $\epsilon = 38$ para la película amorfa, $\epsilon = 50$ para la fase anatasa y $\epsilon = 80$ para la mezcla anatasa y rutilo. Los resultados obtenidos se muestran resumidos en la **Tabla 4.1**. Se observa que N_D disminuye cuando se cristaliza la película, haciéndose cada vez menor conforme aumenta la temperatura de cristalización. Este comportamiento está relacionado con la cantidad de defectos puntuales presentes en el TiO₂, mayoritariamente iones Ti³⁺, vacancias de oxígeno e impurezas. En ese sentido, el alto valor de N_D obtenido para la película amorfa se puede relacionar directamente con la gran cantidad de especies donoras de electrones (Ti³⁺) que se generan a través de un proceso de compensación de carga debido a la presencia de iones fluoruro (impurezas) dentro de la red del TiO₂ [30,31]. Es importante recordar que los iones fluoruro se incorporan en la película de óxido durante el proceso de formación y crecimiento, tal como se discutió en el Capítulo 3 [32]. En relación a las películas tratadas térmicamente, se observa que los valores de N_D disminuyen en varios órdenes de magnitud conforme aumenta la temperatura de cristalización. Esta tendencia está directamente relacionada con una disminución de defectos en la red, especialmente vacancias de oxígeno [24,26,33].

Tabla 4.1. Parámetros estimados a partir del análisis de Mott-Schottky para la película NT-TiO₂ amorfa y las películas cristalizadas a 400 y 600 °C.

Película NT-TiO ₂	N_D (cm ⁻³)	E_{bp} (V)
Amorfa	1,4 x 10 ²⁰	-0,72
400 °C	1,1 x 10 ¹⁹	-0,10
600 °C	3,5 x 10 ¹⁷	-0,82

Con respecto a los valores de E_{bp} , los resultados indican que la cristalización de la película a 400 °C desplaza el E_{bp} hacia potenciales más positivos (-0,72 V hasta - 0,10 V), producto de la reducción en la cantidad de defectos puntuales presentes en el TiO₂ [24]. Sin embargo, cuando la película se cristaliza a 600 °C el E_{bp} se desplaza hasta - 0,82 V. Es decir, se corre hasta un potencial más negativo que el E_{bp} de la película amorfa pese a ser la película con menor N_D . Este comportamiento es atribuido a la formación de la fase rutilo en la interfaz

Ti/NT-TiO₂, la cual posee un carácter resistivo importante que dificulta el transporte de electrones tanto en la película como a través de dicha interfaz [24,33].

4.3.4. Respuesta *j/E* de las películas NT-TiO₂ cristalizadas

Con el fin de complementar la caracterización electroquímica de las películas NT-TiO₂ cristalizadas a diferentes temperaturas se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica (VC). En la **Figura 4.12** se muestra la respuesta *j/E* potenciodinámica a 0,05 V s⁻¹ en el intervalo de -1 V a 1 V obtenida en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) para las películas NT-TiO₂ amorfa y cristalizadas a 400 y 600 °C. Se observa que todos los perfiles *j/E* son similares, mostrando dos regiones de diferente comportamiento: una localizada entre 0 y 0,95 V (zona I) y otra entre -1 V y 0 V (zona II). La zona I está asociada al cargado de la doble capa mostrando un leve pasaje de corriente anódica y catódica, aproximadamente constantes, indicativos del comportamiento capacitivo de la interfaz *NT-TiO₂/solución* en ese intervalo de potencial [34,35]. Por su parte, la zona II está relacionada con los procesos redox de la cupla Ti⁴⁺/Ti³⁺, los cuales son acompañados por un proceso de compensación de carga mediado por la intercalación/desintercalación de H⁺ dentro de la red del TiO₂ [34], de acuerdo a la siguiente ecuación:



Adicionalmente, se observa que los pasajes de corriente en ambas zonas disminuyen cuando la película es cristalizada a 400 y 600 °C. En este sentido, existen reportes que indican que cuanto menor sea la densidad de portadores de carga, menor será el pasaje de corriente capacitiva (o de carga) a través de la película de TiO₂ [34,36,37]. Este comportamiento es consistente con los resultados observados en la zona I, ya que efectivamente los valores de *N_D* estimados a partir del análisis Mott-Schottky disminuyen para mayores temperaturas de cristalización (Tabla 4.1).

Respecto a la zona II, la disminución en el pasaje de corriente es atribuida a la estructura que adquiere el TiO₂ cristalizado a 400 y 600 °C, temperaturas a las cuales se forma la fase anatasa y una mezcla de fases anatasa-rutilo, respectivamente. La formación de estas fases no favorece los procesos redox de la cupla Ti⁴⁺/Ti³⁺ debido a que poseen

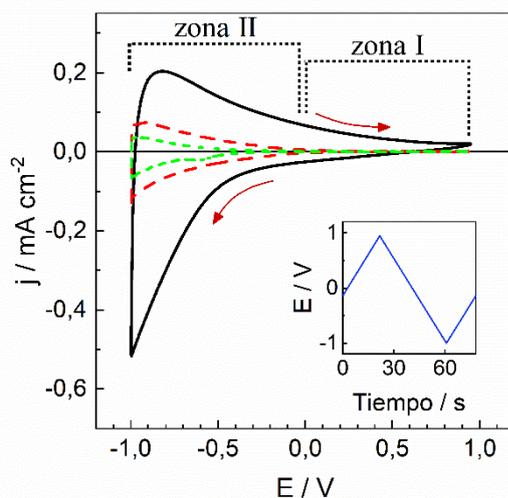


Figura 4.12. Respuesta j/E potenciodinámica para la película NT-TiO₂ amorfa (—) y las películas cristalizadas a 400 °C (---) y 600 °C (···), en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6), $\nu = 0,05 \text{ V s}^{-1}$.

estructuras cristalinas más compactas y densas que disminuyen la capacidad de intercalación de los protones [36].

4.3.5. Estudio de reacciones de transferencia de carga sobre películas NT-TiO₂ cristalizadas

Con el fin de analizar las propiedades de conducción de las películas NT-TiO₂ cristalizadas, se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica empleando una cupla redox de cinética conocida. En la **Figura 4.13a-c** se muestra la respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ obtenida para la película NT-TiO₂ amorfa y las películas cristalizadas a 400 y 600 °C en una solución de Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6). A modo comparativo, también se muestra la respuesta de la sonda redox sobre un electrodo de Au policristalino (conductor electrónico) y la respuesta de todas las películas en ausencia de la cupla. La respuesta j/E obtenida sobre Au, corresponde a la respuesta típica de una reacción cuasi-reversible de transferencia de un electrón controlada por difusión lineal semi-infinita. Se observan dos picos de corriente bien definidos, uno anódico y otro catódico correspondientes a los procesos de oxidación de Fe(CN)₆⁴⁻ y de reducción de Fe(CN)₆³⁻, respectivamente.

En la **Figura 4.13a** se muestra la respuesta j/E de la película NT-TiO₂ amorfa, observándose un pico de corriente catódica a -0,75 V correspondiente a la reducción de

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, el cual se encuentra desplazado hacia potenciales más negativos que sobre el electrodo de Au (0,2 V). Adicionalmente, no se advierte pasaje de corriente anódica que indique la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ al invertir la dirección del barrido de potencial. Este comportamiento indica que la película NT-TiO₂ puede actuar como donador de electrones, confirmando así su carácter de semiconductor tipo-n en concordancia con los resultados obtenidos a partir del análisis de Mott-Schottky desarrollados en la Sección 4.3.3.

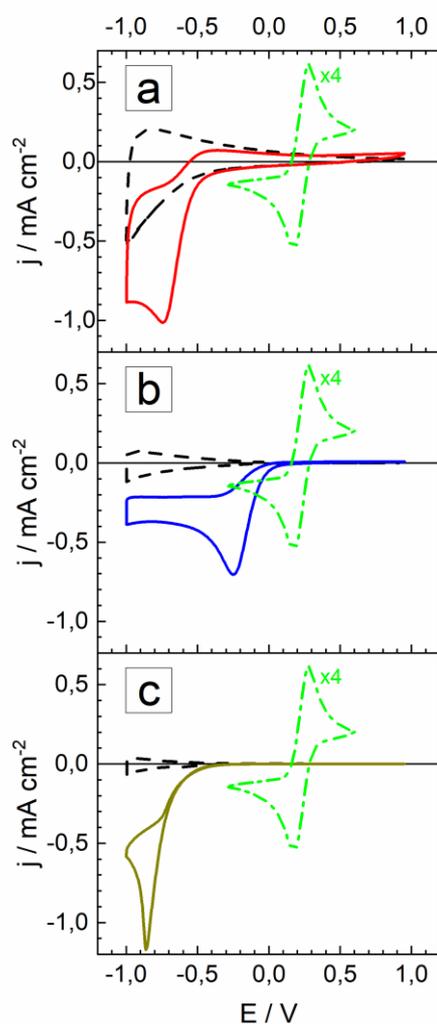


Figura 4.13. Respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 10 mM + Na_2SO_4 0,1 M (pH 6) para la película NT-TiO₂ amorfa (—) (a), las películas cristalizadas a 400 °C (—) (b) y 600 °C (—) (c), y el electrodo de Au (---) (a-c). Respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en solución de Na_2SO_4 0,1 M (pH 6) (---) para la película amorfa (a) y las películas cristalizadas (b y c). A fines de poder comparar las curvas de j/E , las corrientes medidas para el electrodo masivo de Au frente a la sonda redox empleada fueron divididas por los factores indicados en cada figura.

Por otra parte, en la respuesta j/E de la película cristalizada a 400 °C (**Figura 4.13b**), se observa que el pico de reducción de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ se desplaza hacia potenciales no tan negativos como en la película amorfa (-0,25 V), mientras que en la cristalizada a 600 °C el desplazamiento del pico de reducción es más marcado (-0,85 V) (**Figura 4.13c**). Para comprender la naturaleza de los desplazamientos observados es necesario interpretarlos en base al comportamiento de la interfaz semiconductor/solución bajo la aplicación de un potencial externo. Cuando se pone en contacto la película NT-TiO₂ con una solución, los niveles de Fermi de ambas fases se igualan, alcanzándose el equilibrio electrónico en la interfaz *NT-TiO₂/solución* y desarrollándose una *región de carga espacial (RCS)* en la fase del óxido debido al doblamiento de las bandas en las cercanías de la interfaz. Dado que el TiO₂ es un semiconductor tipo-n, la igualación de los niveles de Fermi conduce a una acumulación de cargas positivas en la *RCS*, denominada *capa de agotamiento*, y esto se refleja en un doblamiento hacia arriba de los bordes de las bandas, como se esquematiza en la **Figura 4.14a y b**. Sin embargo, la aplicación de un potencial externo sobre el electrodo de NT-TiO₂ cambia el nivel de Fermi del semiconductor y la concentración de portadores de carga en la superficie, alejando al sistema de la condición de equilibrio. En ese sentido, la aplicación de un potencial externo más negativo que el potencial de banda plana, E_{bp} , produce un doblamiento de las bandas hacia abajo, generando un exceso de portadores de carga mayoritarios (electrones) en la *RCS* que produce una *capa de acumulación* (**Figura 4.14c**). Este exceso de portadores de carga favorece los procesos de reducción, permitiendo que los electrones puedan ser transferidos desde el TiO₂ hacia el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

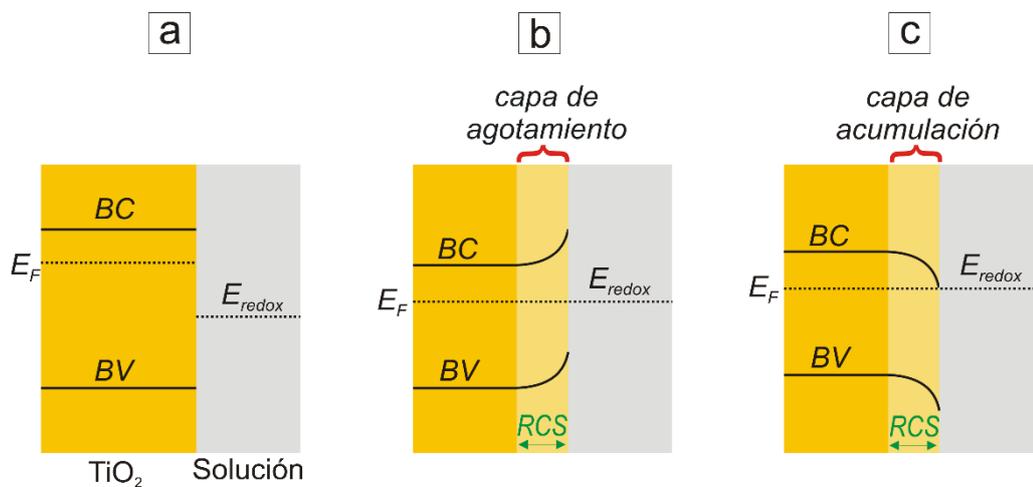


Figura 4.14. Doblamiento de bandas para un semiconductor tipo-n a circuito abierto (a), en equilibrio electrónico (b) y bajo la aplicación de un potencial eléctrico externo más negativo que el potencial de banda plana (c).

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, es coherente que los picos de reducción registrados para la película amorfa y las películas cristalinas aparezcan a potenciales más negativos que los valores de E_{bp} determinados a partir del análisis de Mott-Schottky para cada una de las películas estudiadas (**Tabla 4.1**).

En resumen, se estudió el efecto de la temperatura de cristalización sobre las características morfológicas, la cristalinidad y las propiedades eléctricas de la película NT-TiO₂. Este estudio permitió concluir que los cambios de fase cristalina del TiO₂ no impactan de manera importante sobre los parámetros geométricos de la película, pero si modifican sustancialmente su comportamiento eléctrico. Por otra parte, se realizó el análisis Mott-Schottky de las películas cristalizadas a distintas temperaturas. Dicho análisis permitió corroborar la naturaleza semiconductor de TiO₂ y determinar la variación en la concentración de portadores de carga (N_D) y el potencial de banda plana (E_{bp}) con la temperatura de cristalización. Finalmente, se evaluaron las propiedades de conducción usando cuplas redox de cinética conocida.

4.4. Conclusiones

El trabajo presentado en este capítulo tuvo como objetivo principal estudiar el comportamiento eléctrico de las interfases *Ti/NT-TiO₂/solución* mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para las películas amorfas y cristalizadas. En análisis de las respuestas de EIE se realizó en términos del modelo de película porosa de “pit pasivo”. Los resultados obtenidos se correlacionaron con la morfología de las películas, estudiada por microscopía electrónica FE-SEM, así como también con la cristalinidad del TiO₂, la cual fue analizada por Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X.

En el caso de las películas amorfas, se pudo inferir que la película está compuesta por una capa barrera (interna) delgada y una capa porosa (externa) de mayor espesor. Se encontró que la capa barrera no presenta cambios importantes en su morfología ni propiedades dieléctricas para los diferentes potenciales y tiempos de anodizado empleados, en comparación a la capa externa. En cuanto a las películas cristalizadas, se determinó que

los parámetros eléctricos de la capa barrera son bastante sensibles a la temperatura de cristalización y, en consecuencia, a la naturaleza cristalina.

Por otra parte, también se llevó cabo el análisis de Mott-Schottky para las películas cristalizadas. Los resultados obtenidos permitieron determinar los valores de la concentración de portadores de carga (N_D) y el potencial de banda plana (E_{bp}). Se encontró que los valores de N_D disminuyen conforme aumenta la temperatura de cristalización debido a la disminución de defectos en la red del TiO₂. Esta tendencia fue corroborada mediante mediciones de voltamperometría cíclica, ya que los perfiles de j/E obtenidos mostraron que el pasaje de corriente capacitiva (dependiente de la densidad de portadores de carga) disminuía con el aumento de la temperatura de cristalización. Por otro lado, los valores de E_{bp} se correlacionaron muy bien con los valores de potencial de reducción registrados en los perfiles j/E correspondientes a las reacciones de transferencia de carga estudiadas.

En síntesis, la caracterización eléctrica de las películas NT-TiO₂ (amorfas y cristalizadas) contribuyó a comprender el comportamiento eléctrico de las películas NT-TiO₂ en función de sus parámetros morfológicos y su grado de cristalinidad, aspecto no abordado en la bibliografía. Así, el análisis realizado permitió fijar criterios de selección de películas NT-TiO₂ con propiedades eléctricas óptimas o propicias para ser modificadas o aplicadas en una área específica.

Finalmente, a fin de mejorar las propiedades conductoras mostradas por las películas NT-TiO₂ estudiadas, y con el propósito de luego evaluar su aplicación como plataformas con conductividad mejorada para detectar y cuantificar electroquímicamente As(III) en medio acuoso, se evaluaron diferentes estrategias de modificación con nanopartículas de Au, tal como se muestra en el siguiente Capítulo.

4.5. Referencias bibliográficas

- [1] Lee, K.; Mazare, A.; Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385–9454.
- [2] Regonini, D.; Bowen, C. R.; Jaroenworarluck, A.; Stevens, R. A Review of Growth

Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO₂ Nanotubes. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2013**, *74*, 377–406.

- [3] Zhu, W.; Liu, Y.; Yi, A.; Zhu, M.; Li, W.; Fu, N. Facile Fabrication of Open-Ended TiO₂ Nanotube Arrays with Large Area for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2019**, *299*, 339–345.
- [4] Weon, S.; Choi, J.; Park, T.; Choi, W. Freestanding Doubly Open-Ended TiO₂ Nanotubes for Efficient Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205*, 386–392.
- [5] Hejazi, S.; Altomare, M.; Mohajernia, S.; Schmuki, P. Composition Gradients in Sputtered Ti–Au Alloys: Site-Selective Au Decoration of Anodic TiO₂ Nanotubes for Photocatalytic H₂ Evolution. *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4018–4025.
- [6] Yang, H. Y.; Cheng, X. L.; Zhang, X. F.; Zheng, Z. K.; Tang, X. F.; Xu, Y. M.; Gao, S.; Zhao, H.; Huo, L. H. A Novel Sensor for Fast Detection of Triethylamine Based on Rutile TiO₂ Nanorod Arrays. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *205*, 322–328.
- [7] Wang, S. T.; Sun, J.; Yu, Y.; Li, Q. J.; Tong, L.; Guo, Y. M.; Wang, C. C. A Facile Method to Increase Dielectric Properties of Rutile TiO₂. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 15110–15115.
- [8] Tanaka, H.; Uchiyama, T.; Kawakami, N.; Okazaki, M.; Uchimoto, Y.; Maeda, K. Water Oxidation through Interfacial Electron Transfer by Visible Light Using Cobalt-Modified Rutile Titania Thin-Film Photoanode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 9219–9225.
- [9] Kapilashrami, M.; Zhang, Y.; Liu, Y. S.; Hagfeldt, A.; Guo, J. Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9662–9707.
- [10] Zhou, X.; Liu, N.; Schmuki, P. Photocatalysis with TiO₂ Nanotubes: “Colorful” Reactivity and Designing Site-Specific Photocatalytic Centers into TiO₂ Nanotubes. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3210–3235.
- [11] Albu, S. P.; Tsuchiya, H.; Fujimoto, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes – Annealing Effects on Detailed Morphology and Structure. **2010**, 4351–4356.
- [12] Fang, D.; Luo, Z.; Huang, K.; Lagoudas, D. C. Applied Surface Science Effect of Heat Treatment on Morphology, Crystalline Structure and Photocatalysis Properties of TiO₂ Nanotubes on Ti Substrate and Freestanding Membrane. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 6451–

6461.

- [13] Liao, A.; Wang, C.; Chen, J.; Zhang, X.; Li, Y.; Wang, J. Remarkably Improved Field Emission of TiO₂ Nanotube Arrays by Annealing Atmosphere Engineering. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *70*, 988–994.
- [14] Mazare, A.; Paramasivam, I.; Schmidt-Stein, F.; Lee, K.; Demetrescu, I.; Schmuki, P. Flame Annealing Effects on Self-Organized TiO₂ Nanotubes. *Electrochim. Acta* **2012**, *66*, 12–21.
- [15] Liao, Y.; Que, W.; Zhong, P.; Zhang, J.; He, Y. A Facile Method to Crystallize Amorphous Anodized TiO₂ Nanotubes at Low Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2800–2804.
- [16] Liu, N.; Albu, S. P.; Lee, K.; So, S.; Schmuki, P. Water Annealing and Other Low Temperature Treatments of Anodic TiO₂ Nanotubes: A Comparison of Properties and Efficiencies in Dye Sensitized Solar Cells and for Water Splitting. *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 98–102.
- [17] Jarosz, M.; Syrek, K.; Kapusta-ko, J.; Mech, J.; Ma, K.; Hnida, K.; Tomasz, Ł.; Jasku, M.; Sulka, G. D. Heat Treatment Effect on Crystalline Structure and Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays Formed in Ethylene Glycol and Glycerol Based Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24182–24191.
- [18] Rambabu, Y.; Jaiswal, M.; Roy, S. C. Effect of Annealing Temperature on the Phase Transition, Structural Stability and Photo-Electrochemical Performance of TiO₂ Multi-Leg Nanotubes. *Catal. Today* **2016**, *278*, 255–261.
- [19] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 3rd Edition*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2018**.
- [20] Bredar, A. R. C.; Chown, A. L.; Burton, A. R.; Farnum, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 66–98.
- [21] Broens, M. I.; Ramos Cervantes, W.; Oyarzún Jerez, D.; López Tejjelo, M.; Linarez Pérez, O. E. The Keys to Avoid Undesired Structural Defects in Nanotubular TiO₂ Films Prepared by Electrochemical Anodization. *Ceram. Int.* **2020**, No. January, 0–1; DOI:10.1016/j.ceramint.2020.02.145.
- [22] Juttner, K. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) of Corrosion Processes on

Inhomogeneous Surfaces. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1501–1508.

- [23] Oyarzún, D. P.; Córdova, R.; Linarez Pérez, O. E.; Muñoz, E.; Henríquez, R.; López Teijelo, M.; Gómez, H. Morphological, Electrochemical and Photoelectrochemical Characterization of Nanotubular TiO₂ Synthesized Electrochemically from Different Electrolytes. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2265–2275.
- [24] Acevedo-Peña, P.; Carrera-Crespo, J. E.; González, F.; González, I. Effect of Heat Treatment on the Crystal Phase Composition, Semiconducting Properties and Photoelectrocatalytic Color Removal Efficiency of TiO₂ Nanotubes Arrays. *Electrochim. Acta* **2014**, *140*, 564–571.
- [25] Regonini, D.; Jaroenworarluck, A.; Stevens, R.; Bowen, C. R. Effect of Heat Treatment on the Properties and Structure of TiO₂ Nanotubes: Phase Composition and Chemical Composition. *Surf. Interface Anal.* **2010**, 139–144.
- [26] Munirathinam, B.; Neelakantan, L. Role of Crystallinity on the Nanomechanical and Electrochemical Properties of TiO₂ Nanotubes. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *770*, 73–83.
- [27] Varghese, O. K.; Gong, D.; Paulose, M.; Grimes, C. a.; Dickey, E. C. Crystallization and High-Temperature Structural Stability of Titanium Oxide Nanotube Arrays. *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 156–165.
- [28] Das, S.; Zazpe, R.; Prikryl, J.; Knotek, P.; Krbal, M.; Sopha, H.; Podzemna, V.; Macak, J. M. Influence of Annealing Temperatures on the Properties of Low Aspect-Ratio TiO₂ Nanotube Layers. *Electrochim. Acta* **2016**, *213*, 452–459.
- [29] Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, **2008**.
- [30] Czoska, A. M.; Livraghi, S.; Chiesa, M.; Giamello, E.; Agnoli, S.; Granozzi, G.; Finazzi, E.; Di Valentiny, C.; Pacchioni, G. The Nature of Defects in Fluorine-Doped TiO₂. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8951–8956.
- [31] Lin, X.; Rong, F.; Fu, D.; Yuan, C. Enhanced Photocatalytic Activity of Fluorine Doped TiO₂ by Loaded with Ag for Degradation of Organic Pollutants. *Powder Technol.* **2012**, *219*, 173–178.
- [32] Habazaki, H.; Fushimi, K.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Fast Migration of Fluoride Ions in Growing Anodic Titanium Oxide. *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1222–1227.

- [33] Syrek, K.; Sennik-Kubiec, A.; Rodríguez-López, J.; Rutkowska, M.; Żmudzki, P.; Hnida-Gut, K. E.; Grudzień, J.; Chmielarz, L.; Sulka, G. D. Reactive and Morphological Trends on Porous Anodic TiO₂ Substrates Obtained at Different Annealing Temperatures. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 4376–4389.
- [34] Elsaesser, P.; Holm, T. Electrochemical Reduction on Nanostructured TiO₂ for Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation. *Electrochim. Acta* **2020**, *329*, 1–11.
- [35] Chang, X.; Thind, S. S.; Chen, A. Electrocatalytic Enhancement of Salicylic Acid Oxidation at Electrochemically Reduced TiO₂ Nanotubes. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2616–2622.
- [36] Kim, C.; Lee, S.; Kim, S.; Yoon, J. Effect of Annealing Temperature on the Capacitive and Oxidant-Generating Properties of an Electrochemically Reduced TiO₂ Nanotube Array. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 1578–1584.
- [37] Lu, X.; Wang, G.; Zhai, T.; Yu, M.; Gan, J.; Tong, Y.; Li, Y. Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitors. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1690–1696.

Capítulo 5

Modificación de las películas nanotubulares de TiO₂ con nanopartículas de Au

5.1 Introducción

La modificación de las películas NT-TiO₂ con nanopartículas metálicas, semiconductoras o de polímeros, es un área de gran interés debido a que es posible generar nuevas propiedades físicas y químicas en dichos sistemas complejos, así como también, fabricar películas con propiedades eléctricas, ópticas o químicas, adecuadas para diversas aplicaciones [1,2]. Los principales efectos de la modificación incluyen la formación de junturas que producen el doblamiento de las bandas del semiconductor o proveen niveles de energía adecuados para inyección de portadores de carga (como en el caso de las celdas solares sensibilizadas con colorantes), la existencia de efectos catalíticos en reacciones de transferencia de carga y el incremento del campo electromagnético en los plasmones superficiales en las cercanías de las partículas metálicas, permitiendo de esta manera una mejor eficiencia en los procesos de transferencia de carga [1–4].

Se han realizado muchos esfuerzos para diseñar métodos que permitan modificar (“decorar”) las películas NT-TiO₂ de manera controlada y eficiente. Se han empleado métodos físicos y químicos como deposición en ultra alto vacío, impregnación y precipitación metálica o foto-reducción para la modificación de los nanotubos con nanopartículas de metales nobles, por ejemplo, Pt [5] o Pd [6]. También se ha utilizado la deposición de capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) como método para recubrir la superficie expuesta por los nanotubos con materiales [2], tales como MoS₂ [7] o Al₂O₃ [8]. Igualmente, mediante electrodeposición se ha realizado la decoración de nanotubos de TiO₂ con semiconductores como CdS y CdSe [9], ZnO [10] y óxido de grafeno [11], los cuales son depositados en las paredes de los tubos y permiten de esta manera extender la fotoactividad del TiO₂ hasta la región visible del espectro mejorando la eficiencia fotoelectroquímica.

La modificación superficial de los nanotubos con diferentes tipos de moléculas ha sido también una estrategia útil para mejorar las propiedades del TiO₂, ya que permite cambiar la mojabilidad de la superficie, aumentar su biocompatibilidad, obtener sensores químicos o bioquímicos específicos, anclar moléculas de colorantes para el diseño de celdas solares e inmovilizar moléculas y nanopartículas de diferente naturaleza [3,12–14]. En resumen, existe una amplia variedad de métodos para modificar las películas NT-TiO₂, los cuales se han optimizado o ajustando con el paso del tiempo, siempre con el firme propósito de mejorar el control y la eficiencia del proceso.

Por otra parte, varios autores han reportado la utilización de películas NT-TiO₂ modificadas con Au (NT-TiO₂/Au) en una diversidad de aplicaciones, encontrándose mejoras en las propiedades electrocatalíticas comparadas con los materiales individuales [15,16]. Estos materiales compósitos han sido utilizados, por ejemplo, para la detección electroquímica de Bisfenol A [17], como fotoánodos en celdas solares [18], producción de hidrógeno mediante la electrolisis del H₂O [19], entre otras aplicaciones.

En ese sentido, debido a la conjunción de propiedades y potenciales aplicaciones de las películas NT-TiO₂/Au, en el presente trabajo de tesis se propuso como objetivo específico modificar las películas NT-TiO₂ con Au mediante electrodeposición, inmovilización de NPs de Au comerciales asistida por monocapas autoensambladas y síntesis química *in situ* de NPs de Au para su posterior empleo como electrocatalizadores en reacciones de interés

ambiental. A continuación, se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos para las películas modificadas mediante los métodos previamente indicados.

5.2 Modificación de las películas NT-TiO₂ mediante electrodeposición de Au

La electrodeposición metálica es una técnica rápida y sencilla para modificar con partículas metálicas (Au, Ag, Cu, Ni, etc.) diferentes tipos de sustratos tales como, TiO₂, SiO₂, carbono vítreo, nanotubos de carbono, películas delgadas de óxido de indio y estaño, entre otros [20–23]. El proceso de electrodeposición se basa en la reducción electroquímica de iones metálicos en solución acuosa sobre una superficie conductora o semiconductor [21,23].

En esta tesis, la electrodeposición de Au se llevó a cabo aplicando un escalón simple o pulsos sucesivos de potencial, empleando una celda electroquímica convencional con configuración de tres electrodos. Para todos los experimentos, se utilizó como electrodo de trabajo una película NT-TiO₂ de características morfológicas conocidas (radio interno ~38 nm; espesor ~2 μm). Previo a la electrodeposición, todas las películas NT-TiO₂ se aislaron con resina epoxi, exponiendo un área geométrica de aproximadamente 0,09 cm² al medio (ver Sección 2.2.1). Luego, se sumergieron por 2 h en una solución acuosa de HAuCl₄·3H₂O 5 mM en Na₂SO₄ 0,1 M para asegurar la penetración del electrolito dentro de los nanotubos. Posteriormente, se realizó la cronoamperometría aplicando un escalón de potencial o varios pulsos potencioestáticos a un potencial de -0,1 V *vs.* Ag/AgCl/KCl(sat) para reducir los iones Au(III) sobre la superficie de las películas NT-TiO₂. Finalmente, todas las muestras modificadas con Au se lavaron con H₂O Milli Q y se secaron con N₂.

5.2.1 Electrodeposición aplicando un escalón simple de potencial

La modificación de las películas NT-TiO₂ aplicando un escalón de potencial a -0,1 V se realizó variando la densidad de carga catódica (Q_C) que circula por el circuito.

En la **Figura 5.1a, b, c y d**, se muestran las imágenes FE-SEM correspondientes a las películas modificadas con Au (NT-TiO₂/Au) utilizando valores de Q_C de 5,7; 13,2; 22,2 y 33,3 mC/cm², respectivamente.

Se observa que en las películas modificadas con valores de Q_C de 5,7; 13,2 y 22,2 mC/cm² se forman microcristales y nanocristales de Au distribuidos aleatoriamente sobre toda la superficie nanotubular. Asimismo, se advierte que dichos cristales presentan mayoritariamente una morfología dendrítica, es decir, crecen anisotrópicamente. De acuerdo

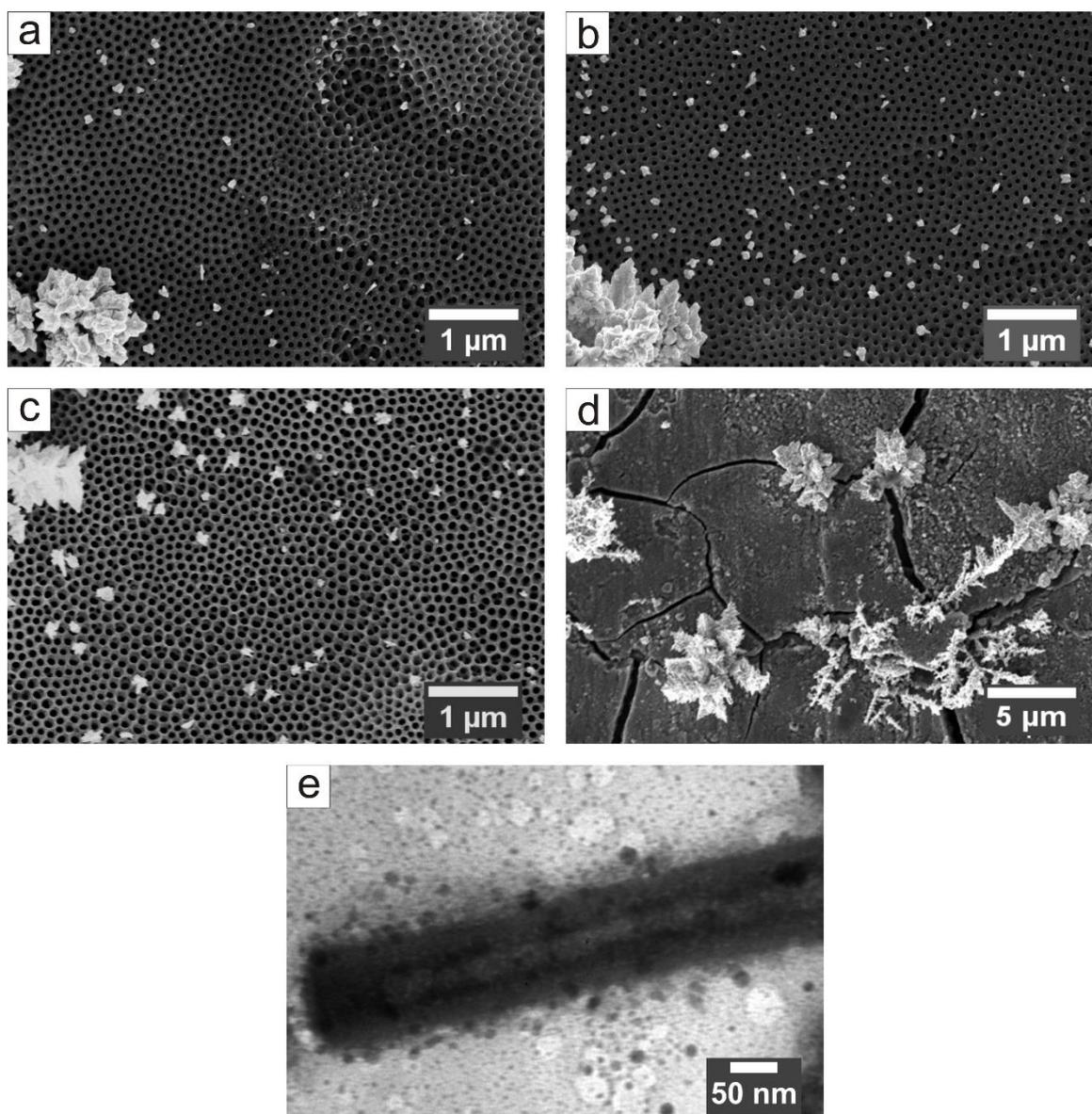


Figura 5.1. Imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a las películas NT-TiO₂/Au utilizando valores de Q_C de 5,7 (a); 13,2 (b); 22,2 (c) y 33,3 (d) mC/cm². Imagen TEM de un fragmento de un tubo correspondiente a la película NT-TiO₂/Au con un valor de Q_C de 13,2 mC/cm² (e).

con algunos reportes, este tipo de morfología se presenta principalmente cuando el proceso de electrodeposición está controlado por difusión [24,25]. Esto es congruente con el hecho de que generalmente la cinética de electrodeposición de metales sobre semiconductores sigue un proceso de nucleación instantáneo con crecimiento tridimensional bajo control difusional [26–28].

Por otra parte, a partir del análisis estadístico de las imágenes FE-SEM mostradas en la **Figura 5.1a-c**, se determinó que los microcristales y nanocristales presentan una distribución de tamaños entre 2-9 μm y 20-180 nm, respectivamente. Además, se encontró que para las películas modificadas con diferentes valores de Q_c (5,7 a 22,2 mC/cm^2), la densidad de depósitos cristalinos (número de cristales depositados/ cm^2 de área geométrica del sustrato NT-TiO₂) son muy similares entre sí, presentando valores promedio de $7,6 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^6$ depósitos/ cm^2 para los microcristales y nanocristales, respectivamente. En relación a la película modificada con un valor de $Q_c = 33,3 \text{ mC}/\text{cm}^2$ (**Figura 5.1d**), se observa que se forman principalmente microcristales, de morfología bastante irregular, presentando en algunos casos ramificaciones marcadas que se extienden entre cristales vecinos. Estas irregularidades claramente impidieron realizar un análisis estadístico adecuado de los parámetros morfológicos para esta condición de modificación. Adicionalmente, se advierte que los microcristales están localizados preferencialmente sobre fracturas presentes en la película. Este comportamiento permite inferir que probablemente dichas fracturas son generadas por la formación y crecimiento de los microcristales, ya que las películas utilizadas como soporte no presentan imperfecciones morfológicas importantes (ver Sección 4.2).

Por otra parte, con el propósito de evaluar la presencia de cristales de Au en el interior de los tubos, se seleccionó la película modificada con un valor de $Q_c = 13,2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ y se caracterizó mediante TEM. En la **Figura 5.1e** se muestra la imagen TEM de un fragmento de un tubo de la película seleccionada. Se observa que en el interior del nanotubo hay nanocristales con tamaños comprendidos entre 10 y 20 nm, distribuidos aleatoriamente a lo largo de su cavidad interna. De esta manera, se evidencia la capacidad de los iones Au(III) de difundir hacia el interior de los nanotubos y la ocurrencia del proceso de transferencia de carga con el electrodo de Ti/NT-TiO₂.

De acuerdo con las características morfológicas expuestas para las películas NT-TiO₂/Au, es evidente que los microcristales y nanocristales siguen mecanismos de

formación y crecimiento diferentes. Los resultados obtenidos indicarían que los nanocristales se forman y crecen sobre la superficie del TiO_2 . Durante el proceso de electrodeposición la aplicación del potencial eléctrico externo polariza eléctricamente la película NT- TiO_2 generando caminos de conducción en donde los electrones se transportan por saltos (*hopping*) a través de los defectos presentes en la red atómica del TiO_2 (iones Ti^{3+} o vacancias de oxígeno) [20,29,30]. De esta forma, los electrones llegan a la superficie del TiO_2 y reducen a los iones Au(III) , formando así nanocristales en diferentes sitios de la película (**Figura 5.2a**).

En el caso de los microcristales, es probable que el proceso de formación y crecimiento tome lugar en la superficie de titanio metálico (**Figura 5.2b**). Previo al anodizado, la película se sumerge durante 2 h en una solución acuosa conteniendo iones Au(III) . En este periodo de tiempo dichos iones difunden hasta la interfaz Ti/NT-TiO_2 . Por lo tanto, una vez iniciado el proceso de electrodeposición, los iones Au(III) cercanos a dicha interfaz pueden ser electroreducidos sobre la superficie de titanio. Consecutivamente, los cristales allí formados empiezan a crecer en dirección perpendicular al sustrato hasta alcanzar la interfaz $\text{NT-TiO}_2/\text{solución}$, en donde finalmente se forman los microcristales. Este crecimiento perpendicular genera tensiones mecánicas sobre la película NT- TiO_2 que pueden ocasionar fracturas como las que se advierten en la película modificada con mayor Q_c (**Figura 5.1d**). Se concluye entonces que, bajo las condiciones estudiadas, la electrodeposición de Au utilizando valores de Q_c mayores o iguales que $33,3 \text{ mC/cm}^2$ ocasiona alteraciones morfológicas notorias en las películas NT- TiO_2 .

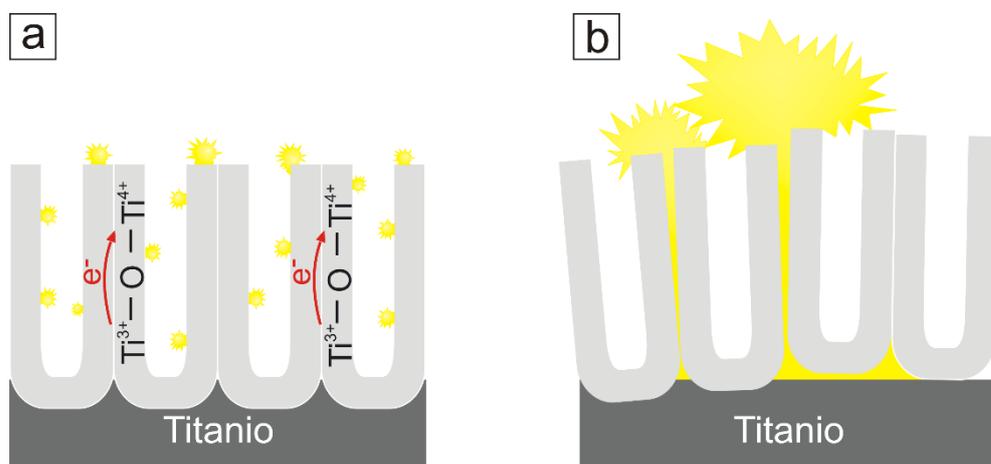


Figura 5.2. Esquema representativo del mecanismo de formación y crecimiento de los nanocristales (a) y microcristales (b) de Au sobre la película NT- TiO_2 .

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, la formación de dos poblaciones de cristales de diferente tamaño (micro- y nanométricos), estaría relacionada con el hecho de que los microcristales y nanocristales se forman sobre una superficie metálica o semiconductor, respectivamente. En este sentido, se conoce que la transferencia de carga en la superficie de los semiconductores suele ser más lenta que en la superficie de los metales debido a la baja densidad electrónica que poseen [27,31]. Esto conlleva a que la densidad de carga catódica que circula durante el proceso de electrodeposición se concentre en la electroreducción de Au(III) sobre la superficie de titanio, estableciéndose así diferencias en la velocidad de crecimiento de los microcristales y nanocristales. Estas diferencias son las que finalmente conducen a la formación de dos poblaciones de cristales con tamaños bastante distintos.

Adicionalmente, con el fin de complementar la caracterización morfológica de la película NT-TiO₂/Au para un valor de $Q_c = 13,2 \text{ mC/cm}^2$, se procedió a determinar la fracción de área superficial real expuesta por los cristales de Au depositados respecto al área geométrica del electrodo Ti/NT-TiO₂/Au (ω). La determinación de este parámetro morfológico se realizó electroquímicamente empleando voltamperometría cíclica, analizando la carga de electro-reducción de la monocapa de óxido de oro formada [24,32]. En la **Figura 5.3a** se muestra la respuesta j/E potenciodinámica a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ en el intervalo de 0 V a $1,55 \text{ V}$ en una solución de H₂SO₄ $0,5 \text{ M}$ para el electrodo NT-TiO₂/Au preparado con

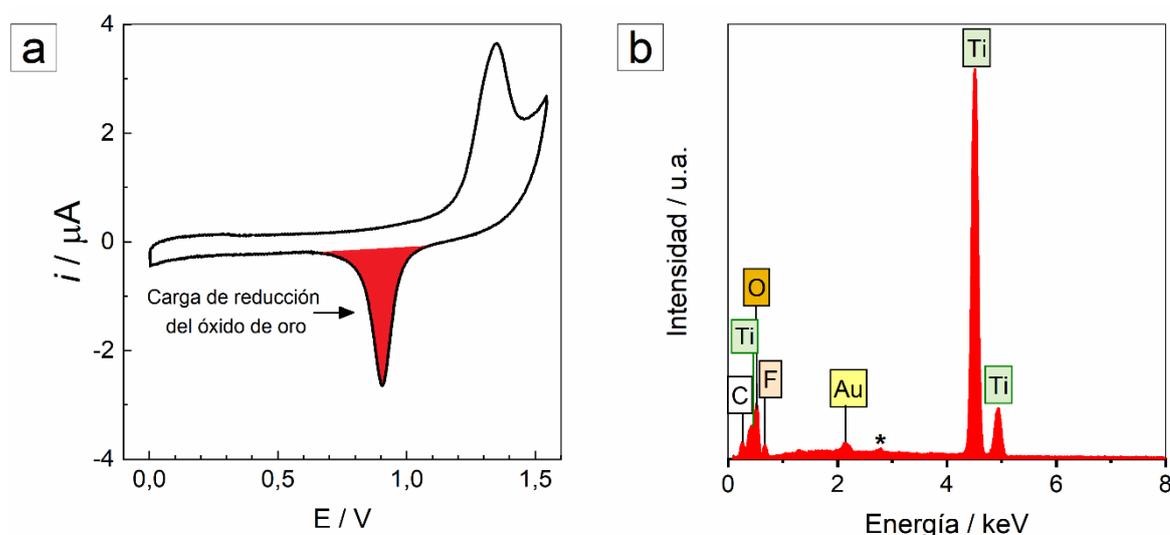


Figura 5.3. Respuesta j/E potenciodinámica a $0,1 \text{ V s}^{-1}$ en una solución de H₂SO₄ $0,5 \text{ M}$ (a) y espectro de rayos X de energía dispersa (b) obtenidos para la película NT-TiO₂/Au electroformada para $Q_c = 13,2 \text{ mC/cm}^2$.

$Q_c = 13,2 \text{ mC/cm}^2$. El perfil j/E obtenido muestra que durante el barrido positivo de potencial la corriente anódica aumenta a partir de $\sim 1,1 \text{ V}$ debido a la formación de óxido de oro, mientras que cuando se invierte la dirección del barrido, se obtiene un pico de corriente catódica a $0,9 \text{ V}$, correspondiente a su reducción [24,32]. A partir de la integración del área de dicho pico de corriente se determinó la carga de reducción, la cual al relacionarse con el valor de la carga específica reportada para la reducción de una monocapa de óxido de oro ($400 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) [24,32,33] permitió estimar el área superficial real expuesta de los microcristales y nanocristales de Au depositados sobre la película NT-TiO₂ [24,33]. Posteriormente, el cociente del área superficial real expuesta y el área geométrica de la película NT-TiO₂/Au, proporciona el valor de fracción de área, obteniéndose un valor de $\omega \approx 0,1$. Este valor indica que el área expuesta por los cristales de Au corresponde aproximadamente a un 10 % del área geométrica de la superficie de la película de NT-TiO₂.

Finalmente, para corroborar la presencia de Au en las películas NT-TiO₂, se realizó un análisis químico cualitativo mediante Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS). La **Figura 5.3b** muestra el espectro EDS de la película modificada con un valor de $Q_c = 13,2 \text{ mC/cm}^2$, donde se observa a $2,123 \text{ keV}$ la señal característica de rayos X correspondiente a la emisión $M\alpha$ de los átomos de Au, confirmándose la modificación de la película NT-TiO₂ con los cristales de Au [34]. Además, se observan las señales características del Ti en $0,452 \text{ keV}$ ($L\alpha$), $4,508 \text{ keV}$ ($K\alpha$), $4,931 \text{ keV}$ ($K\beta$), como así también la correspondiente al O en $0,525 \text{ keV}$ ($K\alpha$), provenientes del TiO₂ y del sustrato de titanio metálico. También se observan señales de F y C en $0,677 \text{ keV}$ ($K\alpha$) y $0,277 \text{ keV}$ ($K\alpha$), respectivamente, debido a que las películas NT-TiO₂ fueron sintetizadas en un baño electrolítico conteniendo etilenglicol y fluoruro [34,35]. Finalmente, la señal observada en $2,780 \text{ keV}$, está asociada a un pico de fluorescencia del detector de silicio (pico de escape) [36].

5.2.1.1 Efecto de la cristalinidad de la película NT-TiO₂ sobre la electrodeposición

Para evaluar el efecto de la naturaleza cristalina de las películas NT-TiO₂ sobre la formación y crecimiento de los cristales de Au, se prepararon dos películas NT-TiO₂ y se cristalizaron a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (fase cristalina mayoritaria anatasa) y $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (fase mayoritaria rutilo), respectivamente, bajo las condiciones experimentales expuestas en el capítulo anterior

(sección 4.3). Seguidamente, las películas cristalizadas se modificaron utilizando un valor de $Q_c = 13,2 \text{ mC/cm}^2$.

En la **Figura 5.4** se muestran las imágenes FE-SEM de distintas magnificaciones correspondientes a las películas cristalizadas a 400 y 600 °C modificadas con Au, las cuales fueron denotadas como NT-TiO₂-400/Au y NT-TiO₂-600/Au, respectivamente. Se observa que en la película NT-TiO₂-400/Au (**Figura 5.4a y b**) se forman nanocristales, que son a su vez agregados de nanocristales más pequeños y, que están distribuidos aleatoriamente en toda la superficie de la película. Asimismo, se observa que los nanocristales presentan tamaño más homogéneo que los depositados sobre películas NT-TiO₂ amorfas (**Figura 5.1b**), con tamaño promedio de $\sim 160 \text{ nm}$. Adicionalmente, se advierte la ausencia de microcristales en todas las regiones de la muestra analizadas, comportamiento que se discutirá más adelante. A partir del análisis estadístico de las imágenes FE-SEM de dicha película, se encontró que la densidad de depósitos nanocristalinos es de $2,7 \times 10^8 \text{ depósitos/cm}^2$, aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la densidad depósitos nanocristalinos determinada para la película amorfa modificada. Por otra parte, mediante voltamperometría cíclica se determinó que la fracción de área expuesta de Au para

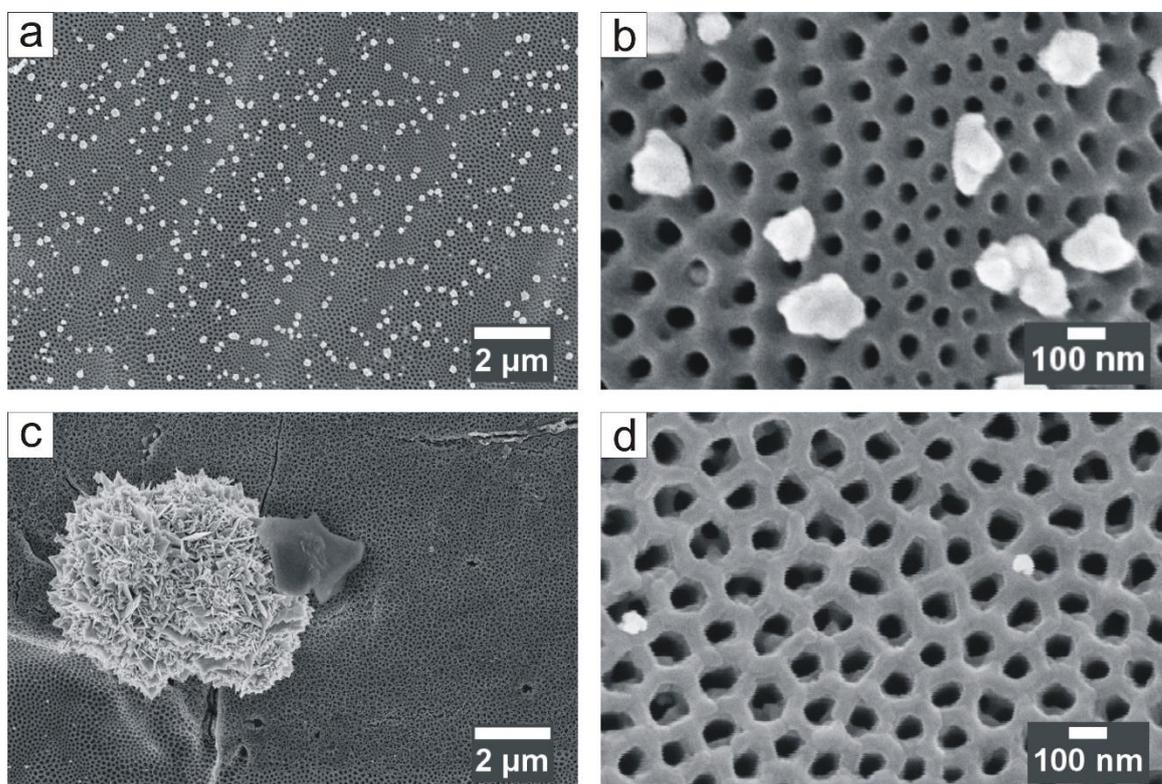


Figura 5.4. Imágenes FE-SEM de distintas magnificaciones correspondientes a las películas NT-TiO₂-400/Au (a y b) y NT-TiO₂-600/Au (c y d).

la película resulta $\omega = 0,006$; siendo este valor muy pequeño respecto a lo esperado teniendo en cuenta la importante densidad y las dimensiones de los nanocristales observados.

Por otra parte, en la película NT-TiO₂-600/Au (**Figura 5.4c y d**) se advierte la formación de una cantidad muy baja de microcristales y nanocristales, con tamaños comprendidos entre 4-7 μm y 30-50 nm, respectivamente. De hecho, se encontró que hay una distribución no uniforme de los cristales sobre la película, ya que éstos sólo están presentes en algunas de las regiones exploradas. En consecuencia, no se estimaron los valores de densidad de depósitos a partir de las imágenes FE-SEM. Por otro lado, se observa que los microcristales formados están localizados sobre los defectos estructurales de la película, tal como se evidenció en la película amorfa modificada con el mayor valor de Q_c (**Figura 5.1d**). Finalmente, mediante la evaluación de la carga de reducción del óxido de oro por voltamperometría, se determinó que la fracción de área expuesta de Au para la película NT-TiO₂-600/Au resulta $\omega = \sim 0,004$.

Los resultados obtenidos muestran que evidentemente el grado de cristalinidad de las películas NT-TiO₂ afecta de manera importante los mecanismos de formación y crecimiento de los cristales de Au y, por lo tanto, sus características y parámetros morfológicos. En el caso de la película NT-TiO₂-400/Au, la formación de nanocristales solamente, sugiere que la electroreducción de Au(III) toma lugar únicamente sobre la superficie del TiO₂. Este comportamiento estaría relacionado con la formación de una película compacta de TiO₂ fase rutilo en la interfaz *Ti/NT-TiO₂*, cuyo carácter resistivo inhibiría la electroreducción de Au(III) sobre el titanio y, en consecuencia, la formación de microcristales. Adicionalmente, la ausencia de formación de microcristales favorecería una distribución más homogénea de la carga catódica aplicada, que explicaría el aumento observado de la densidad depósitos nanocristalinos en la película NT-TiO₂-400/Au (anatasa) en comparación a la película NT-TiO₂/Au (amorfa).

Por otra parte, la baja cantidad de microcristales y nanocristales formados en la película NT-TiO₂-600/Au, indica que los mecanismos de electroreducción sobre las superficies del titanio y TiO₂ están inhibidos casi por completo. La formación de microcristales prácticamente no tiene lugar porque la película de rutilo aumenta su espesor con la temperatura de cristalización, inhibiendo así la electroreducción de Au(III) sobre el titanio. En ese sentido, los pocos microcristales presentes debieron formarse probablemente en sitios en los que la película tenía algún tipo de defecto estructural. Por su parte, la baja

cantidad de nanocristales formados estaría relacionada con la baja cantidad de defectos en la red cristalina de la película cristalizada a 600 °C (tal como se determinó en el capítulo anterior), lo que dificulta el transporte de electrones por saltos (*electron hopping*), afectando así la electroreducción de Au(III) sobre el TiO₂.

Con el fin de complementar la caracterización morfológica de la película NT-TiO₂-400/Au, adicionalmente se realizaron mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM). En la **Figura 5.5a y b** se muestran las imágenes AFM obtenidas, observándose la presencia de nanocristales dispersos en toda la superficie de la película NT-TiO₂. Asimismo, también se muestran las secciones transversales (Δz) correspondientes a las líneas indicadas en la imagen, con el fin de analizar la altura de los nanocristales (**Figura 5.5c**). Los resultados indican que dichos cristales tienen una altura promedio de ~100 nm, es decir que los cristales son, en forma global, hemiesferas ya que el diámetro

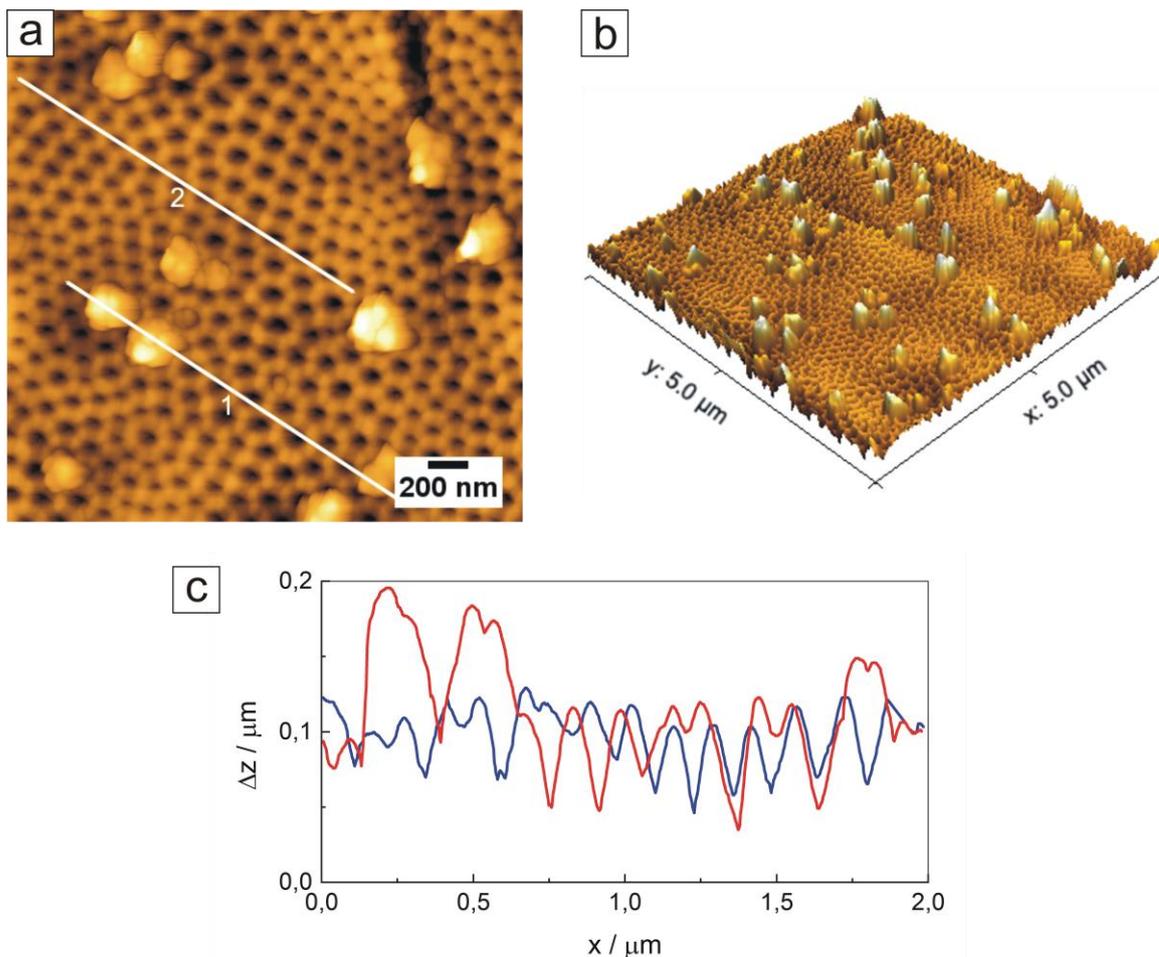


Figura 5.5. Imágenes AFM (a y b) y secciones transversales 1(—) y 2(—) (c), correspondientes a la película NT-TiO₂-400/Au.

promedio obtenido a partir de las imágenes FE-SEM es de 160 nm. Cabe mencionar que, la resolución del AFM en el plano xy es menor que en el eje z debido a la deconvolución entre la punta y muestra. Por esta razón, en los perfiles de alturas se observan diámetros mayores a los medidos a partir de las imágenes FE-SEM.

Retomando la discusión planteada anteriormente acerca del valor correspondiente a la fracción de área, ω , determinada por voltamperometría cíclica a partir de la carga de reducción de óxido de oro para la película NT-TiO₂-400/Au ($\omega = 0,006$), se procedió a evaluar si dicho valor de fracción es menor que el estimado a partir de los parámetros morfológicos de los nanocristales, densidad de depósitos ($2,7 \times 10^8$ depósitos/cm²), diámetro y altura obtenidos por FE-SEM y AFM. Por consiguiente, se realizó una estimación aproximada de la fracción considerando a los nanocristales como hemiesferas de 80 nm de radio. Luego, se calculó el área expuesta por cada nanocristal utilizando la ecuación de la superficie de una hemiesfera ($A = 2\pi r^2$). Posteriormente, se seleccionó un área determinada de la imagen FE-SEM correspondiente a la película NT-TiO₂-400/Au y se estimó el número total de nanocristales en base a la densidad de depósitos. Finalmente, se calculó el área superficial expuesta por todos los nanocristales y se dividió por el área seleccionada en la imagen FE-SEM, obteniendo así un valor de fracción de área $\omega = \sim 0,1$. Este valor de fracción confirma que efectivamente los nanocristales exponen un valor mayor de área superficial que la estimada por voltamperometría cíclica (0,006). Por consiguiente, se infiere que sólo el 6 % del área expuesta por los nanocristales es electroquímicamente activa. Este comportamiento será analizado en la próxima sección.

5.2.1.2 Caracterización electroquímica de NT-TiO₂/Au mediante voltamperometría cíclica empleando sondas redox

El análisis de la respuesta j/t potenciodinámica empleando sondas redox de cinética conocida, es una metodología ampliamente utilizada para la caracterización electroquímica de superficies o electrodos conductores modificados con otro material de diferente conductividad (monocapas autoensambladas, polímeros, partículas, etc.). Este tipo de análisis provee información valiosa sobre las características morfológicas de las superficies modificadas, ya que la respuesta voltamperométrica de dichas superficies es sensible al tamaño, cantidad y distribución de sitios modificados [37,38]. Por consiguiente, en la

presente sección se analiza la respuesta voltamperométrica de las películas NT-TiO₂ (amorfa y cristalizada) modificadas con nanocristales y microcristales de Au (NT-TiO₂/Au).

Las mediciones por voltamperometría cíclica se llevaron a cabo empleando como sondas redox las cuplas Fe(CN)₆^{3-/4-} y Fe^{3+/2+}, las que poseen diferente reversibilidad electroquímica y permiten además trabajar a distintos valores de pH. En la **Figura 5.6a** se muestra, en forma comparativa, la respuesta j/E potenciodinámica a 0,05 V s⁻¹ obtenida en una solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6), correspondiente a un electrodo masivo de Au policristalino (de geometría plana) y a la película NT-TiO₂/Au modificada (Q_c = 13,2 mC cm⁻²). Adicionalmente, se muestra la respuesta de la película NT-TiO₂/Au en Na₂SO₄ 0,1 M, en ausencia de la sonda redox.

La respuesta j/E obtenida sobre Au masivo muestra el perfil típico de una reacción cuasi-reversible de transferencia de un electrón controlada por difusión lineal semi-infinita, con picos de corriente anódico y catódico muy bien definidos, y con una diferencia de potencial entre ellos, ΔE_p, de ~ 0,11 V. Los picos anódico y catódico corresponden a los procesos de oxidación de Fe(CN)₆⁴⁻ y de reducción de Fe(CN)₆³⁻, respectivamente. En relación con la respuesta de la película NT-TiO₂/Au en ausencia de la sonda redox, se observa que el perfil j/E es similar al obtenido con la película sin modificar (Sección 4.3.4),

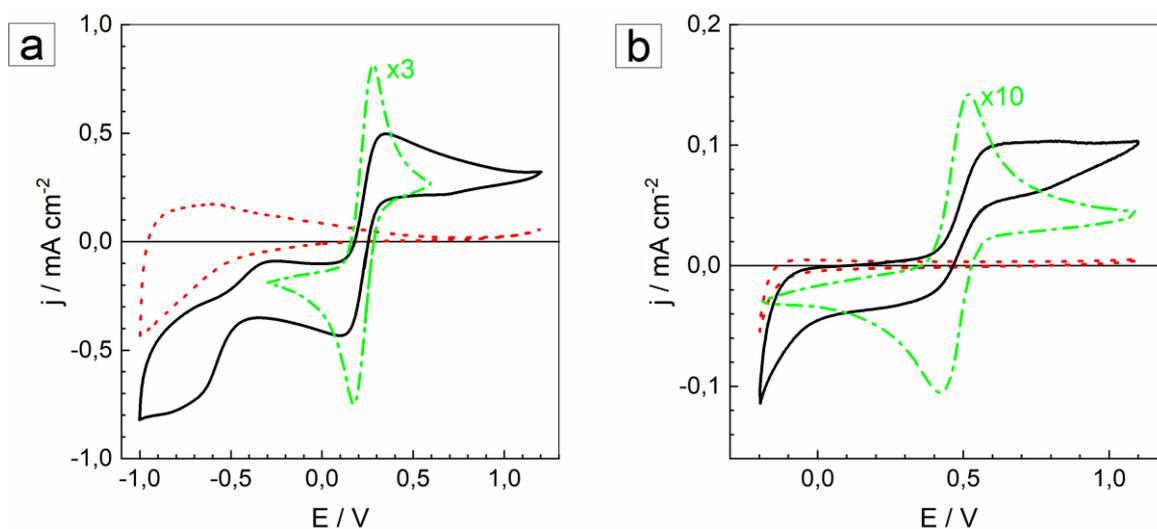


Figura 5.6. Respuesta j/E potenciodinámica a 0,05 V s⁻¹ obtenida en una solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) (a) y en una solución de Fe^{3+/2+} 10 mM en H₂SO₄ 0,5 M (pH 0,3) (b). Película NT-TiO₂/Au (—); electrodo masivo de Au (---); película NT-TiO₂/Au en Na₂SO₄ 0,1 M (····) en ausencia de la sonda redox. A fines de poder comparar las curvas de j/E, las corrientes medidas para el electrodo masivo de Au frente a las sondas redox empleadas fueron divididas por los factores indicados en cada figura.

mostrando un leve pasaje de corriente entre 0 y 1,2 V asociado con el comportamiento capacitivo de la interfaz *NT-TiO₂/solución* y un mayor pasaje de corriente entre -1 V y 0 V debido a los procesos redox de la cupla Ti^{4+}/Ti^{3+} dentro de la película de TiO_2 .

Con respecto a la respuesta *j/E* de la película *NT-TiO₂/Au*, se observa que hay un pico de corriente anódico y otro catódico, localizados en la misma región de potencial que los picos asociados al electrodo de Au, indicando que las reacciones de oxidación/reducción de la cupla toman lugar en la superficie de los microcristales y nanocristales de Au. Sin embargo, se advierte que la separación entre los picos es mayor ($\Delta E_p \sim 0,25$ V), indicando un aumento aparente en la irreversibilidad de la reacción redox. Además, se observa que los picos son más anchos y presentan una densidad de corriente menor en relación al electrodo de Au. Este comportamiento evidencia el impacto que tiene la presencia de microcristales y nanocristales de Au sobre la respuesta *j/E* de la película *NT-TiO₂/Au*. Por último, se obtiene un pico catódico adicional no muy definido a $\sim -0,75$ V, que se atribuye a la reducción de $Fe(CN)_6^{3-}$ sobre la superficie del TiO_2 .

Por otra parte, en la **Figura 5.6b** se muestra la respuesta *j/E* potenciodinámica a $0,05$ V s⁻¹ obtenida en una solución de $Fe^{3+/2+}$ 10 mM en H_2SO_4 0,5 M (pH 0,3), correspondiente al electrodo masivo de Au policristalino y a la película *NT-TiO₂/Au* modificada con $Q_c = 13,2$ mC cm⁻². Se observa que la respuesta *j/E* del electrodo de Au es similar a la obtenida con la cupla $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, obteniéndose el perfil típico de una reacción cuasi-reversible controlada por difusión lineal semi-infinita. En relación a la respuesta *j/E* de la película *NT-TiO₂/Au*, se observa que el pasaje de corriente anódica y catódica es menor que los correspondientes sobre el electrodo de Au. Asimismo, se advierte que la corriente tanto anódica, como catódica, aumenta hasta alcanzar un valor límite que se mantiene aproximadamente constante en un amplio intervalo de potencial, indicando que existen diferentes contribuciones de corriente. Por consiguiente, y a fin de simplificar el análisis de los voltamperogramas, se realizaron mediciones a distintas velocidades de barrido utilizando sólo las especies reducidas de las cuplas redox. En ambos casos, el barrido se inició desde el potencial de circuito abierto (corriente cero) hacia potenciales positivos con el fin de registrar solamente el pico de corriente anódico correspondiente a la oxidación de las especies $Fe(CN)_6^{4-}$ o Fe^{2+} .

En la **Figura 5.7a y b** se muestra la respuesta *j/E* de la película *NT-TiO₂/Au* obtenida a distintas velocidades de barrido usando $Fe(CN)_6^{4-}$ 10 mM en Na_2SO_4 0,1 M (pH 6) (a) y

Fe²⁺ 10 mM en H₂SO₄ 0,5 M (pH 0,3) (b), respectivamente. En el primer caso, se observa un pico anódico ancho cuya corriente de pico aumenta a medida que incrementa la velocidad de barrido. Asimismo, se advierte que el pico tiende a perder su forma a altas velocidades de barrido, ya que las corrientes tienden hacia valores límite. Por otro lado, en las respuestas j/E correspondientes a la oxidación de Fe²⁺ (**Fig. 5.7.b**), se observa que el pasaje de corriente anódica también aumenta con la velocidad de barrido, definiéndose claramente dos máximos de corriente bien marcados a $\sim 0,57$ V y $\sim 0,83$ V, indicando que la oxidación de la sonda redox sobre la película NT-TiO₂/Au ocurre por un proceso más complejo que sobre un electrodo de Au masivo.

En ese sentido, con fin del corroborar lo anteriormente planteado, se analizó la dependencia de la densidad de corriente del pico anódico (j_{pa}) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$), ya que usualmente para una reacción controlada por difusión lineal semi-infinita, j_{pa} varía linealmente con $v^{1/2}$ y debe pasar por el origen de coordenadas. En los recuadros de la **Figura 5.7a y b** se muestran los gráficos j_{pa} vs. $v^{1/2}$ correspondientes a la oxidación de Fe(CN)₆⁴⁻ y Fe²⁺, respectivamente. Se observa que en ambos gráficos no hay una dependencia lineal entre j_{pa} y $v^{1/2}$ en el intervalo de velocidades aplicado, lo cual confirma que las reacciones faradaicas de las cuplas redox sobre la película NT-TiO₂/Au no están controladas únicamente por un proceso de difusión lineal semi-infinita. Cabe resaltar

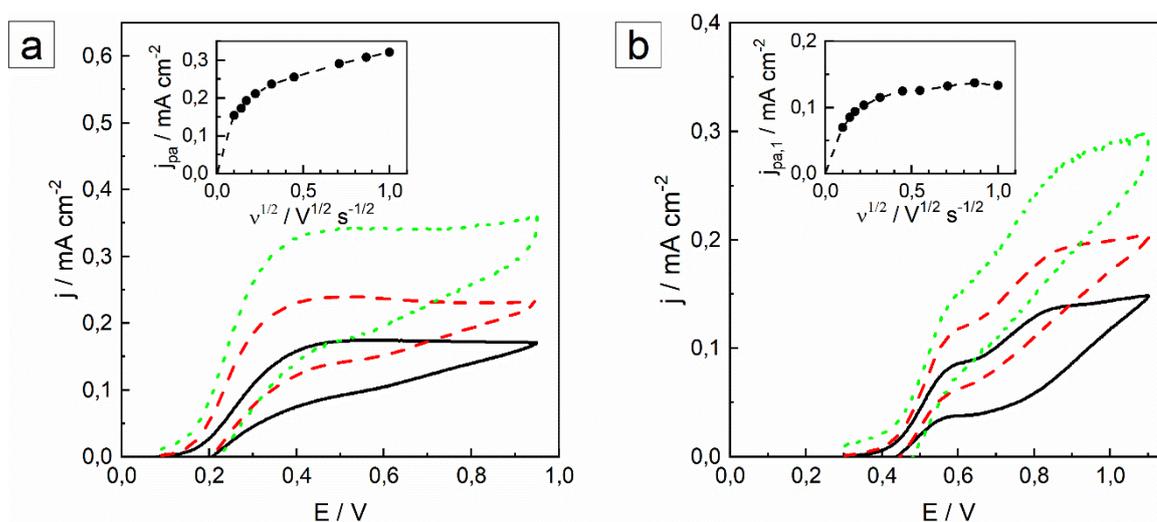


Figura 5.7. Respuesta j/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au obtenida en una solución de Fe(CN)₆⁴⁻ 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) (a) y en una solución de Fe²⁺ 10 mM en H₂SO₄ 0,5 M (pH 0,3) (b) a diferentes velocidades de barrido: 0,02 V s⁻¹ (—) ; 0,1 V s⁻¹ (- -) y 1 V s⁻¹ (····). Los recuadros muestran la dependencia de la densidad de corriente anódica de pico (j_{pa}) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$).

que en el gráfico correspondiente a la oxidación Fe^{2+} (b), se analizó solamente la variación de corriente del pico ubicado a $\sim 0,57$ V.

A fin de interpretar este comportamiento, se empleó el modelo teórico de difusión sobre electrodos modificados con arreglos de micro o nanopartículas propuesto por Compton [37–39]. Este modelo considera que la forma y magnitud de la respuesta voltamperométrica de un electrodo modificado con un arreglo de partículas, en el cual la transferencia electrónica ocurre exclusivamente sobre la superficie de las mismas, está relacionada directamente con el régimen de transporte de masa que controla el proceso faradaico. Dicho régimen de transporte se define en términos de los grados de solapamiento de las capas difusionales de las partículas, que a su vez dependen de su tamaño y distribución, el tiempo del experimento y la naturaleza de la sonda redox (constante de velocidad heterogénea, k^0). A continuación, se muestra un esquema representativo (**Figura 5.8**) de los cuatro casos o comportamientos difusionales que predice el modelo para un electrodo modificado con un arreglo de partículas de igual tamaño distribuidas homogéneamente, en función del tiempo de duración del experimento.

El caso 1 corresponde a muy bajos cubrimientos de partículas o tiempos muy cortos (altas velocidades de barrido), donde el espesor de la capa difusional es pequeño comparado con el diámetro de las partículas. Como consecuencia, el transporte de masa es controlado por difusión lineal, tal como ocurre en un electrodo de geometría plana con dimensiones

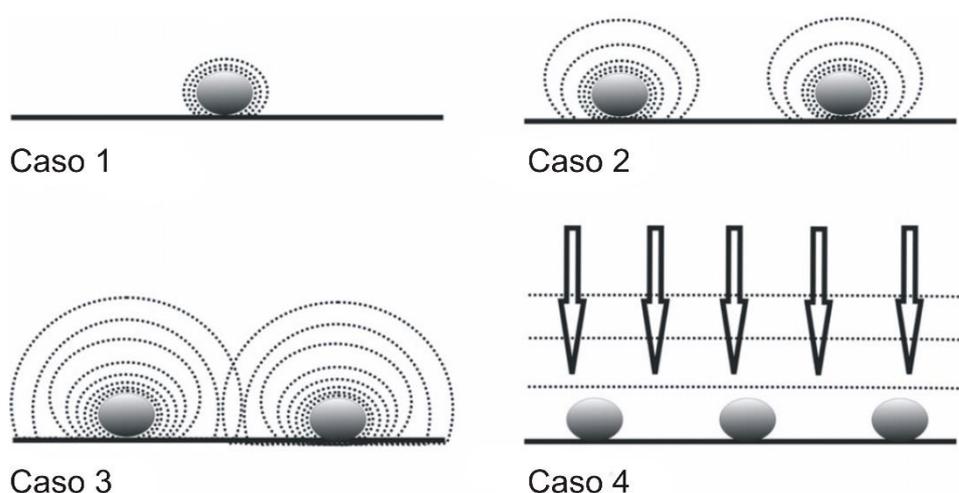


Figura 5.8. Esquema representativo de los comportamientos difusionales para un electrodo modificado con un arreglo de partículas. Caso 1: difusión lineal para cada partícula. Caso 2: difusión radial. Caso 3: difusión radial convergente. Caso 4: difusión lineal por solapamiento completo de las capas difusionales [37].

macroscópicas. En el caso 2, los tiempos son más largos que en el caso 1, o las partículas se encuentran lo suficientemente alejadas, produciendo un aumento del espesor de la capa difusional, pero sin causar su solapamiento, por lo que el transporte presenta contribuciones importantes de difusión radial. Para el caso 3, los tiempos son más largos que en los casos anteriores (o las partículas están más cercanas por haber un mayor cubrimiento) y las capas difusionales individuales se solapan parcialmente. Esto conlleva a que el transporte esté controlado por difusión radial convergente. Finalmente, en el caso 4, los tiempos son tan largos (bajas velocidades de barrido) o el cubrimiento superficial es tan alto, que las capas difusionales de las partículas se solapan de forma completa resultando en un transporte nuevamente controlado por difusión lineal.

De acuerdo con estas consideraciones, se pueden obtener simulaciones numéricas de la respuesta voltamperométrica para electrodos modificados con partículas para diferentes velocidades de barrido [37–39], esperando que la respuesta potenciodinámica presente la misma forma para altas y bajas velocidades de barrido (casos 1 y 4), con picos de corriente anódico y catódico bien definidos, similarmente a lo obtenido para un electrodo macroscópico. Por otro lado, a velocidades de barrido intermedias (casos 2 y 3), la separación entre los picos de corriente aumenta (aumento aparente de la irreversibilidad de la transferencia electrónica) y el pasaje de corriente incrementa ya que el transporte de masa es más efectivo debido a la difusión radial. Adicionalmente, los picos de corriente suelen ser más anchos y, en determinadas condiciones experimentales, es posible que no se defina un pico y la respuesta voltamperométrica adopte una forma sigmoideal.

En base al modelo descrito, los cambios observados en la forma de la respuesta voltamperométrica de la película NT-TiO₂/Au respecto al electrodo masivo de Au, son consecuencia directa de procesos complejos de difusión lineal y/o radial de las sondas redox hacia la superficie de cristales de Au. Esta complejidad está generada por la irregularidad morfológica de los cristales, la distribución de tamaños y la disposición sobre la película. Por otro lado, las diferencias de forma y definición de las curvas de corriente obtenidas usando sondas de diferente naturaleza, estarían relacionadas con los valores de las constantes de velocidad heterogéneas (k^0) de las sondas redox empleadas, ya que k^0 de la cupla Fe(CN)₆^{3-/4-} ($\sim 10^{-1}$ cm s⁻¹) es dos órdenes de magnitud mayor que la de la cupla Fe^{3+/2+} ($\sim 10^{-3}$ cm s⁻¹). Finalmente, la diferenciación de las contribuciones de corriente en la respuesta obtenida empleando la hemicupla Fe²⁺, probablemente es causada por un efecto

combinado de baja constante de velocidad de la cupla $\text{Fe}^{3+/2+}$ y las velocidades de barrido empleadas.

Por otra parte, también se estudió la respuesta voltamperométrica de las películas cristalizadas a diferentes temperaturas y luego modificadas con Au. En la **Figura 5.9a y b** se muestra la respuesta potenciodinámica de las películas NT-TiO₂-400/Au (a) y NT-TiO₂-600/Au (b), a 0,05 V s⁻¹ obtenida en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) y en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) en ausencia de la sonda redox, respectivamente. A modo comparativo, se muestra la respuesta j/E típica del electrodo masivo de Au descrita previamente para una reacción cuasi-reversible controlada por difusión lineal semi-infinita. Se observa que la respuesta j/E de las películas NT-TiO₂-400/Au y NT-TiO₂-600/Au en ausencia de la sonda redox, muestran el mismo comportamiento que se describió para la película NT-TiO₂/Au (**Figura 5.6**), observándose una región de potencial con un leve pasaje de corriente capacitiva y otra región con pasaje de corriente asociada a los procesos redox de la cupla $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$.

Por otro lado, en presencia de la sonda redox se advierte que la respuesta j/E de las películas NT-TiO₂-400/Au y NT-TiO₂-600/Au son similares, ya que ambas muestran un pico de corriente anódico y otro catódico, localizados en la misma región de potencial que los

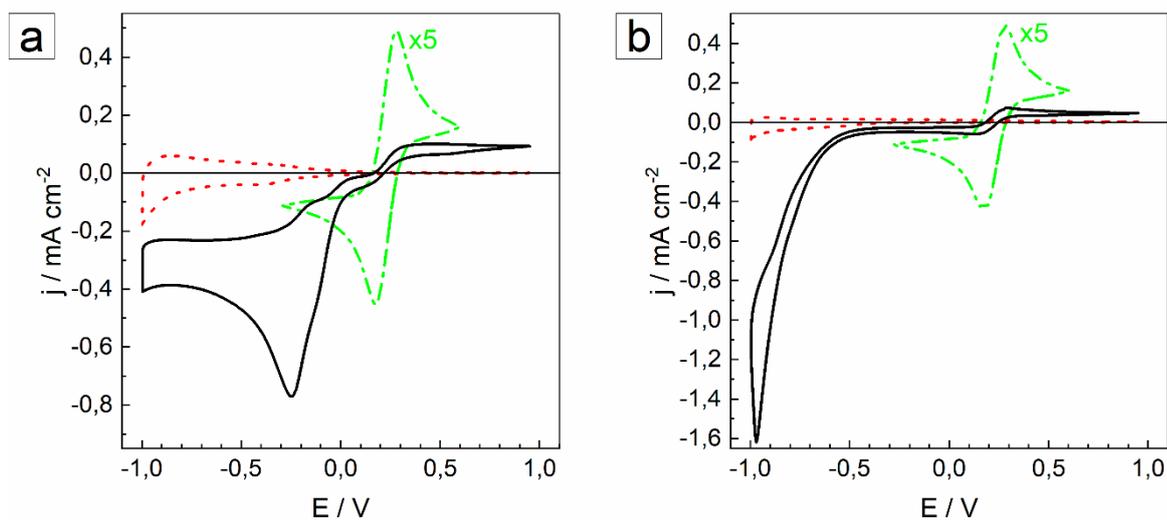


Figura 5.9. Respuestas j/E potenciodinámica a 0,05 V s⁻¹ obtenida en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) para las películas NT-TiO₂-400/Au (—) (a) y NT-TiO₂-600/Au (—) (b), y el electrodo de Au (—•—). Respuesta j/E de las películas NT-TiO₂-400/Au (····) (a) y NT-TiO₂-600/Au (····) (b) obtenida a 0,05 V s⁻¹ en Na₂SO₄ 0,1 M (sin sonda redox). A fines de poder comparar las curvas de j/E , las corrientes medidas para el electrodo masivo de Au frente a las sondas redox empleadas fueron divididas por los factores indicados en cada figura.

picos del electrodo de Au. Asimismo, se observa que dichos picos son más anchos y presentan menor pasaje de corriente que los picos correspondientes al electrodo de Au. Adicionalmente, se advierte que las respuestas de las NT-TiO₂-400/Au y NT-TiO₂-600/Au presentan un pico catódico adicional localizado a -0,25 V y -0,97 V, respectivamente, que corresponde a la reducción de Fe(CN)₆³⁻ sobre la superficie del TiO₂.

Por otra parte, la comparación de las respuestas j/E de las películas NT-TiO₂-400/Au y NT-TiO₂-600/Au con la de la película NT-TiO₂/Au (**Figura 5.6a**), muestra que los pasajes de corriente son menores para las películas cristalizadas. Esta tendencia está en concordancia con los valores de fracción (ω) determinados por voltamperometría cíclica para cada una de las películas, los cuales disminuyen con la temperatura de cristalización. Esto indica claramente que la cristalización del TiO₂ afecta los procesos de transferencia de carga que toman lugar sobre la superficie de los cristales de Au. En el caso particular de la película NT-TiO₂-400/Au, queda evidenciado que la transferencia de carga está fuertemente inhibida ya que solo el 6 % de área real expuesta por los nanocristales es activa electroquímicamente, tal como se indicó en la Sección 5.2.1.1. De acuerdo con algunos reportes, la eficiencia de la transferencia de carga a través de una interfaz TiO₂/Au depende del ancho de la región de carga espacial y de la barrera de energía de Schottky que se produce cuando entran en contacto eléctrico el TiO₂ y el Au. A su vez, el ancho de la región de carga espacial depende de la cantidad de portadores de carga (N_D). Cuando la cantidad N_D incrementa, la región de carga espacial se reduce y la velocidad de transferencia de carga a través de la interfaz aumenta [40,41]. En ese sentido, es posible que la transferencia de carga esté considerablemente inhibida en la película NT-TiO₂-400/Au porque la cantidad de N_D en la película cristalizada a 400 °C es menor que en la película amorfa, tal como se indicó en el capítulo anterior a partir del análisis Mott-Schottky.

Como resumen de los resultados mostrados en esta sección, se puede concluir que la modificación de las películas NT-TiO₂ aplicando un escalón simple de potencial, permite generar cristales de Au en toda la estructura nanotubular. A partir de la caracterización morfológica de las películas NT-TiO₂/Au, se pudo evaluar la forma, tamaño y distribución de los cristales. Adicionalmente, se estudió el efecto de la cristalinidad de las películas sobre el proceso de formación y crecimiento de los cristales, encontrándose cambios importantes en sus parámetros morfológicos. Además, se pudo determinar, a partir del análisis morfológico y mediciones de voltamperometría cíclica, que no todos los cristales

depositados sobre las películas cristalizadas son activos para los procesos de transferencia de carga. Por otra parte, el análisis de las respuestas j/E potenciodinámicas de las películas NT-TiO₂/Au usando sondas redox de cinética conocida, permitió inferir que los microcristales y nanocristales dispuestos en las películas se comportan como un arreglo de microelectrodos que dan lugar a regímenes complejos de difusión.

5.2.2 Electrodeposición aplicando pulsos de potencial

La electrodeposición de Au aplicando pulsos consecutivos de potencial se utilizó como una técnica alternativa para modificar las películas NT-TiO₂, ya que tiene la ventaja de incrementar la densidad de depósitos, así como también de generar depósitos más homogéneos y con una mejor calidad morfológica debido a un mayor control de los gradientes de concentración de las especies a depositar [42,43]. La técnica consiste en alternar rápidamente el potencial entre dos valores de potencial diferentes, dando como resultado una serie de pulsos. El tiempo de duración de cada pulso y el número de pulsos aplicados, son los parámetros experimentales que determinarán las características morfológicas del material depositado.

En la **Figura 5.10** se muestra un esquema representativo de la secuencia de pulsos de potencial aplicados en el proceso de electrodeposición. Partiendo del potencial de circuito abierto, cada pulso consistió en aplicar un potencial de -0,1 V (donde ocurre la electrodeposición) durante 40 ms, seguido de un cambio abrupto a 0 V durante 90 ms. La variación entre estos dos potenciales se realizó hasta completar 200 pulsos de potencial. En el periodo total de tiempo en el que se completaron los pulsos, la densidad de carga catódica pasada fue de ~ 14 mC/cm², similar a la utilizada en la modificación de las películas aplicando un escalón simple de potencial. Adicionalmente, en la **Figura 5.10** también se muestra la respuesta de densidad de corriente/tiempo registrada durante el proceso de electrodeposición, donde se observa que cada vez que el potencial cambia a -0,1 V la densidad de corriente aumenta rápidamente debido a la electroreducción de Au(III) y luego decae suavemente como resultado del agotamiento de Au(III) en las cercanías de la superficie de la película [43,42]. Asimismo, se advierte que cuando el potencial cambia a 0 V, la densidad de corriente disminuye abruptamente y luego aumenta suavemente hasta alcanzar una corriente límite.

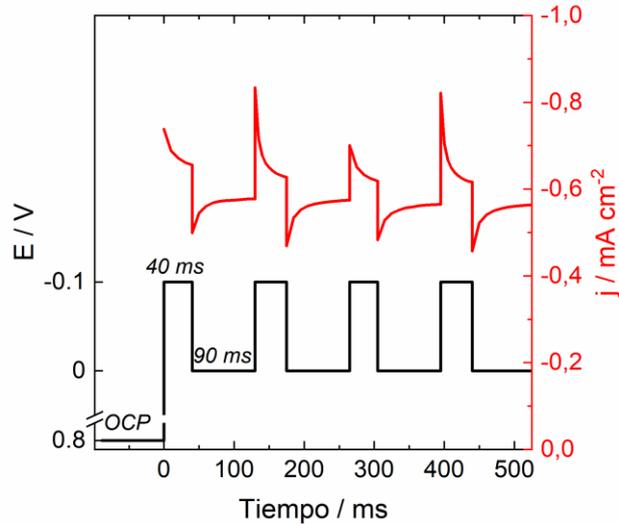


Figura 5.10. Esquema representativo de la secuencias de pulsos de potencial aplicados en el proceso de electrodeposición (—). Perfil de densidad de corriente-tiempo registrado durante la aplicación de los pulsos (—).

En la **Figura 5.11a y b** se muestran las imágenes FE-SEM a diferentes magnificaciones correspondientes a la película NT-TiO₂/Au obtenida aplicando pulsos consecutivos de potencial, observándose la presencia de microcristales y nanocristales dispersos sobre toda la superficie de la película. Asimismo, se advierte que los microcristales están localizados sobre las imperfecciones morfológicas de la película, un comportamiento que está en línea con el mecanismo de formación y crecimiento de microcristales planteado previamente.

A partir del análisis estadístico de las imágenes FE-SEM, se determinó que los microcristales y nanocristales presentan una distribución de tamaños entre 2-6 μm y

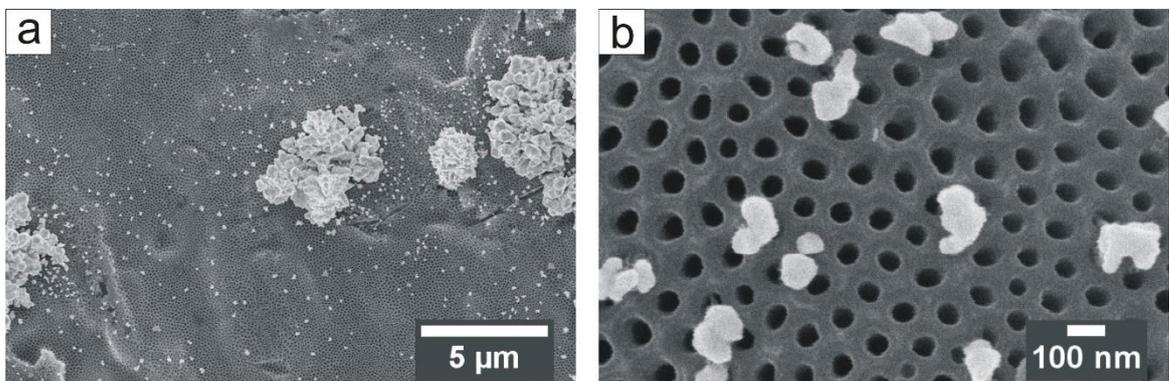


Figura 5.11. Imágenes FE-SEM de menor (a) y mayor magnificación (b) correspondientes a la película NT-TiO₂/Au Au aplicando pulsos de potencial.

60-140 nm, respectivamente. Asimismo, los valores de densidad de depósitos correspondientes a los microcristales y nanocristales son $7,1 \times 10^5$ y $7,3 \times 10^7$ depósitos/cm², respectivamente. Estos valores indican que hay un incremento en la densidad de depósitos de microcristales y nanocristales respecto a los obtenidos para las películas amorfas modificadas mediante la aplicación de un escalón simple de potencial. Este incremento está relacionado con el restablecimiento de la concentración de Au(III) que se produce en las cercanías de la superficie cada vez que el potencial cambia a 0 V y se mantiene en ese valor durante 90 ms. Dicho restablecimiento permite que la electroreducción de Au(III) tome lugar en una mayor cantidad de sitios de la película NT-TiO₂ cuando el potencial cambia nuevamente a -0,1 V. Por otra parte, mediante voltamperometría cíclica de la reducción de óxido de oro, se determinó que la fracción de área superficial (ω) para la película NT-TiO₂/Au es de 1,8. Esto significa que el área superficial expuesta por los cristales es aproximadamente dos veces mayor que el área geométrica de un electrodo plano, lo cual está en concordancia con el marcado incremento en la densidad de depósitos de microcristales y nanocristales.

5.2.2.1 Caracterización electroquímica mediante sondas redox

La película NT-TiO₂/Au obtenida aplicando pulsos de potencial se caracterizó por voltamperometría cíclica empleando las cuplas redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ y Fe³⁺/Fe²⁺. En la **Figura 5.12a y b** se muestra la respuesta j/E potenciodinámica a 0,05 V s⁻¹ obtenida en una solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) y en una solución de Fe^{3+/2+} 10 mM en H₂SO₄ 0,5 M (pH 0,3), respectivamente, para la película NT-TiO₂/Au y el electrodo masivo de Au policristalino. Adicionalmente, se muestra la respuesta de la película NT-TiO₂/Au en ausencia de las sondas redox.

En la **Figura 5.12a** se observa que la respuesta j/E de la película NT-TiO₂/Au es muy similar a la del electrodo masivo de Au, tanto en forma como magnitud de la densidad de corriente de pico. Se obtienen un pico anódico y otro catódico bien definidos, con una separación $\Delta E_p \sim 0,12$ V, ligeramente mayor que la correspondiente al electrodo de Au (0,11 V). Asimismo, se observa que el pasaje de corriente anódica y catódica es similar al obtenido para el electrodo de Au y sustancialmente mayor a los de la película NT-TiO₂/Au obtenida usando un escalón simple de potencial (**Figura 5.6a**). Por otro lado, en la **Figura 5.12b** se advierte que la respuesta j/E de la película cambia sustancialmente su forma

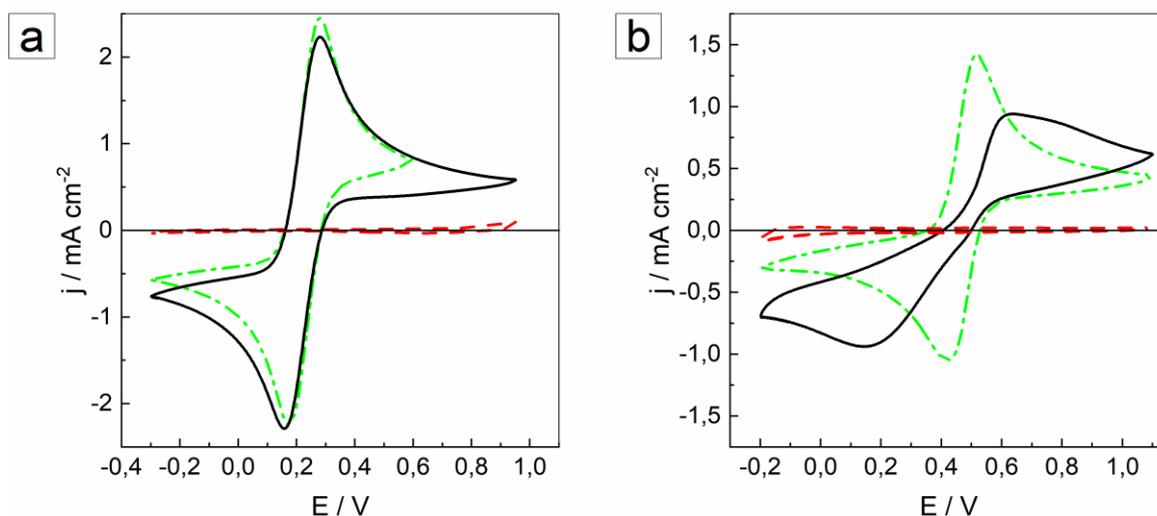


Figura 5.12. Respuesta j/E potenciodinámica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ obtenida en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 10 mM en Na_2SO_4 0,1 M (pH 6) (a) y en una solución de $\text{Fe}^{3+/2+}$ 10 mM en H_2SO_4 0,5 M (pH 0,3) (b) para la película NT-TiO₂/Au (—) y el electrodo de Au (- - -). Respuesta j/E de la película NT-TiO₂/Au en Na_2SO_4 0,1 M (- - -) (a) y en H_2SO_4 0,5 M (- - -) (pH 0,3) (b).

con la cupla $\text{Fe}^{3+/2+}$. Los picos anódico y catódico son más anchos y presentan menor pasaje de corriente en relación con el electrodo masivo de Au, indicando un efecto importante en la transferencia de carga. Además, se observa que la separación entre los picos anódico y catódico incrementa considerablemente ($\Delta E_p = 0,5 \text{ V}$), indicando que se produce un aumento aparente de la irreversibilidad de las reacciones redox, como así también más de una componente de corriente.

Este comportamiento muestra una vez más la influencia que tiene la naturaleza de la cupla sobre el régimen difusional que controla los procesos redox. Cuando se usa la cupla $\text{Fe}^{3+/2+}$ son evidentes las múltiples contribuciones de corriente que tienen los picos anódico y catódico, debido a procesos complejos de difusión radial y/o lineal. Sin embargo, dichas contribuciones no se advierten cuando se emplea la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ debido a su alta constante de velocidad heterogénea, y por el contrario se observa una respuesta similar a la del electrodo de Au que indicaría que los procesos redox están controlados, al menos mayoritariamente, por un régimen de difusión lineal.

En ese sentido, con el objetivo de analizar el comportamiento difusional de la película utilizando la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica a distintas velocidades de barrido utilizando sólo la especie reducida de dicha cupla redox, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. En la Figura 5.13a se muestra la respuesta j/E de la película NT-TiO₂/Au obtenida

en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 10 mM en Na_2SO_4 0,1 M (pH 6) a distintas velocidades de barrido, observándose que la corriente del pico anódico incrementa con la velocidad de barrido. Asimismo, se advierte que no hay cambios considerables en la forma del pico en el intervalo de velocidades de barrido estudiadas. Por otro lado, el gráfico j_{pa} vs. $v^{1/2}$ (**Figura 5.13b**) muestra claramente que no hay una dependencia lineal entre j_{pa} y $v^{1/2}$ que permita concluir que la reacción redox usando la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4}$ está controlada por un régimen único de difusión lineal semi-infinita.

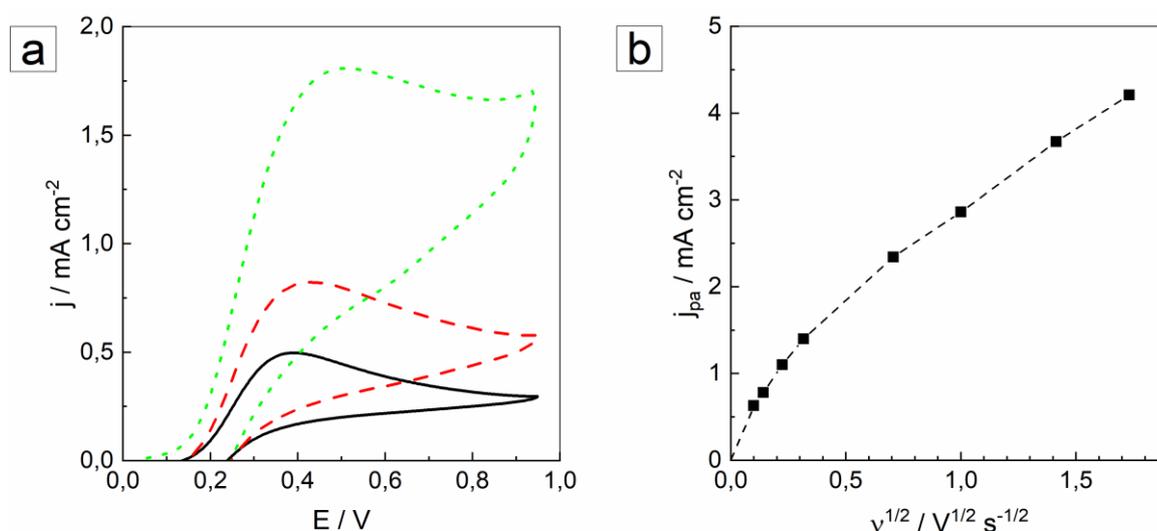


Figura 5.13. a) Respuesta j/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au obtenida en una solución de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 10 mM en Na_2SO_4 0,1 M (pH 6) a diferentes velocidades de barrido: 0,02 V s⁻¹ (—) ; 0,1 V s⁻¹ (- -) y 1 V s⁻¹ (···). b) Gráfico de la densidad de corriente anódica de pico (j_{pa}) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$).

En resumen, se puede decir que la modificación de las películas NT-TiO₂ aplicando pulsos de potencial, permitió obtener microcristales y nanocristales distribuidos en toda la película. A partir del análisis morfológico, se determinó que la modificación utilizando esta técnica incrementa sustancialmente los valores de densidad de depósitos con respecto a la modificación aplicando un escalón simple de potencial. Dicho incremento se vio reflejado en la fracción de área (ω) expuesta por los cristales. Por otra parte, las mediciones electroquímicas realizadas empleando sondas redox, permitieron evidenciar el complejo comportamiento difusional que exhibe el arreglo de microcristales y nanocristales presentes en la película.

5.3 Inmovilización de NPs de Au comerciales asistida por monocapas autoensambladas sobre películas NT-TiO₂

La formación de monocapas autoensambladas (self-assembled monolayers, SAMs) sobre la superficie de metales u óxidos metálicos es una estrategia comúnmente empleada para modificar las propiedades interfaciales del material (reactividad, resistencia a la corrosión, hidrofobicidad, etc.), como así también para unir o conectar dos entidades (moléculas, nanoestructuras, polímeros, biomoléculas, etc.) en la formación de supraestructuras [1,12]. Las SAMs se generan espontáneamente cuando las moléculas de un adsorbato se unen o anclan a un sustrato, desde una fase vapor o líquida, formando arreglos bidimensionales ordenados y estables en su superficie. Por lo general, para la funcionalización de superficies metálicas o películas de óxido se emplean moléculas orgánicas, las que poseen tres regiones características en su estructura (**Figura 5.14**): un grupo terminal que define la funcionalidad química de la superficie expuesta al medio, un grupo cabeza responsable de la unión del adsorbato con el sustrato y un grupo espaciador que conecta los grupos cabeza y terminal.

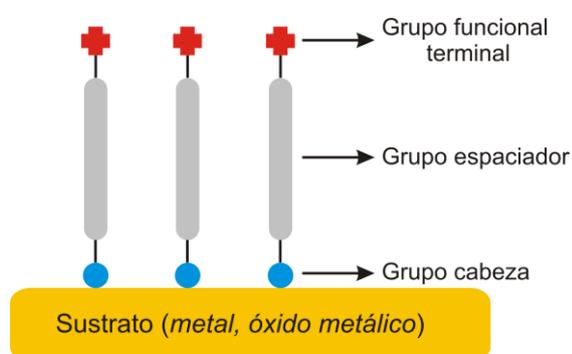


Figura 5.14. Esquema representativo de la estructura de una SAM.

Generalmente, para la construcción de SAMs sobre superficies de óxidos metálicos, se emplean adsorbatos que poseen ácidos carboxílicos, ésteres, siloxanos o ácidos fosfónicos como grupo cabeza. Estos grupos funcionales normalmente interactúan con los grupos hidroxilos (-OH) superficiales presentes en los óxidos metálicos, mediante una reacción de condensación [12,44]. Por su parte, los grupos terminales que constituyen la interfaz SAM/medio pueden tener distintas funciones químicas como, por ejemplo -CH₃, -NH₂, -OH,

-COOH, -SH. Esta variedad de funciones permite que los grupos terminales puedan emplearse para anclar o inmovilizar distintas moléculas o nanoestructuras, a través de enlaces covalentes, interacciones electrostáticas o de puentes hidrógeno [12,44,45].

Como se mencionó anteriormente, las SAMs se pueden preparar a partir del adsorbato en fase vapor o en solución. La formación por adsorción desde fase gaseosa permite una dosificación muy controlada del material que llega a la superficie, sin embargo, requiere equipamiento muy costoso y especializado como cámaras de evaporación y sistemas de alto vacío controlado. Por ello, el método más ampliamente utilizado es la preparación de SAMs por inmersión del sustrato en una solución con el adsorbato disuelto, debido a la facilidad y simplicidad del protocolo de preparación [12,45].

En la presente sección se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos para la inmovilización de nanopartículas de Au comerciales por inmersión de monocapas autoensambladas sobre la superficie de NT-TiO₂. Para ello, se emplearon ácido isonicotínico (INA) y 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) como moléculas conectoras, o *linkers*.

5.3.1 Inmovilización de NPs de Au utilizando el ácido isonicotínico (INA) como molécula linker

El ácido isonicotínico (INA) tiene propiedades químicas interesantes ya que presenta un grupo ácido carboxílico (-COOH), un átomo de nitrógeno en el anillo piridínico y el sistema π en el propio anillo de piridina (**Figura 5.15**). Además, esta molécula presenta dos equilibrios ácido-base ($pK_{a,1}=1,84$ y $pK_{a,2}=4,86$) y zwitteriónico, tal como se indican en la **Figura 5.15**.

El comportamiento ácido-base de los dos grupos ionizables presentes en el INA (el grupo carboxílico y el nitrógeno del anillo piridínico) permiten que la molécula adopte carga neta positiva, negativa o neutra dependiendo del pH del medio. Esta particularidad convierte al INA en una molécula linker interesante para la inmovilización de nanoestructuras a través de fuerzas electrostáticas, ya que el grupo ionizable que quede expuesto al medio puede generar cargas superficiales en la SAM con los cambios de pH. Por lo tanto, cualquier nanoestructura o biomolécula que tenga una carga opuesta al grupo terminal de la SAM de INA se podría inmovilizar formando estructuras de multicapas.

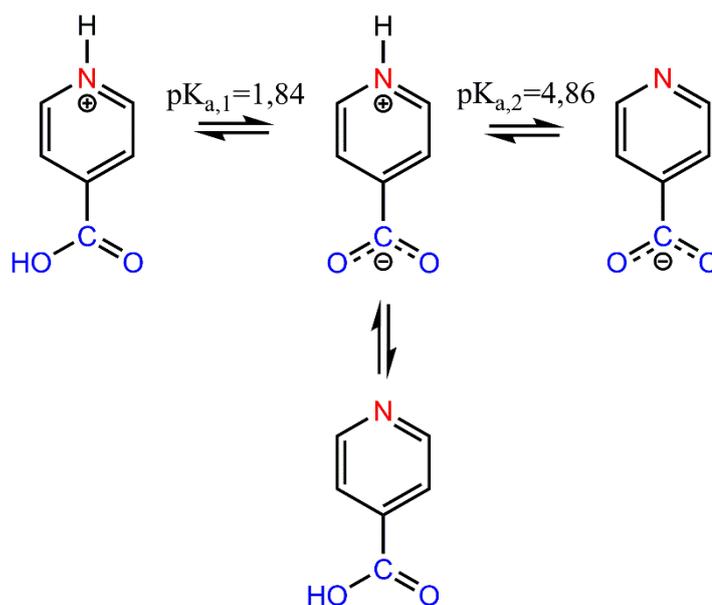


Figura 5.15. Equilibrios ácido-base y zwitteriónico de INA en solución acuosa.

Varios estudios indican que la adsorción de INA sobre el TiO₂ ocurre mediante el grupo carboxilo, dejando expuesto al medio el nitrógeno del anillo piridínico [46–48]. En ese sentido, la estrategia para inmovilizar NPs de Au comerciales estabilizadas con iones citrato (carga neta negativa) consiste en ajustar el pH del medio para que la SAM de INA exponga una carga superficial neta positiva y, de esa forma, se produzca la interacción por fuerzas electrostáticas.

5.3.1.1 Preparación y caracterización de la SAM de INA sobre la película NT-TiO₂

Las monocapas autoensambladas de INA se prepararon por el método de inmersión esquematizado en la **Figura 5.16** sobre películas NT-TiO₂ de características morfológicas conocidas (radio interno ~38 nm; espesor ~2 μm). Estos sustratos se sumergieron durante 24 horas en soluciones de INA 10 mM + buffer de fosfato 50 mM (pH 5) a temperatura ambiente. Después de este tiempo, las muestras se retiraron de la solución de inmersión y se lavaron con H₂O Milli-Q para remover las moléculas de INA no adsorbidas. Posteriormente, las películas NT-TiO₂ modificadas con INA (NT-TiO₂/INA) fueron secadas en un flujo de nitrógeno.

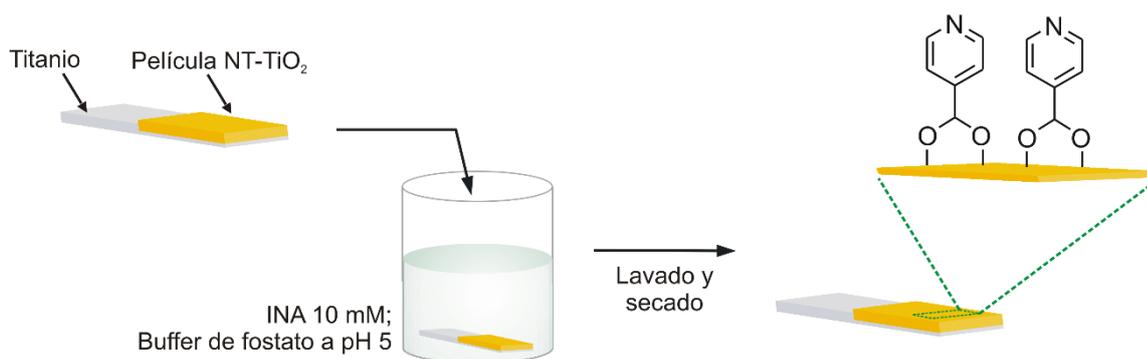


Figura 5.16. Representación esquemática del proceso de modificación superficial de las películas NT-TiO₂ con INA por el método de inmersión.

5.3.1.1a Caracterización mediante ángulo de contacto

Con el fin de evaluar la modificación superficial de la película NT-TiO₂/INA, se realizaron mediciones de ángulo de contacto. Esta técnica es una herramienta práctica y sencilla que usualmente permite hacer un seguimiento cualitativo del cambio en la hidrofiliidad debido a la modificación de superficies con recubrimientos orgánicos. En la **Figura 5.17** se muestran las imágenes de ángulo de contacto de las películas NT-TiO₂ sin modificar (a) y modificada con INA (b), frente a la deposición de una gota de 10 μ L de H₂O Milli-Q sobre las superficies. Se encontraron valores de ángulo de contacto de 83° y 51° para las películas NT-TiO₂ y NT-TiO₂/INA, respectivamente, lo que se asocia con el aumento de la hidrofiliidad de la película NT-TiO₂ debido al proceso de modificación con INA. Esto permite concluir que dicha molécula se estaría adsorbiendo sobre la superficie del TiO₂ y que, al pH de la gota de agua (pH \sim 6), la SAM se encontraría con carga neta.

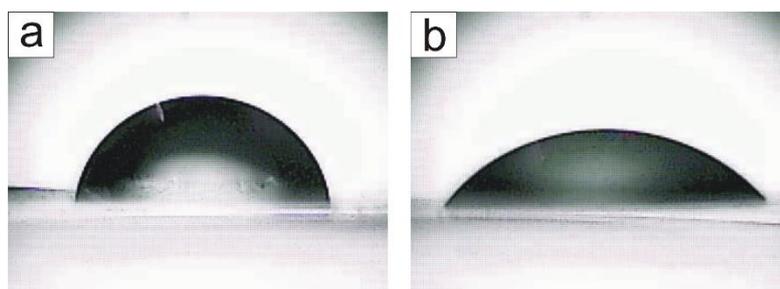


Figura 5.17. Fotografías de ángulo de contacto correspondientes a las películas NT-TiO₂ (a) y NT-TiO₂/INA (b).

5.3.1.1b Caracterización química mediante XPS

Con el propósito de obtener información química relacionada con el proceso de adsorción del INA sobre la superficie del TiO₂, se llevó a cabo la caracterización por Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS). Inicialmente se obtuvieron espectros de barrido amplio (energías de enlace entre 0 y 1300 eV) para las películas NT-TiO₂ y NT-TiO₂/INA, tal como se muestra en la **Figura 5.18**. Se observa que la película NT-TiO₂ muestra la composición química esperable, presentando principalmente las señales correspondientes a las fotoemisiones de los orbitales atómicos Ti 2p (~458 eV) y O 1s (~530 eV), además de algunas transiciones de electrones Auger (energías de enlace >800 eV). Adicionalmente, se observa la presencia de flúor (F 1s a ~685 eV), la cual comúnmente se asocia a la incorporación de iones fluoruro dentro la película de óxido durante el proceso de formación y crecimiento, tal como se discutió en el Capítulo 3. Por su parte, la película NT-TiO₂/INA muestra una nueva señal a ~400 eV, de baja intensidad, asignada a la fotoemisión del orbital 1s del átomo de nitrógeno de INA [46,49,50].

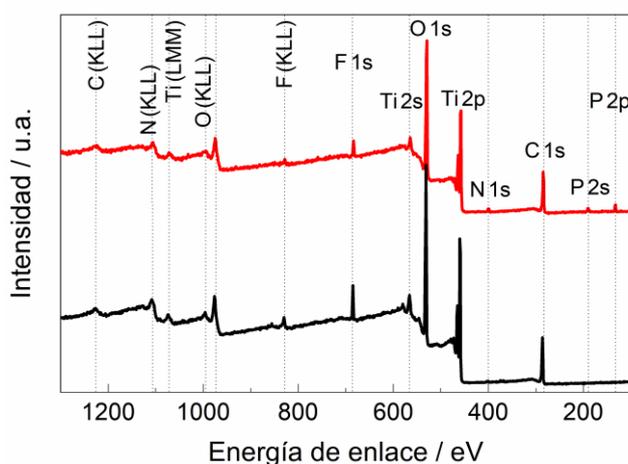


Figura 5.18. Espectros XPS de barrido amplio correspondientes a las películas NT-TiO₂ (—) y NT-TiO₂/INA (—).

Con el objetivo de profundizar en el análisis químico del proceso de adsorción de INA sobre TiO₂, se midieron espectros de alta resolución de los niveles internos N 1s, O 1s, C 1s y Ti 2p para la película NT-TiO₂/INA (**Figura 5.19**). En la **Figura 5.19a** se muestra el espectro de la señal de N 1s y su deconvolución empleando dos contribuciones: una a

401,8 eV (39 % del área total) y otra a 400 eV (61 %), las que se asocian a los átomos de nitrógeno del anillo piridínico protonados ($\geq\text{NH}^+$) y desprotonados ($\geq\text{N}^-$), respectivamente. Además, estos resultados indican que hay una fracción significativa de moléculas de INA que presentan el átomo de N protonado, lo cual es un hecho importante para una etapa posterior de la inmovilización de las NPs de Au, reforzando así lo encontrado en las medidas de ángulo de contacto.

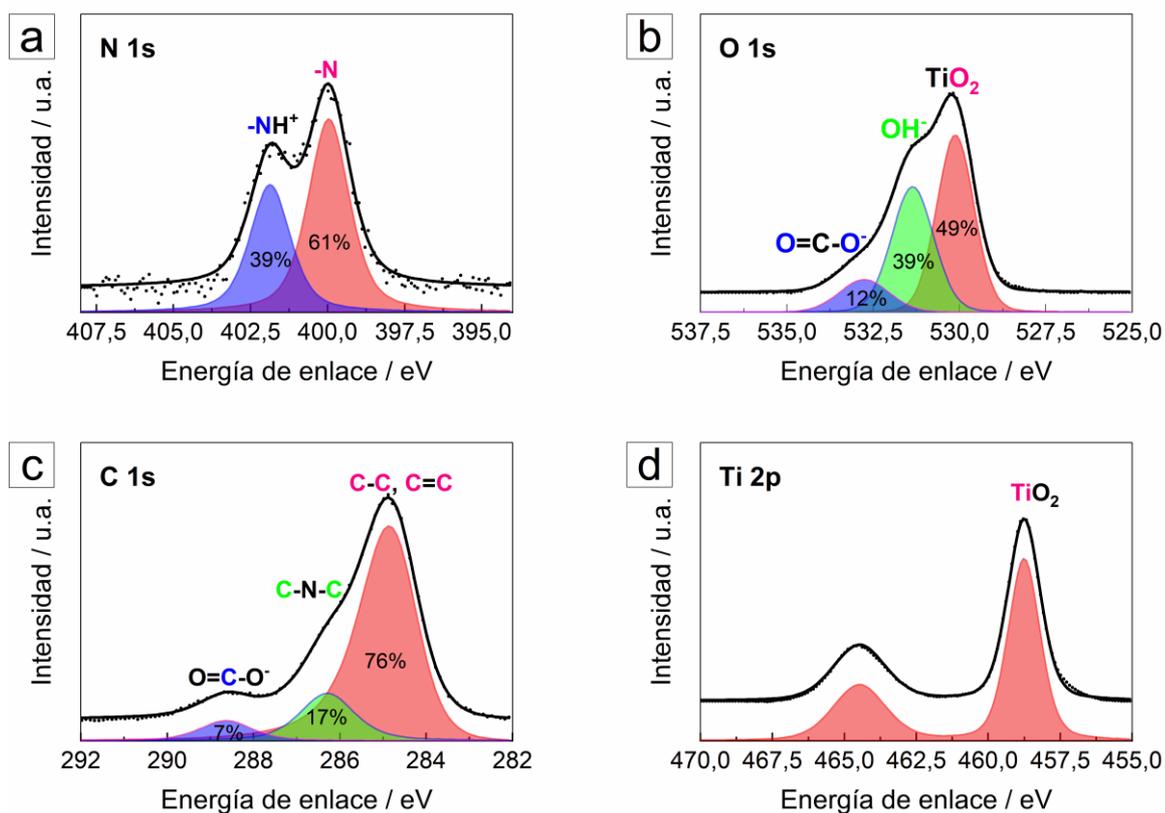


Figura 5.19. Espectro XPS de los niveles internos de N 1s (a), O 1s (b), C 1s (c) y Ti 2p (d) correspondiente a la película NT-TiO₂/INA. Los puntos (•) representan las mediciones experimentales y las líneas continuas (—) los ajustes.

Por otra parte, el espectro de alta resolución para O 1s (**Figura 5.19b**) se deconvolucionó utilizando tres contribuciones: 532,8 eV (12 %), 531,4 eV (39 %) y 530,1 eV (49 %), cuyas energías de enlace se asignan a los átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos ácido carboxílico desprotonado o carboxilato (O-C=O⁻), oxhidrilo (OH⁻) y iones óxido del TiO₂, respectivamente. Estos resultados indican que la molécula de INA se ancla a la superficie del TiO₂ por una unión bidentada a través del grupo carboxilato, quedando entonces los átomos de N de los anillos piridínicos expuestos al medio y pudiendo ser así ionizados [46,49].

Por su parte, la fotoemisión del C 1s (**Figura 5.19c**) se ajustó utilizando tres componentes a 288,7 eV (7 %), 286,3 eV (17 %) y 284,9 eV (76 %). Las dos primeras componentes corresponden al átomo de carbono del grupo carboxilato (O-C=O⁻) y a los átomos de carbono equivalentes del anillo piridínico que están enlazados al átomo de nitrógeno (C-N=C). Por otra parte, la componente a 284,9 eV está asociada a los tres átomos de carbono restantes del anillo piridínico [46,49] y a contribuciones debidas a contaminación de la cámara de vacío o al medio ambiente, ya que la muestra se prepara ex situ.

Finalmente, en la **Figura 5.19d** se muestra la señal de Ti 2p, la cual es típica para el TiO₂ y está caracterizada por el doblete correspondiente al desdoblamiento de la señales Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2}, localizadas a 464,5 eV y 458,8 eV, respectivamente [51,52].

5.3.1.2 Inmovilización de NPs de Au sobre la película NT-TiO₂/INA

La metodología empleada para inmovilizar las NPs, esquematizada en la **Figura 5.20**, consistió en depositar una gota de 10 μL de suspensión de NPs comerciales de Au de 10 nm sobre la superficie de la película NT-TiO₂/INA durante 12 horas. Transcurrido este tiempo de contacto, se removió la gota de NPs y se lavó la película con H₂O Milli-Q. Finalmente, la película NT-TiO₂ modificada con NPs de Au usando INA como linker (NT-TiO₂/INA/NPs-Au), se secó con un flujo suave de nitrógeno.

Para llevar a cabo la inmovilización de estas NPs de Au por fuerzas electrostáticas, se requiere que la película NT-TiO₂/INA adquiera una carga superficial positiva, de tal forma

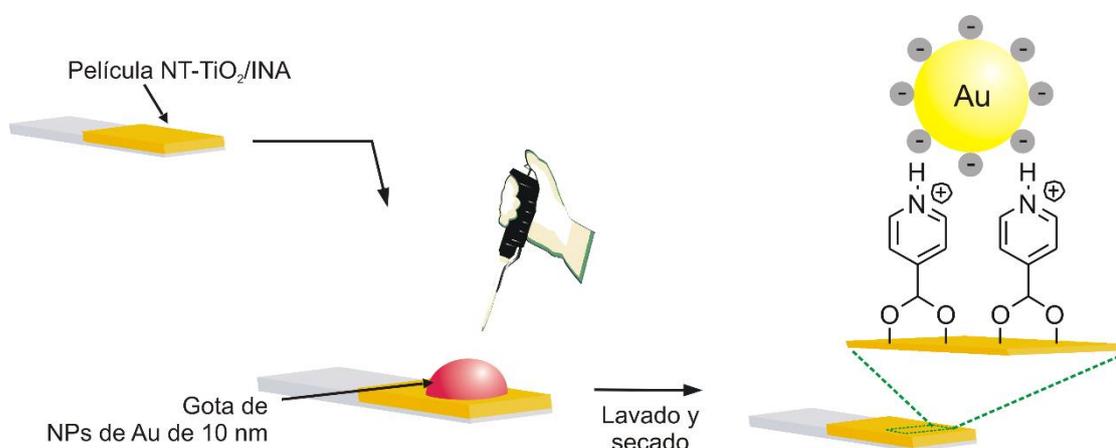


Figura 5.20. Esquema representativo de la inmovilización de NPs de Au comerciales sobre la película NT-TiO₂/INA

que las NPs cargadas negativamente (estabilizadas con citrato) experimenten atracción electrostática con la superficie. En ese sentido, la generación de una carga positiva superficial en la película NT-TiO₂/INA se obtuvo trabajando en condiciones de $\text{pH} \leq \text{pK}_{a,2}$ del INA en solución, ya que de esta forma se genera una fracción importante de átomos de N del anillo piridínico cargados positivamente (protonados). Sin embargo, dado que la suspensión de NPs comerciales presenta un valor de $\text{pH} \sim 5$, se estudió la estabilidad de las NPs frente a una disminución del pH (ver Anexo II), encontrándose que las suspensiones de NPs de Au comerciales a pH 4 y 3 son inestables, produciéndose agregados luego de 12 h de modificados su pH. Pese a ello, se evaluó el impacto de la inmovilización de NPs a diferentes valores de pH sobre la morfología de las estructuras resultantes.

5.3.1.2a Modificación de las películas NT-TiO₂/INA con NPs a diferentes valores de pH

Las películas NT-TiO₂/INA modificadas con suspensiones de NPs de Au a distintos valores de pH se caracterizaron morfológicamente mediante FE-SEM. En las **Figuras 5.21b, c y d** se muestran las imágenes correspondientes a las películas NT-TiO₂/INA/NPs-Au modificadas a pH 5, 4 y 3, respectivamente. Adicionalmente, con el propósito de constatar el efecto del INA en la inmovilización de las NPs, se incluye la imagen de una película NT-TiO₂ no modificada con INA puesta en contacto con las NPs (pH 5) durante 12 h (**Figura 5.21a**).

En cuanto a las películas NT-TiO₂/INA (**Figuras 5.21b-d**), se observan pequeñas partículas o puntos más brillantes, de dimensiones estimadas cercanas a los 10 nm, que pueden asignarse a la presencia de las NPs de Au inmovilizadas bajo todas las condiciones de pH empleadas. Sin embargo, se advierte que estas se encuentran en muy baja cantidad y están localizadas en ciertas regiones de la película, tanto aisladas como aglomeradas. Por el contrario, para la película sin tratar con INA (**Figura 5.21a**), no se observa la presencia de NPs en las regiones y muestras exploradas, indicando que el INA efectivamente actúa como molécula linker entre los NT-TiO₂ y las NPs. Asimismo, se observa que los aglomerados de NPs se hacen aparentemente de mayor tamaño a medida que disminuye el pH de la suspensión, lo cual se relaciona directamente con la pérdida de estabilidad que experimentan las NPs (ver Apéndice II). Estos resultados permiten concluir que resulta poco conveniente

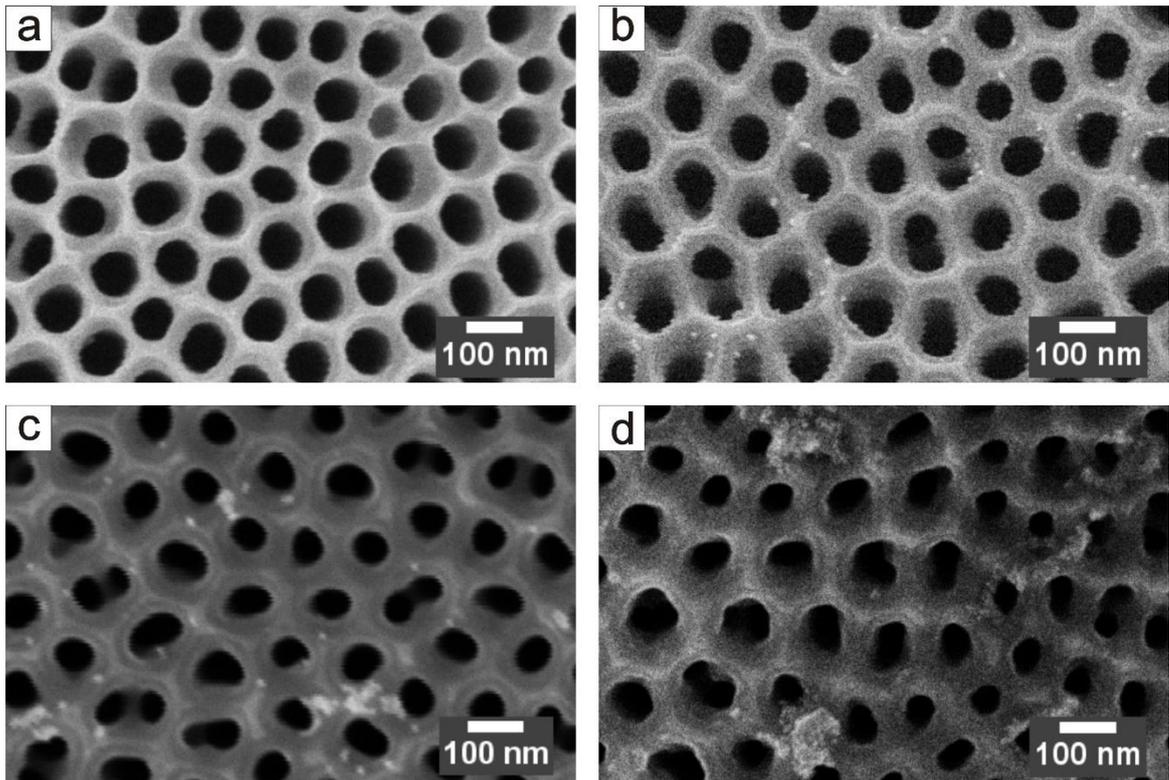


Figura 5.21. Imágenes FE-SEM correspondiente a la película NT-TiO₂ modificada con NPs de Au a pH 5 (a) y a las películas NT-TiO₂/INA modificadas con NPs a pH: 5 (b), 4 (c) y 3 (d).

realizar la inmovilización de NPs de Au comerciales sobre NT-TiO₂/INA bajo estas condiciones.

5.3.1.2b Efecto del tiempo de contacto entre la película NT-TiO₂/INA y las NPs de Au

Por lo expuesto anteriormente, se evaluó el efecto del tiempo de contacto entre la película NT-TiO₂/INA y las NPs de Au, empleando la suspensión comercial sin alterar su pH (pH \approx 5). En la **Figura 5.22a, b y c** se muestran las imágenes FE-SEM correspondientes a las películas NT-TiO₂/INA puestas en contacto con las NPs durante 12, 24 y 48 h, respectivamente. Para todos los tiempos de contacto, se advierte que las NPs se inmovilizan, aunque no se observan cambios significativos en el cubrimiento al incrementarse el tiempo de contacto.

A partir del análisis de las imágenes FE-SEM, se determinó que, en promedio, la densidad de NPs para las películas modificadas a los distintos tiempos de contacto es

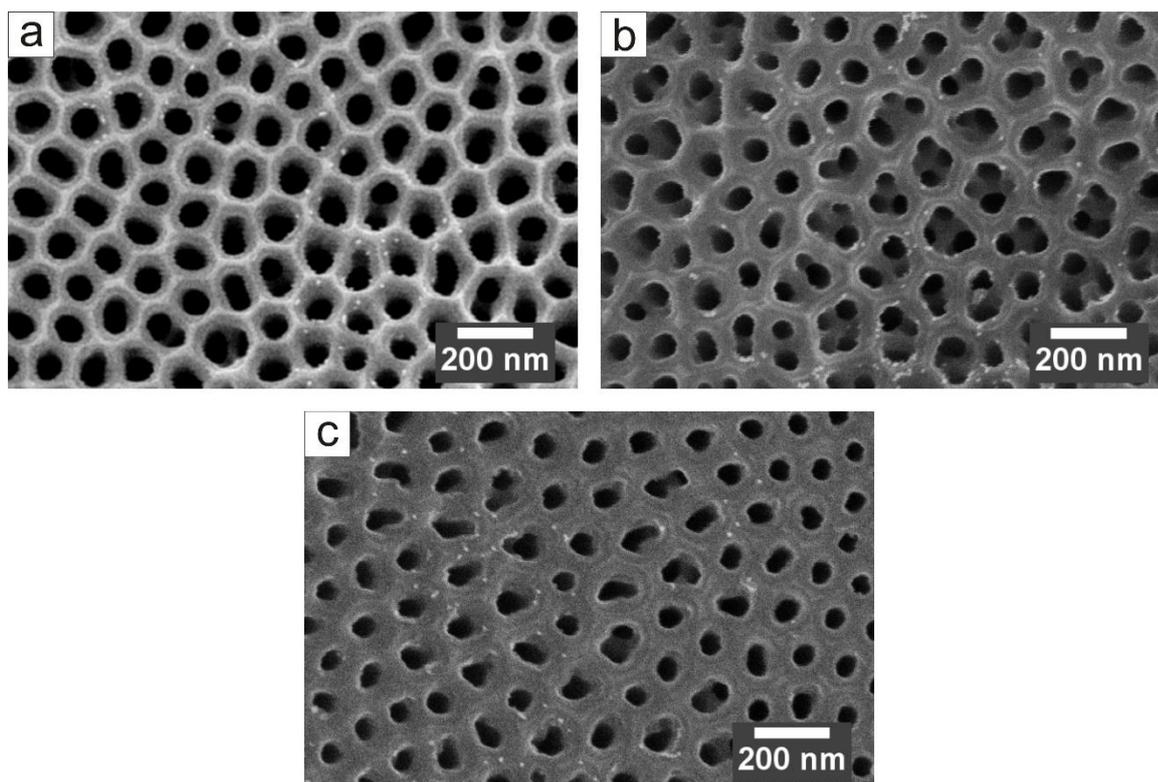


Figura 5.22. Imágenes FE-SEM correspondientes a las películas NP-TiO₂/INA en contacto con las NPs de Au (pH 5) durante: 12 h (a), 24 h (b) y 48 h (c).

$2,6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Esto sugiere que la cantidad de NPs inmovilizadas depende de la capacidad de adsorción de INA sobre el TiO₂ porque, en dicha condición ($\text{pH} \approx \text{pK}_{a,2}$), habría suficiente densidad de carga superficial positiva como para poder inmovilizar una mayor cantidad de NPs ($\sim 50\%$). Esto hace concluir que la adsorción de INA no está ocurriendo de manera óptima, lo cual sería consecuencia directa de una interacción poco favorable entre el grupo carboxílico del INA (grupo cabeza) y los grupos oxhidrilos superficiales del TiO₂ en la reacción de condensación, tal como ha sido reportado para otras interacciones óxido-ácido carboxílico [13]. Por esta razón, se empleó una estrategia usualmente utilizada para activar los grupos ácidos de moléculas orgánicas [45,53] y así obtener un cubrimiento más homogéneo de INA sobre la superficie de TiO₂.

5.3.1.3 Activación del grupo ácido carboxílico (–COOH) de INA

Con el propósito de favorecer la reacción de condensación entre INA y los grupos oxhidrilos de TiO₂ y, en consecuencia, mejorar la adsorción de INA, se incorporaron agentes activantes (*crosslinkers*) a la metodología de preparación de la SAM. Estos agentes son

compuestos capaces de conjugar los grupos carboxílicos de una molécula con los grupos oxhidrilos (-OH) o aminas primarias (-NH₂) de otra, mediante enlaces covalentes [54]. Dentro de los agentes más comunes se encuentran 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS), que son ampliamente usados para activar los grupos carboxílicos ya que producen el aumento de la reactividad del grupo carbonilo, favoreciendo así el ataque nucleofílico por parte de los grupos aminos u oxhidrilos [54,55].

En la **Figura 5.23** se muestra una representación esquemática de la reacción de entrecruzamiento entre INA y los grupos oxhidrilos superficiales de TiO₂ usando EDC y NHS como agentes entrecruzantes. Inicialmente, EDC reacciona con el grupo carboxílico formando un intermediario altamente reactivo (o-acilisourea). Luego este intermediario reacciona con NHS formando el éster de NHS y, finalmente, los grupos oxhidrilos del TiO₂ reaccionan con el éster de NHS mediante un ataque nucleofílico, estableciendo así una unión éster entre INA y los grupos oxhidrilos de TiO₂ [54].

Para llevar a cabo la modificación de la película NT-TiO₂ con INA activado (INA*), se preparó una solución acuosa de INA 10 mM conteniendo 25 mM EDC + 25 mM NHS + 50 mM buffer de fosfato (pH 5). Luego, en dicha solución se sumergió la película NT-TiO₂

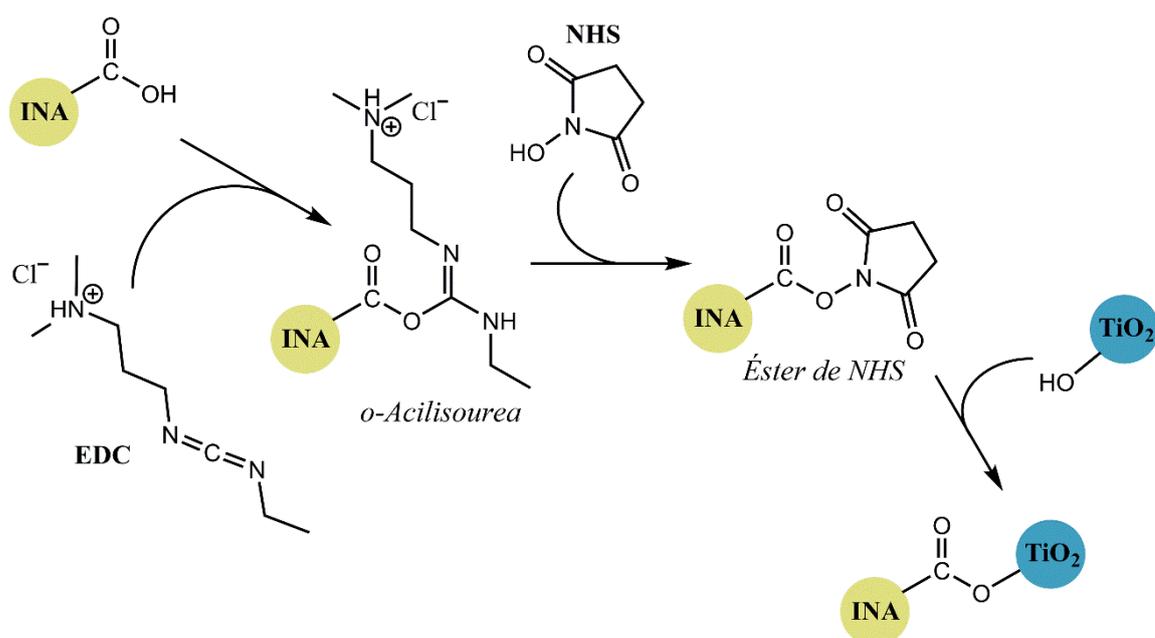


Figura 5.23. Esquema representativo de la reacción de condensación entre INA y los grupos oxhidrilos superficiales de TiO₂ usando EDC y NHS.

durante 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, la muestra se retiró de la solución de inmersión y se lavó con H₂O Milli-Q para remover las moléculas de INA no adsorbidas. Posteriormente, la película se secó con un flujo de nitrógeno y fue puesta en contacto con una gota de 10 µL de suspensión de NPs de Au comerciales (pH ≈ 5) durante 12 h. Transcurrido dicho tiempo de contacto, se procedió a remover la gota de NPs con H₂O Milli-Q y, finalmente, secar con flujo de N₂.

En la **Figura 5.24** se muestran las imágenes FE-SEM correspondientes a la película NT-TiO₂/INA*/NPs-Au. A diferencia de lo observado anteriormente en condiciones similares de contacto con la suspensión de NPs (**Figura 5.9a**), se obtiene un cubrimiento de NPs de Au sustancialmente mayor, las que se encuentran dispersas aleatoriamente sobre toda la superficie de la película. También se advierte que no hay formación de conglomerados de NPs, como se puede observar en la imagen de mayor magnificación (**Figura 5.24b**).

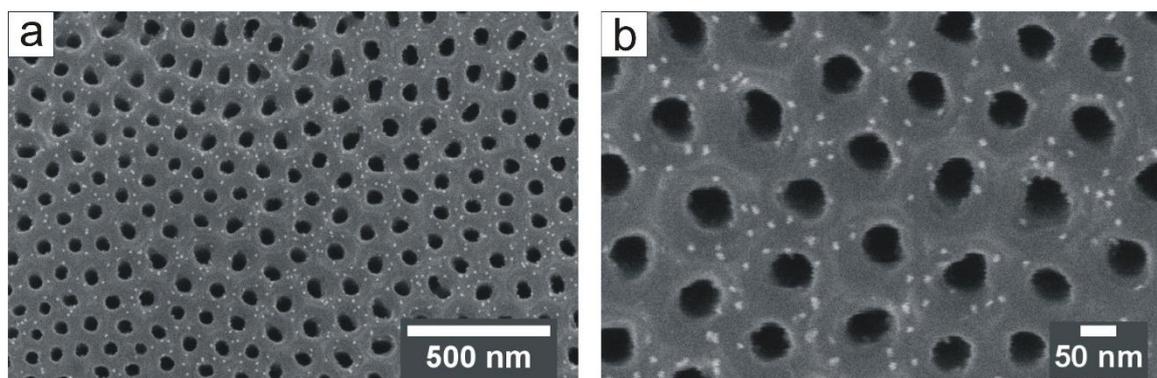


Figura 5.24. Imágenes FE-SEM de menor (a) y mayor (b) magnificación correspondientes a la película NT-TiO₂/INA*/NPs-Au.

A partir del análisis estadístico de las imágenes FE-SEM, se determinó que sobre la película NT-TiO₂/INA*/NPs-Au la densidad de NPs es 3×10^{10} NPs cm⁻², siendo este valor un orden de magnitud mayor que para el caso en que no se realizó la activación de los grupos carboxilato. Estos resultados indican que, bajo las condiciones estudiadas, la cantidad de NPs inmovilizadas se encuentra estrechamente relacionada con la adsorción de INA. Cuanto mayor es la cantidad de moléculas de INA ancladas a la superficie del TiO₂ debido al aumento de la reactividad de su grupo carboxílico, mayor es la cantidad de sitios disponibles para inmovilizar posteriormente las NPs de Au.

Como resumen de la inmovilización de NPs de Au comerciales usando INA como molécula linker, se concluye que efectivamente el anclaje de dicha molécula sobre el TiO₂ permite inmovilizar electrostáticamente las NPs de Au. A partir de las mediciones de XPS y ángulo de contacto, se determinó que la adsorción de INA ocurre principalmente por el grupo carboxílico, dejando expuesto al medio el átomo de N del anillo piridínico. Además, se encontró que el aumento de la reactividad del grupo carboxílico de las moléculas de INA mejora su adsorción sobre TiO₂, permitiendo así inmovilizar una cantidad sustancialmente mayor de NPs.

5.3.2 Inmovilización de NPs de Au utilizando 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) como molécula linker.

El 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) es un compuesto organosilano ampliamente usado en la modificación superficial de diferentes sustratos, permitiendo así la unión de materiales orgánicos e inorgánicos a través de los grupos extremos [12,14,52,56]. Las moléculas de APTES tienen un grupo amino en un extremo y tres grupos etoxi hidrolizables en el extremo opuesto, unidos a un átomo de silicio y separados por una cadena alquílica de tres átomos de carbono (**Figura 5.25a**) [56].

El mecanismo propuesto para el anclaje de APTES a una superficie de óxido involucra la sustitución nucleofílica de hasta tres grupos etoxi (-OCH₂CH₃) por cada molécula mediante los grupos oxhidrilos (OH⁻) de la superficie, formando un nuevo enlace

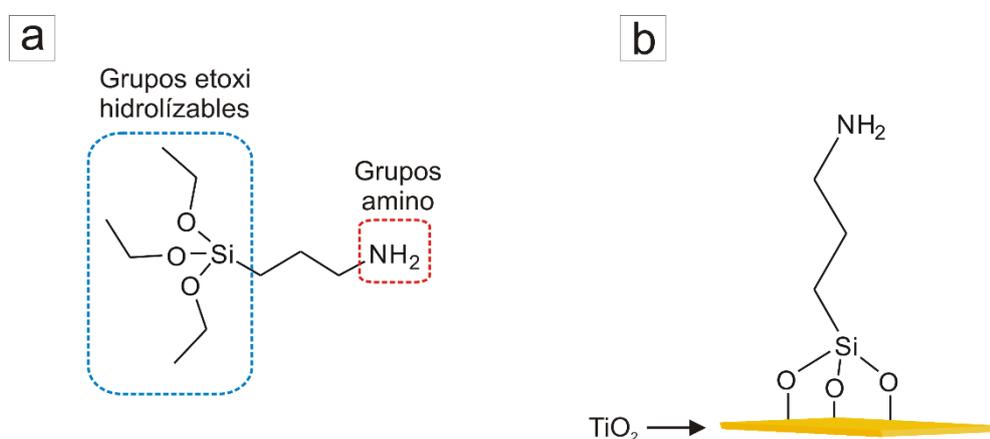


Figura 5.25. Estructura química del compuesto 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) (a) y esquema representativo del anclaje de APTES sobre TiO₂ (b).

Si-O por cada molécula de etanol eliminada (**Figura 5.25b**)[12,57,58]. Se conoce de bibliografía que este tipo de anclaje tiene lugar sobre la superficie de distintos óxidos, tales como TiO₂, SnO₂, Al₂O₃ y SiO₂ [45,51,59]. Por su parte, el grupo amino actúa como un grupo funcional terminal capaz de interactuar con distintas moléculas o nanoestructuras a través de enlaces covalentes e interacciones electrostáticas [12,45,56]. De acuerdo con lo anterior, la estrategia para inmovilizar NPs de Au comerciales consistió en generar una carga positiva en la película NT-TiO₂ modificada con APTES (NT-TiO₂/APTES) para posteriormente inmovilizar electrostáticamente NPs de Au (cargadas negativamente).

5.3.2.1 Preparación de SAMs de APTES sobre películas de NT-TiO₂

Las monocapas autoensambladas de APTES se prepararon por el método de inmersión empleando el reactor de vidrio que se muestra en la **Figura 5.26a**. Las películas fueron sumergidas en una solución 10 mM de APTES preparada en tolueno anhidro, a temperatura ambiente, durante un determinado tiempo. Para evitar el contacto entre las muestras, se utilizó un soporte de teflón con varias ranuras debidamente separadas entre sí, donde se montaron verticalmente las chapas de titanio anodizadas (**Figura 5.26b**). Adicionalmente, el soporte cuenta con un espacio central para el agitador magnético y

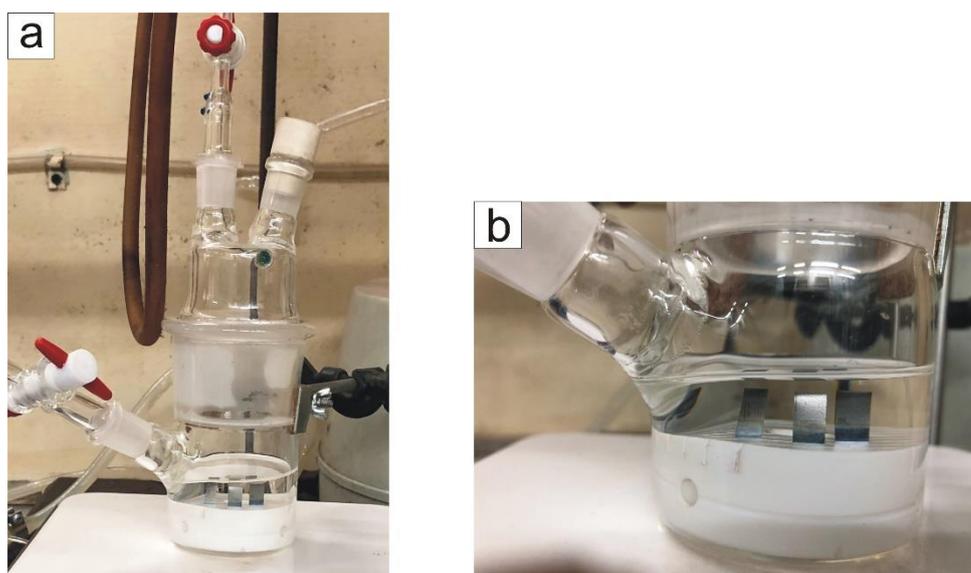


Figura 5.26. Imágenes fotográficas correspondientes al reactor de vidrio empleado para obtener las películas NT-TiO₂/APTES (a) y al soporte de teflón utilizado para sumergir las películas (b). Este reactor se encuentra disponible en el Laboratorio de Química Supramolecular y Sistemas Nanoestructurados (SuNaLab), INFIQC-CONICET, UNC.

hendiduras extras para garantizar el flujo de la solución. Debido a que las moléculas de APTES polimerizan en presencia de humedad, el reactor se desgasificó con flujo de nitrógeno durante 30 minutos para así generar una atmósfera inerte. Después de la modificación superficial, las muestras se retiraron de la solución de inmersión y se lavaron con tolueno anhidro para remover las moléculas de APTES no adsorbidas. Posteriormente, las películas NT-TiO₂ modificadas con APTES (NT-TiO₂/APTES) fueron secadas con flujo de nitrógeno.

5.3.2.1a Caracterización mediante ángulo de contacto

A fin de evaluar cualitativamente la eficacia de la modificación superficial de la película NT-TiO₂/APTES, se realizaron mediciones de ángulo de contacto (θ). En la **Figura 5.27a y b** se muestran las imágenes de ángulo de contacto de las películas NT-TiO₂ antes y después de la modificación con APTES, respectivamente, frente a la deposición de una gota de 10 μ L de H₂O Milli-Q. Se observa que el ángulo de contacto aumenta de 83° a 116° cuando la película se modifica con APTES, lo cual indica que disminuye el carácter hidrofílico de la superficie de TiO₂. En principio, esta disminución en la hidrofiliidad no debería presentarse dado que el APTES tiene un grupo amino terminal (-NH₂) hidrofílico. Sin embargo, es posible que algunas moléculas de APTES adsorbidas sobre el TiO₂ adopten una configuración tal que los grupos amino interaccionan con los grupos oxhidrilo superficiales libres de TiO₂ a través de puentes de hidrógeno. Dicha interacción hace que las moléculas de APTES expongan parcialmente la cadena alquílica hidrofóbica hacia el medio, disminuyendo así la hidrofiliidad de la superficie [60,53].

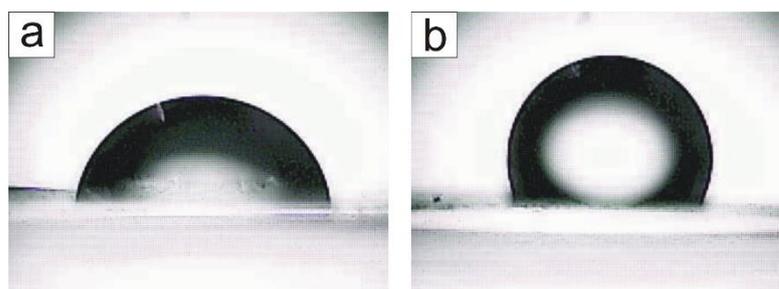


Figura 5.27. Fotografías de ángulo de contacto de las películas NT-TiO₂ antes (a) y después (b) de la modificación con APTES.

5.3.2.1b Caracterización mediante XPS

Con el objetivo de obtener información relacionada con el proceso de adsorción del APTES sobre la superficie del TiO_2 , se llevó a cabo la caracterización por XPS (**Figura 5.28**). El espectro de la película NT- TiO_2 muestra una composición química similar a la mostrada en la **Figura 5.18**, mientras que la película modificada NT- TiO_2 /APTES muestra dos nueva señales, correspondiente al N 1s y Si 2p. Dichas señales ponen de manifiesto la adsorción de APTES sobre el TiO_2 , lo cual concuerda con las medidas de ángulo de contacto.

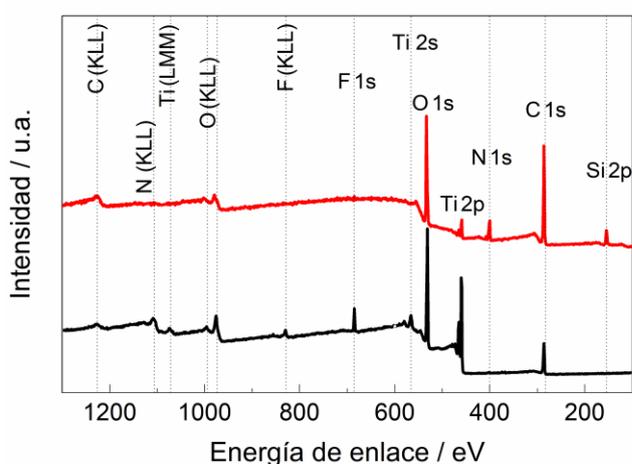


Figura 5.28. Espectros XPS de barrido amplio correspondientes a las películas NT- TiO_2 (—) y NT- TiO_2 /APTES (—).

Con el propósito de profundizar el análisis químico y el estudio del proceso de adsorción del APTES sobre el TiO_2 , se midieron espectros de alta resolución para los niveles internos N 1s, O 1s, Si 2p, C 1s y Ti 2p correspondientes a la película NT- TiO_2 /APTES (**Figura 5.29**).

En la **Figura 5.29a** se muestra el espectro de la señal de N 1s y su deconvolución, donde se obtuvieron dos contribuciones a 400,2 eV (68%) y 402 eV (32%) debido a los átomos de N de los grupos amino desprotonados ($-\text{NH}_2$) [51,59] y protonados [58,59] de APTES. De esta manera, y en concordancia con otros autores [51,52], estas contribuciones indican que las moléculas de APTES expondrían sus grupos amino al medio debido a que el anclaje sobre el TiO_2 se produce a través de los grupos etoxi. Por su parte, el espectro de O 1s (**Figura 5.29b**) se deconvolucionó utilizando tres contribuciones a 533,2 eV (77 %), 531,7 eV (11 %) y 530,7 eV (12 %), asignadas al enlace Si-O, grupos oxhidrilo (OH^-) y a

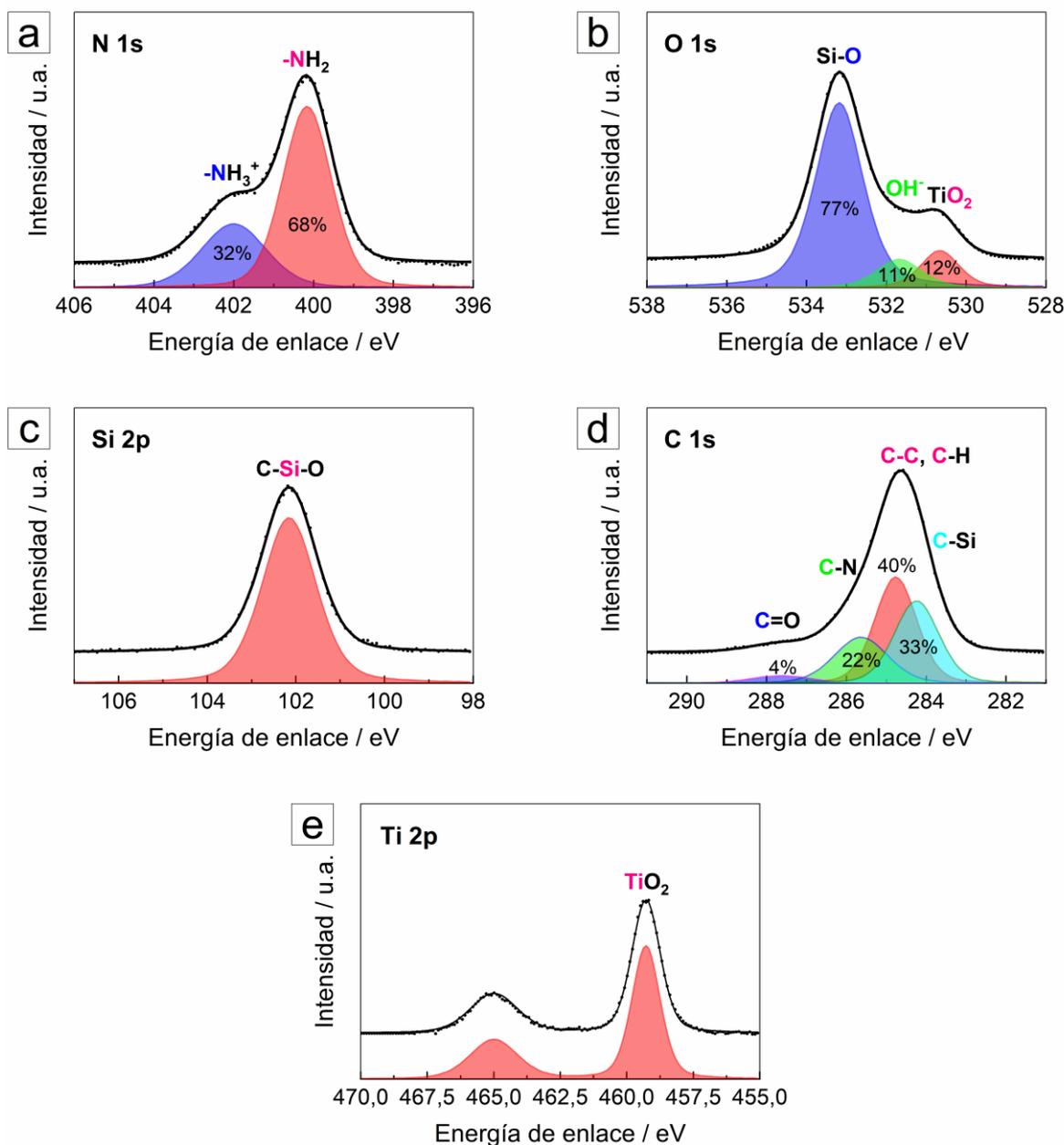


Figura 5.29. Espectro XPS de los niveles internos de N 1s (a), O 1s (b), Si 2p (c), C 1s (d) y Ti 2p (e) correspondiente a la película NT-TiO₂/APTES. Los puntos (•) representan las medidas experimentales y las líneas continuas (—) los ajustes.

los iones óxido en el TiO₂, respectivamente [52,51,61]. Además, la señal de Si 2p a 102,2 eV (**Figura 5.29c**) se asigna al enlace del átomo de Si con los átomos de carbono y oxígeno (C-Si-O) de las moléculas de APTES, evidenciando así también su adsorción sobre el sustrato de NT-TiO₂ [51,52].

Por otra parte, la señal de C 1s (**Figura 5.29d**) se ajustó utilizando cuatro contribuciones. Las componentes a 284,3 eV (33 %), 284,8 eV (40 %) y 285,7 eV (22 %)

corresponden a los enlaces C-Si, C-C/C-H y C-N de las moléculas de APTES, respectivamente [56,61]. Además, la componente a 287,6 eV (4 %) proviene de los posibles residuos orgánicos que se incorporan en la muestra cuando ésta se expone al aire o manipula, ya que el APTES no contiene el grupo funcional carbonilo. Finalmente, en la **Figura 5.29e** se muestra la señal de Ti 2p, caracterizada por el típico doblete Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2} a 464,5 eV y 458,8 eV, respectivamente [51,52].

5.3.2.2 Inmovilización de NPs de Au sobre la película NT-TiO₂/APTES

La inmovilización de NPs de Au sobre la película NT-TiO₂/APTES se llevó a cabo favoreciendo las interacciones electrostáticas entre ambos componentes utilizando una metodología similar a la que se empleó para las películas NT-TiO₂/INA. Para ello, se generó una carga superficial neta positiva en la película NT-TiO₂/APTES trabajando en condiciones de pH menores que el pKa del grupo terminal amino del APTES (pKa = 7,6) [62]. Esta condición de pH se satisfizo trabajando al pH de la suspensión de las NPs (pH 5). Consecuentemente, el simple contacto entre la suspensión de NPs y la película NT-TiO₂/APTES permitiría su inmovilización. Para ello, se depositó una gota de 10 µL de suspensión de NPs comerciales de Au de 10 nm sobre la superficie de la película NT-TiO₂/APTES durante un determinado tiempo de contacto. Transcurrido dicho tiempo, se removió la gota de NPs y se lavó la película con H₂O Milli-Q. Finalmente, la película NT-TiO₂ modificada con NPs de Au usando APTES como linker (NT-TiO₂/INA/NPs-Au), se secó con un flujo suave de nitrógeno.

5.3.2.2a Efecto del tiempo de contacto entre la película NT-TiO₂/APTES y las NPs de Au

Las películas NT-TiO₂/APTES modificadas con NPs de Au a diferentes tiempos de contacto se caracterizaron morfológicamente mediante FE-SEM. En las **Figuras 5.30a, b y c** se muestran las imágenes correspondientes a las películas NT-TiO₂/APTES puestas en contacto con NPs de Au durante 12, 24 y 48 h, respectivamente. Se observa que las NPs se inmovilizan para todos los tiempos de contacto, evidenciando claramente la adsorción de APTES sobre TiO₂. Asimismo, se advierte que las NPs se encuentran mayoritariamente formando aglomerados, los cuales se van haciendo aparentemente más grandes a medida que

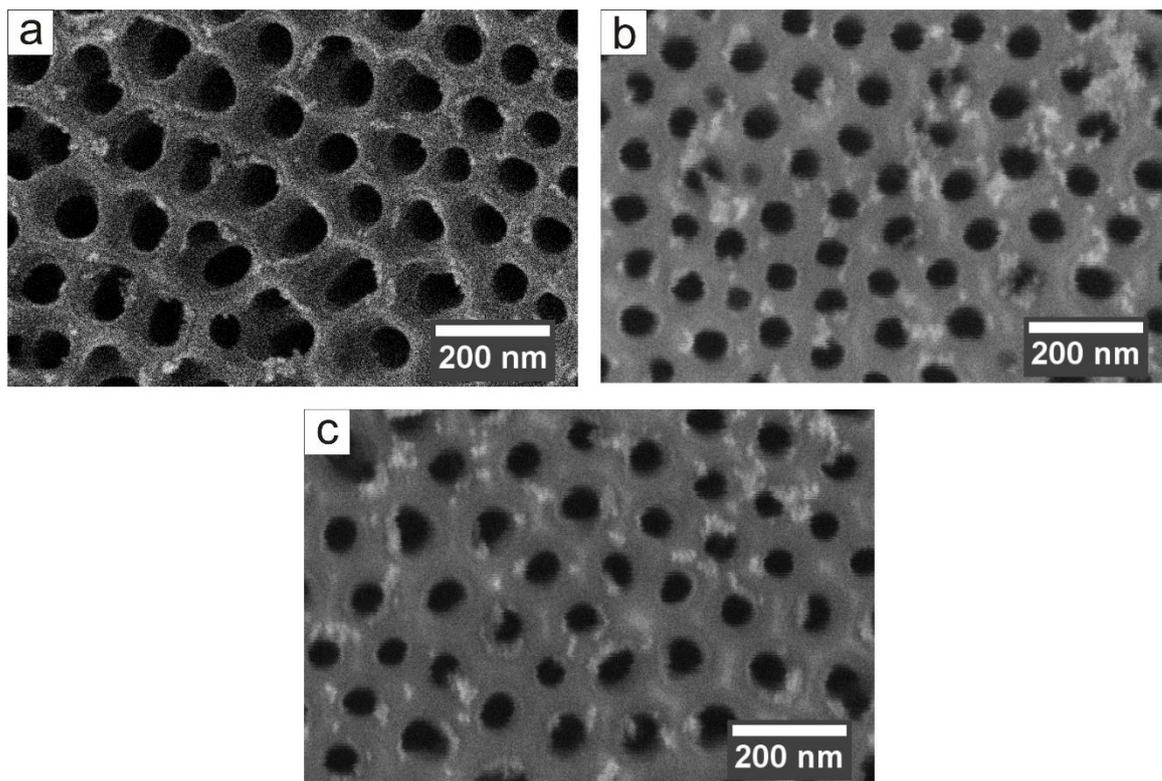


Figura 5.30. Imágenes FE-SEM correspondientes a las películas NT-TiO₂/APTES en contacto con las NPs de Au (pH 5) durante: 12 h (a), 24 h (b) y 48 h (c).

aumenta el tiempo de contacto. Este comportamiento indica que las NPs de Au se aglomeran cuando se encuentran inmovilizadas electrostáticamente sobre la superficie, dado que las NPs en suspensión se encuentran completamente dispersas. Según algunos autores, las NPs pueden difundir sobre las moléculas de APTES debido a las distintas configuraciones u orientaciones que adopten las moléculas de APTES sobre el TiO₂, así como también a posibles descompensaciones de carga en la superficie de las NPs que inducen su aglomeración [60,63,64]. De acuerdo con lo anterior, es probable que la aglomeración de las NPs obedezca principalmente a distintas configuraciones que adopta APTES sobre TiO₂, tal como se sugirió a partir de las mediciones de ángulo de contacto.

Por otra parte, a partir del análisis de las imágenes FE-SEM, se determinó que la densidad de NPs de Au para la película puesta en contacto con las NPs durante 12 h es $\sim 6,5 \times 10^{10}$ NPs cm⁻², mientras que para las películas puestas en contacto con las NPs durante 24 y 48 h los valores de densidad son similares, teniendo un valor promedio de $\sim 1,1 \times 10^{11}$ NPs cm⁻². Esta tendencia indica que después de 24 h no ocurre una aglomeración importante de NPs. Cabe resaltar que en los valores de densidad de NPs obtenidos, no están consideradas las NPs que se disponen encima de otras durante el proceso de aglomeración.

Esto se debe a que a partir de las imágenes FE-SEM no es posible obtener perfiles de altura de la superficie.

A fin de complementar la caracterización de las películas NT-TiO₂/APTES/NPs-Au y evaluar la distribución de las NPs en el interior de los nanotubos, se hicieron mediciones de microscopía de transmisión electrónica (TEM). En la **Figura 5.31a, b y c** se muestran las imágenes TEM correspondientes a las películas NT-TiO₂/APTES puestas en contacto con NPs durante 12, 24 y 48 h, respectivamente. En dichas imágenes se muestran fracciones de nanotubos individuales, las cuales son representativas para cada una de las muestras. Se observa que en el interior de todos los nanotubos de TiO₂ hay NPs de Au distribuidas aleatoriamente. Asimismo, se advierte que dichas NPs pueden quedar inmobilizadas en regiones cercanas a la base de los nanotubos, tal como se observa en la **Figura 5.31b**. Sin embargo, hay que resaltar que la cantidad de NPs presentes es baja y, además, no se observa ninguna tendencia con respecto a los tiempos de contacto. Este comportamiento puede ser atribuido a la baja hidrofiliicidad de las películas NT-TiO₂/APTES observada en las mediciones de ángulo contacto, que puede limitar el mojado del interior de los nanotubos con la suspensión acuosa de NPs de Au.

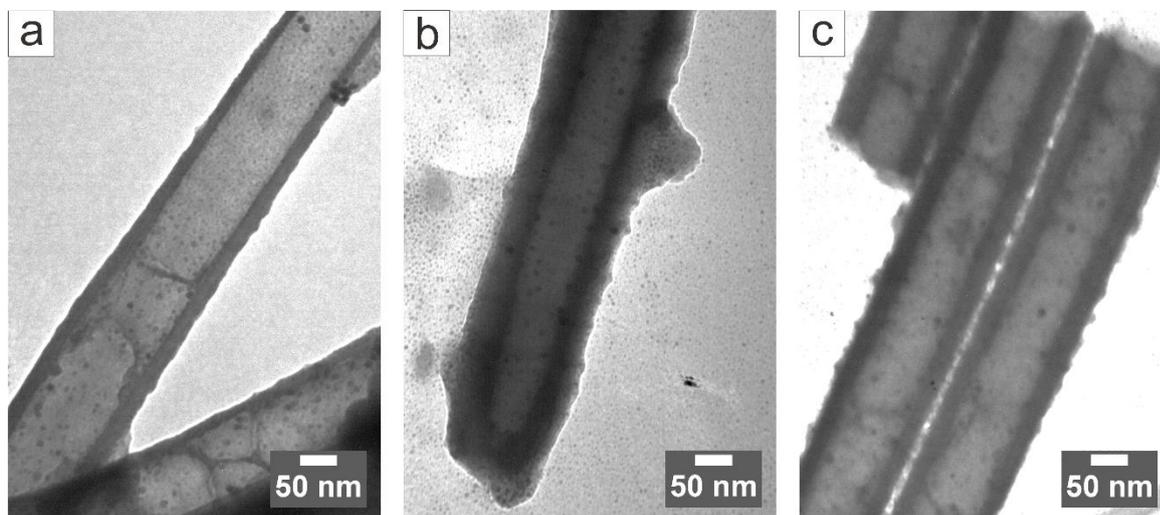


Figura 5.31. Imágenes TEM correspondientes a las películas NT-TiO₂/APTES puestas en contacto con NPs de Au durante 12 (a), 24 (b) y 48 h (c).

Como resumen del estudio de la inmovilización de NPs de Au utilizando APTES como molécula linker, se puede concluir que el APTES se adsorbe sobre el TiO₂ y permite inmovilizar una cantidad importante de NPs. No obstante, la distribución y disposición de

las NPs sobre la superficie de la película NT-TiO₂, a diferencia de las NPs inmovilizadas sobre la película NT-TiO₂/INA* (INA activado), no es la deseada.

5.3.3 Caracterización electroquímica mediante sondas redox

Con el propósito de complementar la caracterización morfológica y estudiar las reacciones de transferencia de carga que ocurren sobre las NPs de Au comerciales inmovilizadas sobre la película NT-TiO₂ mediante INA activado y APTES, se llevaron a cabo mediciones de voltamperometría cíclica empleando la cupla redox Fe(CN)₆^{3-/4-}. En la **Figura 5.32a y b** se muestran las respuestas j/E potenciodinámicas de las películas NT-TiO₂/INA*/NPs-Au y NT-TiO₂/APTES/NPs-Au, respectivamente, a 0,05 V s⁻¹ obtenidas en una solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) o en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) en ausencia de la cupla. A modo comparativo, también se muestra la respuesta típica del electrodo masivo de Au usando la cupla Fe(CN)₆^{3-/4-}. Cabe resaltar que la película NT-TiO₂/APTES/NPs-Au corresponde a la NT-TiO₂/APTES que estuvo en contacto con NPs de Au durante 24 h.

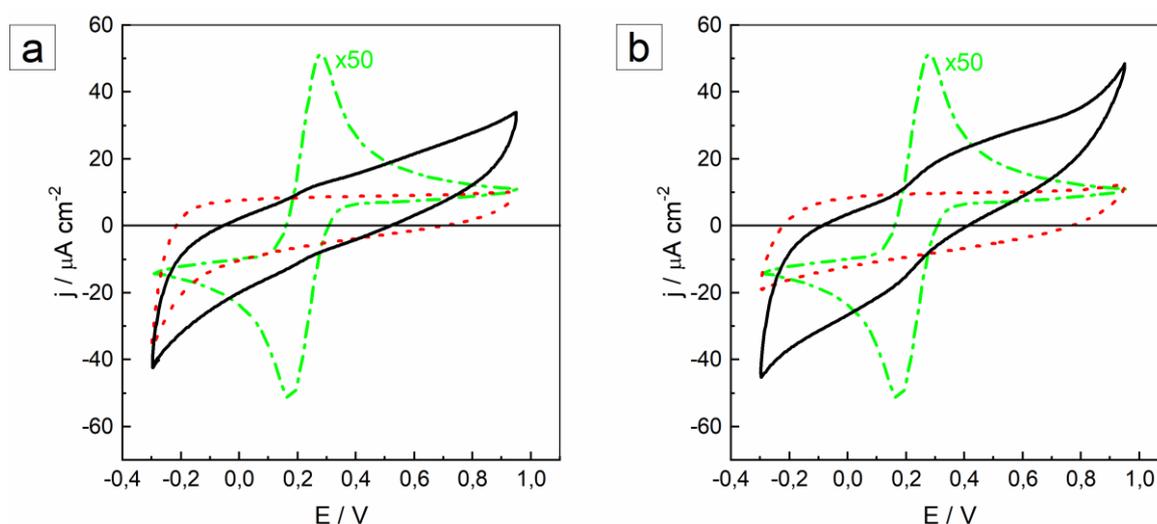


Figura 5.32. Respuesta j/E potenciodinámica de las películas NT-TiO₂/INA*/NPs-Au (a) y NT-TiO₂/APTES/NPs-Au (b) a 0,05 V s⁻¹ obtenidas en una solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) (—) y en otra de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) (⋯). Respuesta j/E del electrodo de Au a 0,05 V s⁻¹ obtenida en una solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) (---). A fines de poder comparar las curvas de j/E, las corrientes medidas para el electrodo masivo de Au frente a las sondas redox empleadas fueron divididas por los factores indicados en cada figura.

Se observa que, para ambas plataformas, la respuesta j/E de las películas en presencia de la sonda redox presenta un pasaje corriente anódica y catódica muy pobre, siendo la magnitud de la corriente registrada aproximadamente tres órdenes menor que la registrada para las películas modificadas por electrodeposición (sección 5.2). Esto indica que los procesos de transferencia de carga están fuertemente inhibidos, sobre todo teniendo en cuenta que hay una alta densidad de NPs de Au inmovilizadas (en el orden de 10^{10} - 10^{11} NPs cm^{-2}) como para obtener un pasaje de corriente tan escaso. En base a algunos reportes, es probable que la inhibición en las reacciones de transferencia de carga se produzca por dos razones. La primera, estaría relacionada con la interacción electrostática repulsiva entre la sonda redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, con carga negativa, y las NPs de Au comerciales, con cargas de igual signo debido al recubrimiento con moléculas de citrato, la cual afecta desfavorablemente la cinética de transferencia de carga de la sonda sobre la superficie de las nanopartículas [65,66]. La segunda razón, está asociada con el contacto eléctrico impedido entre las NPs de Au y la superficie del TiO_2 , el cual es mediado por la molécula linker presente. Posiblemente la inmovilización de las NPs mediante moléculas orgánicas, como las de INA y APTES, estaría impidiendo que en la interfaz $\text{NT-TiO}_2/\text{NPs-Au}$ se forme el contacto o juntura Schottky requerido para una transferencia de carga efectiva a través de dicha interfaz [67,68].

En resumen, el comportamiento electroquímico mostrado por las películas $\text{NT-TiO}_2/\text{INA}^/\text{NPs-Au}$ y $\text{NT-TiO}_2/\text{APTES}/\text{NPs-Au}$, indican que los procesos de transferencia de carga sobre la superficie de las NPs de Au están fuertemente inhibidos por el recubrimiento de las NPs con citrato y/o por las moléculas linkers utilizadas, INA y APTES, empleadas para inmovilizar las NPs mediante interacciones electrostáticas.*

5.4 Modificación de las películas NT-TiO_2 por síntesis química *in situ* de NPs de Au

Además de las estrategias empleando monocapas autoensambladas de moléculas linker para la inmovilización de NPs de Au, las películas NT-TiO_2 fueron modificadas mediante la síntesis química *in situ* por medio del método de “impregnación-reducción”.

Esta metodología consiste en reducir mediante agentes químicos a precursores de Au previamente adsorbidos sobre la superficie a modificar [69,70]. Para ello, inicialmente la película NT-TiO₂ se sumergió durante 2 h en una solución de HAuCl₄·3H₂O 1 mM (pH 4) para impregnar la superficie del TiO₂ con especies de Au(III). Después de este tiempo, se retiró la película de la solución y se lavó con H₂O Milli-Q. Posteriormente, dicha película fue sumergida durante 2 minutos en una solución 10 mM de NaBH₄ recién preparada con el propósito de reducir los iones AuCl₄⁻ adsorbidos sobre la superficie del óxido. Finalmente, la película modificada con nanopartículas de Au (NT-TiO₂/Au) se lavó con H₂O y se secó con un flujo suave de nitrógeno. Además, se pueden realizar varios ciclos de impregnación-reducción para favorecer el proceso de síntesis de las NPs.

En la **Figura 5.33** se muestran imágenes FE-SEM de diferentes magnificaciones correspondientes a las películas NT-TiO₂/Au aplicando diferentes ciclos de impregnación-reducción. Las **Figuras 5.33a** y **b** corresponden a la película modificada con 1 ciclo de impregnación-reducción, mientras que las **Figuras 5.33c** y **d** corresponden a la película modificada con 5 ciclos. Se observa que en ambos casos hay nanopartículas de Au distribuidas aleatoriamente en toda la superficie, las cuales se encuentran en su mayoría

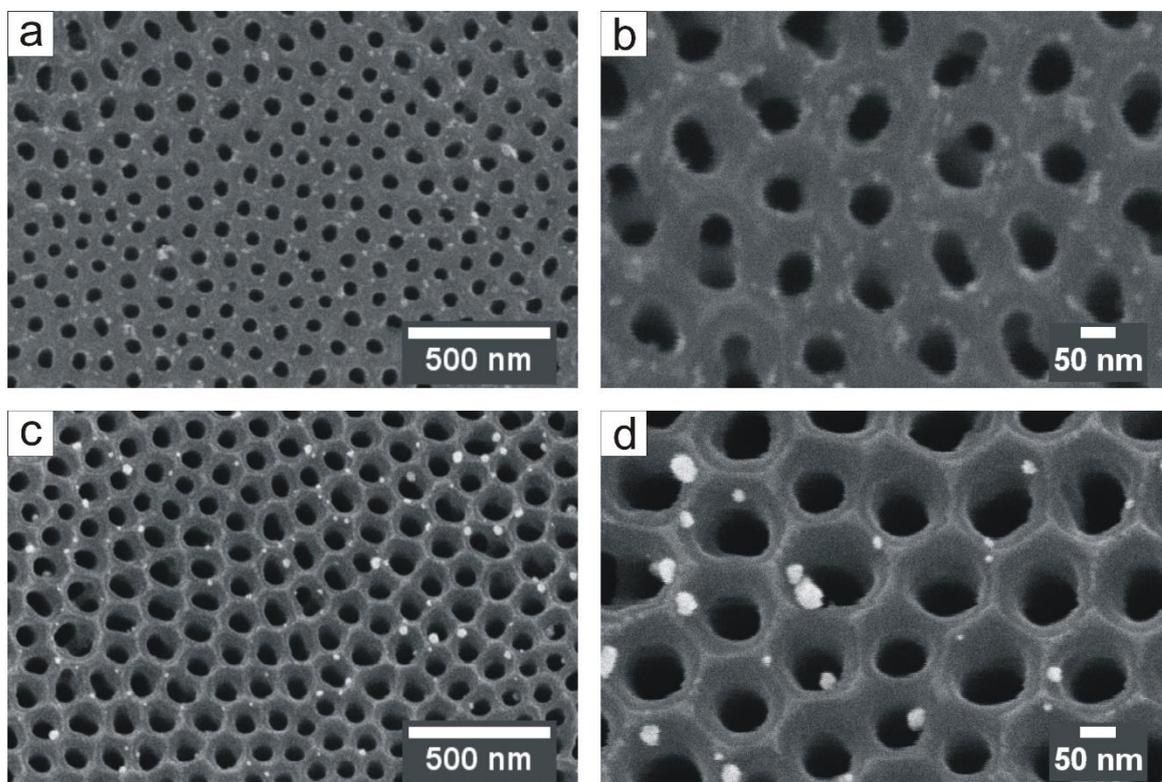


Figura 5.33. Imágenes FE-SEM correspondientes a las películas NT-TiO₂/Au aplicando 1 (a) y 5 (b) ciclos de impregnación-reducción.

separadas entre sí. Igualmente, se advierte que las nanopartículas en la película modificada con 1 ciclo no presentan una forma definida y tienen tamaños muy pequeños. Por su parte, las nanopartículas presentes en la película modificada con 5 ciclos tienen forma más isotrópica de acuerdo con la resolución que permite alcanzar la técnica para estas magnificaciones. A partir del análisis estadístico de las imágenes FE-SEM correspondiente a la película modificada con 5 ciclos, se determinó que el diámetro de las nanopartículas está comprendido entre 10-25 nm y la densidad de nanopartículas es $4,5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Adicionalmente, mediante voltamperometría cíclica se encontró que la fracción de área (ω) expuesta por las nanopartículas en las películas modificadas con 1 y 5 ciclos es 0,1 y 0,14, respectivamente.

Con el propósito de obtener una película NT-TiO₂/Au con nanopartículas de tamaño más homogéneo, se incorporó una etapa adicional al método de impregnación-reducción. La nueva etapa está basada en el método de crecimiento de nanopartículas mediado por semillas y consiste en utilizar a las nanopartículas formados tras el primer ciclo de impregnación-reducción como partículas semilla para el crecimiento de nanopartículas más grandes [71,72]. Este crecimiento se logra poniendo en contacto las partículas semilla con una denominada “solución de crecimiento”, empleando para este caso bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), como agente surfactante, HAuCl₄.3H₂O y ácido ascórbico como agente reductor. Cuando las partículas semilla se ponen en contacto con la solución de crecimiento, estos actúan como centros de nucleación, catalizando la reducción de Au(I) a Au(0) sobre sus superficies. El Au(I) proviene de la reducción de Au(III), el cual es reducido por el ácido ascórbico que actúa como un agente reductor suave. Paralelamente, las moléculas de CTAB inhiben la aglomeración de cristales durante el crecimiento [71]. En base a esta metodología, el crecimiento de las nanopartículas sobre la película NT-TiO₂ se llevó a cabo preparando una película NT-TiO₂/Au aplicando 1 ciclo de impregnación-reducción. Luego, dicha película se sumergió durante 10 minutos en la solución de crecimiento conteniendo HAuCl₄.3H₂O 0,25 mM, ácido ascórbico 0,1 M y CTAB 0,1 M. Trascurrido el tiempo de inmersión, la película se retiró de la solución de crecimiento, se lavó con H₂O Milli-Q y se volvió a sumergir en una solución de crecimiento nueva durante 10 minutos adicionales. Finalmente, la película se retiró de la solución, se lavó con H₂O y se secó con un flujo suave de nitrógeno.

En la **Figura 5.34** se muestran imágenes FE-SEM a diferentes magnificaciones correspondientes a la película NT-TiO₂/Au aplicando la etapa de crecimiento de partículas.

Se observa que las nanopartículas obtenidas son aparentemente esféricas, con tamaños uniformes y distanciadas entre sí. Asimismo, se observa que hay una distribución de nanopartículas bastante homogénea en toda superficie de la película, lo cual representa una notable mejoría en la morfología resultante frente a las películas modificadas sin aplicar la etapa de crecimiento (**Figura 5.33**). A partir del análisis de las imágenes, se determinó que el diámetro de las nanopartículas es 11 ± 2 nm y la densidad es $4,8 \times 10^{10}$ cm⁻². Estas nanopartículas tienen un tamaño menor que los de la película modificada con 5 ciclos de impregnación-reducción y además presentan menor dispersión de tamaño. Este comportamiento está relacionado principalmente con la presencia de CTAB en la solución de crecimiento, ya que las moléculas de este compuesto inhiben la aglomeración de nanopartículas y favorecen un crecimiento isotrópico [71]. Por otra parte, se determinó por voltamperometría cíclica que la fracción de área (ω) es 0,08.

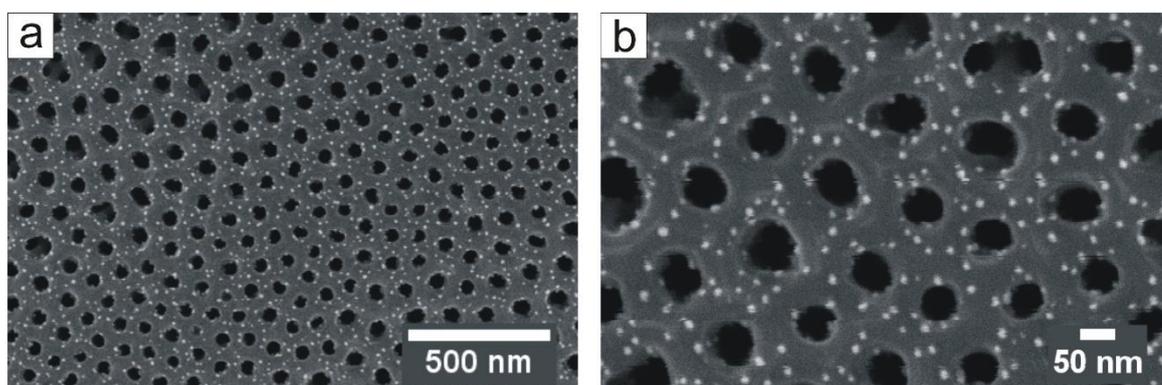


Figura 5.34. Imágenes FE-SEM de menor (a) y mayor magnificación (b) para la película NT-TiO₂/Au aplicando la etapa de crecimiento de cristales.

5.4.1 Caracterización electroquímica mediante sondas redox

En la **Figura 5.35** se muestran las respuestas j/E potenciodinámicas obtenidas a $0,05$ V s⁻¹ en una solución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM en Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6), para las películas NT-TiO₂/Au con 1 y 5 ciclos de impregnación-reducción y para la película NT-TiO₂/Au con 1 ciclo de impregnación-reducción más la etapa de crecimiento de las partículas. A modo comparativo, también se muestra la respuesta típica del electrodo masivo de Au policristalino obtenida en la solución de la cupla Fe(CN)₆^{3-/4-}. En la **Figura 5.35a** se observa que las respuestas j/E de las películas NT-TiO₂/Au con 1 y 5 ciclos muestran dos picos de

corriente, uno anódico y otro catódico, anchos y con evidentes contribuciones de corriente derivadas de procesos complejos de difusión radial y/o lineal. Asimismo, se advierte que la corriente disminuye y la separación entre los picos (ΔE_p) aumenta, en relación al electrodo masivo de Au. Adicionalmente, la comparación de la respuesta j/E de las películas NT-TiO₂/Au muestra que el pasaje de corriente es mayor para la película modificada con 5 ciclos. Este comportamiento está en concordancia con las fracciones de área (ω) determinadas por reducción de óxido de oro para dichas películas, ya que el área real expuesta por las nanopartículas en la película modificada con 5 ciclos ($\omega = 0,14$) es mayor que en la modificada con 1 ciclo ($\omega = 0,1$). Además, se evidencia que la separación entre los picos anódico y catódico, ΔE_p , es menor para la película modificada con 5 ciclos (0,41 V) que para la modificada con sólo 1 ciclo (0,77 V), indicando que la irreversibilidad aparente de la reacción redox disminuyó considerablemente con el aumento de los ciclos de impregnación-reducción.

Por otro lado, en la **Figura 5.35b** se muestra la respuesta j/E correspondiente a la película NT-TiO₂/Au con 1 ciclo de impregnación-reducción más la etapa de crecimiento. Se observa que los picos de corriente anódica y catódica, son más anchos y presentan menor

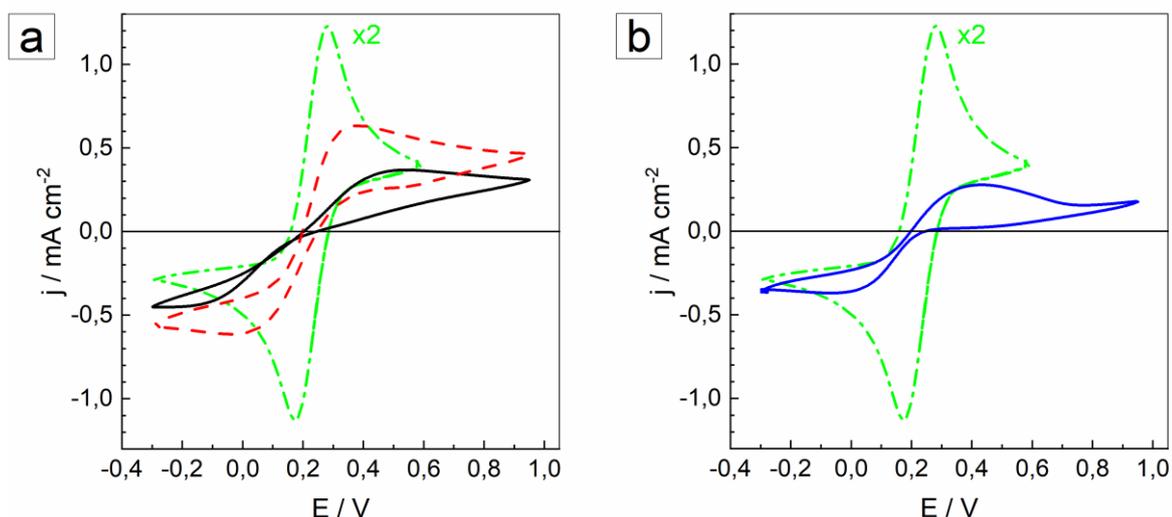


Figura 5.35. Respuesta j/E potenciodinámicas a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ obtenidas en una solución conteniendo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 10 mM en Na_2SO_4 0,1 M (pH 6) para las películas NT-TiO₂/Au con 1 (—) y 5 (---) ciclos de impregnación-reducción (a) y para la película NT-TiO₂/Au con 1 ciclo de impregnación-reducción + etapa de crecimiento (—) (b). También se muestra el perfil j/E típico del electrodo de Au (-•-) frente a la cupla redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. A fines de poder comparar las curvas de j/E , las corrientes medidas para el electrodo masivo de Au frente a las sondas redox empleadas fueron divididas por los factores indicados en cada figura.

pasaje de corriente que los del electrodo de Au, con un $\Delta E_p = 0,49$ V, indicando que no hay una mejora apreciable de los procesos de transferencia de carga en relación con la metodología de impregnación-reducción con 1 ciclo (curva negra en **Figura 5.35a**). Este comportamiento está de acuerdo con los valores de las fracciones de área expuestas (ω) correspondientes a ambas películas, dado que aparentemente las nanopartículas poseen mayor área en la película modificada sin aplicar la etapa de crecimiento ($\omega = 0,1$) que en la película modificada aplicando dicha etapa ($\omega = 0,08$). Sin embargo, en base a los cambios morfológicos observados, se esperaría que exista una mejora importante al aplicar la etapa de crecimiento debido a que este electrodo presenta cristales de Au de mayor tamaño. En ese sentido, la disminución del área electroactiva obtenida podría atribuirse a la presencia de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en la “solución de crecimiento”, que actúa como surfactante recubriendo a las nanopartículas y dificultando los procesos de transferencia de carga, de manera similar a lo observado para las NPs de Au recubiertas con citrato.

En resumen, la modificación química mediante el método de impregnación-reducción mostró ser una alternativa rápida y sencilla para modificar in situ las películas NT-TiO₂ con nanopartículas de Au. Además, se logró obtener una cantidad significativa de nanopartículas distribuidos en toda la superficie de la película sin observarse aglomeración importante. Por otra parte, quedó evidenciado que el crecimiento de nanopartículas mediado por semillas mejora notoriamente la homogeneidad de tamaños y la morfología de las nanopartículas. En relación a la caracterización electroquímica, se determinó que los procesos de transferencia de carga están gobernados por procesos de difusión complejos. Igualmente, se determinó que el área electroquímicamente activa de las nanopartículas incrementa con los ciclos de impregnación-reducción.

5.5 Conclusiones

El trabajo presentado en este capítulo tuvo como objetivo principal la modificación y caracterización de películas NT-TiO₂ con nanopartículas de Au. Las películas se modificaron mediante electrodeposición de Au, inmovilización de NPs de Au comerciales asistida por monocapas autoensambladas y síntesis química *in situ* de NPs de Au.

La modificación de las películas NT-TiO₂ mediante electrodeposición, se realizó por cronoamperometría utilizando un escalón simple de potencial y aplicando pulsos de potencial. La electrodeposición aplicando un escalón simple de potencial, se realizó en función de la densidad de carga catódica (Q_C) aplicada. El estudio morfológico de las películas NT-TiO₂/Au mostró que para valores de Q_C entre 5,7 y 22,2 mC cm⁻² se forman microcristales y nanocristales de Au distribuidos aleatoriamente sobre la película NT-TiO₂. Asimismo, se encontró que la modificación usando un valor de $Q_C = 33,3$ mC cm⁻² conduce a la formación de microcristales de morfología bastante irregular y al colapso estructural de la película. Por otro lado, el estudio electroquímico llevado a cabo por voltamperometría cíclica empleando sondas redox, permitió establecer que los microcristales y nanocristales depositados sobre la película NT-TiO₂ se comportan como arreglos de microelectrodos. Esto se evidenció a través de la modificación en la respuesta j/E potenciodinámica obtenida a distintas velocidades de barrido y con sondas de diferente naturaleza, ya que los picos anódico y catódico presentaron contribuciones de corriente debidas a procesos de difusión lineal semi-infinita, difusión radial y/o difusión radial convergente.

Con respecto a la modificación de la película aplicando pulsos de potencial, se encontró que también se forman microcristales y nanocristales, pero su cantidad incrementa de manera considerable en comparación a la película modificada aplicando un escalón de potencial. Por otra parte, la caracterización electroquímica realizada permitió establecer que los procesos de transferencia de carga también están controlados por procesos difusionales complejos.

En relación a la modificación por inmovilización de NPs de Au comerciales utilizando INA y APTES como moléculas linker, se pudo determinar que el anclaje de dichas moléculas permite inmovilizar electrostáticamente a las NPs. Para el caso de las NPs inmovilizadas utilizando INA, el proceso de inmovilización mejoró notablemente cuando se

aumenta la reactividad del grupo carbonilo del INA, ya que esto incrementa la cantidad de moléculas adsorbidas sobre la superficie del TiO₂ y, en consecuencia, permite aumentar la cantidad de NPs inmovilizadas. En cuanto a la inmovilización de las NPs usando APTES, se concluyó que, si bien el anclaje de dicha molécula sobre el TiO₂ permite inmovilizar una gran cantidad de NPs, la distribución de dichas NPs sobre la película NT-TiO₂ no es homogénea. Por otro lado, la caracterización electroquímica realizada para las películas NT-TiO₂/INA*/NPs-Au y NT-TiO₂/APTES/NPs-Au empleando sondas redox, indicó que los procesos de transferencia de carga sobre la superficie de las NPs están fuertemente inhibidos. De acuerdo con algunos reportes, este comportamiento fue atribuido a un posible efecto electrostático generado entre las cargas netas de las NPs de Au y la cupla redox Fe(CN)₆^{3-/4-}, así como también, a un pobre contacto eléctrico entre las NPs de Au y el TiO₂.

En cuanto a la modificación por síntesis química *in situ* de NPs de Au, se encontró que mediante el método de “impregnación-reducción” es posible formar NPs sobre la superficie de la película NT-TiO₂. Sin embargo, se evidenció que la distribución y forma de estas NPs presentaban cierto grado de heterogeneidad. Por consiguiente, se incorporó una etapa adicional al método de modificación, que consistió en crecer las NPs (previamente formadas) utilizando la denominada “solución de crecimiento”. De esta forma, se pudo mejorar notablemente la características morfológicas de las NPs. Finalmente, la caracterización electroquímica mostró resultados similares a los obtenidos con las películas modificadas por electrodeposición, ya que la forma y definición de las respuestas j/E potenciodinámicas evidenciaron que los procesos de transferencia de carga también están controlados por una mezcla de distintos modos difusionales.

Finalmente, se puede concluir que el aspecto más relevante para la obtención de películas NT-TiO₂/Au adecuadas para ser empleadas en aplicaciones de interés electroquímico, está relacionado con la presencia de los nanocristales metálicos y su interacción con el semiconductor. Se evidenció que tanto la densidad de depósitos o nanopartículas de Au sobre la película NT-TiO₂, como así también su estrecho contacto con el TiO₂, son aspectos importantes que contribuyen a los procesos de transferencia de carga con las especies del electrolito (sondas redox). Así, se encontró que el uso de moléculas linker para inmovilizar nanopartículas de Au puede incrementar su densidad sobre la superficie, pero a la vez inhibir la transferencia electrónica en la interfaz TiO₂/Au por poseer propiedades conductoras limitadas o tamaños moleculares que impidan el contacto entre ambas fases. Por otro lado, dentro de la fase TiO₂, se espera que los mecanismos de hopping

electrónico sean los responsables del transporte de carga, lo cual depende directamente del grado de cristalinidad de dicha fase. En este sentido, en base a los resultados microscópicos y electroquímicos obtenidos, las películas NT-TiO₂/Au candidatas para ser empleadas como materiales compósitos con propiedades conductoras controladas para la detección y cuantificación electroquímica de As(III), son aquellas que fueron preparadas por electrodeposición de Au aplicando un escalón simple (usando un valor de $Q_C = 13,2 \text{ mC cm}^{-2}$) y pulsos sucesivos ($Q_C \sim 14 \text{ mC cm}^{-2}$) de potencial. Cabe destacar que el comportamiento electroquímico obtenido para la última es similar al de un electrodo de Au masivo, lo que permite pensar que esta plataforma exhibirá un buen desempeño en el campo de aplicaciones ya mencionado. Adicionalmente, se espera que películas modificadas por síntesis química *in situ* de NPs de Au aplicando 5 ciclos de impregnación-reducción, también puedan ser empleadas como plataformas interesantes en aplicaciones electroquímicas.

5.6 Referencias bibliográficas

- [1] Lee, K.; Mazare, A.; Schmuki, P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9385–9454.
- [2] Dvorak, F.; Zazpe, R.; Krbal, M.; Sopha, H.; Prikryl, J.; Ng, S.; Hromadko, L.; Bures, F.; Macak, J. M. One-Dimensional Anodic TiO₂ Nanotubes Coated by Atomic Layer Deposition: Towards Advanced Applications. *Appl. Mater. Today* **2019**, *14*, 1–20.
- [3] Sunija, A. J. Biomaterials and Biotechnological Schemes Utilizing TiO₂ Nanotube Arrays-A Review. In *Fundamental Biomaterials: Metals*; Elsevier Ltd, **2018**; pp 175–195.
- [4] Zhou, X.; Liu, N.; Schmuki, P. Photocatalysis with TiO₂ Nanotubes: “Colorful” Reactivity and Designing Site-Specific Photocatalytic Centers into TiO₂ Nanotubes. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3210–3235.
- [5] Denisov, N.; Yoo, J. E.; Schmuki, P. Effect of Different Hole Scavengers on the Photoelectrochemical Properties and Photocatalytic Hydrogen Evolution Performance of Pristine and Pt-Decorated TiO₂ Nanotubes. *Electrochim. Acta* **2019**, *319*, 61–71.

- [6] Peng, Q.; Peng, G.; Wu, L.; Li, J.; Wang, X.; Liu, M.; Li, X. Fe₂O₃ Modification Promotes the Photocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Confined Pd Nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *380*.
- [7] Cao, Y.; Wu, Y.; Badie, C.; Cadot, S.; Camp, C.; Quadrelli, E. A.; Bachmann, J. Electrocatalytic Performance of Titania Nanotube Arrays Coated with MoS₂ by ALD toward the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Omega* **2019**, *4*, 8816–8823.
- [8] Sopha, H.; Salian, G. D.; Zazpe, R.; Prikryl, J.; Hromadko, L.; Djenizian, T.; Macak, J. M. ALD Al₂O₃-Coated TiO₂ Nanotube Layers as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega* **2017**, *2*, 2749–2756.
- [9] Zhang, Y.; Hu, H.; Kang, W.; Qiu, G.; Liang, R.; Deng, L.; Yuan, H. Enhancing Hydrogen Evolution by Photoelectrocatalysis of Water Splitting over a CdS Flowers-Loaded TiO₂ Nanotube Array Film on the Ti Foil Substrate. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 17606–17613.
- [10] Wang, C. C.; Chou, C. Y.; Yi, S. R.; Chen, H. D. Deposition of Heterojunction of ZnO on Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays by Atomic Layer Deposition for Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 28685–28697.
- [11] Raghavan, A.; Sarkar, S.; Nagappagari, L. R.; Bojja, S.; Muthukondavenkatakrisnan, S.; Ghosh, S. Decoration of Graphene Quantum Dots on TiO₂ Nanostructures: Photosensitizer and Cocatalyst Role for Enhanced Hydrogen Generation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 13060–13068.
- [12] Pujari, S. P.; Scheres, L.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322–6356.
- [13] Monteiro, M. C. O.; Schmuki, P.; Killian, M. S. Tuning Anatase Surface Reactivity toward Carboxylic Acid Anchor Groups. *Langmuir* **2017**, *33*, 13913–13922.
- [14] Zhang, T.; Lin, P.; Wei, N.; Wang, D. Enhanced Photoelectrochemical Water-Splitting Property on TiO₂ Nanotubes by Surface Chemical Modification and Wettability Control. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 20110–20118.
- [15] Fu, N.; Jiang, X.; Chen, D.; Duan, Y.; Zhang, G.; Chang, M.; Fang, Y.; Lin, Y. Au/TiO₂ Nanotube Array Based Multi-Hierarchical Architecture for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Power Sources* **2019**, *439*, 227076.
- [16] Zhang, W.; Liu, Y.; Li, W.; Liang, W.; Yang, F. Au Nanocrystals Decorated TiO₂ Nanotube

- Arrays as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *476*, 948–958.
- [17] Hu, L.; Fong, C. C.; Zhang, X.; Chan, L. L.; Lam, P. K. S.; Chu, P. K.; Wong, K. Y.; Yang, M. Au Nanoparticles Decorated TiO₂ Nanotube Arrays as a Recyclable Sensor for Photoenhanced Electrochemical Detection of Bisphenol A. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 4430–4438.
- [18] Wang, Z.; Tang, Y.; Li, M.; Zhu, Y.; Li, M.; Bai, L.; Luoshan, M.; Lei, W.; Zhao, X. Plasmonic Enhancement of the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Incorporating TiO₂ Nanotubes Decorated with Au Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2017**, *714*, 89–95.
- [19] Ampelli, C.; Tavella, F.; Genovese, C.; Perathoner, S.; Favaro, M.; Centi, G. Analysis of the Factors Controlling Performances of Au-Modified TiO₂ Nanotube Array Based Photoanode in Photo-Electrocatalytic (PECa) Cells. *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 284–294.
- [20] Nasirpouri, F.; Cheshideh, H.; Samardak, A. Y.; Ognev, A. V.; Zubkov, A. A.; Samardak, A. S. Morphology- and Magnetism-Controlled Electrodeposition of Ni Nanostructures on TiO₂ Nanotubes for Hybrid Ni/TiO₂ Functional Applications. *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 11258–11269.
- [21] Li, S.; Chen, H.; Liu, J.; Deng, Y.; Han, X.; Hu, W.; Zhong, C. Size- and Density-Controllable Fabrication of the Platinum Nanoparticle/ITO Electrode by Pulse Potential Electrodeposition for Ammonia Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 27765–27772.
- [22] Liang, L.; Yin, J.; Bao, J.; Cong, L.; Huang, W.; Lin, H. Preparation of Au Nanoparticles Modified TiO₂ Nanotube Array Sensor and Its Application as Chemical Oxygen Demand Sensor. *Chinese Chem. Lett.* **2019**, *30*, 167–170.
- [23] Nasirpouri, F.; Janjan, S. M.; Peighambari, S. M.; Hosseini, M. G.; Akbari, A.; Samardak, A. S. Refinement of Electrodeposition Mechanism for Fabrication of Thin Nickel Films on n - Type Silicon (1 1 1). *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *690*, 136–143.
- [24] Nesbitt, N. T.; Ma, M.; Trzeźniewski, B. J.; Jaszewski, S.; Tafti, F.; Burns, M. J.; Smith, W. A.; Naughton, M. J. Au Dendrite Electrocatalysts for CO₂ Electrolysis. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 10006–10016.
- [25] Shanmugam, M.; Kim, K. Electrodeposited Gold Dendrites at Reduced Graphene Oxide as an Electrocatalyst for Nitrite and Glucose Oxidation. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *776*, 82–92.
- [26] Márquez, K.; Staikov, G.; Schultze, J. W. Electrochemical Deposition of Ag, Au and Ag-Au

- Alloys on n - Si(111). *Trans. Inst. Met. Finish.* **2002**, *80*, 73–78.
- [27] Oskam, G.; Long, J. G.; Natarajan, A.; Searson, P. C. Electrochemical Deposition of Metals onto Silicon. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1998**, *31*, 1927–1949.
- [28] Kinaci, F. S. Nucleation and Growth in Electrodeposition of Metals on n - Si(111). **1992**, *45*, 3255–3262.
- [29] Yang, L.; He, D.; Cai, Q.; Grimes, C. A. Fabrication and Catalytic Properties of Co - Ag - Pt Nanoparticle-Decorated Titania Nanotube Arrays. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8214–8217.
- [30] Cheshideh, H.; Nasirpouri, F. Cyclic Voltammetry Deposition of Nickel Nanoparticles on TiO₂ Nanotubes and Their Enhanced Properties for Electro-Oxidation of Methanol. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *797*, 121–133.
- [31] Huang, Q.; Deligianni, H.; Romankiw, L. T. Electrodeposition of Gold on Silicon Nucleation and Growth Phenomena. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, C332.
- [32] Makaraviciute, A.; Xu, X.; Nyholm, L.; Zhang, Z. Systematic Approach to the Development of Microfabricated Biosensors: Relationship between Gold Surface Pretreatment and Thiolated Molecule Binding. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26610–26621.
- [33] Dai, X.; Nekrassova, O.; Hyde, M. E.; Compton, R. G. Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrodes. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5924–5929.
- [34] Momeni, M. M.; Ghayeb, Y. Fabrication, Characterization and Photocatalytic Properties of Au/TiO₂-WO₃ Nanotubular Composite Synthesized by Photo-Assisted Deposition and Electrochemical Anodizing Methods. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *417*, 107–115.
- [35] Oyarzún, D. P.; Chardon-Noblat, S.; Linarez Pérez, O. E.; López Teijelo, M.; Zúñiga, C.; Zarate, X.; Shott, E.; Carreño, A.; Arratia-Perez, R. Comparative Study of the Anchorage and the Catalytic Properties of Nanoporous TiO₂ Films Modified with Ruthenium (II) and Rhenium (I) Carbonyl Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *694*, 40–47.
- [36] Mazierski, P.; Nadolna, J.; Lisowski, W.; Winiarski, M. J.; Gazda, M.; Nischk, M.; Klimczuk, T.; Zaleska-Medynska, A. Effect of Irradiation Intensity and Initial Pollutant Concentration on Gas Phase Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanotube Arrays. *Catal. Today* **2017**, *284*, 19–26.
- [37] Belding, S. R.; Dickinson, E. J. F.; Compton, R. G. Diffusional Cyclic Voltammetry at

Electrodes Modified with Random Distributions of Electrocatalytic Nanoparticles: Theory. **2009**, 11149–11156.

- [38] Streeter, I.; Baron, R.; Compton, R. G. Voltammetry at Nanoparticle and Microparticle Modified Electrodes: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17008–17014.
- [39] Zhou, Y. G.; Campbell, F. W.; Belding, S. R.; Compton, R. G. Nanoparticle Modified Electrodes: Surface Coverage Effects in Voltammetry Showing the Transition from Convergent to Linear Diffusion. the Reduction of Aqueous Chromium (III) at Silver Nanoparticle Modified Electrodes. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *497*, 200–204.
- [40] Maltanova, H.; Poznyak, S.; Strykevich, M.; Ivanovskaya, M. Electrocatalytic Activity of Au Nanoparticles onto TiO₂ Nanotubular Layers in Oxygen Electroreduction Reaction: Size and Support Effects. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 1013–1020.
- [41] Chen, J.; Zhang, L.; Lam, Z.; Tao, H. B.; Zeng, Z.; Yang, H. Bin; Luo, J.; Ma, L.; Li, B.; Zheng, J.; et al. Tunneling Interlayer for Efficient Transport of Charges in Metal Oxide Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3183–3189.
- [42] Wu, L.; Li, F.; Xu, Y.; Zhang, J. W.; Zhang, D.; Li, G.; Li, H. Plasmon-Induced Photoelectrocatalytic Activity of Au Nanoparticles Enhanced TiO₂ Nanotube Arrays Electrodes for Environmental Remediation. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *164*, 217–224.
- [43] Li, S.; Chen, H.; Liu, J.; Deng, Y.; Han, X.; Hu, W.; Zhong, C. Size- and Density-Controllable Fabrication of the Platinum Nanoparticle/ITO Electrode by Pulse Potential Electrodeposition for Ammonia Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 27765–27772.
- [44] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 2904–2939.
- [45] Vashist, S. K.; Lam, E.; Hrapovic, S.; Male, K. B.; Luong, J. H. T. Immobilization of Antibodies and Enzymes on 3-Aminopropyltriethoxysilane-Functionalized Bioanalytical Platforms for Biosensors and Diagnostics. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11083–11130.
- [46] Schnadt, J.; O’Shea, J. N.; Patthey, L.; Schiessling, J.; Krempaský, J.; Shi, M.; Mårtensson, N.; Brühwiler, P. A. Structural Study of Adsorption of Isonicotinic Acid and Related Molecules on Rutile TiO₂ (1 1 0) II: XPS. *Surf. Sci.* **2003**, *544*, 74–86.
- [47] Lin, H.; Fratesi, G.; Selçuk, S.; Brivio, G. P.; Selloni, A. Effects of Thermal Fluctuations on the Structure, Level Alignment, and Absorption Spectrum of Dye-Sensitized TiO₂: A

- Comparative Study of Catechol and Isonicotinic Acid on the Anatase (101) and Rutile (110) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3899–3905.
- [48] Thomas, A. G.; Syres, K. L. Adsorption of Organic Molecules on Rutile TiO₂ and Anatase TiO₂ Single Crystal Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4207–4217.
- [49] Xu, B.; Varughese, B.; Evans, D.; Reutt-Robey, J. Morphology Selected Molecular Architecture: Acridine Carboxylic Acid Monolayers on Ag (111). *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1271–1276.
- [50] O’Shea, J. N.; Luo, Y.; Schnadt, J.; Patthey, L.; Hillesheimer, H.; Krempasky, J.; Nordlund, D.; Nagasono, M.; Brühwiler, P. A.; Mårtensson, N. Hydrogen-Bond Induced Surface Core-Level Shift in Pyridine Carboxylic Acids. *Surf. Sci.* **2001**, *486*, 157–166.
- [51] Song, Y.; Hildebrand, H.; Schmuki, P. Surface Science Optimized Monolayer Grafting of 3-Aminopropyltriethoxysilane onto Amorphous , Anatase. *Surf. Sci.* **2010**, *604*, 346–353.
- [52] Cheng, F.; Mani, S.; Kelly, S. M.; Lee, A. F.; Kornherr, A. UV-Stable Paper Coated with APTES-Modified P25 TiO₂ Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *114*, 246–252.
- [53] Ben Haddada, M.; Blanchard, J.; Casale, S.; Krafft, J. M.; Vallée, A.; Méthivier, C.; Boujday, S. Optimizing the Immobilization of Gold Nanoparticles on Functionalized Silicon Surfaces: Amine- vs Thiol-Terminated Silane. *Gold Bull.* **2013**, *46*, 335–341.
- [54] Watté, J.; Van Gompel, W.; Lommens, P.; De Buysser, K.; Van Driessche, I. Titania Nanocrystal Surface Functionalization through Silane Chemistry for Low Temperature Deposition on Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 29759–29769.
- [55] Sam, S.; Touahir, L.; Salvador Andresa, J.; Allongue, P.; Chazalviel, J. N.; Gouget-Laemmel, A. C.; De Villeneuve, C. H.; Moraillon, A.; Ozanam, F.; Gabouze, N.; et al. Semiquantitative Study of the EDC/NHS Activation of Acid Terminal Groups at Modified Porous Silicon Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26*, 809–814.
- [56] Acres, R. G.; Ellis, A. V.; Alvino, J.; Lenahan, C. E.; Khodakov, D. A.; Metha, G. F.; Andersson, G. G. Molecular Structure of 3-Aminopropyltriethoxysilane Layers Formed on Silanol-Terminated Silicon Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6289–6297.
- [57] Arranz, A.; Palacio, C.; García-Fresnadillo, D.; Orellana, G.; Navarro, A.; Muñoz, E. Influence of Surface Hydroxylation on 3-Aminopropyltriethoxysilane Growth Mode during Chemical Functionalization of GaN Surfaces: An Angle-Resolved X-Ray Photoelectron

Spectroscopy Study. *Langmuir* **2008**, *24*, 8667–8671.

- [58] Meroni, D.; Lo Presti, L.; Di Liberto, G.; Ceotto, M.; Acres, R. G.; Prince, K. C.; Bellani, R.; Soliveri, G.; Ardizzone, S. A Close Look at the Structure of the TiO₂-APTES Interface in Hybrid Nanomaterials and Its Degradation Pathway: An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 430–440.
- [59] Hijazi, M.; Stambouli, V.; Rieu, M.; Barnier, V.; Tournier, G.; Demes, T.; Viricelle, J. P.; Pijolat, C. Synthesis and Characterization of Tin Dioxide Thick Film Modified by APTES in Vapor and Liquid Phases. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 727–738.
- [60] Kyaw, H. H.; Al-Harathi, S. H.; Sellai, A.; Dutta, J. Self-Organization of Gold Nanoparticles on Silanated Surfaces. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 2345–2353.
- [61] Pop-Georgievski, O.; Kubies, D.; Zemek, J.; Neykova, N.; Demianchuk, R.; Chánová, E. M.; Šlouf, M.; Houska, M.; Rypáček, F. Self-Assembled Anchor Layers/Polysaccharide Coatings on Titanium Surfaces: A Study of Functionalization and Stability. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 617–631.
- [62] Williams, S.; Davies, P.; Bowen, J.; Allender, C. Controlling the Nanoscale Patterning of AuNPs on Silicon Surfaces. *Nanomaterials* **2013**, *3*, 192–203.
- [63] Scarpettini, A. F.; Bragas, A. V. Coverage and Aggregation of Gold Nanoparticles on Silanized Glasses. *Langmuir* **2010**, *26*, 15948–15953.
- [64] Stetsenko, M.; Margitych, T.; Kryvyi, S.; Maksimenko, L.; Hassan, A.; Filonenko, S.; Li, B.; Qu, J.; Scheer, E.; Snegir, S. Gold Nanoparticle Self-Aggregation on Surface with 1,6-Hexanedithiol Functionalization. *Nanomaterials* **2020**, *10*.
- [65] Wehrhold, M.; Neubert, T. J.; Yadav, A.; Vondráček, M.; Iost, R. M.; Honolka, J.; Balasubramanian, K. PH Sensitivity of Interfacial Electron Transfer at a Supported Graphene Monolayer. *Nanoscale* **2019**, *11*, 14742–14756.
- [66] Crisostomo, D.; Greene, R. R.; Cliffel, D. E. Effect of Ligand Charge on Electron-Transfer Rates of Water-Soluble Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11296–11300.
- [67] Ding, D.; Liu, K.; He, S.; Gao, C.; Yin, Y. Ligand-Exchange Assisted Formation of Au/TiO₂ Schottky Contact for Visible-Light Photocatalysis. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6731–6736.
- [68] Luo, J.; Chen, J.; Wang, H.; Liu, H. Ligand-Exchange Assisted Preparation of Plasmonic Au/TiO₂ Nanotube Arrays Photoanodes for Visible-Light-Driven Photoelectrochemical

Water Splitting. *J. Power Sources* **2016**, *303*, 287–293.

- [69] Martínez, E. D.; Boissière, C.; Grosso, D.; Sanchez, C.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. A. A. Confinement-Induced Growth of Au Nanoparticles Entrapped in Mesoporous TiO₂ Thin Films Evidenced by in Situ Thermo-Ellipsometry. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 13137–13151.
- [70] Sánchez, V. M.; Martínez, E. D.; Martínez Ricci, M. L.; Troiani, H.; Soler-Illia, G. J. A. A. Optical Properties of Au Nanoparticles Included in Mesoporous TiO₂ Thin Films: A Dual Experimental and Modeling Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7246–7259.
- [71] Kwon, K.; Lee, K. Y.; Lee, Y. W.; Kim, M.; Heo, J.; Ahn, S. J.; Han, S. W. Controlled Synthesis of Icosahedral Gold Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Property. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1161–1165.
- [72] Chen, Y.; Tian, G.; Pan, K.; Tian, C.; Zhou, J.; Zhou, W.; Ren, Z.; Fu, H. In Situ Controlled Growth of Well-Dispersed Gold Nanoparticles in TiO₂ Nanotube Arrays as Recyclable Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 1020–1026.

Capítulo 6

Detección electroquímica de As(III) empleando la película NT-TiO₂/Au

6.1 Introducción

La presencia de arsénico en aguas superficiales y subterráneas se ha convertido en un problema de gran impacto a nivel global debido a que la exposición prolongada a través del consumo de agua o alimentos tiene implicancias severas en la salud humana [1,2]. En este contexto, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido que el límite máximo permitido de arsénico en agua potable es de 0,01 mg L⁻¹. Sin embargo, en países como Bangladesh, China, India, Argentina, México, entre otros, se han encontrado acuíferos con concentraciones de arsénico de hasta 2000 mg L⁻¹ [3]. Generalmente, en aguas naturales el arsénico se encuentra principalmente como sales inorgánicas de arsenito (As (III)) y arseniato (As (V)). Además, ambas especies pueden coexistir en el agua dependiendo de su valor de pH y las propiedades redox del medio, siendo el As(III) más tóxico, móvil y difícil de remover. Por estas razones, el desarrollo de metodologías analíticas sencillas, rápidas y sensibles para la detección de As(III) es un área de gran interés ambiental y para la preservación de la salud humana.

En este contexto, diferentes métodos han sido empleados para la detección de arsénico, tales como la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente [4,5], la cromatografía iónica [6,7] y la absorción atómica con horno de grafito [8–10], cuyos límites de detección se encuentran en el intervalo de $2,5 \times 10^{-6}$ a 74×10^{-6} mg L⁻¹. Sin embargo, estos métodos deben realizarse en condiciones de laboratorio, son sofisticados y tienen altos costos de instrumentación. En contraste, las técnicas electroquímicas, como la voltamperometría de barrido lineal [11–13], han despertado mucho interés por su bajo costo, practicidad, simplicidad, corto tiempo de análisis y excelente sensibilidad. En este contexto, una gran variedad de metales se ha utilizado como electrodos de trabajo para la determinación de As(III), tales como Hg, Pt, Au, entre otros [14–16]. Además, se han diseñado electrodos a base de polímeros conductores (polipirrol) dopados con Pt o nanopartículas de Pd, encontrándose mejoras en las propiedades electrocatalíticas para la oxidación de As(III). Así, se determinó que cuando las matrices poliméricas conductoras se utilizan en combinación con nanopartículas de Pt muestran un mayor pasaje de corriente y un menor potencial de oxidación de As(III) en comparación con un electrodo de Pt masivo [17]. Adicionalmente, se han reportado trabajos similares de sistemas electrocatalíticos basados en polipirrol alquilamonio incorporando nanopartículas de óxido de rutenio. Estos electrodos mostraron capacidad para oxidar As(III) a As(V) a potenciales menores y también mostraron un buen comportamiento como ánodos para la oxidación exhaustiva de As(III) por electrólisis masiva [18].

Por otra parte, se ha encontrado también que las superficies de Au muestran ventajas en sensibilidad y selectividad hacia la oxidación de As(III). Especialmente, las nanopartículas de Au exhiben una mejor actividad electrocatalítica y sensibilidad en comparación con un electrodo de Au masivo [19,20]. En bibliografía se puede encontrar que las nanopartículas de Au han sido depositadas sobre diferentes materiales, incluyendo carbono vítreo [21], grafito [22], nanotubos y nanofibras de carbono [23], polianilina [24], entre otros. En este sentido, las películas NT-TiO₂ modificadas con Au resultan en un material novedoso y prometedor para su aplicación en la detección electroanalítica de especies, tales como el As(III).

En el presente capítulo se mostrarán los resultados relacionados con la detección electroquímica de As(III) empleando la película NT-TiO₂/Au como electrodo. Asimismo, se analizará el efecto de diferentes parámetros experimentales, tales como la concentración de As(III), la velocidad de barrido, el pH del medio y el tiempo de contacto entre la película

NT-TiO₂/Au y la solución de As(III). Por otro lado, es importante resaltar que, debido al cronograma de actividades trazado durante este trabajo de tesis doctoral y las actuales restricciones sanitarias debido al desarrollo de la pandemia por COVID-19, la única película de NT-TiO₂ que pudo ser estudiada en profundidad para la detección de As(III) fue la modificada por electrodeposición de Au mediante la aplicación de un escalón de potencial utilizando un valor de $Q_C = 13,3 \text{ mC/cm}^2$.

6.2 Respuesta electroquímica de la película NT-TiO₂/Au en función de la concentración de As(III)

La respuesta electroquímica de la película NT-TiO₂/Au en la detección de As(III) se estudió mediante voltamperometría de barrido lineal en el intervalo de potencial comprendido entre el potencial a circuito abierto y 0,95 V. En la **Figura 6.1a** se muestra la respuesta j/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) conteniendo concentraciones de As(III) entre 5 y 50 mg L⁻¹. Para todas las concentraciones de As(III) estudiadas, se observa la aparición de un pico de corriente

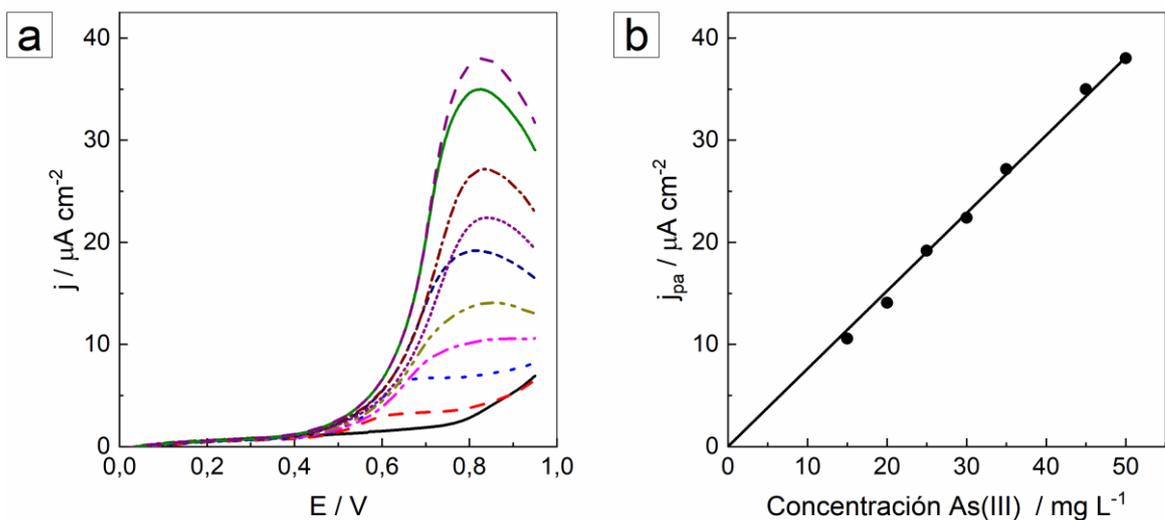


Figura 6.1. a) Respuesta j/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au obtenida a $0,01 \text{ V s}^{-1}$ en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) conteniendo diferentes concentraciones de As(III): 0 mg L^{-1} (—); 5 mg L^{-1} (- -); 10 mg L^{-1} (· · ·); 15 mg L^{-1} (- · -); 20 mg L^{-1} (- · · -); 25 mg L^{-1} (---); 30 mg L^{-1} (···); 35 mg L^{-1} (- · · -); 45 mg L^{-1} (—) y 50 mg L^{-1} (- -). b) Dependencia de la densidad de corriente anódica de pico j_{pa} con la concentración de As(III).

anódica en el intervalo de potencial comprendido entre 0,6 y 0,9 V, el cual se asocia a la oxidación de As(III) a As(V) [17,25], cuya intensidad aumenta con la concentración de As(III). Asimismo, para las menores concentraciones de As(III) estudiadas (5 y 10 mg L⁻¹), se observa que la respuesta *j*/E no define un pico sino una región de corriente aproximadamente constante. Sin embargo, cuando la concentración es mayor que 10 mg L⁻¹ se obtiene un pico de corriente definido y ancho.

Por otra parte, en la **Figura 6.1b** se muestra el gráfico de densidad de corriente anódica de pico (*j_{pa}*) en función de la concentración de As(III). Se encontró que hay una dependencia lineal para concentraciones de As(III) entre 15 y 50 mg L⁻¹, con un coeficiente de correlación de 0,999 y una sensibilidad de 0,762 μA L cm⁻² mg⁻¹. Asimismo, se encontró que el límite de detección es 1,89 mg L⁻¹ (S/N=3). Estos valores indican que el desempeño analítico de la película NT-TiO₂/Au utilizada para detectar As(III) no es satisfactorio, ya que otros electrodos basados en nanopartículas de Au han mostrado mejores parámetros analíticos, alcanzando por ejemplo límites de detección en el orden de 1 x 10⁻³ mg L⁻¹ [22,26]. Pese a lo anterior, los parámetros analíticos obtenidos fijan un punto de referencia para mejorar el desempeño de la película NT-TiO₂/Au para la detección de As(III), especialmente porque su uso en este campo de aplicación es novedoso.

6.3 Efecto de la velocidad de barrido

Con el propósito de analizar las posibles contribuciones al transporte de masa responsables del comportamiento electroquímico del proceso de oxidación de As(III), se realizaron mediciones de voltamperometría de barrido lineal a distintas velocidades de barrido. En la **Figura 6.2a** se muestra la respuesta *j*/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au obtenida en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) conteniendo 25 mg L⁻¹ de As(III) a diferentes velocidades de barrido. Se observa que el pasaje de corriente del pico anódico incrementa con la velocidad de barrido. Asimismo, se advierte que no hay cambios importantes en la forma del pico a medida que aumenta la velocidad de barrido, aunque el pico de corriente anódica se define mejor a las velocidades de barrido mayores.

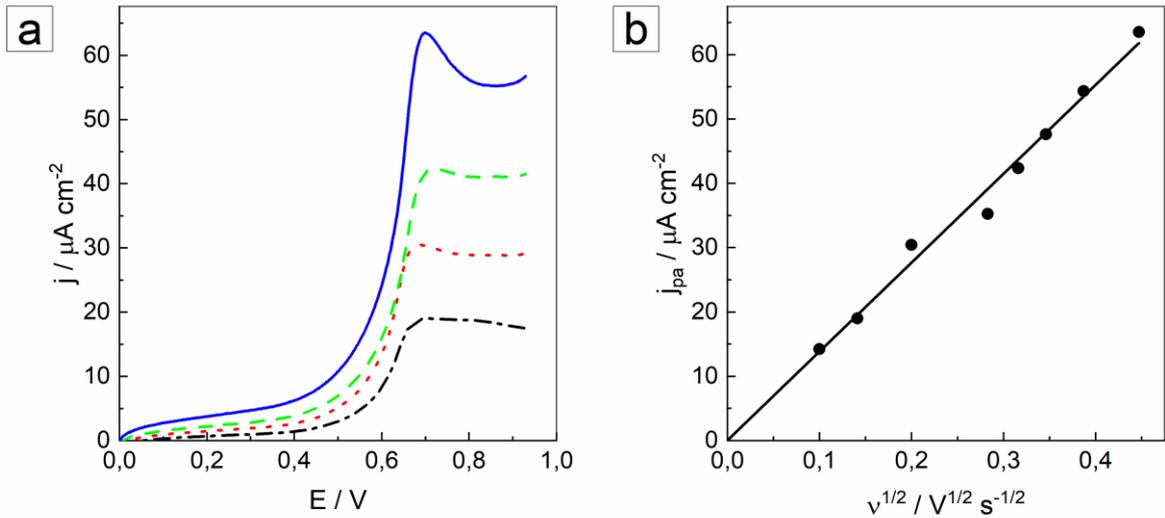


Figura 6.2. a) Respuesta j/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au obtenida en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) conteniendo 25 mg L⁻¹ de As(III) a diferentes velocidades de barrido: 0,02 V s⁻¹ (- · -); 0,04 V s⁻¹ (· · ·); 0,1 V s⁻¹ (- -) y 0,2 V s⁻¹ (—). b) Dependencia de la densidad de corriente anódica de pico j_{pa} con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$).

Por otra parte, en la **Figura 6.2b** se muestra la dependencia de la corriente de pico, j_{pa} , con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, $v^{1/2}$, observándose que existe una dependencia aproximadamente lineal para el intervalo estudiado. Este comportamiento indica que la reacción de oxidación de As(III) estaría controlada por un régimen de difusión aparentemente lineal. Esto claramente contrasta con los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica usando como sondas redox a las cuplas Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ y Fe³⁺/Fe²⁺ (Sección 5.2.1.2), ya que para estos casos los procesos de transferencia de carga están controlados por procesos difusionales complejos. Por lo tanto, de acuerdo con el modelo de Compton, es probable que la combinación de factores, tales como la magnitud de la constante de velocidad heterogénea para la reacción de oxidación de la especie As(III), las velocidades de barrido empleadas y las concentraciones utilizadas, permitan instaurar en el sistema condiciones bajo las cuales el transporte de masa está controlado mayoritariamente por la difusión lineal.

6.4 Efecto del pH

Con el propósito de evaluar el efecto del pH sobre la oxidación de As(III) utilizando la película de NT-TiO₂/Au como electrodo, se realizaron mediciones de voltamperometría de barrido lineal a 0,01 V s⁻¹ en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) conteniendo 25 mg L⁻¹ de As(III) a distintos valores de pH. En la **Figura 6.3a** se muestran las respuestas *j*/E potenciodinámicas obtenidas en el intervalo 5 ≤ pH ≤ 10. Se observa que para todos los valores de pH estudiados se obtiene un único pico de corriente anódica, con corrientes similares. Esto indica que la transferencia de carga no se ve afectada por el pH del medio, lo cual representa una ventaja importante para la película NT-TiO₂/Au frente a otros electrodos que funcionan en condiciones de pH muy restringidas [22,26].

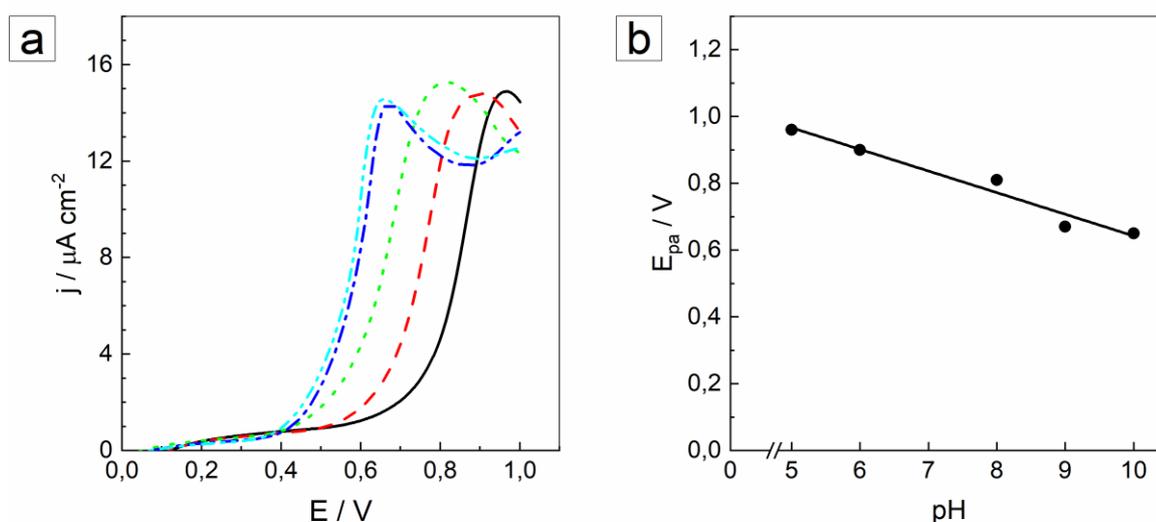
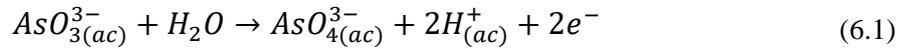


Figura 6.3. a) Respuesta *j*/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au obtenida a 0,01 V s⁻¹ en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M conteniendo 25 mg L⁻¹ de As(III) a diferentes valores de pH: pH 5 (—); pH 6 (- -); pH 8 (· · ·); pH 9 (- · -) y pH 10 (- · · ·). b) Dependencia del potencial de pico anódico E_{pa} con el pH del medio.

Adicionalmente, se advierte que el potencial de pico anódico (E_{pa}) se desplaza hacia potenciales más positivos a medida que disminuye el pH del medio. Esta tendencia está en concordancia con el diagrama de Pourbaix para el arsénico [3], el cual indica que la oxidación de As(III) a As(V) en medio ácido, ocurre a potenciales más positivos que en medio básico. Por otra parte, se encontró que el potencial de pico se corre aproximadamente

60 mV por cada unidad de variación de pH (**Figura 6.3b**), lo que está de acuerdo con lo esperado a partir de la ecuación de Nerst [27,28] para la siguiente reacción de oxidación:



6.5 Efecto del tiempo de contacto entre la película NT-TiO₂/Au y la solución de As(III)

Con el fin de evaluar el efecto del tiempo de contacto entre la película NT-TiO₂/Au y la solución de As(III) sobre la respuesta electroquímica, previo a las mediciones de voltamperometría de barrido lineal a 0,01 V s⁻¹ se sumergió la película durante distintos tiempos de contacto (1 min; 1, 2, 4, 7, 9 y 24 h) en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M (pH 6) conteniendo 25 mg L⁻¹ de arsenito de sodio.

En la **Figura 6.4a** se muestran las respuestas j/E potenciodinámicas obtenidas, observándose que la forma y definición de los picos de corriente son muy similares para

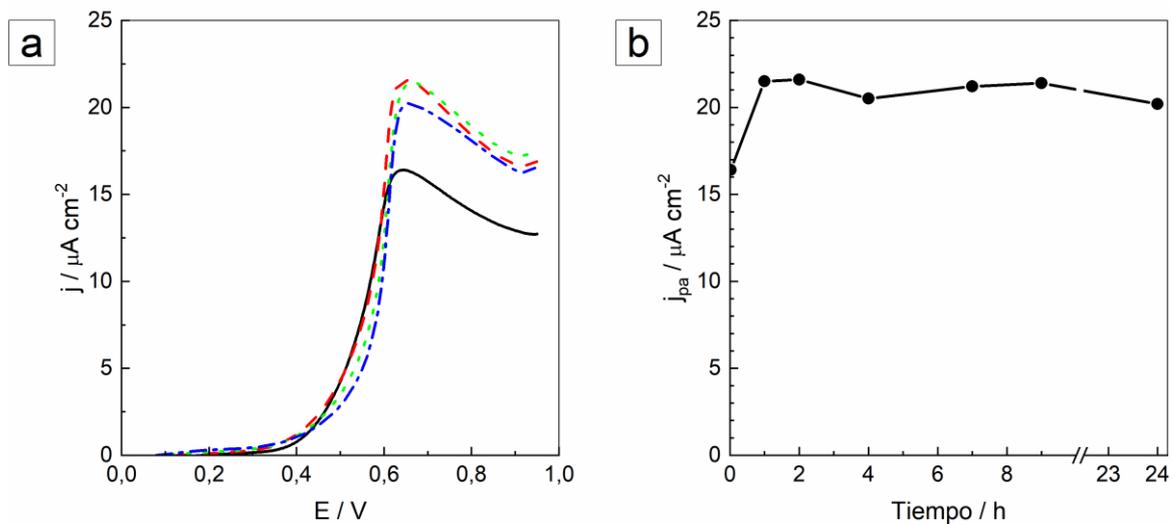


Figura 6.4. a) Respuesta j/E potenciodinámica de la película NT-TiO₂/Au obtenida a 0,01 V s⁻¹ en una solución de Na₂SO₄ 0,1 M conteniendo 25 mg L⁻¹ de As(III) a diferentes tiempos de contacto entre la película y la solución de As(III): 1 min (—); 1 h (- - -); 9 h (· · ·) y 24 h (- · -). b) Gráfico de densidad de corriente anódica de pico j_{pa} en función del tiempo contacto

todos los tiempos de contacto. Sin embargo, se advierte que la densidad de corriente de pico (j_{pa}) es mayor a tiempos largos. Esto puede verse claramente en el gráfico de j_{pa} vs. *tiempo de contacto* de la **Figura 6.4b**, donde el valor de j_{pa} aumenta aproximadamente un 30 % luego de transcurrida 1 h de inmersión de la película NT-TiO₂/Au en la solución de As(III), manteniéndose aproximadamente sin cambios sustanciales para tiempos mayores. Este comportamiento puede atribuirse a que, durante la primera hora de contacto, las especies de As(III) difunden hacia el interior de los tubos, poniéndose así en contacto con los nanocristales de Au allí localizados y, en consecuencia, contribuyendo a la corriente de oxidación. Por otro lado, es importante destacar que la película NT-TiO₂/Au se mantuvo electroquímicamente activa durante las 24 h que tardaron en realizarse todas las mediciones, demostrando poseer una importante estabilidad morfológica y electroactiva para detectar As(III) en solución acuosa.

6.6 Conclusiones

El trabajo presentado en este capítulo tuvo como objetivo evaluar la aplicabilidad de las películas de NT-TiO₂/Au para la detección electroanalítica de As(III) en solución acuosa. Se estudió la respuesta electroquímica de la película a partir de voltamperometría de barrido lineal en función de la concentración de As(III), así como también el efecto de la velocidad de barrido, el pH del medio, y el tiempo de contacto entre la película y la solución de As(III).

El estudio de la respuesta electroquímica en función de la concentración de As(III), mostró que la película NT-TiO₂/Au funciona como un electrodo capaz de detectar As(III) en solución acuosa. Asimismo, permitió evidenciar que la respuesta electroquímica varía linealmente con la concentración de As(III) entre 15 – 50 mg L⁻¹. Adicionalmente, se estimaron los parámetros analíticos, tales como la sensibilidad (0,762 μA L cm⁻² mg⁻¹) y el límite de detección (1,89 mg L⁻¹), encontrando que, si bien estos valores distan mucho de los reportados con otros electrodos, sirven como punto de partida para evaluar y mejorar el desempeño analítico del sistema estudiado.

En relación al efecto de la velocidad de barrido, se encontró que la respuesta j/E potenciodinámica no presenta cambios apreciables en su forma a medida que incrementa la

velocidad de barrido. Además, se determinó que la densidad de corriente anódica de pico j_{pa} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, lo cual indica que, bajo las condiciones estudiadas, la corriente faradaica está controlada mayoritariamente por un régimen de difusión lineal.

Por otra parte, el análisis del efecto del pH permitió evidenciar que la película NT-TiO₂/Au mantiene su electroactividad para la detección de As(III) en un amplio intervalo de pH, demostrando así su versatilidad y estabilidad morfológica.

Finalmente, los resultados relacionados con el estudio del tiempo de contacto entre la película y la solución de As(III), indicaron que los nanocristales de Au localizados en el interior de los tubos del TiO₂ también están involucrados en el proceso de transferencia de carga.

6.7 Referencias bibliográficas

- [1] Duxbury, J. M. Arsenic in Rice : II . Arsenic Speciation in USA Grain and Implications for Human Health. **2008**, *42*, 3861–3866.
- [2] Montgomery, D. L.; Flanagan, S. M.; Robinson, K. W.; Survey, U. S. G.; Way, C. Arsenic in Groundwater in Eastern New England: Occurrence , Controls , and Human Health Implications. **2003**, *37*, 2075–2083.
- [3] Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Appl. Geochemistry* **2002**, *17*, 517–568.
- [4] Larsen, E. H.; Sturup, S. Carbon-Enhanced Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection of Arsenic and Selenium and Its Application to Arsenic Speciation. **1994**, *9*.
- [5] Komorowicz, I.; Barańkiewicz, D. Determination of Total Arsenic and Arsenic Species in Drinking Water, Surface Water, Wastewater, and Snow from Wielkopolska, Kujawy-Pomerania, and Lower Silesia Provinces, Poland. *Environ. Monit. Assess.* **2016**, *188*.
- [6] Sheppard, B. S.; Caruso, J. a; Heitkemper, D. T.; Wolnik, K. a. Arsenic Speciation by Ion Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection. *Analyst*

1992, *117*, 971–975.

- [7] Firat, M.; Bakırdere, S.; Sel, S.; Chormey, D. S.; Elkıran, Ö.; Erulaş, F.; Turak, F. Arsenic Speciation in Water and Biota Samples at Trace Levels by Ion Chromatography Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2017**, *97*, 684–693.
- [8] De Jesus, A.; Zmozinski, A. V.; Damin, I. C. F.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R. Determination of Arsenic and Cadmium in Crude Oil by Direct Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2012**, *71–72*, 86–91.
- [9] Kubota, T.; Yamaguchi, T.; Okutani, T. Determination of Arsenic Content in Natural Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Collection as Molybdoarsenate on Activated Carbon. *Talanta* **1998**, *46*, 1311–1319.
- [10] Shamsipur, M.; Fattahi, N.; Assadi, Y.; Sadeghi, M.; Sharafi, K. Speciation of As(III) and As(V) in Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Solid Phase Extraction Combined with Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on the Solidification of Floating Organic Drop. *Talanta* **2014**, *130*, 26–32.
- [11] Zhou, L.; Xiong, W.; Liu, S. Preparation of a Gold Electrode Modified with Au–TiO₂ Nanoparticles as an Electrochemical Sensor for the Detection of Mercury(II) Ions. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 769–776.
- [12] Zhang, X.; Zeng, T.; Hu, C.; Hu, S.; Tian, Q. Studies on Fabrication and Application of Arsenic Electrochemical Sensors Based on Titanium Dioxide Nanoparticle Modified Gold Strip Electrodes. *Anal. Methods* **2016**, *8*, 1162–1169.
- [13] Jena, B. K.; Raj, C. R. Gold Nanoelectrode Ensembles for the Simultaneous Electrochemical Detection of Ultratrace Arsenic, Mercury, and Copper. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4836–4844.
- [14] Ferreira, M. A.; Barros, A. A. Determination of As(III) and Arsenic(V) in Natural Waters by Cathodic Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *459*, 151–159.
- [15] Hignett, G.; Wadhawan, J. D.; Lawrence, N. S.; Hung, D. Q.; Prado, C.; Marken, F.; Compton, R. G. Electrochemical Detection of as(III) via Iodine Electrogenerated at Platinum, Gold, Diamond or Carbon-Based Electrodes. *Electroanalysis* **2004**, *16*, 897–903.
- [16] Zhou, C.; Yang, M.; Li, S. S.; Jiang, T. J.; Liu, J. H.; Huang, X. J.; Chen, X. Electrochemically Etched Gold Wire Microelectrode for the Determination of Inorganic Arsenic. *Electrochim.*

Acta **2017**, *231*, 238–246.

- [17] Sánchez, J. A.; Rivas, B. L.; Pooley, S. A.; Basaez, L.; Pereira, E.; Pignot-paintrand, I.; Bucher, C.; Royal, G.; Saint-aman, E.; Moutet, J. Electrochimica Acta Electrocatalytic Oxidation of As (III) to As (V) Using Noble Metal – Polymer Nanocomposites. **2010**, *55*, 4876–4882.
- [18] Rivera, J. F.; Bucher, C.; Saint-Aman, E.; Rivas, B. L.; Aguirre, M. del C.; Sanchez, J.; Pignot-Paintrand, I.; Moutet, J. C. Removal of Arsenite by Coupled Electrocatalytic Oxidation at Polymer-Ruthenium Oxide Nanocomposite and Polymer-Assisted Liquid Phase Retention. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *129*, 130–136.
- [19] Gao, Z. Da; Han, Y. Y.; Li, Y. C.; Yang, M.; Song, Y. Y. Photocatalytic Synthesis and Synergistic Effect of Prussian Blue-Decorated Au Nanoparticles/TiO₂nanotube Arrays for H₂O₂amperometric Sensing. *Electrochim. Acta* **2014**, *125*, 530–535.
- [20] Ottakam Thotiyl, M. M.; Basit, H.; Sánchez, J. A.; Goyer, C.; Coche-Guerente, L.; Dumy, P.; Sampath, S.; Labbé, P.; Moutet, J. C. Multilayer Assemblies of Polyelectrolyte-Gold Nanoparticles for the Electrocatalytic Oxidation and Detection of Arsenic(III). *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *383*, 130–139.
- [21] Dai, X.; Compton, R. G. Gold Nanoparticle Modified Electrodes Show a Reduced Interference by Cu(II) in the Detection of As(III) Using Anodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1325–1330.
- [22] Kempahanumakkagari, S.; Deep, A.; Kim, K. H.; Kumar Kailasa, S.; Yoon, H. O. Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Arsenic - A Review. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *95*, 106–116.
- [23] Carrera, P.; Espinoza-Montero, P. J.; Fernández, L.; Romero, H.; Alvarado, J. Electrochemical Determination of Arsenic in Natural Waters Using Carbon Fiber Ultra-Microelectrodes Modified with Gold Nanoparticles. *Talanta* **2017**, *166*, 198–206.
- [24] A.-N. Chowdhury, S. Ferdousi, J. A. Arsenic Detection by Nanogold/Conducting-Polymer-Modified Glassy Carbon Electrodes Al-Nakib. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 1306–1311.
- [25] Sánchez, J.; Butter, B.; Rivas, B. L.; Basáez, L.; Santander, P. Electrochemical Oxidation and Removal of Arsenic Using Water-Soluble Polymers. *J. Appl. Electrochem.* **2014**, *45*, 151–159.

- [26] Wang, D.; Zhao, Y.; Jin, H.; Zhuang, J.; Zhang, W.; Wang, S.; Wang, J. Synthesis of Au-Decorated Tripod-Shaped Te Hybrids for Applications in the Ultrasensitive Detection of Arsenic. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5733–5740.
- [27] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
- [28] Ghoneim, M. T.; Nguyen, A.; Dereje, N.; Huang, J.; Moore, G. C.; Murzynowski, P. J.; Dagdeviren, C. Recent Progress in Electrochemical PH-Sensing Materials and Configurations for Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5248–5297.

Capítulo 7

Conclusiones

Durante el desarrollo del presente trabajo de Tesis Doctoral se abordaron distintos aspectos relacionados con la optimización de la síntesis electroquímica de películas nanotubulares de TiO_2 (NT- TiO_2), el estudio de sus propiedades eléctricas, el empleo de diversas estrategias para su modificación con nanopartículas de Au y su posterior aplicación en la detección electroquímica de As(III) en solución acuosa.

La optimización de la síntesis de las películas NT- TiO_2 mediante anodización electroquímica se llevó a cabo evaluando la influencia de diferentes variables experimentales sobre los parámetros morfológicos. Los resultados obtenidos indican que el tiempo de anodizado y el potencial eléctrico son variables que afectan principalmente el espesor de las películas y el radio interno del poro/tubo, respectivamente. Por otra parte, las variables relacionadas con la composición del baño electrolítico tales como la viscosidad, la concentración de NH_4F y el contenido de H_2O , afectan la calidad morfológica superficial de las películas. Por consiguiente, sobre la base del comportamiento encontrado, fue posible determinar condiciones de síntesis adecuadas para obtener películas homogéneas y con gran calidad morfológica. Paralelamente, se interpretó la relación que existe entre los perfiles de densidad de corriente/tiempo registrados durante el anodizado y la evolución morfológica de las películas NT- TiO_2 resultantes en términos de los modelos de *Molde de Burbujas de Oxígeno* (OBM) y de *Disolución Asistida por el Campo* (FAD).

El estudio realizado mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica acerca del comportamiento eléctrico de las películas NT- TiO_2 permitió concluir que están

compuestas por una capa barrera (interna) delgada y una capa porosa (externa) de mayor espesor. Para el caso de las películas amorfas, se concluyó que la capa barrera no presenta cambios importantes en su morfología ni en sus propiedades dieléctricas para los diferentes potenciales y tiempos de anodizado empleados, en comparación a la capa externa. Con respecto a las películas cristalizadas, se concluyó que los parámetros eléctricos de la capa barrera son bastante sensibles a la temperatura de cristalización y, en consecuencia, a la naturaleza cristalina.

Por otra parte, el análisis de las características conductoras realizado mediante el estudio de reacciones de transferencia electrónica sobre las películas y el análisis de la capacitancia diferencial con el potencial (Mott-Schottky), permitieron concluir que las películas se comportan como semiconductores de tipo *n*. Adicionalmente, dichos análisis permitieron determinar que los valores de concentración de portadores disminuyen conforme aumenta la temperatura de cristalización debido a la disminución de defectos en la red del TiO₂.

Con respecto a la modificación de las películas NT-TiO₂ con nanopartículas de Au, se encontró que la modificación mediante electrodeposición de Au, inmovilización de NPs de Au comerciales asistida por monocapas autoensambladas y síntesis química *in situ* de NPs de Au, demostraron ser estrategias efectivas, prácticas y sencillas para modificar las películas. Se pudo evidenciar que la modificación por electrodeposición de películas amorfas y cristalizadas (aplicando un escalón de potencial o pulsos potencioestáticos sucesivos), conduce a la formación de cristales de Au de diferentes tamaños y morfologías, distribuidos aleatoriamente sobre toda la superficie de la película. En cuanto a la modificación por inmovilización de NPs de Au comerciales utilizando ácido isonicotínico (INA) y (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES) como moléculas linkers, se concluyó que la modificación con INA activando previamente sus grupos ácidos carboxílicos, es una excelente estrategia para inmovilizar a las NPs de manera homogénea sobre la superficie nanotubular. Por su parte, la síntesis química *in situ* de NPs de Au mediante el método de *impregnación-reducción*, también mostró ser una estrategia adecuada para modificar las películas, especialmente cuando se incorporó la etapa de crecimiento de partículas semilla a la metodología de modificación.

Por otro lado, la caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica empleando sondas redox de las diferentes películas NT-TiO₂/Au obtenidas, permite

concluir que la modificación con NPs de Au comerciales utilizando INA y APTES inhibe fuertemente los procesos de transferencia a través de la interfase *Ti/NT-TiO₂/Au*. Este comportamiento fue atribuido a los posibles efectos electrostáticos entre las NPs y las sondas redox, así como también, al pobre contacto eléctrico entre las NPs de Au y el TiO₂. Por el contrario, la modificación con Au mediante electrodeposición y síntesis química *in situ* no inhibió de manera notable los procesos de transferencia de carga, indicando que estas películas NT-TiO₂/Au se comportarían como arreglos de microelectrodos que dan lugar a regímenes complejos de difusión. Esto se puso de manifiesto cuando se evaluó el efecto de la velocidad de barrido y la naturaleza de las sondas redox, así como también, cuando se compararon las respuestas *j/E* de películas NT-TiO₂ que presentan cristales o partículas de Au con morfologías, tamaños y distribuciones diferentes.

En cuanto al análisis de los resultados electroquímicos de la electrooxidación de As(III) mediante voltamperometría de barrido lineal, se encontró que la película NT-TiO₂/Au se comporta como un electrodo capaz de detectar especies de arsénico en soluciones acuosas por oxidación a especies de As(V), para valores de pH entre 5 y 10. Adicionalmente, a partir del estudio del tiempo de contacto entre la película y la solución de As(III), se determinó que la morfología y actividad electroquímica de la película NT-TiO₂/Au se mantiene inalterable durante tiempos de contacto largos. Estos resultados obtenidos muestran la importante versatilidad y funcionalidad que posee esta plataforma para detectar As(III) en solución acuosa, como así también su alto potencial para detectar otros analitos de interés en medio acuoso.

En síntesis, la novedosa utilización de las películas NT-TiO₂/Au para la detección electroquímica de As(III) en solución acuosa desarrollada en la presente Tesis Doctoral, abre la posibilidad de seguir avanzando en la obtención de plataformas con propiedades conductoras controladas para un mejor desempeño analítico. Para ello, se podrían realizar estudios enfocados, por un lado, a optimizar la modificación de las películas NT-TiO₂ con nanopartículas de Au y, por otro lado, a analizar la detección de As(III) vía fotoelectroquímica. En lo que respecta a la modificación, se podría evaluar el incremento de la densidad de depósitos en la superficie de la película y en el interior de los tubos, mediante electrodeposición aplicando pulsos de corriente o por voltamperometría cíclica. Por otra parte, en el caso de la modificación por síntesis química *in situ*, podría evaluarse la posibilidad de extender considerablemente los tiempos de impregnación de la superficie del TiO₂ con especies de Au(III), intentando así recubrir toda la superficie expuesta por los

nanotubos con nanopartículas de Au. Adicionalmente, debido a la generación de los pares electrón-hueco en el TiO_2 bajo irradiación de luz ultravioleta, podría implementarse la foto-reducción de Au(III) sobre el TiO_2 como una estrategia alternativa y sencilla para sintetizar *in situ* nanopartículas de Au sobre la película. Finalmente, la detección fotoelectroquímica de As(III) es un método que podría ser evaluado debido a la fotoactividad del TiO_2 en el rango de la luz ultravioleta del espectro electromagnético, la que puede verse mejorada por la presencia de las nanopartículas de Au. En este sentido, las películas cristalizadas y luego modificadas (como las obtenidas en la Sección 5.2.1.1), se convierten en plataformas propicias para llevar a cabo las medidas de detección de As(III) (así como de otras especies) ya que la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco es menor y el proceso global de transferencia de carga es más eficiente.

Apéndice I

Remoción del nanograss mediante exfoliación mecánica

Con el fin de remover el “nanograss” de las películas NT-TiO₂, se implementó la técnica del clivaje micromecánico, también conocida como la “técnica de la cinta Scotch” [1,2]. Como se esquematiza en la **Figura AI.1**, esta técnica consiste en pegar cinta adhesiva sobre la superficie de la película de NT-TiO₂. Posteriormente, dicha cinta se despega manualmente de la superficie y con ello se podría conseguir la remoción del nanograss de la superficie.

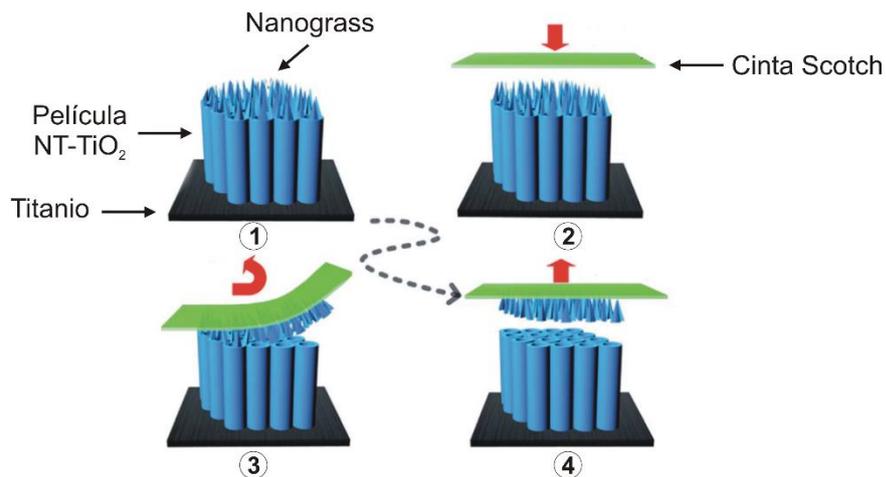


Figura AI.1. Esquema representativo de la técnica de la cinta Scotch [1].

Con el propósito de evaluar la remoción del nanograss, se obtuvo una película NT-TiO₂ en condiciones de síntesis en donde se genera esta estructura indeseada. Luego se

secó la muestra con N_2 y se dejó expuesta al aire durante al menos 1 h para asegurar su secado completo. Posteriormente, se procedió a pegar la cinta adhesiva tipo Scotch® durante ~ 2 minutos sobre la superficie de la película. Transcurrido dicho tiempo, la cinta se removió manualmente con mucho cuidado, logrando así la remoción del nanograss presente. En la **Figura AI.2a y b** se muestran la imagen FE-SEM de vista superior de la película NT-TiO₂ antes y después de remover el nanograss, respectivamente.

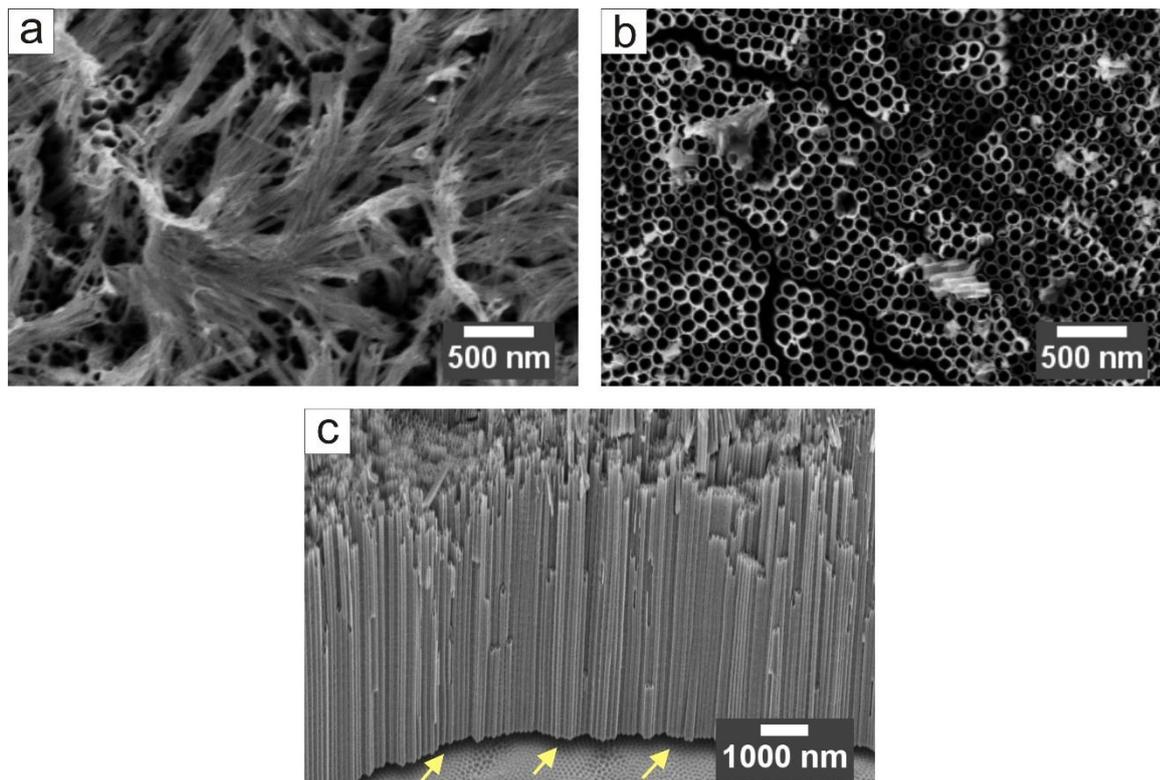


Figura AI.2. Imágenes FE-SEM correspondientes a la película NT-TiO₂ antes (a) y después de remover el nanograss (b y c) mediante la técnica de la cinta Scotch.

En la **Figura AI.2b** se observa que efectivamente la cinta adhesiva remueve mecánicamente el nanograss, pudiéndose advertir las bocas de los tubos. Sin embargo, también se observa que la estructura resultante es bastante defectuosa, presentando grietas y remanentes de tubos colapsados sobre la superficie. Es importante resaltar que, en algunos casos, la aplicación de esta técnica condujo a la remoción completa de la película del sustrato de titanio. Por otra parte, se advierte que hay una distribución inhomogénea en la longitud de los tubos (**Figura AI.2c**), así como también un desprendimiento importante de la película del sustrato de titanio. Estas alteraciones morfológicas son consecuencia directa de la naturaleza mecánica de la técnica de remoción, ya que indistintamente de las características

morfológicas y las propiedades mecánicas de las películas NT-TiO₂, la fuerza que se aplica cuando se adhiere y se despega la cinta es descontrolada e irreproducible. Por consiguiente, la técnica de la cinta Scotch no es una estrategia adecuada para remover el nanograss.

I.1 Referencias bibliográficas

- [1] Liao, Y.; Zhang, D.; Wang, Q.; Wen, T.; Jia, L.; Zhong, Z.; Bai, F.; Tang, L.; Que, W.; Zhang, H. Open-Top TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photovoltaic and Photochemical Performances via a Micromechanical Cleavage Approach. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14279–14283.

- [2] Zhou, Q.; Xia, G.; Du, M.; Lu, Y.; Xu, H. Scotch-Tape-like Exfoliation Effect of Graphene Quantum Dots for Efficient Preparation of Graphene Nanosheets in Water. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *483*, 52–59.

Apéndice II

Estabilidad de las suspensiones de NPs de Au a diferentes pH

Con el propósito de estudiar la estabilidad de las NPs de Au comerciales de 10 nm de diámetro, estabilizadas con citrato a pH ~5, se obtuvieron espectros UV-Vis a distintos tiempos de suspensiones a las que se les modificó el pH (4 y 3). La disminución de pH se obtuvo con alícuotas de la suspensión comercial de NPs a las que se agrega solución de ácido cítrico 0,15 M hasta alcanzar el valor de pH deseado.

En la **Figura AII.1a y b** se muestran los espectros UV-Vis normalizados respecto a la intensidad de la señal de máxima absorción, λ_{\max} , a distintos tiempos para las suspensiones de NPs a pH 4 y 3, respectivamente. A modo comparativo, se incluye el espectro de la suspensión de NPs comerciales a pH 5 en ambas figuras. Se observa que la suspensión de NPs comerciales presenta una banda de resonancia plasmónica superficial (SPR) centrada en 520 nm. Esta es la típica banda esperada para NPs de Au esféricas de 10 nm de diámetro, que se encuentran bien dispersas en el medio. Por otra parte, se observa que, tras 1 min de haber modificado el pH, la banda del plasmón de las NPs a pH 4 y 3 se ensancha ligeramente y el máximo de absorción se desplaza hacia el rojo (13 y 23 nm a pH 4 y pH 3, respectivamente). Después de transcurridas 12, 24 y 48 h los efectos de ensanchamiento de banda y corrimientos son más marcados, siendo más significativos para las NPs a pH 3. Este comportamiento puede atribuirse a un proceso de autoagregación (parcial) de las NPs en solución, ya que el cambio de pH afecta la distribución de especies del ácido cítrico (Cit-H₃) y el medio dieléctrico en las que están dispersas las NPs.

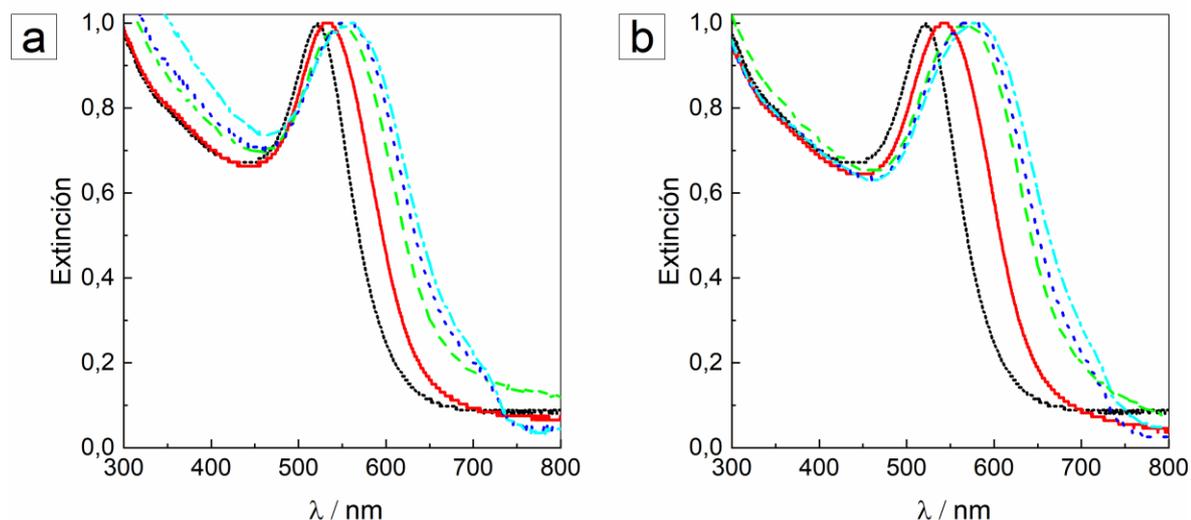


Figura AII. 1. Espectros UV-Vis para las suspensiones de NPs de 10 nm a pH 4 (a) y pH 3 (b) a distintos tiempos: 1 min (—), 12 h (---), 24 h (····) y 48 h (-·-·). A modo comparativo, también se muestra el espectro de las NPs comerciales a pH 5 (····).

En la **Figura AII.2** se presenta el equilibrio ácido-base del ácido cítrico en solución acuosa con los respectivos valores de las constantes ácidas: $pK_{a,1} = 3,13$; $pK_{a,2} = 4,77$ y $pK_{a,3} = 6,40$. De acuerdo con estos valores de pK_a , en la solución de NPs comerciales (pH ≈ 5) los ligandos se encuentran mayoritariamente como iones $(Cit-H)^{2-}$ y cuando se disminuye el pH a 4 y 3 se favorece la presencia de iones $(Cit-H_2)^-$. El predominio de esta última especie causa una disminución en las fuerzas de repulsión electrostáticas que mantienen estabilizadas a las NPs en solución. Esto conlleva a que las NPs comerciales de Au puedan agregarse de forma considerable a pH 4 y 3, siendo este efecto más marcado para tiempos mayores a 12 h.

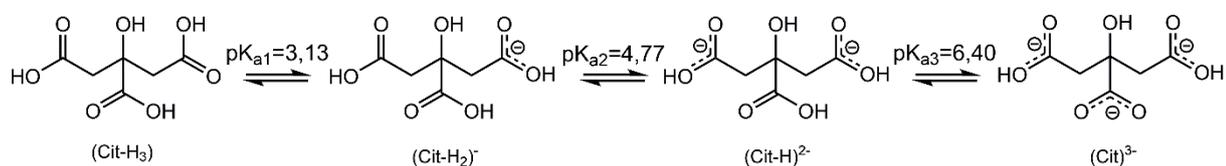


Figura AII.2. Equilibrio ácido-base del ácido cítrico en solución acuosa.