

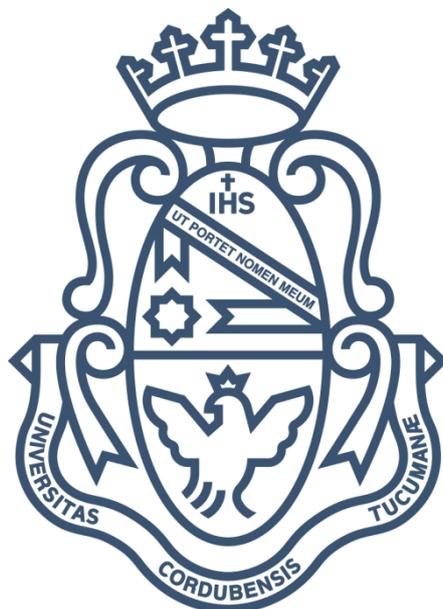
TESIS DE DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*Preparación de películas nanoestructuradas de TiO₂
modificadas con nanopartículas metálicas para su
aplicación en Espectroscopia Raman Incrementada por
Superficie*

Por

Lic. Martín I. Broens

Director: Dr. Omar E. Linarez Pérez



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

2021

La presente Tesis Doctoral fue realizada 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.

Dr. Omar E. Linarez Pérez
Director

Dra. Mariana A. Fernández
Miembro de la Comisión de Tesis

Dr. Manuel López Teijelo
Miembro de la Comisión de Tesis

Dra. Natalia Wilke
Miembro de la Comisión de Tesis

Dra. Rosana M. Romano
Evaluadora externa

Agradecimientos

El presente trabajo de Tesis Doctoral contó con el aval y el apoyo de distintas instituciones y personas que han hecho posible su realización. Durante estos años he podido crecer de una manera impensada, desde lo académico y lo personal, aprendiendo y disfrutando de los numerosos desafíos que se presentaron a lo largo de este camino. Sin lugar a dudas, este camino se convirtió en la etapa más importante de mi vida y no podría haber sido de esta manera sin el apoyo incondicional de todos aquellos que, de alguna u otra manera, han participado.

Quiero comenzar agradeciendo a las instituciones que están en la base de todo este trabajo. Por un lado, agradecer a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba (FCQ-UNC), por ser la casa de estudios que me ha permitido acceder a toda la formación universitaria y académica de calidad. Agradezco profundamente al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme dado la posibilidad de realizar todo este camino en el marco de una beca doctoral. Muchas gracias al Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) y al Departamento de Fisicoquímica, FCQ-UNC, por el espacio laboral y las herramientas académicas y científicas que han puesto a disposición para el desarrollo de este trabajo. Por este último motivo, extiendo mi gratitud con toda la gente que forma parte del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX). Agradezco también a la Secretaría de Ciencias y Tecnología (SECyT), que junto con CONICET han financiado distintos proyectos de investigación en los cuales se encontró vinculada la presente Tesis Doctoral.

Quiero agradecerle profundamente al Dr. Omar E. Linarez Pérez, quien me ha dirigido durante estos años. No tengo manera de poder explicar lo mucho que he crecido y aprendido con Omar. Ha sido y es el director/científico que el día de mañana aspiro a ser. Siempre presente, atento a cualquier detalle y con una calidez humana e inteligencia que lo destacan como persona y profesional. Me siento muy orgulloso de haber sido dirigido por el Dr. Linarez Pérez. También quiero agradecerle especialmente al Dr. Manuel López Teijelo, alias “Manolo”, quien ha sido uno de los responsables de mi inicio en el mundo de la investigación. Además de ser un extraordinario científico y docente, Manolo es quien me abrió las puertas de su grupo de investigación y puso su voto de confianza en mí cuando era un estudiante de grado. A partir de

allí, experimenté un continuo crecimiento exponencial, en un contexto de valores de honestidad, responsabilidad y educación que siempre ponderó y promovió el Dr. López Teijelo.

Este trabajo contó con las participaciones y los aportes realizados a lo largo de estos años por parte de la Dra. Mariana A. Fernández y la Dra. Natalia Wilke, a quienes les estoy muy agradecido por su labor en este tiempo. Conjuntamente, le agradezco a la Dra. Rosana M. Romano por haber aceptado y evaluado esta Tesis Doctoral, con su vasta experiencia y rigurosidad científica. Me honra que este trabajo haya contado con la participación de las integrantes que conformaron las comisiones asesora y evaluadora.

Detrás de una etapa de mucho esfuerzo, hay una familia que siempre apoyó y acompañó. Por este motivo, quiero agradecerle con el corazón a toda mi familia, en especial a mis padres, Liliana y Alberto, que marcaron siempre el camino y brindaron todas las herramientas para que esto sea posible. Es un orgullo para mí poder compartir cada alegría y logro con ellos, de quienes he aprendido los valores de la responsabilidad, el trabajo y el respeto. Asimismo, también quiero agradecerle especialmente a Solange, quien ha sido y es un pilar fundamental en mi vida. Como solemos decir: “bancando los trapos”, Sol estuvo siempre a mi lado, apoyando, fundamentalmente en los momentos más difíciles, “cuando el equipo más lo necesita”. Este trabajo y esta etapa no hubieran sido tan especiales sin ella.

Finalmente, quiero agradecerles a muchas personas que he tenido el placer de conocer. De todas ellas, Wilkendry llegó desde la calurosa Barranquilla, Colombia, para convertirse... más que en un compañero, en un hermano para mí. Eternamente agradecido con Wil por los grandes momentos vividos y enseñanzas que me ha dejado, “A Wil, dámelo de titular, siempre”. Muchas gracias a quienes también han sido mis compañeros y amigos de la oficina, “Laureishon” y Andrés, con quienes he compartido muchas vivencias y lindos momentos que voy a recordar siempre. Agradezco también al Dr. Diego P. Oyarzún Jerez por su aliento y consejos durante estos años. Concluyo agradeciéndole a todas las personas que forman parte del Departamento de Fisicoquímica y del INFIQC, con la que he compartido muchísimos momentos y me han dejado grandes enseñanzas, entre ellas, Nancy, Gabriela, Esteban, Meli, Karen, Fer C., Dani, Fer G., Fabio, Walter, Sergio, Susi, Guada, Nani, Juana, Carlitos, Eduardo, Gustavo R., Michael, Pablo, Rodrigo, Fabi O., Fabi G., Guido, Marcela, Dolores, Gustavo P., Martín P. y muchas otras personas más que hacen del departamento el lugar que sentí y siento como mi segunda casa.

“En cualquier tarea, se puede ganar o perder, lo importante es la nobleza de los recursos utilizados, eso es lo importante; lo importante es el tránsito, la dignidad con la que recorrí el camino en la búsqueda del objetivo.”

Marcelo A. Bielsa

Índice

Capítulo 1

Marco teórico y objetivos	1
1.1 Espectroscopia Raman incrementada por superficie	1
1.2 Nanomateriales aplicados como sistemas y plataformas SERS	6
1.2.1 Suspensiones coloidales de nanomateriales metálicos	7
1.2.2 Sustratos nanoestructurados	9
1.3 Películas de NT-TiO₂ para el desarrollo de plataformas SERS	12
1.3.1 Modificación <i>in situ</i> de películas de NT-TiO ₂ con nanopartículas metálicas	14
1.4 Objetivos	16
1.4.1 Objetivo general.....	16
1.4.2 Objetivos específicos	16
1.5 Bibliografía del capítulo	18

Capítulo 2

Materiales y métodos	30
2.1 Resumen	30
2.2 Protocolos experimentales de síntesis, modificación y aplicación	30
2.2.1 Síntesis de películas nanotubulares de TiO ₂	30
2.2.1.1 Anodizado electroquímico	30
2.2.1.2 Postratamiento de secado con CO ₂ supercrítico	31
2.2.2 Modificación de películas nanotubulares de TiO ₂	33
2.2.2.1 Cristalización por tratamiento térmico.....	33
2.2.2.2 Modificación con cristales de Ag por fotorreducción.....	34
2.2.2.3 Modificación con cristales de Ag por electrodeposición	35
2.2.2.4 La inmersión de películas de NT-TiO ₂ durante tiempos extensos	37
2.2.3 Aplicación de sistemas compuestos TiO ₂ /Ag como plataformas SERS	38
2.2.3.1 Elección de 2-Mercaptopiridina como sonda Raman.....	38
2.2.3.2 Protocolo experimental para la evaluación de sistemas compuestos TiO ₂ /Ag como plataformas SERS.....	41

2.3 Técnicas y detalles experimentales de caracterización	41
2.3.1 Equipamiento y condiciones de medición por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE–SEM).....	41
2.3.2 Equipamiento, preparación y condiciones de medición por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	42
2.3.3 Equipamiento, preparación y condiciones de medición por microscopía confocal 3D de barrido láser (MC–3D)	43
2.3.4 Equipamiento, preparación y condiciones de medición por microscopía de fuerza atómica (AFM).....	44
2.3.5 Equipamiento y condiciones de medición por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	44
2.3.6 Equipamiento y condiciones de medición por microscopía confocal Raman	45
2.3.7 <i>Raman Plus</i> y disponibilidad.....	45
2.3.8 Equipamiento y condiciones de medición por difracción de rayos X de polvos (DRX)	46
2.3.9 Equipamiento y condiciones de medición por espectrofotometría UV–Visible (UV–Vis).....	46
2.3.10 Equipamiento y condiciones de medición por reometría rotacional	47
2.3.11 Equipamiento y condiciones de medición por método de Wilhelmy	47
2.4 Bibliografía del capítulo	48

Capítulo 3

Síntesis electroquímica de películas nanotubulares de TiO₂	52
3.1 Resumen	52
3.2 Introducción	53
3.2.1 Anodizado electroquímico: Modelos de formación y crecimiento de películas de NT–TiO ₂	56
3.3 Estudio del impacto de parámetros del anodizado en películas de NT–TiO₂ obtenidas por vía electroquímica	59
3.3.1 Efecto del tiempo de anodizado	59
3.3.2 Efecto del potencial aplicado.....	67
3.3.3 Efecto de la temperatura del baño electrolítico.....	71
3.4 Estudio del impacto de variables del baño electrolítico en películas de NT–TiO₂ obtenidas por vía electroquímica	75
3.4.1 Efecto de la concentración de NH ₄ F	75
3.4.2 Efecto de la viscosidad por variación en la composición del electrolito	80

3.4.2.1 Efecto del contenido de agua.....	81
3.4.2.2 Efecto del contenido de etanol como aditivo.....	91
3.5 La estrategia del doble anodizado	97
3.5.1 Efecto de la implementación de un doble anodizado	97
3.6 Conclusiones	103
3.7 Bibliografía del capítulo.....	105

Capítulo 4

Modificación de películas de NT-TiO₂:

<i>Cristalización de películas y síntesis in situ de nanopartículas de Ag</i>	113
4.1 Resumen	113
4.2 Introducción.....	114
4.3 Preparación de películas de NT-TiO₂ a modificar con Ag	118
4.3.1 Caracterización morfológica de películas NT-TiO ₂ obtenidas bajo condiciones seleccionadas.....	118
4.3.2 Caracterización cristalográfica y morfológica de películas de NT-TiO ₂ -S con y sin tratamiento térmico	120
4.4 Modificación de películas NT-TiO₂-S con cristales de Ag.....	126
4.4.1 Caracterización morfológica de la superficie de películas NT-TiO ₂ -S modificadas por fotorreducción	126
4.4.1.1 Efecto del tiempo de exposición a la radiación UV.....	126
4.4.1.2 Efecto de la concentración de AgNO ₃	130
4.4.1.3 Efecto del tipo de lámpara UV	137
4.4.1.4 Efecto de la naturaleza cristalina del TiO ₂	139
4.4.2 Caracterización morfológica de la superficie de películas NT-TiO ₂ -S modificadas por electrodeposición.....	143
4.4.2.1 Efecto del número de ciclos de electrodeposición	143
4.4.2.2 Efecto de la concentración de AgNO ₃	146
4.4.2.3 Efecto de la densidad de corriente catódica	148
4.4.2.4 Efecto de la naturaleza cristalina	151
4.4.3 Caracterizaciones complementarias de películas NT-TiO ₂ -S modificadas con nanopartículas de Ag por fotorreducción y electrodeposición	153
4.4.3.1 Caracterización morfológica en el interior de películas NT-TiO ₂ -S/Ag modificadas por fotorreducción y electrodeposición.....	154
4.4.3.2 Caracterización química de películas NT-TiO ₂ -S/Ag modificadas por fotorreducción y electrodeposición	157

4.5 Conclusiones del capítulo	159
4.6 Bibliografía del capítulo	162

Capítulo 5

Aplicación de películas compuestas de NT–TiO₂/Ag en SERS	174
5.1 Resumen	174
5.2 Introducción	175
5.3 Medición de 2–MPy en condiciones SERS y “no SERS”	177
5.4 Estudio cuantitativo del incremento SERS y correlación morfológica en la aplicación de películas compuestas de TiO₂/Ag	181
5.4.1 Desempeño SERS de películas de NT–TiO ₂ modificadas con Ag por fotorreducción	182
5.4.2 Desempeño SERS de películas de NT–TiO ₂ modificadas con Ag por electrodeposición	186
5.4.3 Aplicación SERS de películas compuestas de TiO ₂ /Ag: Análisis global y comparativo con Raman ordinario.....	190
5.5 Conclusiones del capítulo	194
5.6 Bibliografía del capítulo	196

Capítulo 6

Conclusiones generales	200
6.1 Conclusiones	200

Apéndice A

Actividad fotocatalítica del TiO₂	204
A.1 Estructura de bandas en semiconductores y reacciones de fotocátalisis	204
A.2 Bibliografía del apéndice	208

Apéndice B

Técnicas de caracterización	209
B.1 Fundamentos teóricos de técnicas de caracterización	209
B.1.1 Microscopía electrónica.....	209
B.1.1.1 Microscopía electrónica de barrido	212
B.1.1.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva.....	214
B.1.1.3 Microscopía electrónica de transmisión	215
B.1.2 Microscopía confocal de barrido láser.....	216
B.1.3 Microscopía de fuerza atómica	220
B.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	223
B.1.5 Espectroscopia Raman.....	226
B.1.6 Difracción de rayos X de polvos	230
B.1.7 Espectrofotometría UV-Visible.....	233
B.1.8 Reometría rotacional	235
B.1.9 Método de Wilhelmy	236
B.2 Bibliografía del apéndice	238

Apéndice C

<i>Raman Plus</i>	241
C.1 Herramientas para el procesamiento de espectros Raman	241
C.2 <i>Raman Plus</i>: Módulos de procesamiento	242
C.4 Desempeño de <i>Raman Plus</i>	245
C.5 Bibliografía del apéndice	248

Apéndice D

Parámetros morfológicos y área electroactiva	249
D.1 Determinación de parámetros morfológicos	249
D.1.1 Caracterización morfológica por FE–SEM.....	249
D.1.2 Caracterización morfológica por TEM.....	250
D.1.3 Caracterización morfológica por MC–3D	251
D.2 Determinación de área geométrica electroactiva	253
D.3 Bibliografía del apéndice	253

Apéndice E

Crecimiento de películas de óxido por anodizado electroquímico	254
E.1 Modelo de Campo Alto (HFM): Generalidades de la teoría	254
E.2 Modelo de Disolución Asistida por Campo (FADM)	256
E.3 Modelo de Molde de Burbuja de Oxígeno (OBMM)	260
E.4 Bibliografía del apéndice	264

Capítulo 1

Marco teórico y objetivos

1.1 Espectroscopia Raman incrementada por superficie

La **espectroscopia Raman incrementada por superficie**, conocida también como SERS (del inglés *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*), es una variante de la espectroscopia Raman que se caracteriza por su excepcional sensibilidad y especificidad basada en fenómenos de superficie que promueven la intensificación, en varios órdenes de magnitud, de las señales correspondientes a modos vibracionales. Concretamente, estos fenómenos implican la aproximación (menor a 10 nm [1]) de moléculas a la superficie de un material con propiedades fisicoquímicas específicas, generando interacciones a través de mecanismos electromagnéticos y/o de transferencia de carga que conducen al incremento de la respuesta espectroscópica. En este sentido, SERS puede ser considerada en primera instancia como una técnica fisicoquímica en donde convergen, por ejemplo, las propiedades físicas de plasmones superficiales y las propiedades químicas de adsorción de moléculas sobre la superficie en cuestión. Sin embargo, teniendo en cuenta su potencial aplicación en múltiples sistemas biológicos [2–4], así como también en diversas áreas que van desde alimentos [5–7], pasando por detección de drogas [8], reactivos explosivos [9,10], hasta el análisis de obras de arte [11–13], sumado a la ingeniería de materiales que subyace en cada desarrollo [14,15], SERS es considerada, más bien como una técnica multidisciplinaria [14]. Un claro indicio de esto y del creciente interés por SERS, se ve reflejado en el aumento sostenido, a lo largo de la última década, en el número de publicaciones por año asociadas a la técnica (**Figura 1.1**).

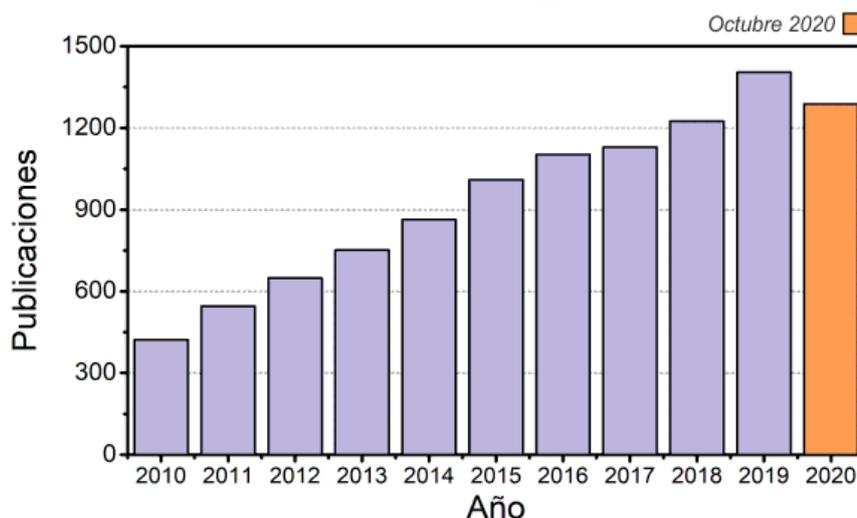


Figura 1.1. Publicaciones realizadas por año vinculadas a espectroscopia Raman incrementada por superficie durante la última década.¹

Desde los primeros hallazgos que dieron origen a la técnica hace más de cuatro décadas, el continuo desarrollo sustentado con enfoques teóricos y experimentales [15] ha permitido alcanzar importantes límites de detección, como nivel de detección *single molecule*², comparables con los obtenidos por espectroscopia de fluorescencia [16–18]. Si bien a esta última se la ha considerado como la “gran competidora” de SERS [14], ambas técnicas ofrecen interesantes aspectos para su consideración. Mientras que la espectroscopia de fluorescencia resulta una herramienta práctica y altamente eficiente (implementando el fluoróforo adecuado) para análisis de rutina, SERS ofrece una importante especificidad, dada por la **huella espectroscópica**, lo que le confiere una importante cualidad para el análisis de matrices complejas. Por otra parte, la espectroscopia de fluorescencia está típicamente limitada al espectro visible de radiación, por lo que su aplicación a sistemas absorbentes en este rango, como tejidos biológicos, se encuentra condicionada [14]. En este sentido, la posibilidad de diseñar y controlar los **sistemas** o **plataformas SERS** permite ajustar la longitud de onda de excitación y así obtener una mayor versatilidad de trabajo.

¹ Fuente: *Dimensions* (<https://dimensions.ai/>) – Criterio de búsqueda: “*Surface-enhanced Raman Spectroscopy*” en títulos y/o resúmenes de trabajos publicados entre 2010 y 2020.

² *Single molecule* es una terminología ampliamente utilizada en el área de química analítica para hacer referencia al máximo nivel de sensibilidad de una técnica, el cual implica la detección de una molécula individual [139].

Históricamente, la espectroscopia Raman incrementada por superficie tiene su origen a partir de un trabajo publicado por M. Fleischmann, P. J. Hendra y A. J. McQuillan en 1973, en donde se reportan una serie de inesperados incrementos en la intensidad de señales Raman de piridina adsorbida sobre electrodos rugosos de Ag [19]. Desde este primer reporte, numerosos estudios enfocados en la interpretación de los efectos subyacentes a este fenómeno han sido desarrollados, al mismo tiempo que su implementación como metodología de detección y cuantificación ultrasensible ha despertado gran interés como ciencia aplicada, alcanzando incrementos³ del orden de $\sim 10^{10}$ — 10^{15} [1,14,20–23]. En líneas generales, los incrementos observados resultan de un considerable aumento en la probabilidad de dispersión Raman, la cual depende de la polarizabilidad de la molécula y del campo eléctrico con el cual interacciona esta última, entre otros factores. Si bien en la actualidad el fenómeno causante de este aumento, **efecto SERS**, es objeto de discusión, existen dos teorías ampliamente aceptadas, el **Mecanismo Electromagnético** y el **Mecanismo de Incremento Químico**, que dependen de la radiación láser utilizada durante la medición.

Por un lado, el Mecanismo Electromagnético (ME) implica la interacción de una molécula con un importante campo eléctrico incrementado, próximo a una superficie. Este gran campo eléctrico está dado por la resonancia plasmónica, típicamente observada en nanomateriales metálicos [24,25]. Cuando un campo eléctrico oscilante incide, por ejemplo, sobre una nanopartícula metálica esférica, este induce un desplazamiento de la nube de electrones libres respecto de los núcleos cargados positivamente. Así, una fuerza restauradora debida a la atracción coulombiana entre los núcleos y la nube electrónica da lugar a la oscilación coherente de esta última (**Figura 1.2**). Particularmente, esta oscilación presenta una frecuencia característica definida por la forma, el tamaño y la constante dieléctrica del material de la nanopartícula, entre otros parámetros [24].

³ A menudo se hace referencia a un **factor de incremento** a los fines de establecer relaciones de intensidad entre una señal en particular determinada por SERS y la misma obtenida por espectroscopia Raman convencional, considerando también el número de moléculas que contribuyen a cada señal, respectivamente.

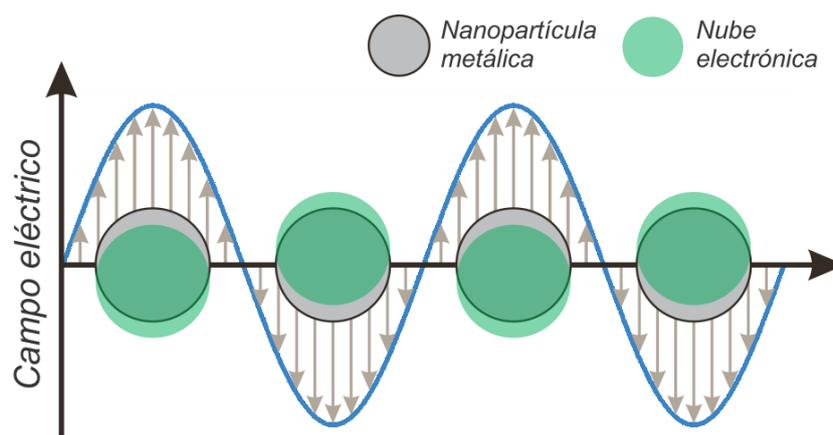


Figura 1.2. Desplazamiento de la nube electrónica por acción de un campo eléctrico oscilante en una nanopartícula metálica.

Cuando la frecuencia del campo eléctrico oscilante entra en resonancia con el plasmón, se produce la excitación plasmónica, la cual deriva en la aparición de un importante campo eléctrico en la superficie de la nanopartícula, que disminuye drásticamente con la distancia (**Figura 1.3a**). En base a esto, la naturaleza química de las nanopartículas y la longitud de onda de la fuente láser empleada deben ser evaluadas conjuntamente. En este sentido, las nanopartículas de Ag y Au son las más utilizadas debido a que la frecuencia de excitación plasmónica se corresponde en buena medida con las fuentes láseres normalmente disponibles para Raman, permitiendo optimizar los incrementos [14,21,22]. Similarmente, para nanopartículas de Cu se podrían esperar efectos semejantes, sin embargo, se ha encontrado que la formación espontánea de una película de óxido en su superficie termina limitando su aplicación [22,26].

En adición, resulta de particular interés el acoplamiento de plasmones excitados entre nanopartículas vecinas. Este acoplamiento da lugar a regiones localizadas interpartícula, en las cuales el campo eléctrico se encuentra excepcionalmente incrementado (**Figura 1.3b**). Estas regiones, conocidas como “*hot spots*”, resultan claves para alcanzar incrementos Raman extraordinarios [27].

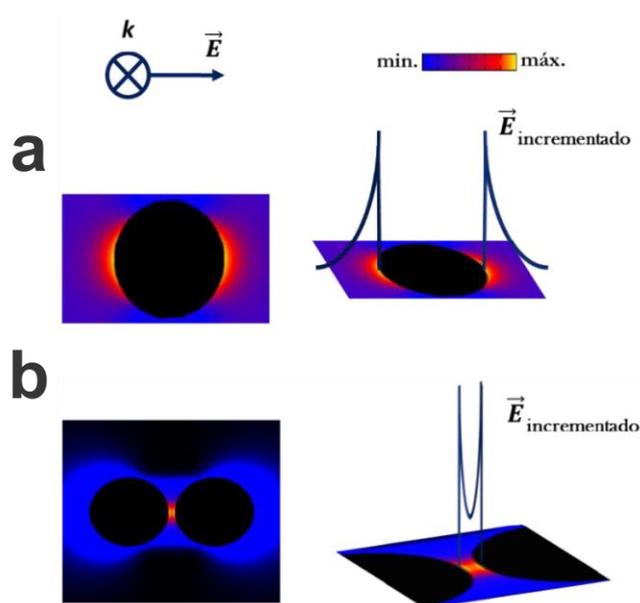


Figura 1.3. Distribución y perfil del incremento de campo eléctrico en función de la distancia a la superficie para una nanopartícula aislada (a) y un sistema de dos nanopartículas próximas (b). Adaptado con permiso de Ref. [28].

Por otro lado, en el Mecanismo de Incremento Químico (MIQ), una transferencia electrónica entre la superficie y la molécula conlleva a un aumento en la polarizabilidad de esta última [23]. Esta transferencia puede ocurrir de diversas maneras, dependiendo de la naturaleza de la superficie y la molécula en cuestión. Así, esta puede darse desde el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) de la molécula hacia el nivel de Fermi o bien hacia la banda de conducción, en el caso de superficies metálicas o semiconductoras, respectivamente. Del mismo modo, para superficies semiconductoras, también están contempladas las transiciones desde la banda de valencia hacia el orbital desocupado de menor energía (LUMO) de la molécula [23]. En este sentido, la diferencia de energía de los niveles involucrados tiene que corresponderse con la energía de la radiación láser utilizada. En definitiva, este mecanismo permite explicar a menudo el efecto SERS observado en sistemas materiales no plasmónicos, como es el caso de algunas estructuras semiconductoras de ZnO, GaN, WS₂, TiO₂, entre otras [29–33].

En general, la mayoría de los reportes demuestra una importante concordancia en cuanto a la idea de que los mayores incrementos son obtenidos por medio del ME [23]. Aún así, es comúnmente aceptado que el efecto SERS puede estar dado en ocasiones por contribución de ambos mecanismos [30,34], dependiendo exclusivamente

del sistema y las condiciones de medición. Independientemente de esto, resulta claro que ambos mecanismos implican un fenómeno superficial, lo cual se refleja perfectamente en el nombre que recibe esta técnica. En este sentido, el diseño e implementación de sistemas nanomateriales en SERS recibe una especial atención, no sólo por el conjunto de interesantes y propicias propiedades fisicoquímicas que estos puedan exhibir sino también por su gran área superficial.

1.2 Nanomateriales aplicados como sistemas y plataformas SERS

Hasta el momento, los principales desarrollos en diseño y síntesis de sistemas SERS han estado abocados a nanomateriales metálicos, tanto en forma de **suspensiones coloidales** como de **sustratos nanoestructurados** (**Figura 1.4**). En este sentido, resulta de interés que estos sistemas permitan obtener incrementos considerablemente altos, así como también una importante homogeneidad de la/s señal/es Raman “punto a punto” durante una medición. Sumado a esto, la reproducibilidad y el costo con el que el sistema SERS puede ser preparado, además de su estabilidad en el tiempo, son factores a tener en cuenta [35].

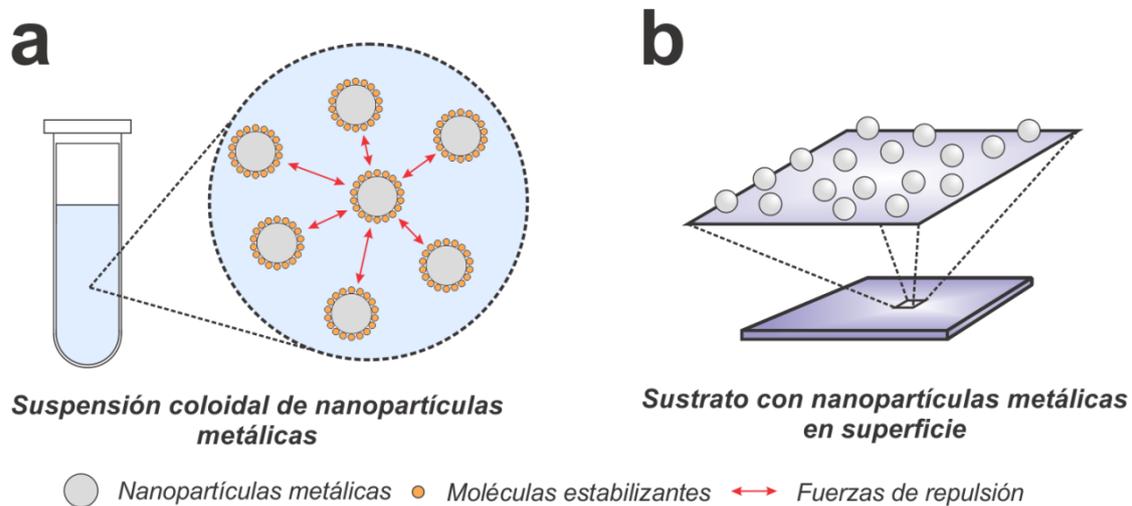


Figura 1.4. Ejemplos de sistemas materiales utilizados en SERS: suspensión coloidal de nanopartículas metálicas estabilizadas (a) y sustrato “2D” con nanopartículas metálicas soportadas en su superficie (b).

1.2.1 Suspensiones coloidales de nanomateriales metálicos

Dentro de las suspensiones coloidales de nanomateriales metálicos, las dispersiones de nanoestructuras de Au y/o Ag han sido las más estudiadas hasta el momento, ya que constituyen un sistema simple, efectivo y de gran accesibilidad debido a la facilidad con la que estos pueden ser obtenidos en el laboratorio [14]. Básicamente, la preparación de suspensiones coloidales implican un proceso de nucleación y de crecimiento promovido a partir de la reducción química de cationes metálicos [36–38]. En este contexto, se han reportado numerosas rutas de síntesis centradas en la obtención de nanomateriales con un gran control en el tamaño, baja polidispersión y variadas morfologías, como nanopartículas [39,40], nanocubos [41,42], nanovarillas [43–45], nanoestrellas [46,47], entre otras. La posibilidad de controlar estos parámetros abre las puertas hacia la optimización de su funcionalidad en SERS conforme a su relación con las propiedades ópticas del nanomaterial [48–50].

Por otra parte, sea cual sea el tipo de morfología, los sistemas coloidales son preparados en medios acuosos u orgánicos y, en general, estabilizados con distintos tipos de moléculas (**Figura 1.4a**) [40,51–54]. En particular, la utilización de citrato en medio acuoso (principalmente a partir de citrato de sodio), como agente reductor y estabilizante, resulta común en protocolos de síntesis de nanopartículas de Ag y Au [48,51], como variantes de los tradicionalmente conocidos métodos de Lee – Meisel [55] y Turkevich [56], respectivamente. Asimismo, otros agentes reductores como NaBH_4 , hidracina, hidroquinona y ácido ascórbico son utilizados en conjunto con una amplia variedad de estabilizantes como PVP (polivinilpirrolidona), alcanotioles, oleilamina, dextrano, hidroxilamina, entre otros [57,58]. En base al comportamiento ácido – base del estabilizante, la regulación del pH del medio resulta fundamental para el control de la carga superficial de las nanopartículas y, consecuentemente, de las fuerzas de repulsión electrostáticas (**Figura 1.4a**) que previenen efectos de aglomeración y/o coagulación (**Figura 1.5a**). Este quizás sea uno de los aspectos más críticos a tener en consideración al implementar dispersiones coloidales en SERS, ya que la inestabilidad en el tiempo de estos sistemas conlleva a un aumento en la polidispersión y una menor reproducibilidad de las mediciones [36].

Adicionalmente, la naturaleza y química de adsorción de la molécula a sensar por SERS introduce otra variable a tener en cuenta, siendo importante generar las

condiciones que favorezcan su proximidad a la superficie de la nanopartícula. Por lo tanto, la relación de cargas entre el estabilizante y la molécula a medir debe ser tal que no se promueva la repulsión de esta última. Asimismo, la competencia por su adsorción, ya sea química o física, frente a las moléculas estabilizantes puede conllevar a modificaciones en la densidad de carga superficial que produzcan efectos indeseados de aglomeración y/o coagulación, por lo que la concentración de la molécula a medir también debe ser considerada en los términos de estabilidad del sistema coloidal [36]. Si bien esta aglomeración conduce a efectos indeseados, la formación de pequeños agregados o *clusters*⁴ de nanopartículas (como dímeros, trímeros o tetrámeros) (**Figura 1.5b**), idealmente estables, producen incrementos excepcionalmente altos como consecuencia de la promoción de “*hot spots*” (**Figura 1.3b**) [49]. Para lograr este tipo de agregados, la regulación del pH y la adición de sales iónicas (como KNO₃ o KCl) permiten controlar la interacción electrostática a los fines de promover la agregación [36]. Sin embargo, estos agregados requieren de un alto control de condiciones experimentales a los fines de evitar la coagulación del sistema coloidal, ya sea en el tiempo o durante la medición por SERS [36,49].

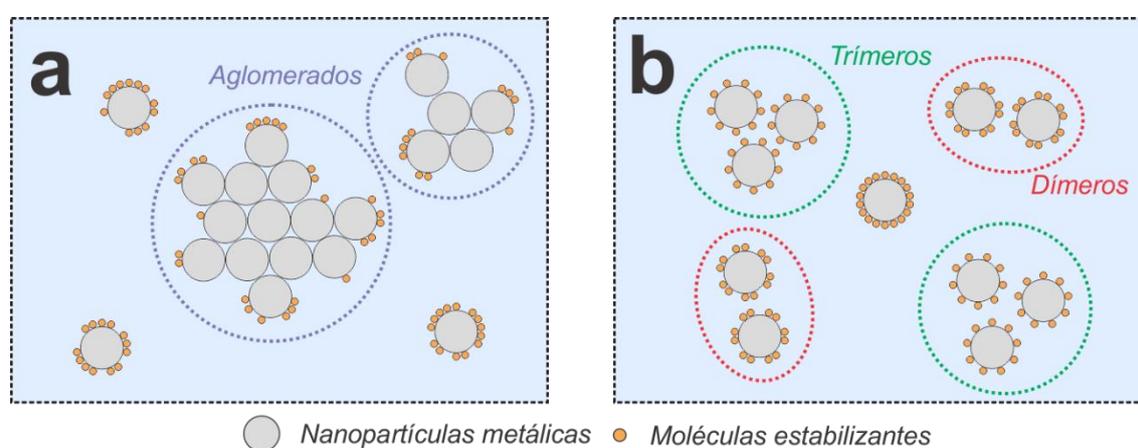


Figura 1.5. Formación de aglomerados (a) y de agregados (b) de nanopartículas metálicas en suspensión coloidal.

⁴ En este contexto, el anglicismo *clusters* es utilizado en términos de unidades formadas generalmente por 2–4 nanopartículas, las cuales se encuentran separadas entre sí por una distancia en torno a 1–2 nm [49].

1.2.2 Sustratos nanoestructurados

A diferencia de lo que ocurre en suspensiones coloidales, en los sustratos nanoestructurados los nanomateriales metálicos que promueven el efecto SERS se encuentran en una configuración geométrica fija. Indudablemente, los electrodos altamente rugosos de metales, como Ag, Au, Cu o Pt, responden a esta clasificación. Asimismo, cabe recordar que la primera evidencia experimental del efecto SERS fue observada empleando una superficie rugosa de Ag, preparada mediante sucesivos ciclos potencioestáticos de oxidación–reducción [19]. En línea con esto, diversos protocolos electroquímicos han sido reportados para la obtención de superficies rugosas de una amplia variedad de metales [59,60]. Si bien estas estrategias constituyen una metodología sencilla, en general carecen de reproducibilidad debido a la falta de uniformidad con la que se distribuyen los dominios nanoestructurados sobre la superficie, por lo que no son considerados con frecuencia para plataformas SERS.

En este contexto, es necesario destacar que la reproducibilidad de un sistema SERS es fundamental para su consideración en métodos analíticos [14]. Por esta razón, la preparación de sustratos nanoestructurados para SERS está centrada en el control morfológico. Así, la modificación de la superficie de sustratos “planos” o de matrices sólidas de mayor complejidad con nanomateriales metálicos recibe una especial atención. En general, para el primer caso, debido a que la distribución de los nanomateriales se da sobre el plano de una superficie de baja rugosidad, las plataformas son calificadas como “2D” (**Figuras 1.4b y 1.6a**) [9,36], mientras que para matrices o sustratos de mayor complejidad, como aquellos que presentan porosidad, la distribución de los nanomateriales se da en torno a un volumen, por lo que estas plataformas suelen ser catalogadas como “3D” (**Figura 1.6b**) [9,61–63]. Estos nanomateriales metálicos pueden ser obtenidos por rutas tanto *ex situ* como *in situ*. En este sentido, las estrategias *ex situ* implican una primera etapa de preparación de una dispersión coloidal, como las descritas anteriormente (**Sección 1.2.1**), y una subsecuente etapa de deposición sobre un sustrato o en una matriz que puede ser de variada naturaleza como Au [64,65], Si [64,66], SiO₂ [67,68], celulosa [61,69], gel de agar [8], Al₂O₃ [70], entre otras. Durante esta etapa, los nanomateriales metálicos son depositados y adsorbidos sobre el sustrato por estrategias como *drop–casting*, *dipping*, *spray–coating*, etc. [36,71]. Por ejemplo, en el caso de *drop–casting*, una alícuota de la dispersión coloidal es depositada

como gotas sobre el sustrato hasta la evaporación del solvente. Consecuentemente, la distribución de los nanomateriales a lo largo del sustrato viene dada, entre otros factores, por las propiedades fisicoquímicas de tensión superficial que definen la mojabilidad del medio de suspensión sobre el sustrato o matriz [14]. En general, esta estrategia conduce a cubrimientos no uniformes y con un escaso control en la separación de los nanomateriales adsorbidos [36]. Por su parte, durante la estrategia de *dipping*, el sustrato es sumergido en la suspensión coloidal para promover la adsorción de los nanomateriales metálicos. De esta forma, y a diferencia de lo obtenido por *drop-casting*, es posible obtener cubrimientos de mayor uniformidad [36].

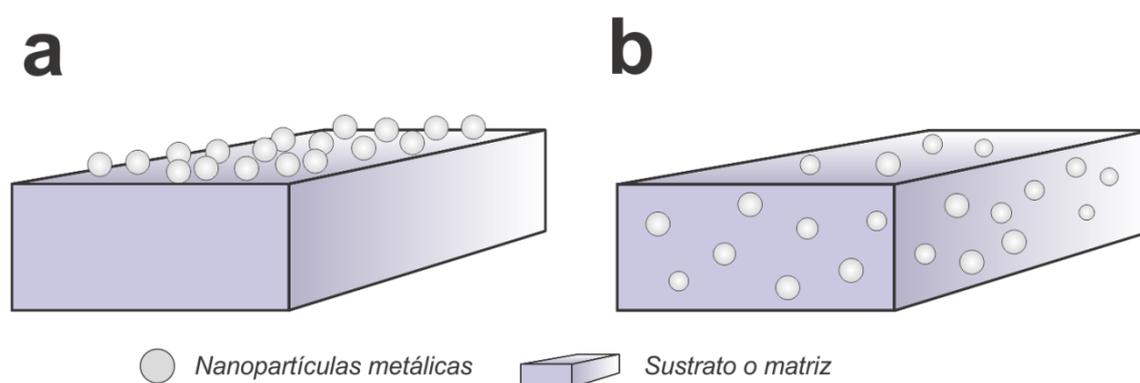


Figura 1.6. Representación ilustrativa de la distribución de nanopartículas metálicas en plataformas SERS “2D” (a) y “3D” (b).

Adicionalmente, la adsorción puede estar mediada a través de una molécula *linker*⁵. En general, las moléculas *linker* suelen presentar al menos dos grupos funcionales, ligando y terminal, cuyas características químicas promueven la interacción de la molécula con el sustrato y con los nanomateriales metálicos, respectivamente. Así, dependiendo de la naturaleza del sustrato, distintos tipos de grupos funcionales pueden ser considerados. Por ejemplo, para sustratos de óxidos, los grupos carboxilato, fosfonato y silano resultan excelentes opciones como grupos ligando por su interacción covalente con la superficie del óxido, a través de los grupos hidróxilo (–OH) expuestos por este último (**Figura 1.7**) [72,73].

⁵ El término *linker* es un anglicismo adoptado como sinónimo de enlazador/a.

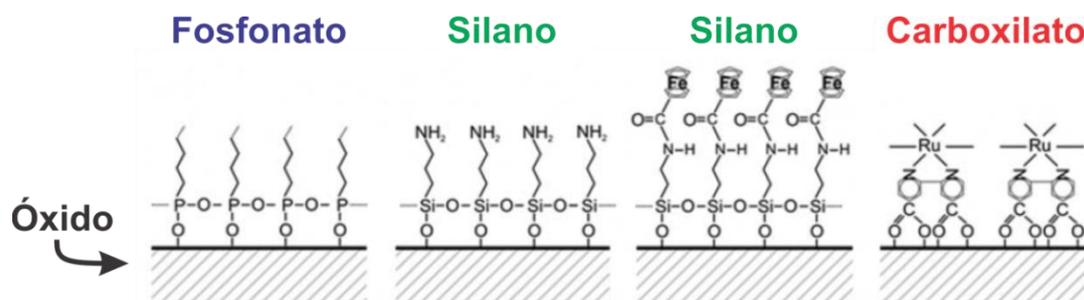


Figura 1.7. Ejemplos de moléculas adsorbidas sobre una superficie de óxido a través de distintos grupos ligando (fosfonato, silano o carboxilato), exponiendo distintos tipos de grupo terminal. Adaptado de Ref. [72].

Por otra parte, los grupos tiol ($-\text{SH}$) y amino ($-\text{NH}_n$) presentan una importante afinidad química con superficies de metales como Au, Pt, Ag, Cu, entre otros [68,74,75], por lo que son frecuentemente considerados para la interacción con nanomateriales o sustratos de estos metales (**Figura 1.8a**). Otra alternativa para promover la adsorción es mediante interacciones electrostáticas. Relacionado con esto, existe un antecedente reciente, dentro del grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo de Tesis Doctoral, en donde se han obtenido plataformas de ensamblados de multicapas de nanopartículas comerciales de Au sobre sustratos de Au(111), empleando cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) y ácido isonicotínico (INA), con aplicación en SERS (**Figura 1.8b**) [65].

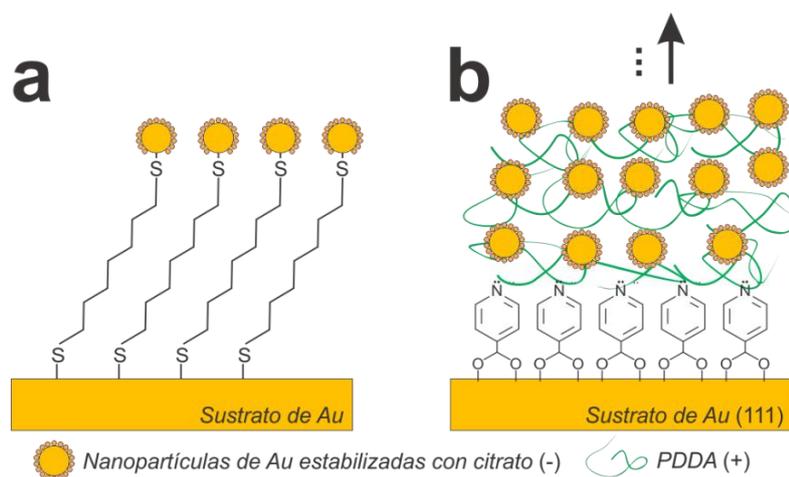


Figura 1.8. Representación de superficies de sustratos de Au modificadas con: una monocapa de alcanoditiol interaccionando covalentemente con nanopartículas de Au (a) y una monocapa de INA interaccionando electrostáticamente con un autoensamblado de multicapas de PDDA y nanopartículas de Au (b). Adaptado de Refs. [75] y [65], respectivamente.

Un aspecto a tener en cuenta, y que hasta aquí no ha sido mencionado, es la contribución, en el espectro SERS, de señales correspondientes a las moléculas estabilizantes (principalmente en suspensiones coloidales) y/o de moléculas *linker* [76,77]. Sin lugar a dudas, esto puede llegar a condicionar su aplicación en algunos casos, por lo que la posibilidad de evitar este tipo de contribuciones resulta de interés. En este sentido, la síntesis *in situ* de nanomateriales metálicos sobre un sustrato o matriz representa una excelente opción en virtud de este propósito. Conforme a esto, las estrategias de síntesis *in situ* pueden encontrarse limitadas a las propiedades del sustrato. Si bien las rutas térmicas [78–80] y de reducción química [69,81,82] son extensivas a una importante variedad de tipos de sustrato, las vías electroquímicas requieren un carácter conductor o, al menos, semiconductor por parte de este. En adición, es ampliamente conocido que algunos materiales semiconductores, como TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , ZnO y ZrO_2 , además resultan propicios para fotocatalizar en su superficie la reducción de cationes metálicos de Ag, Au, Cu, Pt, entre otros [35,83–86]. Conforme a esto, los semiconductores representan un sustrato con una importante versatilidad para su modificación *in situ* con nanopartículas metálicas. Un sistema que destaca ampliamente en este enfoque son las películas de nanotubos de TiO_2 (NT- TiO_2), las cuales pueden ser obtenidas por anodizado electroquímico de Ti en condiciones específicas. Al tratarse de un sistema nanomaterial, este exhibe una gran área superficial para el soporte de nanomateriales metálicos, siendo este un aspecto que resulta de interés para el desarrollo de plataformas SERS [14].

1.3 Películas de NT- TiO_2 para el desarrollo de plataformas SERS

En las últimas décadas, las películas de NT- TiO_2 han sido objeto de numerosos estudios debido a su naturaleza semiconductor (*band gap* $\sim 3,0$ eV [87]), biocompatibilidad y actividad fotocatalítica, entre otros atributos comúnmente reconocidos del TiO_2 [72,88]. En este contexto, sus propiedades han sido excepcionalmente potenciadas, desde la escala nanométrica, para su funcionalidad en numerosas aplicaciones como celdas solares sensibilizadas con moléculas de colorantes [89,90], películas protectoras [91], sensores de gases y biomoléculas [92,93], transporte de fármacos [94], dispositivos electrocrómicos [95], implantes biomédicos [96,97] y en dispositivos fotocatalíticos [98,99], entre otras.

Distintas estrategias de síntesis de NT-TiO₂ han sido desarrolladas debido a su amplio campo de aplicación. Entre ellas se encuentran métodos hidrotérmicos [100,101], métodos asistidos por matrices/moldes [102,103], *electrospinning* [104,105] y vías electroquímicas [72,106]. Particularmente, el anodizado electroquímico de titanio permite obtener películas de NT-TiO₂ altamente orientadas sobre la superficie del sustrato metálico. Al mismo tiempo, esta metodología se destaca por su sencillez, bajo costo y, fundamentalmente, por el importante control sobre la morfología de la película nanoestructurada mediante las condiciones de síntesis [72]. En términos generales, el anodizado se lleva a cabo bajo condiciones potencioestáticas, con la aplicación de una diferencia de potencial del orden de las decenas de voltios, entre un ánodo de titanio y un cátodo inmersos en un baño electrolítico conteniendo especies fluoradas como HF, NH₄F y/o NaF [106]. En este contexto, la implementación de programas potenciodinámicos y galvanostáticos ha sido considerada también por algunos autores, sin embargo, las condiciones potencioestáticas se han destacado respecto de las segundas al ofrecer un mayor control sobre la morfología de la película [106], lo que permite optimizar su funcionalidad en aplicaciones nanotecnológicas.

Si bien existe evidencia suficiente que da cuenta de que las películas de NT-TiO₂ se comportarían *per se* como una plataforma SERS, los incrementos de señales Raman observados mediante estas han estado asociados a efectos de transferencia de carga según el MIQ [107,108]. En este sentido, tal como se ha planteado anteriormente, estos incrementos son significativamente menores a los esperados para un sistema con contribución del ME, por lo que resulta propicio generar las condiciones experimentales y/o estructurales para que este tenga lugar. Conforme a esto, existen reportes recientes de incrementos observados en el espectro del grupo hemo de Citocromo-b5 en películas de NT-TiO₂ que han sido atribuidos al ME [109]. En este caso particular, es necesario tener en cuenta que el campo eléctrico generado en la proximidad de NT-TiO₂ es el resultado de un mecanismo diferente al desarrollado anteriormente para nanomateriales metálicos (**Figura 1.2**). En este, los NT-TiO₂ constituyen un arreglo periódico conocido como cristal fotónico (del inglés *photonic crystal* [110]), el cual provoca la reflexión de fotones de determinadas frecuencias. Conforme a esto, eventos de dispersión e interferencia, promueven la concentración de un campo eléctrico próximo a la superficie [109]. A pesar de esta contribución, en términos del ME, los incrementos obtenidos en películas simples de NT-TiO₂ distan

considerablemente de ser comparables a los observados en sistemas nanoestructurados con componentes metálicos. Por estos motivos, para el desarrollo de plataformas SERS en base a películas de NT-TiO₂, resulta conveniente su diseño en términos de un sistema compuesto junto a nanomateriales metálicos, principalmente de Au y/o Ag. Así, la modificación de películas de NT-TiO₂ con nanopartículas metálicas resulta una etapa de gran importancia, tanto como su síntesis. En este contexto, el término **modificación** será extensivo a todo aquel proceso al que puedan estar sujetas las películas de NT-TiO₂, posterior a su síntesis, con el propósito de controlar las propiedades fisicoquímicas del sistema material.

1.3.1 Modificación *in situ* de películas de NT-TiO₂ con nanopartículas metálicas

Dentro de este contexto, existen antecedentes de electrodeposición como metodología de modificación de películas de NT-TiO₂ con diversos metales como Ag [111,112], Au [113,114], Pt [115,116], Ni [117], Cu [118,119], entre otros. El hecho de que estas películas sean obtenidas sobre láminas de Ti, garantiza el contacto eléctrico requerido. Así, la electrodeposición como estrategia de modificación puede comprender diversos programas electroquímicos, entre los cuales se han reportado programas galvanostáticos [111,112], potencioestáticos [120,121] y potenciodinámicos [113,115,122]. En general no existe un consenso referido a cuál de estos programas resulta conveniente para la modificación de películas de óxido con nanopartículas metálicas. Sin embargo, a los fines de obtener nanocristales con una baja dispersión de tamaños, se ha propuesto como criterio general que es necesario desacoplar los procesos de nucleación y de crecimiento, evitando de esta manera lo que comúnmente se define como **nucleación progresiva** [123]. En adición, la complejidad que de por sí impone una estructura nanotubular, es un factor a tener en cuenta a los fines de evitar efectos difusionales y/o de conducción a lo largo de los nanotubos [119]. En este sentido, la implementación de programas de ciclos de pulsos potencioestáticos o galvanostáticos podrían ser apropiados para este tipo de estructuras.

Por otra parte, la fotorreducción de cationes metálicos también constituye una estrategia interesante para la modificación de las películas de NT-TiO₂. Esta metodología se encuentra fundamentada en un proceso de fotocatalisis, siendo este último de enorme interés para la obtención de energías limpias, a través del desarrollo

de celdas solares y la producción de H₂ por electrólisis de agua, así como también para la descomposición de compuestos orgánicos en medios acuosos [85,86]. Hasta la actualidad, se han realizado numerosas investigaciones con el propósito de dilucidar en detalle el mecanismo implicado en la fotocatalisis de distintos semiconductores. Entre ellos, el TiO₂ es el más estudiado debido a sus reconocidas propiedades. Sin embargo, a pesar del enorme número de publicaciones (> 5.000 en la última década⁶), algunos aspectos específicos del mecanismo continúan siendo objeto de estudio y discusión [85]. Aún así, es indiscutible que el proceso de fotocatalisis, en términos generales, es muy bien conocido y puede ser explicado en distintos niveles de complejidad. Si bien en el **Apéndice A** se brinda una descripción más detallada, los fundamentos de la fotocatalisis del TiO₂ pueden resumirse en la promoción de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del TiO₂ por absorción de radiación electromagnética de igual o mayor energía que su correspondiente *band gap*. Así, los huecos generados en la banda de valencia pueden promover reacciones de oxidación en la superficie, mientras que los electrones en la banda de conducción pueden ser transferidos para la reducción de distintas especies químicas, entre ellas, precursores metálicos. Conforme a esto, la reducción fotocatalítica de iones metálicos ha sido implementada para la obtención de materiales compuestos de TiO₂ con metales como Ag [124–126], Au [127–129], Pd [130,131] y Pt [132,133].

Tal como fue mencionado anteriormente (**Sección 1.1**), la frecuencia de excitación plasmónica de nanopartículas de Au y/o Ag se corresponde en buena medida con las fuentes láseres normalmente disponibles para Raman [14,21,22]. Esto conlleva a que estos metales sean los principales candidatos para el desarrollo de plataformas SERS. Conforme a esto, la elección entre ambos puede encontrarse sujeta a diferentes criterios. Por ejemplo, para aplicaciones de SERS en sistemas biológicos [134,135], las nanopartículas de Au resultan óptimas frente a las nanopartículas de Ag, por su biocompatibilidad [136,137]. Adicionalmente, las suspensiones coloidales de Au se caracterizan por ser más estables frente a la aglomeración en el tiempo y a la oxidación, en comparación con suspensiones de Ag [36]. A pesar de esto, las nanopartículas de Ag han sido y continúan siendo extensamente utilizadas en SERS debido a que, en general, el campo eléctrico promovido por la excitación plasmónica de estas es

⁶ Fuente: *Dimensions* (<https://dimensions.ai/>) – Criterio de búsqueda: “TiO₂ photocatalysis” en títulos y/o resúmenes de trabajos publicados entre 2010 y 2020.

considerablemente mayor al obtenido con nanopartículas de Au del mismo tamaño [36,138]. En este sentido, no hay que perder de vista que la excitación plasmónica está dada, entre otros factores, por la longitud de onda de la fuente láser, así como también por la forma y el tamaño de la nanopartícula [24].

En base a lo expuesto, y teniendo en consideración el costo relativo de los precursores metálicos, la modificación de películas de NT-TiO₂ con nanopartículas de Ag resulta una opción con mayor potencial de sensibilidad y de menor costo frente a la modificación con nanopartículas de Au.

1.4 Objetivos

Conforme a lo desarrollado hasta aquí, a continuación se detallan los objetivos propuestos para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral.

1.4.1 Objetivo general

El objetivo general se centra en la obtención de plataformas nanoestructuradas de óxido por anodización de Ti en condiciones específicas, a fin de generar películas nanoporosas/nanotubulares de TiO₂, y su posterior modificación con nanopartículas metálicas con el propósito de obtener plataformas SERS.

1.4.2 Objetivos específicos

En torno a este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

❖ Preparación de películas nanoestructuradas de óxido como sustratos soporte:

Sintetizar, bajo diferentes condiciones experimentales, películas nanoporosas/nanotubulares de TiO₂ mediante anodizado electroquímico de Ti. Evaluar el efecto de diversas variables experimentales como el tiempo y potencial de anodizado, la composición del baño electrolítico y la temperatura, en las características morfológicas de las nanoestructuras resultantes.

❖ Modificación de películas nanoestructuradas de TiO_2 con nanopartículas metálicas:

Modificar los sustratos nanoestructurados de TiO_2 con nanopartículas metálicas de Ag preparadas *in situ* por vía fotoquímica y por electrodeposición metálica. Analizar la influencia de las condiciones experimentales, como la naturaleza cristalina del sustrato de óxido, la concentración de precursores metálicos, entre otras variables propias de cada estrategia de modificación, en el tamaño, cantidad y distribución de cristales metálicos en las películas.

❖ Caracterización de sistemas nanoestructurados:

Paralelamente a la síntesis y modificación, caracterizar en términos de morfología, cristalinidad y química, los sistemas nanoestructurados de TiO_2 y TiO_2/Ag , obtenidos en los distintos estadios de investigación.

❖ Aplicación de sistemas nanoestructurados de TiO_2/Ag en espectroscopia Raman incrementada por superficie:

Evaluar la aplicación de películas nanoestructuradas de TiO_2/Ag como plataformas SERS, implementando para ello una molécula de piridina sustituida como sonda con actividad Raman conocida. Analizar la adsorción de esta sobre las plataformas generadas y determinar los factores morfológicos responsables del incremento SERS.

1.5 Bibliografía del capítulo

- [1] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. EM enhancements and plasmon resonances: examples and discussion. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 299-365.
- [2] Zheng, X.-S.; Jahn, I. J.; Weber, K.; Cialla-May, D.; Popp, J. Label-free SERS in biological and biomedical applications: Recent progress, current challenges and opportunities. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *197*, 56-77.
- [3] Reokrungruang, P.; Chatnuntawech, I.; Dharakul, T.; Bamrungsap, S. A simple paper-based surface enhanced Raman scattering (SERS) platform and magnetic separation for cancer screening. *Sensors Actuators B Chem.* **2019**, *285*, 462-469.
- [4] Navas-Moreno, M.; Mehrpouyan, M.; Chernenko, T.; Candas, D.; Fan, M.; Li, J. J.; Yan, M.; Chan, J. W. Nanoparticles for live cell microscopy: A surface-enhanced Raman scattering perspective. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 4471.
- [5] Xu, Y.; Kutsanedzie, F. Y. H.; Hassan, M. M.; Zhu, J.; Li, H.; Chen, Q. Functionalized hollow Au@Ag nanoflower SERS matrix for pesticide sensing in food. *Sensors Actuators B Chem.* **2020**, *324*, 128718.
- [6] Lin, Z.; He, L. Recent advance in SERS techniques for food safety and quality analysis: a brief review. *Curr. Opin. Food Sci.* **2019**, *28*, 82-87.
- [7] Yaseen, T.; Pu, H.; Sun, D.-W. Functionalization techniques for improving SERS substrates and their applications in food safety evaluation: A review of recent research trends. *Trends Food Sci. Technol.* **2018**, *72*, 162-174.
- [8] Picone, A. L.; Védova, C. O. Della; Romano, R. M. Study on the detection of cocaine in Argentinian banknotes by SERS. *Vib. Spectrosc.* **2020**, *110*, 103136.
- [9] Wu, J.; Zhang, L.; Huang, F.; Ji, X.; Dai, H.; Wu, W. Surface enhanced Raman scattering substrate for the detection of explosives: Construction strategy and dimensional effect. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *387*, 121714.
- [10] Moram, S. S. B.; Byram, C.; Shibu, S. N.; Chilukamarri, B. M.; Soma, V. R. Ag/Au Nanoparticle-Loaded Paper-Based Versatile Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates for Multiple Explosives Detection. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 8190-8201.
- [11] Centeno, S. A.; Shamir, J. Surface enhanced Raman scattering (SERS) and FTIR characterization of the sepia melanin pigment used in works of art. *J. Mol. Struct.* **2008**, *873* (1), 149-159.
- [12] Pozzi, F.; Lombardi, J. R.; Bruni, S.; Leona, M. Sample treatment considerations in the analysis of organic colorants by surface-enhanced raman scattering. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (8), 3751-3757.

- [13] Lau, D.; Livett, M.; Prawer, S. Application of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) to the analysis of natural resins in artworks. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 545-552.
- [14] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 1-27.
- [15] Langer, J.; de Aberasturi, D. J.; Aizpurua, J.; Alvarez-Puebla, R. A.; Auguie, B.; Baumberg, J. J.; Bazan, G. C.; Bell, S. E. J.; Boisen, A.; Brolo, A. G.; Choo, J.; Cialla-May, D.; Deckert, V.; Fabris, L.; Faulds, K.; Javier García de Abajo, F.; Goodacre, R.; Graham, D.; Haes, A. J.; Haynes, C. L.; Huck, C.; Itoh, T.; Käll, M.; Kneipp, J.; Kotov, N. A.; Kuang, H.; Le Ru, E. C.; Lee, H. K.; Li, J. F.; Ling, X. Y.; Maier, S. A.; Mayerhöfer, T.; Moskovits, M.; Murakoshi, K.; Nam, J. M.; Nie, S.; Ozaki, Y.; Pastoriza-Santos, I.; Perez-Juste, J.; Popp, J.; Pucci, A.; Reich, S.; Ren, B.; Schatz, G. C.; Shegai, T.; Schlücker, S.; Tay, L. L.; George Thomas, K.; Tian, Z. Q.; van Duyne, R. P.; Vo-Dinh, T.; Wang, Y.; Willets, K. A.; Xu, C.; Xu, H.; Xu, Y.; Yamamoto, Y. S.; Zhao, B.; Liz-Marzán, L. M. Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS Nano* **2020**, *14* (1), 28-117.
- [16] Kneipp, J.; Kneipp, H.; Kneipp, K. SERS—a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (5), 1052-1060.
- [17] Moerner, W. E.; Fromm, D. P. Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74* (8), 3597-3619.
- [18] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (9), 1667-1670.
- [19] Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26* (2), 163-166.
- [20] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. Recent developments. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 415-464.
- [21] Sharma, B.; Frontiera, R. R.; Henry, A. I.; Ringe, E.; Van Duyne, R. P. SERS: Materials, applications, and the future. *Mater. Today* **2012**, *15* (1-2), 16-25.
- [22] Pilot, R.; Signorini, R.; Durante, C.; Orian, L.; Bhamidipati, M.; Fabris, L. A review on surface-enhanced Raman scattering. *Biosensors* **2019**, *9* (2), 57.
- [23] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. SERS enhancement factors and related topics. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 185-264.
- [24] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668-677.

- [25] Zeman, E. J.; Schatz, G. C. An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (3), 634-643.
- [26] Dabera, G. Di. M. R.; Walker, M.; Sanchez, A. M.; Pereira, H. J.; Beanland, R.; Hatton, R. A. Retarding oxidation of copper nanoparticles without electrical isolation and the size dependence of work function. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 1894.
- [27] Shiohara, A.; Wang, Y.; Liz-Marzán, L. M. Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *21*, 2-25.
- [28] Fraire, J. C. Tesis Doctoral – Diseño de nanoestructuras plasmónicas generadas por bioconjugación y puentes moleculares: estrategias de funcionalización y aplicaciones, *Facultad de Ciencias Químicas*, Universidad Nacional de Córdoba, **2016**.
- [29] Haldavnekar, R.; Venkatakrishnan, K.; Tan, B. Non plasmonic semiconductor quantum SERS probe as a pathway for in vitro cancer detection. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 3065.
- [30] Barbillon, G. Latest Novelties on Plasmonic and Non-Plasmonic Nanomaterials for SERS Sensing. *Nanomaterials* **2020**, *10* (6), 1200.
- [31] Kim, J.; Jang, Y.; Kim, N. J.; Kim, H.; Yi, G. C.; Shin, Y.; Kim, M. H.; Yoon, S. Study of Chemical Enhancement Mechanism in Non-plasmonic Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). *Front. Chem.* **2019**, *7*, 582.
- [32] Musumeci, A.; Gosztola, D.; Schiller, T.; Dimitrijevic, N. M.; Mujica, V.; Martin, D.; Rajh, T. SERS of semiconducting nanoparticles (TiO₂ hybrid composites). *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6040-6041.
- [33] Cong, S.; Yuan, Y.; Chen, Z.; Hou, J.; Yang, M.; Su, Y.; Zhang, Y.; Li, L.; Li, Q.; Geng, F.; Zhao, Z. Noble metal-comparable SERS enhancement from semiconducting metal oxides by making oxygen vacancies. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7800.
- [34] Fraire, J. C.; Pérez, L. A.; Coronado, E. A. Cluster Size Effects in the Surface-Enhanced Raman Scattering Response of Ag and Au Nanoparticle Aggregates: Experimental and Theoretical Insight. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (44), 23090-23107.
- [35] Wolosiuk, A.; Tognalli, N. G.; Martínez, E. D.; Granada, M.; Fuertes, M. C.; Troiani, H.; Bilmes, S. A.; Fainstein, A.; Soler-Illia, G. J. A. A. Silver Nanoparticle-Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films: A Platform for Spatially Homogeneous SERS-Active Substrates with Enhanced Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (7), 5263-5272.
- [36] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. Metallic colloids and other SERS substrates. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 367-413.

- [37] Grzelczak, M.; Liz-Marzán, L. M. The relevance of light in the formation of colloidal metal nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (7), 2089-2097.
- [38] Cheng, H. W.; Luo, W. Q.; Wen, G. L.; Huan, S. Y.; Shen, G. L.; Yu, R. Q. Surface-enhanced Raman scattering based detection of bacterial biomarker and potential surface reaction species. *Analyst* **2010**, *135* (11), 2993-3001.
- [39] Zhu, W.; Michalsky, R.; Metin, Ö.; Lv, H.; Guo, S.; Wright, C.; Sun, X.; Peterson, A.; Sun, S. Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 16833-16836.
- [40] Liu, S.; Chen, G.; Prasad, P. N.; Swihart, M. T. Synthesis of Monodisperse Au, Ag, and Au–Ag Alloy Nanoparticles with Tunable Size and Surface Plasmon Resonance Frequency. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4098-4101.
- [41] Sun, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *ChemInform* **2003**, *34* (10), 2176-2180.
- [42] Yu, D.; Yam, V. W.-W. Controlled Synthesis of Monodisperse Silver Nanocubes in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (41), 13200-13201.
- [43] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (19), 4065-4067.
- [44] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chem. Commun.* **2001**, *7*, 617-618.
- [45] Scarabelli, L.; Sánchez-Iglesias, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. A "Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (21), 4270-4279.
- [46] Senthil Kumar, P.; Pastoriza-Santos, I.; Rodríguez-González, B.; Javier García De Abajo, F.; Liz-Marzán, L. M. High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology* **2008**, *19* (1), 15606.
- [47] Garcia-Leis, A.; Garcia-Ramos, J. V.; Sanchez-Cortes, S. Silver Nanostars with High SERS Performance. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (15), 7791-7795.
- [48] Huang, T.; Xu, X. H. N. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (44), 9867-9876.
- [49] Romo-Herrera, J. M.; Alvarez-Puebla, R. A.; Liz-Marzán, L. M. Controlled assembly of plasmonic colloidal nanoparticle clusters. *Nanoscale* **2011**, *3* (4), 1304-1315.

- [50] Chen, H.; Shao, L.; Li, Q.; Wang, J. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2679-2724.
- [51] Yeh, Y. C.; Creran, B.; Rotello, V. M. Gold nanoparticles: Preparation, properties, and applications in bionanotechnology. *Nanoscale* **2012**, *4* (6), 1871-1880.
- [52] Kim, E. J.; Yeum, J. H.; Choi, J. H. Effects of Polymeric Stabilizers on the Synthesis of Gold Nanoparticles. *J. Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30* (2), 107-111.
- [53] Kang, H.; Buchman, J. T.; Rodriguez, R. S.; Ring, H. L.; He, J.; Bantz, K. C.; Haynes, C. L. Stabilization of Silver and Gold Nanoparticles: Preservation and Improvement of Plasmonic Functionalities. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (1), 664-699.
- [54] Villanueva, M. E.; Lanterna, A. E.; Vico, R. V. Hydrophobic silver nanoparticles interacting with phospholipids and stratum corneum mimic membranes in Langmuir monolayers. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *543*, 247-255.
- [55] Lee, P. C.; Meisel, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (17), 3391-3395.
- [56] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- [57] de Oliveira, P. F. M.; Michalchuk, A. A. L.; Marquardt, J.; Feiler, T.; Prinz, C.; Torresi, R. M.; Camargo, P. H. C.; Emmerling, F. Investigating the role of reducing agents on mechanosynthesis of Au nanoparticles. *CrystEngComm* **2020**, *22*, 6261-6267.
- [58] Tan, K. S.; Cheong, K. Y. Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15*, 1537.
- [59] Wu, D. Y.; Li, J. F.; Ren, B.; Tian, Z. Q. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (5), 1025-1041.
- [60] Tian, Z.-Q.; Ren, B. Raman Spectroscopy of Electrode Surfaces. En *Encyclopedia of Electrochemistry*; Wiley-VCH, **2003**; pp 572-659.
- [61] Mu, Y.; Zhang, X. A Paper-Fiber-Supported 3D SERS Substrate. *Plasmonics* **2020**, *15* (3), 889-896.
- [62] Lu, R.; Sha, J.; Xia, W.; Fang, Y.; Gu, L.; Wang, Y. A 3D-SERS substrate with high stability: Silicon nanowire arrays decorated by silver nanoparticles. *CrystEngComm* **2013**, *15* (31), 6207.
- [63] Liu, H.; Yang, L.; Liu, J. Three-dimensional SERS hot spots for chemical sensing: Towards developing a practical analyzer. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2016**, *80*, 364-372.

- [64] Ben Haddada, M.; Huebner, M.; Casale, S.; Knopp, D.; Niessner, R.; Salmann, M.; Boujday, S. Gold Nanoparticles Assembly on Silicon and Gold Surfaces: Mechanism, Stability, and Efficiency in Diclofenac Biosensing. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (51), 29302-29311.
- [65] Para, M. L. Tesis doctoral - Preparación y caracterización de plataformas nanoestructuradas, *Facultad de Ciencias Químicas*, Universidad Nacional de Córdoba, **2017**.
- [66] Liu, X.; Zhao, L.; Shen, H.; Xu, H.; Lu, L. Ordered gold nanoparticle arrays as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates for label-free detection of nitroexplosives. *Talanta* **2011**, *83* (3), 1023-1029.
- [67] Liyanage, T.; Rael, A.; Shaffer, S.; Zaidi, S.; Goodpaster, J. V.; Sardar, R. Fabrication of a self-assembled and flexible SERS nanosensor for explosive detection at parts-per-quadrillion levels from fingerprints. *Analyst* **2018**, *143* (9), 2012-2022.
- [68] Stetsenko, M. O.; Rudenko, S. P.; Maksimenko, L. S.; Serdega, B. K.; Pluchery, O.; Snegir, S. V. Optical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies on a Glass Surface. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*, 348.
- [69] Dong, B. H.; Hinestroza, J. P. Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (4), 797-803.
- [70] Pinkhasova, P.; Chen, H.; Verhoeven, M. W. G. M.; Sukhishvili, S.; Du, H. Thermally annealed Ag nanoparticles on anodized aluminium oxide for SERS sensing. *RSC Adv.* **2013**, *3* (39), 17954-17961.
- [71] Jang, W.; Byun, H.; Kim, J.-H. Rapid preparation of paper-based plasmonic platforms for SERS applications. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *240*, 122124.
- [72] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (13), 2904-2939.
- [73] Boyer, C.; Whittaker, M. R.; Bulmus, V.; Liu, J.; Davis, T. P. The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications. *NPG Asia Mater.* **2010**, *2* (1), 23-30.
- [74] Vericat, C.; Vela, M. E.; Cortey, G.; Pensa, E.; Cortés, E.; Fonticelli, M. H.; Ibañez, F.; Benitez, G. E.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiolates on metals: A review article on sulfur-metal chemistry and surface structures. *RSC Adv.* **2014**, *4* (53), 27730-27754.
- [75] Kubackova, J.; Izquierdo-Lorenzo, I.; Jancura, D.; Miskovsky, P.; Sanchez-Cortes, S. Adsorption of linear aliphatic α,ω -dithiols on plasmonic metal nanoparticles: A structural study based on surface-enhanced Raman spectra. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (23), 11461-11470.

- [76] Kerker, M.; Siiman, O.; Bumm, L. A.; Wang, D.-S. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver. *Appl. Opt.* **1980**, *19* (19), 3253-3255.
- [77] Fraire, J. C.; Stremersch, S.; Bouckaert, D.; Monteyne, T.; De Beer, T.; Wuytens, P.; De Rycke, R.; Skirtach, A. G.; Raemdonck, K.; De Smedt, S.; Braeckmans, K. Improved Label-Free Identification of Individual Exosome-like Vesicles with Au@Ag Nanoparticles as SERS Substrate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (43), 39424-39435.
- [78] Kwak, N. W.; Jeong, S. J.; Seo, H. G.; Lee, S.; Kim, Y. J.; Kim, J. K.; Byeon, P.; Chung, S.-Y. Y.; Jung, W. C. In situ synthesis of supported metal nanocatalysts through heterogeneous doping. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 4829.
- [79] Yao, Y.; Chen, F.; Nie, A.; Lacey, S. D.; Jacob, R. J.; Xu, S.; Huang, Z.; Fu, K.; Dai, J.; Salamanca-Riba, L.; Zachariah, M. R.; Shahbazian-Yassar, R.; Hu, L. In Situ High Temperature Synthesis of Single-Component Metallic Nanoparticles. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3* (4), 294-301.
- [80] Acik, I. O.; Oyekoya, N. G.; Mere, A.; Katerski, A.; Mikli, V.; Krunks, M. In-situ deposition of gold nanoparticles onto different substrates by chemical spray pyrolysis. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *77*, 12009.
- [81] Divya, K. P.; Miroshnikov, M.; Dutta, D.; Vemula, P. K.; Ajayan, P. M.; John, G. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticle Embedded Hybrid Soft Nanomaterials. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (9), 1671-1680.
- [82] He, J.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Nakao, A. In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Ultrathin TiO₂-Gel Films by a Combination of Ion-Exchange and Reduction Processes. *Langmuir* **2002**, *18* (25), 10005-10010.
- [83] Serpone, N.; Emeline, A. V. Semiconductor Photocatalysis — Past, Present, and Future Outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (5), 673-677.
- [84] Jaramillo-Páez, C.; Navío, J. A.; Hidalgo, M. C. Silver-modified ZnO highly UV-photoactive. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2018**, *356*, 112-122.
- [85] Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66* (6-7), 185-297.
- [86] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9919-9986.
- [87] Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Cab, C.; De Coss, R.; Oskam, G. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology* **2008**, *19* (14), 145605.

- [88] Lee, K.; Mazare, A.; Schmuki, P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: Nanotubes. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9385-9454.
- [89] Roy, P.; Albu, S. P.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops. *Electrochem. commun.* **2010**, *12* (7), 949-951.
- [90] Macák, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Schmuki, P. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochem. commun.* **2005**, *7* (11), 1133-1137.
- [91] Zhang, J.; Hu, J.; Zhu, Y.-F.; Liu, Q.; Zhang, H.; Du, R.-G.; Lin, C.-J. Fabrication of CdTe/ZnS core/shell quantum dots sensitized TiO₂ nanotube films for photocathodic protection of stainless steel. *Corros. Sci.* **2015**, *99*, 118-124.
- [92] Varghese, O. K.; Gong, D.; Paulose, M.; Ong, K. G.; Grimes, C. A. Hydrogen sensing using titania nanotubes. *Sensors Actuators, B Chem.* **2003**, *93* (1-3), 338-344.
- [93] 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.
- [94] Moseke, C.; Hage, F.; Vorndran, E.; Gbureck, U. TiO₂ nanotube arrays deposited on Ti substrate by anodic oxidation and their potential as a long-term drug delivery system for antimicrobial agents. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (14), 5399-5404.
- [95] Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Hahn, R.; MacAk, J. M.; Muñoz, A. G.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: H⁺ insertion and strong electrochromic effects. *Electrochem. commun.* **2006**, *8* (4), 528-532.
- [96] Von Wilmsowky, C.; Bauer, S.; Lutz, R.; Meisel, M.; Neukam, F. W.; Toyoshima, T.; Schmuki, P.; Nkenke, E.; Schlegel, K. A. In Vivo Evaluation of Anodic TiO₂ Nanotubes; An Experimental Study in the Pig. *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* **2009**, *89* (1), 165-171.
- [97] Kar, A.; Raja, K. S.; Misra, M. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201* (6), 3723-3731.
- [98] Albu, S. P.; Ghicov, A.; Macak, J. M.; Hahn, R.; Schmuki, P. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. *Nano Lett.* **2007**, *7* (5), 1286-1289.
- [99] Macak, J. M.; Zlamal, M.; Krysa, J.; Schmuki, P. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts. *Small* **2007**, *3* (2), 300-304.
- [100] Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir* **1998**, *14* (12), 3160-3163.

- [101] Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Zhang, X. Y.; Zhang, W. F.; Yang, Z. Y.; Wang, N. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (2), 281-283.
- [102] Hoyer, P. Formation of a titanium dioxide nanotube array. *Langmuir* **1996**, *12* (6), 1411-1413.
- [103] Shin, H.; Jeong, D. K.; Lee, J.; Sung, M. M.; Kim, J. Formation of TiO₂ and ZrO₂ nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control of the wall thickness. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (14), 1197-1200.
- [104] Li, D.; Xia, Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Lett.* **2004**, *4* (5), 933-938.
- [105] López de Dicastillo, C.; Patiño, C.; Galotto, M. J.; Palma, J. L.; Alburquenque, D.; Escrig, J. Novel antimicrobial titanium dioxide nanotubes obtained through a combination of atomic layer deposition and electrospinning technologies. *Nanomaterials* **2018**, *8* (2), 1-17.
- [106] 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* (12), 377-406.
- [107] Qi, D.; Lu, L.; Wang, L.; Zhang, J. Improved SERS sensitivity on plasmon-free TiO₂ photonic microarray by enhancing light-matter coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (28), 9886-9889.
- [108] Liu, L.; Pan, F.; Liu, C.; Huang, L.; Li, W.; Lu, X. TiO₂ Nanofoam–Nanotube Array for Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (12), 6563-6566.
- [109] Öner, I. H.; Querebillo, C. J.; David, C.; Gernert, U.; Walter, C.; Driess, M.; Leimkühler, S.; Ly, K. H.; Weidinger, I. M. High Electromagnetic Field Enhancement of TiO₂ Nanotube Electrodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (24), 7225-7229.
- [110] Joannopoulos, J. D.; Villeneuve, P. R.; Fan, S. Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature* **1997**, *386* (6621), 143-149.
- [111] Baran, E.; YazICI, B. Effect of different nano-structured Ag doped TiO₂-NTs fabricated by electrodeposition on the electrocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2498-2511.
- [112] Xie, K.; Sun, L.; Wang, C.; Lai, Y.; Wang, M.; Chen, H.; Lin, C. Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (24), 7211-7218.
- [113] Paradowska, E.; Arkusz, K.; Pijanowska, D. G. The influence of the parameters of a gold nanoparticle deposition method on titaniumdioxide nanotubes, their electrochemical response, and protein adsorption. *Biosensors* **2019**, *9*, 138.

- [114] 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* (8), 4430-4438.
- [115] Xing, L.; Jia, J.; Wang, Y.; Zhang, B.; Dong, S. Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (22), 12169-12173.
- [116] Liu, J.; Liu, B.; Ni, Z.; Deng, Y.; Zhong, C.; Hu, W. Improved catalytic performance of Pt/TiO₂ nanotubes electrode for ammonia oxidation under UV-light illumination. *Electrochim. Acta* **2014**, *150*, 146-150.
- [117] Nasirpour, 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* (9), 11258-11269.
- [118] Wang, J.; Ji, G.; Liu, Y.; Gondal, M. A.; Chang, X. Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction to methanol. *Catal. Commun.* **2014**, *46*, 17-21.
- [119] Macak, J. M.; Gong, B. G.; Hueppe, M.; Schmuki, P. Filling of TiO₂ nanotubes by self-doping and electrodeposition. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 3027-3031.
- [120] Mahshid, S.; Li, C.; Mahshid, S. S.; Askari, M.; Dolati, A.; Yang, L.; Luo, S.; Cai, Q. Sensitive determination of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid using TiO₂ nanotubes modified with Pd, Pt and Au nanoparticles. *Analyst* **2011**, *136* (11), 2322-2329.
- [121] Liu, X.; Liu, Z.; Lu, J.; Wu, X.; Xu, B.; Chu, W. Electrodeposition preparation of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *288*, 513-517.
- [122] Poroshkov, V. P.; Gurin, V. S. Surface structures on titanium dioxide electrodes after electrochemical silver deposition. *Surf. Sci.* **1995**, *331*, 1520-1525.
- [123] Ueda, M.; Dietz, H.; Anders, A.; Knepp, H.; Meixner, A.; Plieth, W. Double-pulse technique as an electrochemical tool for controlling the preparation of metallic nanoparticles. *Electrochim. Acta* **2002**, *48* (4), 377-386.
- [124] Dinh, C. T.; Nguyen, T. D.; Kleitz, F.; Do, T. O. A new route to size and population control of silver clusters on colloidal TiO₂ nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (7), 2228-2234.
- [125] Paramasivam, I.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Schmuki, P. Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO₂ nanotube layers. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445* (4-6), 233-237.

- [126] Cozzoli, P. D.; Comparelli, R.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Agostiano, A.; Laub, D. Photocatalytic Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by TiO₂ Nanorods: A Semiconductor/Metal Nanocomposite in Homogeneous Nonpolar Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (12), 3868-3879.
- [127] Soejima, T.; Tada, H.; Kawahara, T.; Ito, S. Formation of Au Nanoclusters on TiO₂ Surfaces by a Two-Step Method Consisting of Au(III)-Complex Chemisorption and Its Photoreduction. *Langmuir* **2002**, *18* (11), 4191-4194.
- [128] Yu, Y.; Wen, W.; Qian, X. Y.; Liu, J. Bin; Wu, J. M. UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO₂ nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions and controlled Au locations. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 41253.
- [129] Mohamed, H. H.; Dillert, R.; Bahnemann, D. W. Kinetic and Mechanistic Investigations of the Light Induced Formation of Gold Nanoparticles on the Surface of TiO₂. *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18* (14), 4314-4321.
- [130] Zhu, Z.; Huang, W.-R.; Chen, C.-Y.; Wu, R.-J. Preparation of Pd–Au/TiO₂–WO₃ to enhance photoreduction of CO₂ to CH₄ and CO. *J. CO₂ Util.* **2018**, *28*, 247-254.
- [131] Singhal, N.; Kumar, U. Noble metal modified TiO₂: selective photoreduction of CO₂ to hydrocarbons. *Mol. Catal.* **2017**, *439*, 91-99.
- [132] Maicu, M.; Hidalgo, M. C.; Colón, G.; Navío, J. A. Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *217* (2), 275-283.
- [133] Kraeutler, B.; Bard, A. J. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (13), 4317-4318.
- [134] Shiota, M.; Naya, M.; Yamamoto, T.; Hishiki, T.; Tani, T.; Takahashi, H.; Kubo, A.; Koike, D.; Itoh, M.; Ohmura, M.; Kabe, Y.; Sugiura, Y.; Hiraoka, N.; Morikawa, T.; Takubo, K.; Suina, K.; Nagashima, H.; Sampetean, O.; Nagano, O.; Saya, H.; Yamazoe, S.; Watanabe, H.; Suematsu, M. Gold-nanofève surface-enhanced Raman spectroscopy visualizes hypotaurine as a robust anti-oxidant consumed in cancer survival. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1561.
- [135] Li, Y.; Wei, Q.; Ma, F.; Li, X.; Liu, F.; Zhou, M. Surface-enhanced Raman nanoparticles for tumor theranostics applications. *Acta Pharm. Sin. B* **2018**, *8* (3), 349-359.
- [136] Bar-Ilan, O.; Albrecht, R. M.; Fako, V. E.; Furgeson, D. Y. Toxicity Assessments of Multisized Gold and Silver Nanoparticles in Zebrafish Embryos. *Small* **2009**, *5* (16), 1897-1910.

- [137] Pauksch, L.; Hartmann, S.; Rohnke, M.; Szalay, G.; Alt, V.; Schnettler, R.; Lips, K. S. Biocompatibility of silver nanoparticles and silver ions in primary human mesenchymal stem cells and osteoblasts. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (1), 439-449.
- [138] Chaffin, E.; O'Connor, R. T.; Barr, J.; Huang, X.; Wang, Y. Dependence of SERS enhancement on the chemical composition and structure of Ag/Au hybrid nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145* (5), 54706.
- [139] Moerner, W. E.; Shechtman, Y.; Wang, Q. Single-molecule spectroscopy and imaging over the decades. *Faraday Discuss.* **2015**, *184*, 9-36.

Capítulo 2

Materiales y métodos

2.1 Resumen

En el presente capítulo se describen los protocolos experimentales diseñados y seguidos, junto con los materiales utilizados, para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. En lo que respecta a las técnicas de caracterización consideradas, se detalla el equipamiento implementado y los protocolos de preparación de muestras según corresponda.

2.2 Protocolos experimentales de síntesis, modificación y aplicación

2.2.1 Síntesis de películas nanotubulares de TiO₂

2.2.1.1 Anodizado electroquímico

La síntesis de películas de NT-TiO₂ se llevó a cabo por medio del anodizado electroquímico de titanio, implementando para ello una celda electroquímica con una configuración de dos electrodos. Láminas de titanio policristalino con un área geométrica expuesta de 0,5 cm² (**Sigma**, 99,7 % de pureza; 0,254 mm de espesor) y 10,5 cm² (**Johnson Matthey Electronics**, 99,7 % de pureza; 0,890 mm de espesor) fueron utilizadas como ánodo y cátodo, respectivamente. Previo al anodizado, los electrodos fueron pulidos mecánicamente con papel esmeril de tamaño de grano decreciente y suspensión de alúmina 0,05 μm. Luego, fueron desengrasados por medio de un tratamiento con ultrasonido en una mezcla 50:50 acetona:etanol durante 30 minutos y finalmente fueron montados en soportes de teflón.

El anodizado de las láminas de titanio se llevó a cabo aplicando una diferencia de potencial constante entre el ánodo y el cátodo durante un periodo de tiempo definido. Para ello, se utilizó un potencióstato/galvanostato **EG&G PAR** modelo 173 (fuente interna de 100 V) acoplado a un generador de ondas **EG&G PAR** modelo 175 y un multiplicador de voltajes para así poder aplicar los altos potenciales necesarios para la

obtención de películas de NT-TiO₂. Los perfiles de corriente en función del tiempo fueron registrados por medio de un registrador/trazador **Hewlett Packard 7090A** y posteriormente se digitalizaron mediante el software *Un-Scan-It*. Como baño electrolítico se utilizaron soluciones de NH₄F (**Merck**, 98 % de pureza) en mezclas de agua/etilenglicol (W/EG) o agua/etanol/etilenglicol (W/E/EG) (Solventes **Cicarelli**, pro-análisis y agua **Milli-Q**, 18,2 MΩ cm de resistividad a 25 °C). Durante el anodizado, la temperatura del baño electrolítico se mantuvo constante por medio de un criostato **Lauda Alpha** y bajo agitación magnética continua (**Figura 2.1**).

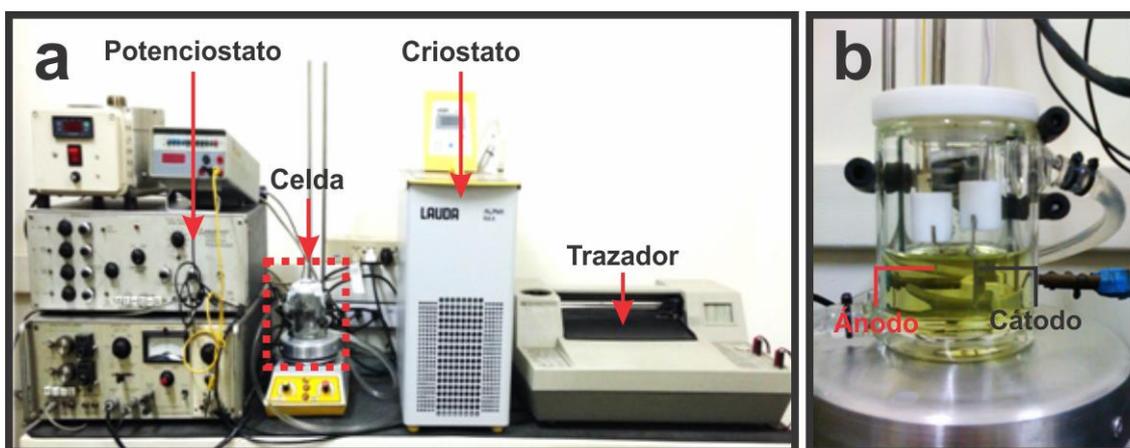
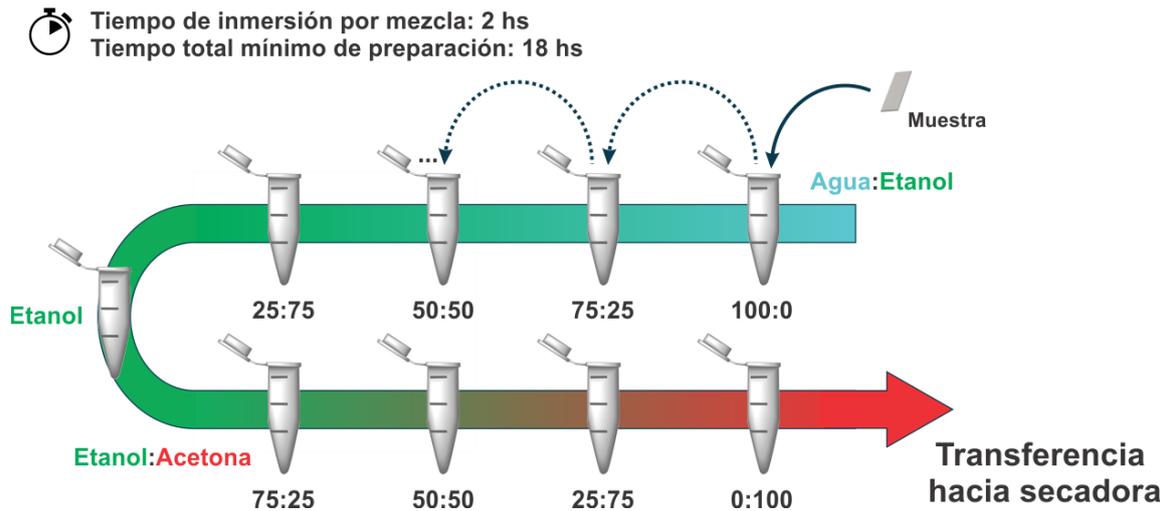


Figura 2.1. Fotografías de equipamiento utilizado para la síntesis de películas nanotubulares de TiO₂ por anodizado electroquímico (a) y celda electroquímica con configuración de dos electrodos (b).

Una vez finalizado el proceso de anodizado, las muestras fueron enjuagadas copiosamente con agua Milli-Q y, en el caso de muestras sin postratamiento, secadas en aire a temperatura ambiente, para luego ser almacenadas en tubos **Eppendorf** de 2 mL.

2.2.1.2 Postratamiento de secado con CO₂ supercrítico

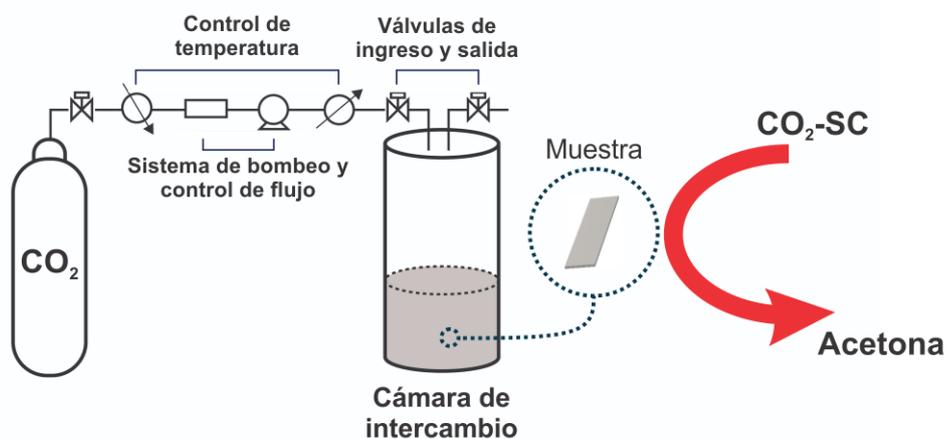
En el caso particular de muestras con tratamiento de secado con CO₂ supercrítico (CO₂-SC), las mismas se prepararon con una serie de inmersiones consecutivas, de dos horas cada una, en mezclas 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100 agua/etanol y etanol/acetona, respectivamente, manteniendo la inmersión final de la muestra en acetona hasta su posterior proceso de secado (**Esquema 2.1**).



Esquema 2.1. Protocolo de preparación de muestras para secado con CO₂ supercrítico.

La transferencia de la muestra hacia una secadora de punto crítico **BAL-TEC**, modelo *CPD 030*, cargada previamente en su cámara de intercambio con acetona, se llevó a cabo de forma rápida para evitar el secado de la muestra por exposición al aire.

Durante el proceso de secado, se incorporó gradualmente CO₂ en condiciones de presión y temperatura por encima de su punto crítico (7,38 MPa; 30,95 °C [1,2]). Bajo estas condiciones, el CO₂-SC presenta una baja tensión superficial, lo que le permite una alta penetración en matrices sólidas [2–4]. Conjuntamente, la limitada solubilidad de la acetona en este medio conllevó a su desplazamiento de la muestra durante la incorporación de CO₂-SC (**Esquema 2.2**).



Esquema 2.2. Representación del equipamiento y el proceso de secado con CO₂-SC.

Una vez alcanzada la sustitución completa por CO₂-SC (en un tiempo aproximado de 6 horas), la cámara de intercambio fue despresurizada de forma controlada y a una temperatura superior a la del punto crítico. De esta manera, se evacuó el CO₂ gaseoso gradualmente para un secado en condiciones de bajo estrés mecánico [3,4].

2.2.2 Modificación de películas nanotubulares de TiO₂

Los procesos de modificación de películas de NT-TiO₂ fueron estudiados en películas obtenidas bajo un conjunto específico de condiciones experimentales, detalladas más adelante (**Sección 4.3.1**), y serán referenciadas en la presente Tesis Doctoral como películas de NT-TiO₂-S⁷.

2.2.2.1 Cristalización por tratamiento térmico

La cristalización de películas de NT-TiO₂-S se llevó a cabo mediante un tratamiento térmico o *annealing* en atmósfera de aire, empleando para ello una mufla **MTI Corporation KSL-1100X**. Para este tratamiento se consideró un programa de temperaturas sencillo (**Figura 2.2**), el cual inició con la aplicación de una rampa de temperatura para llevar al sistema desde temperatura ambiente (T_r) hasta un valor definido como temperatura de cristalización (T_c), en un lapso de 90 minutos. Una vez alcanzada T_c , esta se mantuvo constante por 180 minutos y posteriormente se llevó la temperatura del sistema nuevamente a T_r . Durante esta última etapa, el enfriamiento no pudo ser controlado por medio del sistema de refrigeración del equipo y consecuentemente el tiempo final del proceso (t_{final}) varió en función del valor de T_c empleado.

A partir de reportes previos, se seleccionaron dos temperaturas de cristalización, 450 y 600 °C, con el propósito de obtener películas con diferente naturaleza cristalina [5–8]. Así, en base al programa detallado y las temperaturas de cristalización consideradas, las rampas aplicadas fueron de 5 y 6,7 °C/min, respectivamente.

⁷ En la abreviatura NT-TiO₂-S, la letra “S” hace referencia a la película “seleccionada” para trabajar en los procesos de modificación.

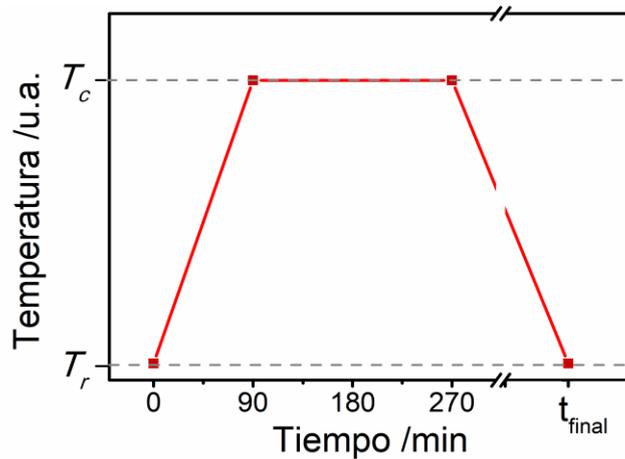


Figura 2.2. Programa de temperaturas para la cristalización de películas de NT-TiO₂-S en aire.

2.2.2.2 Modificación con cristales de Ag por fotorreducción

La modificación de películas de NT-TiO₂-S con cristales de Ag por fotorreducción se realizó mediante un protocolo experimental de dos etapas. La primera de ellas, consistió en la inmersión de las películas de NT-TiO₂-S a modificar en una solución acuosa de AgNO₃ (**Tetrahedron**, pro-análisis), de determinada concentración, durante un periodo de tiempo de 7 días y al resguardo de la luz. Este lapso de tiempo fue considerado con el propósito de garantizar la condición de saturación superficial con iones Ag(I) adsorbidos en la película de NT-TiO₂ (exterior e interior de los nanotubos). Posteriormente, las películas fueron enjuagadas con agua Milli-Q durante 20 segundos y colocadas en un reactor diseñado a tal fin (**Figura 2.3**). En esta segunda etapa, las películas se expusieron a radiación ultravioleta (UV) durante un tiempo definido. Transcurrido el tiempo de exposición UV, las películas se enjuagaron durante 20 segundos con agua Milli-Q y se secaron con flujo de nitrógeno ultra puro.

El reactor utilizado contó con paredes internas reflectantes y un arreglo de 4 lámparas de mercurio en su interior. Las lámparas utilizadas presentaron un amplio rango de emisión, con una banda principal de mayor intensidad centrada en una longitud de onda específica. Para el desarrollo de esta tesis se evaluaron dos tipos de lámparas comerciales, una de ellas con la banda de emisión principal en 254 nm (**Philips**; 9W-“UVC”) y la otra en 366 nm (**Philips**; 9W-“UVA”) (**Figura 2.4**). La disposición de las películas a modificar respecto al arreglo de lámparas resultó acorde a la configuración presentada en la **Figura 2.3**.

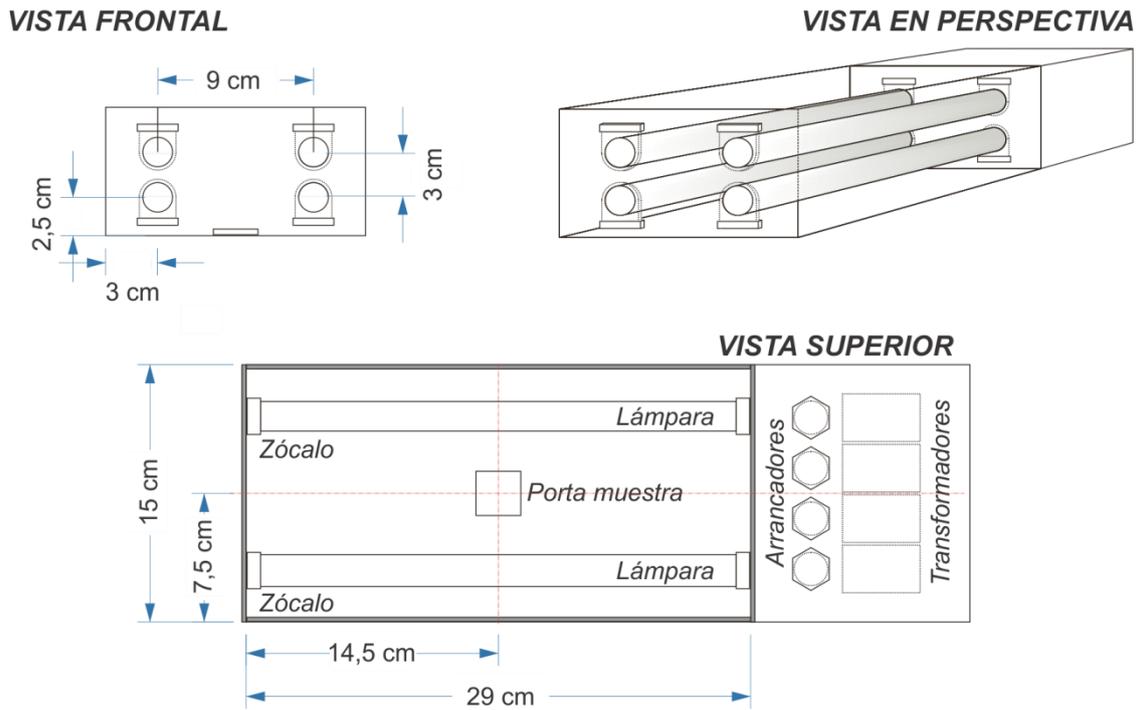


Figura 2.3. Croquis acotado de vista frontal, superior y en perspectiva del fotorreactor empleado para modificación por fotorreducción.

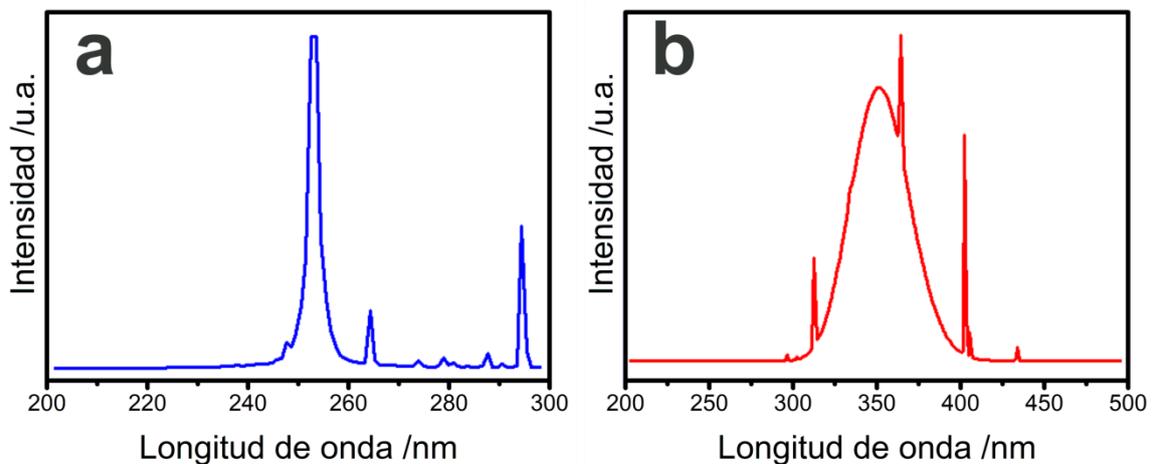


Figura 2.4. Espectros de emisión correspondientes a lámparas “UVC” (a) y “UVA” (b).

2.2.2.3 Modificación con cristales de Ag por electrodeposición

La modificación de películas de NT-TiO₂-S por electrodeposición de Ag se realizó siguiendo un protocolo que, al igual que para la fotorreducción, contó con una etapa de inmersión. Previo a ello, una región de cada película se aisló eléctricamente con resina epoxi a los fines de exponer un área geométrica electroactiva conocida (**Sección D.2**). La inmersión de cada película de NT-TiO₂-S se llevó a cabo en una

solución de AgNO_3 , de determinada concentración, y KNO_3 0,1 M (Cicarelli, pro-análisis), siendo esta última la especie utilizada como electrolito soporte durante la electrodeposición. Similarmente al protocolo de fotorreducción (Sección 2.2.2.2), la inmersión se realizó al resguardo de la luz y por un periodo de 7 días.

Posteriormente, cada película fue montada en un soporte de teflón y utilizada como electrodo de trabajo para el experimento electroquímico. En este se empleó un potenciostato/galvanostato **Autolab** modelo *PGSTAT100* en una configuración de tres electrodos, donde la celda contó con un contraelectrodo de platino (ánodo), un electrodo de referencia de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{sat})$, una trampa de agua y un ingreso de flujo de nitrógeno (Figura 2.5). Una vez preparada la celda, el electrolito se desoxigenó durante 20 minutos con un flujo de nitrógeno ultra puro. El pH de las soluciones electrolíticas estuvo comprendido en el intervalo de 6,0 – 6,5 y se mantuvo prácticamente invariante como consecuencia del experimento.

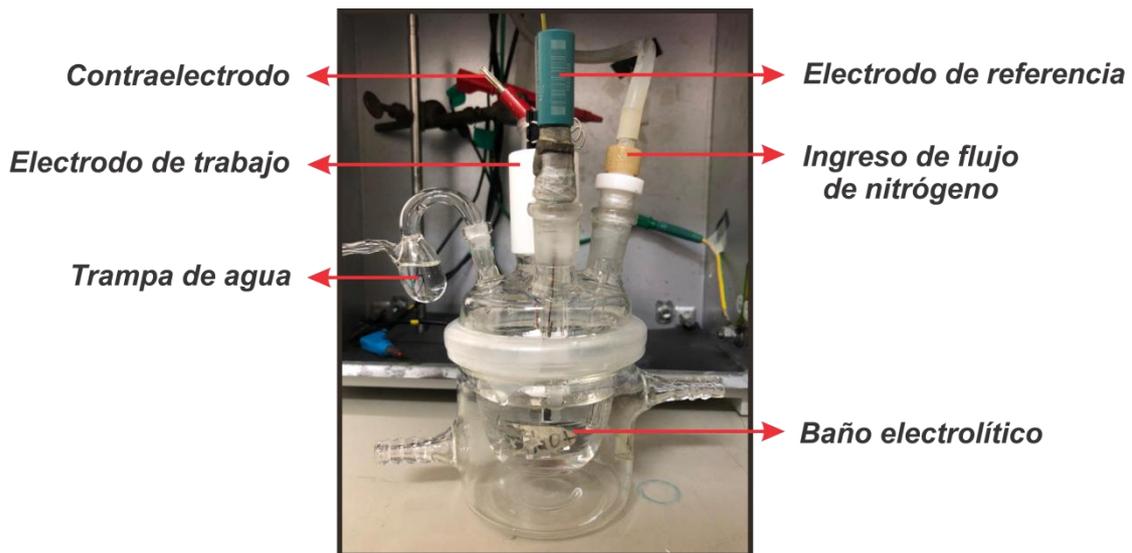


Figura 2.5. Configuración de celda electroquímica para la modificación por electrodeposición.

El proceso de electrodeposición se llevó a cabo en modo galvanostático, aplicando un programa consistente en una serie de ciclos de pulsos de densidad de corriente catódica y aperturas del circuito (Figura 2.6) [9], lo que permite restaurar los gradientes de concentración del catión metálico a depositar en el interior de los tubos. Cada ciclo inició con la aplicación de un pulso de densidad de corriente (j_{red}) durante 1,5 s, seguido de 4,5 s de densidad de corriente nula. Una vez finalizado el programa,

las películas se enjuagaron durante 20 segundos con agua Milli-Q y se secaron con flujo de nitrógeno ultra puro.

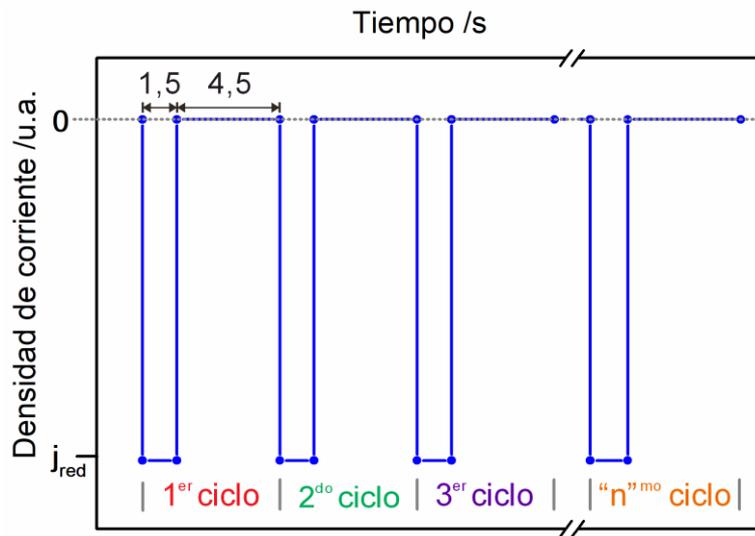


Figura 2.6. Programa galvanostático implementado para la electrodeposición.

2.2.2.4 La inmersión de películas de NT-TiO₂ durante tiempos extensos

Tal como se mencionó en la **Sección 1.3.1**, la fotorreducción y electrodeposición pueden promover la formación y el crecimiento *in situ* de partículas metálicas sobre TiO₂. En este sentido, ambas estrategias se caracterizan por la transferencia electrónica desde el TiO₂ hacia precursores (cationes metálicos o intermediarios de reacción) presentes como especies adsorbidas en la interfaz película/electrolito [10,11]. Por este motivo, la implementación previa de una etapa de inmersión del TiO₂ puede resultar relevante para la morfología final del sistema.

Por la factibilidad en el contacto eléctrico, la electrodeposición de distintos metales en películas de NT-TiO₂ ha sido implementada por diversos autores [9,12–19]. Sin embargo, en los distintos reportes existe una importante falta de detalle en los protocolos experimentales referidos a una etapa inmersión o adsorción de precursores. Ligeramente diferente es lo que se observa en trabajos que emplean la fotorreducción como estrategia de modificación. A pesar de la gran cantidad de trabajos reportados a la actualidad con esta última metodología, pocos autores contemplan una etapa de inmersión previa en sus protocolos experimentales. Independientemente de la morfología del TiO₂ (películas compactas, nanopartículas, nanovarillas, etc.) los tiempos de inmersión informados varían desde minutos hasta unas pocas horas

[20,21,30,31,22–29], mientras que para películas de NT–TiO₂ este intervalo se extiende hasta un día completo [32].

Particularmente, la adsorción de precursores metálicos por inmersión presenta una complejidad especial en películas de NT–TiO₂. En este sentido, el acceso de solución/electrolito hacia el interior de los tubos en su condición inicial de secos, se encuentra condicionado por efectos de capilaridad asociados con la tensión superficial del medio y la morfología nanotubular [31]. Esto ha sido objeto de estudio para distintos autores, ya que la difusión de especies químicas de interés (fármacos, colorantes, iones, etc.) en el interior de las películas puede tener un fuerte impacto en futuras aplicaciones [33–39]. Por este motivo, para películas de NT–TiO₂, algunos autores han considerado tiempos de inmersión de varios días con el propósito de alcanzar una condición de llenado y/o saturación. Referido a esto, Schmuki *et al.* han reportado tiempos de entre 3 a 5 días para alcanzar esta condición en películas de NT–TiO₂ modificadas con un complejo de rutenio para su aplicación en celdas solares sensibilizadas con colorantes [34]. Por otra parte, la difusión de iones Pb(II) a lo largo de la cavidad interna de los tubos ha sido estudiada, encontrándose que estos llegan a alcanzar una profundidad de penetración de ~600 nm en 24 h de inmersión al resguardo de la luz [35]. Tiempos de inmersión de 7 días han sido previamente utilizados por otros autores para la adsorción completa de Cu(II) en películas de NT–TiO₂ [40]. En base a estos reportes, el tiempo de inmersión considerado en los protocolos experimentales, anteriormente descritos, puede ser considerado suficiente para garantizar la adsorción y el llenado completo de los tubos con electrolito.

2.2.3 Aplicación de sistemas compuestos TiO₂/Ag como plataformas SERS

2.2.3.1 Elección de 2–Mercaptopiridina como sonda Raman

En general, la elección de una molécula como sonda Raman puede responder a diversos criterios [41]. Entre ellos, resulta fundamental y de gran interés que:

- Exista una interacción directa entre la molécula y la superficie del sustrato, a los fines de promover su proximidad a esta.
- Sea posible obtener espectros con una importante relación señal/ruido.
- No tengan lugar eventos de emisión por fluorescencia de parte de la molécula con la fuente láser utilizada.

Particularmente, para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, los sistemas compuestos de TiO_2/Ag fueron evaluados como plataformas SERS utilizando 2-mercaptopiridina (2-MPy) como molécula de prueba. Esta molécula se caracteriza por tener una estructura plana, conformada por un anillo piridínico sustituido por un grupo tiol (-SH) en su posición 2, grupos que permite generar diversos estados de carga de acuerdo al pH del medio. Asimismo, es ampliamente conocido que moléculas de las familias de las piridinas y pirimidinas sustituidas, por un grupo -OH o -SH en la posición 2 o 4, presentan equilibrios tautoméricos [42]. En este sentido, además de las estructuras resonantes, la 2-MPy presenta una serie de estructuras tautoméricas en función de los correspondientes equilibrios ácido - base (**Figura 2.7**).

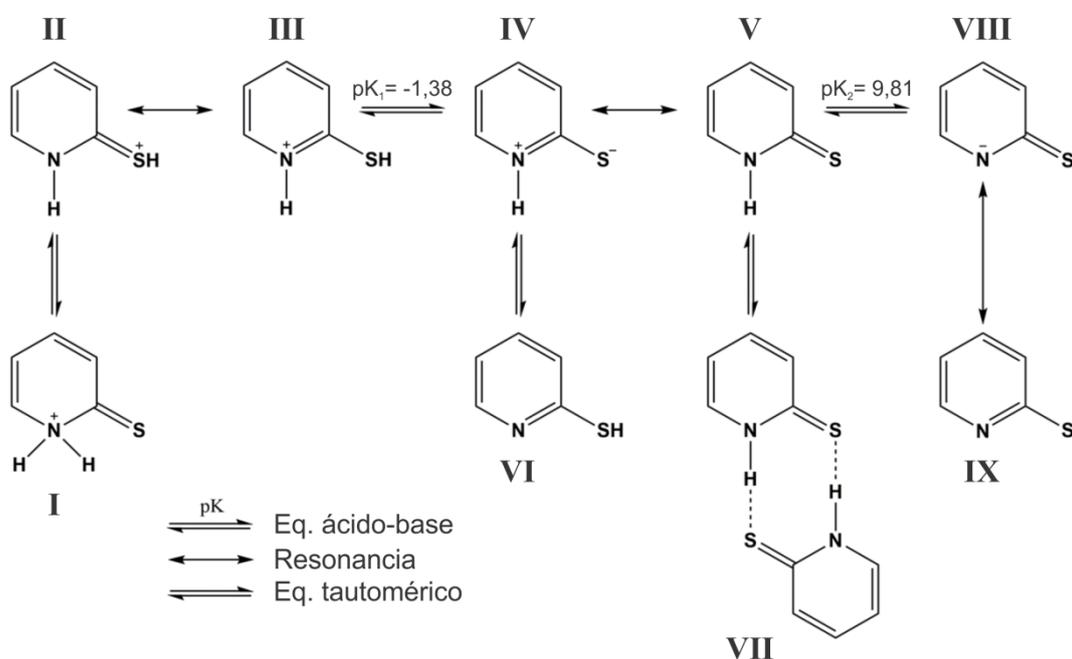


Figura 2.7. Equilibrios tautoméricos, ácido - base y estructuras resonantes de 2-MPy. Adaptado de Ref. [43].

En general, las soluciones de 2-MPy resultan estables a temperatura ambiente y en solventes capaces de formar enlaces puente hidrógeno como agua (en donde su solubilidad es de 50 g/L a 20 °C - N° CAS 2637-34-5), de manera tal que su oxidación hacia 2,2'-dipiridil disulfuro se encuentra inhibida [44]. Bajo estas condiciones, los pares de electrones libres sobre los átomos de N y S en la 2-MPy, así como también la densidad electrónica π del anillo aromático, podrían promover su adsorción sobre superficies metálicas. En particular, se ha encontrado que la 2-MPy es quimiadsorbida sobre Ag, preferentemente a través del átomo de S, y con una orientación perpendicular

o inclinada respecto a la superficie [43,45–47]. Esta interacción resulta de gran relevancia a los fines de promover su proximidad a la superficie, ya que de esta manera puede resultar sensible a alguno de los mecanismos que dan lugar al efecto SERS. Conjuntamente, resulta preferente que alguno de los modos vibracionales de la molécula de prueba sea activo a los principios de la espectroscopia Raman. Cabe aclarar que al momento de adsorberse la molécula adquiere una “nueva identidad”, por lo que algunos modos pueden verse afectados e incluso, tornarse activos [41].

Por otra parte, la 2-MPy presenta un espectro de absorción UV-Vis en el que se distinguen bandas de transiciones electrónicas a 271 y 342 nm (**Figura 2.8**). Estas longitudes de onda resultan considerablemente menores a las líneas de emisión de las fuentes láser que normalmente se utilizan en microscopios Raman, por lo que no se esperan eventos de emisión por fluorescencia de parte de la 2-MPy.

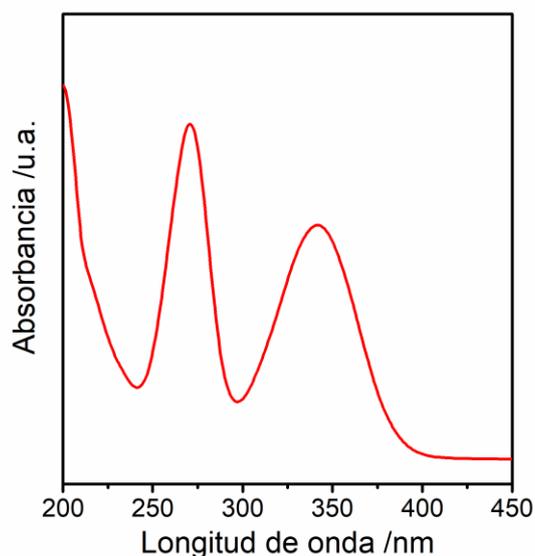


Figura 2.8. Espectro de absorción UV-Vis de solución acuosa de 2-MPy a pH 6.

En base a esto, la molécula 2-MPy presenta notorias características para su consideración como sonda Raman en la evaluación de los sistemas compuestos TiO_2/Ag como plataformas SERS.

2.2.3.2 Protocolo experimental para la evaluación de sistemas compuestos TiO₂/Ag como plataformas SERS

Con el propósito de promover la adsorción de la sonda sobre las plataformas preparadas, las películas de NT-TiO₂-S modificadas con Ag fueron sometidas a inmersión en solución acuosa 40 μM de 2-MPy (pH ~6). Esta última fue preparada a partir de una solución madre (0,01 M) y su concentración fue corroborada por espectrofotometría UV-Vis, siempre de forma previa. Además, la inmersión se llevó a cabo al resguardo de la luz a los fines de evitar eventuales reacciones fotocatalíticas, promovidas por el TiO₂/Ag, y que conduzcan a la oxidación de la sonda Raman.

Para el análisis de la actividad SERS de los diferentes sistemas compuestos TiO₂/Ag preparados, se consideró un tiempo de inmersión de 4 horas. Posteriormente, las plataformas con 2-MPy adsorbida fueron enjuagadas con agua Milli-Q y secadas con flujo de nitrógeno para su posterior medición por SERS. Para cada muestra, se tomaron 10 espectros en distintas regiones y, tras la corrección de líneas de base, se integró el área correspondiente a la señal próxima a 998 cm⁻¹ (Sección C.4), correspondiente a la respiración del anillo aromático [45,47].

2.3 Técnicas y detalles experimentales de caracterización

A continuación se detallan los equipos utilizados para la caracterización de sistemas materiales y medios estudiados a través de diferentes técnicas. Los fundamentos teóricos asociados a cada una de ellas se encuentran en el **Apéndice B**.

2.3.1 Equipamiento y condiciones de medición por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La caracterización morfológica por FE-SEM estuvo centrada, principalmente, en el análisis de la superficie de películas de NT-TiO₂ sintetizadas y modificadas. En este sentido, la determinación estadística de parámetros como el diámetro interno y la densidad de tubos, así como también el tamaño y densidad de partículas, se llevó a cabo mediante imágenes de electrones secundarios procesadas por medio de los software *Gwyddion 2.5* e *ImageJ 1.52q* (**Apéndice D**).

Para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se utilizó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo **Carl Zeiss Sigma**, disponible en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), FAMAF, UNC. Para la caracterización morfológica, se trabajó con una energía de cañón comprendida entre 2 – 8 keV y se utilizó un detector de electrones secundarios *In Lens*, mientras que para la caracterización química por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se emplearon energías de cañón mayores, en torno a los 15 – 18 keV, y un detector **Oxford Instruments X-Max** de 80 mm² de área.

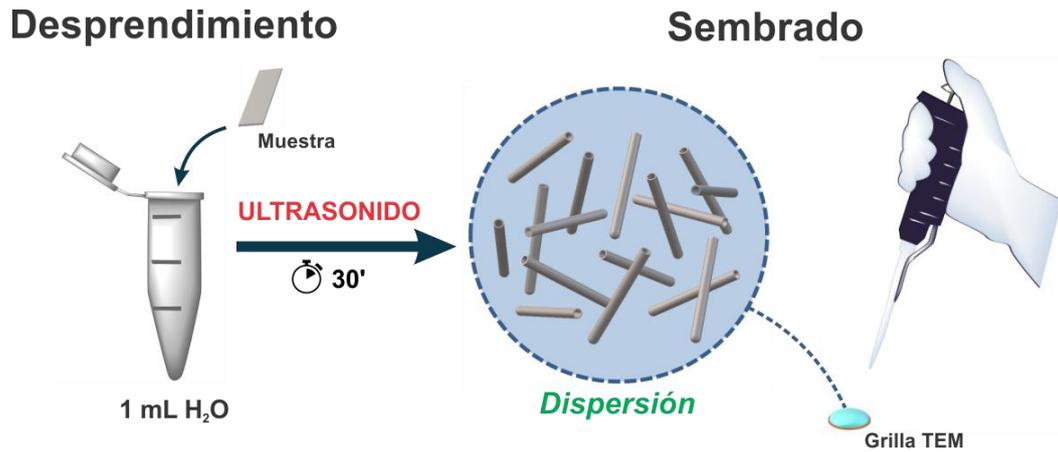
Para las correspondientes mediciones, las muestras fueron montadas en soportes estándar para microscopía electrónica de barrido, conocidos como *stubs*, y sin la necesidad de tratamientos adicionales.

2.3.2 Equipamiento, preparación y condiciones de medición por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología individual de tubo, así como también la formación de nanopartículas en el interior de los mismos, se estudió mediante TEM. A partir de las correspondientes imágenes se caracterizaron parámetros morfológicos, como el espesor de pared y el tamaño de partículas a lo largo de los tubos, mediante el software *ImageJ 1.52q* (**Apéndice D**).

Dos microscopios electrónicos de transmisión fueron utilizados en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Por un lado, se utilizó un microscopio **Jeol 1200 EXII**, operado con una energía de cañón de 80 keV, disponible en el Centro de Investigaciones Agropecuarias (CIAP), INTA, Córdoba. Además, se utilizó un microscopio **Hitachi 7700**, operado con una energía de cañón de 120 keV, disponible en el Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología (CEDENNA), Universidad de Santiago de Chile (USACH), Santiago, Chile. A modo de referencia, las imágenes obtenidas con cada microscopio serán diferenciadas por la energía de cañón utilizada con las nomenclaturas TEM(80) y TEM(120), respectivamente.

Para la caracterización por TEM, cada película de NT-TiO₂ fue dispersada previamente en agua por medio de un tratamiento con ultrasonido durante 30 minutos. Luego de esto, una gota de 10 µL de la dispersión resultante se colocó sobre una grilla TEM estándar de Cu hasta su secado en aire (**Esquema 2.3**).



Esquema 2.3. Protocolo de preparación de muestras para ser caracterizadas por TEM.

2.3.3 Equipamiento, preparación y condiciones de medición por microscopía confocal 3D de barrido láser (MC-3D)

La determinación del espesor de películas de NT-TiO₂ se llevó a cabo por medio de un microscopio confocal láser **Olympus LEXT 3D OLS4000**, con 10 nm de resolución axial, disponible en el LAMARX, FAMAF, UNC. Las imágenes fueron obtenidas con una fuente láser de 405 nm, utilizando una lente objetivo de 1.000x y procesadas por medio del software *Gwyddion 2.5* (**Apéndice D**).

Previo a la caracterización por MC-3D, mediante el uso de cinta adhesiva, una fracción de la película de NT-TiO₂ fue removida mecánicamente por completo del sustrato metálico, dejando expuesta la superficie de titanio. Así, la medición se realizó en un área comprendida en la región límite generada tras la remoción (**Figura 2.9**).

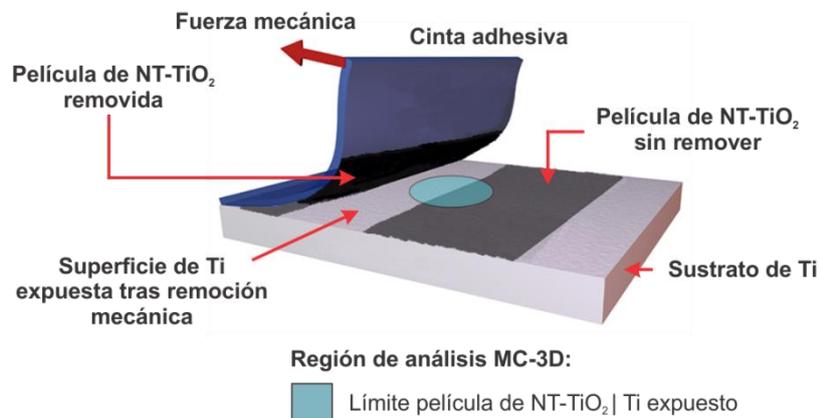


Figura 2.9. Ilustración de la preparación de las muestras para su medición a través de MC-3D.

2.3.4 Equipamiento, preparación y condiciones de medición por microscopía de fuerza atómica (AFM)

La implementación de AFM estuvo destinada a la caracterización topográfica de películas de NT-TiO₂ y en sustratos metálicos de titanio. Para ello, previo al análisis por AFM, las muestras fueron tratadas de manera similar a lo descrito para MC-3D. Así, distintas regiones de interés de la muestra resultaron accesibles para su caracterización (**Figura 2.10**).

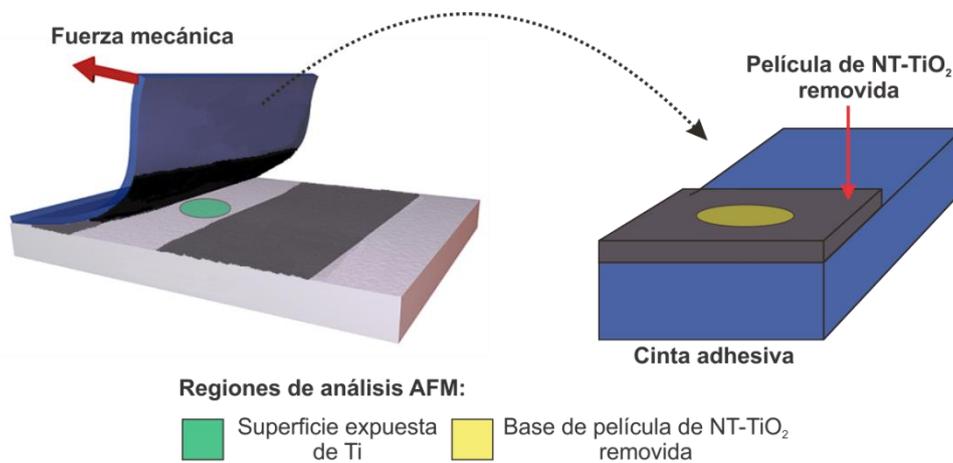


Figura 2.10. Ilustración de la preparación de las muestras para su medición a través de AFM.

Las mediciones de AFM se realizaron por medio de un microscopio **Agilent Technologies 5500**, disponible en el Laboratorio de Nanoscopia y Nanofotónica (LANN) del Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) – CONICET, UNC. El mismo se operó en modo contacto y con puntas comerciales de Si recubiertas con Al (Constante de fuerza: 0,2 N m⁻¹/**Budget Sensors ContAl-G**). Las imágenes obtenidas fueron procesadas por medio del software *Gwyddion 2.5*.

2.3.5 Equipamiento y condiciones de medición por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los análisis cualitativos y cuantitativos de XPS se llevaron a cabo utilizando un equipo **Thermo Fisher Scientific K-Alpha+**, disponible en el LAMARX, FaMAF, UNC. Los espectros fueron tomados utilizando la línea de emisión $K\alpha$ de Al (1486,6 eV) y tomando como referencia de calibración la señal $1s$ de C a una energía de ligadura de 284,8 eV. Posteriormente, los mismos fueron procesados mediante el

software *CasaXPS*. Las correcciones de línea de base se llevaron a cabo empleando el método *Shirley* y para la deconvolución de los espectros de alta resolución se consideraron funciones asimétricas gaussianas y lorentzianas. Las señales fueron asignadas mediante fuentes bibliográficas de referencia y a partir de las áreas correspondientes se estimaron las fracciones atómicas.

2.3.6 Equipamiento y condiciones de medición por microscopía confocal Raman

Los espectros Raman y SERS fueron obtenidos utilizando un microscopio confocal Raman **Horiba Jobin–Yvon LABRAM–HR**, disponible en el Laboratorio de Nanoscopia y Nanofotónica (LANN), Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC) – CONICET, UNC. Previo a las mediciones, el equipo fue calibrado a partir de un *wafer* comercial de Si y tomando como referencia su señal característica a un valor de corrimiento Raman de $520,7 \text{ cm}^{-1}$.

En el caso de soluciones, 3 mL de las mismas fueron colocados en una celda de cuarzo como contenedor y las mediciones se llevaron a cabo empleando una lente objetivo de 2x, mientras que para las plataformas SERS preparadas se utilizó una lente objetivo de 100x.

Todas las mediciones se realizaron utilizando un láser de Ar con línea de emisión en 514,5 nm. Filtros de potencia fueron utilizados eventualmente en aquellos casos donde las intensidades registradas se encontraron en condiciones de saturación del detector. Con la lente y el filtro utilizado, previo a la medición de cada muestra, se tomaron 10 lecturas de la potencia del láser y posteriormente se consideró el valor promedio para la normalización de las intensidades registradas y así realizar análisis cuantitativos. Los espectros obtenidos fueron procesados mediante ***Raman Plus***, un software diseñado exclusivamente para esta tarea.

2.3.7 *Raman Plus* y disponibilidad

Raman Plus es un software desarrollado por el autor de la presente Tesis Doctoral para el tratamiento automatizado de espectros Raman/SERS. Este software es compatible con GNU/Linux y se encuentra escrito en los lenguajes *FORTRAN* y *BASH*. El mismo se encuentra disponible para su descarga libre a través del código QR de la

Figura 2.11. Conjuntamente, dentro de la descarga se encuentra un instructivo para su utilización. En el **Apéndice C** se pueden encontrar más detalles acerca de su desarrollo.



Figura 2.11. Código QR de libre acceso a *Raman Plus*.

2.3.8 Equipamiento y condiciones de medición por difracción de rayos X de polvos (DRX)

La naturaleza cristalográfica fue analizada por medio de un difractómetro de rayos X de polvos **PANalytical X-Pert Pro** con geometría Bragg–Brentano, disponible en el Instituto de Investigaciones en Físicoquímica 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 fueron procesados mediante el software *High Score* y con tarjetas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), como base de datos (**Sección B.1.6**).

2.3.9 Equipamiento y condiciones de medición por espectrofotometría UV–Visible (UV–Vis)

Los espectros UV–Vis fueron adquiridos implementando celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y mediante un espectrómetro UV–Vis de doble haz **Shimadzu 2600**, este último disponible en el Departamento de Físicoquímica, INFIQC–CONICET, UNC. Los espectros obtenidos fueron procesados mediante el software *OriginPro 2016*.

2.3.10 Equipamiento y condiciones de medición por reometría rotacional

La viscosidad de baños electrolíticos fue determinada mediante un reómetro rotacional **Anton Paar Rheoplus Physica MCR 301**, disponible en el Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos y Química Aplicada (IPQA) – CONICET, UNC. Para ello se consideraron mezclas de solventes, W/EG y W/E/EG, sin contenido de NH_4F disuelto. Las mediciones se realizaron por triplicado implementando una configuración geométrica cono–plato de 5 cm de diámetro y un ángulo de $1,006^\circ$, y se trabajó con control de temperatura por medio de un sistema Peltier a 5°C (temperatura a la cual se llevaron a cabo los anodizados en función de la viscosidad). Las curvas de flujo obtenidas fueron procesadas conjuntamente mediante software *Rheoplus* y *OriginPro 2016*. El valor determinado para cada mezcla de solventes fue aproximado al valor del baño electrolítico correspondiente.

2.3.11 Equipamiento y condiciones de medición por método de Wilhelmy

La tensión superficial de baños electrolíticos fue determinada mediante el método de Wilhelmy a temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se secaron las muestras tras el proceso de anodizado), utilizando para ello una placa de Pt soportada en una microbalanza de Langmuir **KSV NIMA Biolin Scientific AB**, disponible en el Departamento de Química Biológica Ranwel Caputto, CIQUIBIC–CONICET, UNC. Al igual que en las mediciones de viscosidad (**Sección 2.3.9**), las mediciones de tensión superficial se realizaron por triplicado y considerando mezclas de solventes (W/EG y W/E/EG), sin contenido de NH_4F disuelto. El valor determinado para cada mezcla de solventes fue aproximado al valor del baño electrolítico correspondiente.

2.4 Bibliografía del capítulo

- [1] Span, R.; Wagner, W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25* (6), 1509-1596.
- [2] Weibel, G. L.; Ober, C. K. An overview of supercritical CO₂ applications in microelectronics processing. *Microelectron. Eng.* **2003**, *65* (1-2), 145-152.
- [3] Zhu, K.; Vinzant, T. B.; Neale, N. R.; Frank, A. J.; 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* (12), 3739-3746.
- [4] Scherer, G. W. Stress and strain during supercritical drying. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2019**, *90* (1), 8-19.
- [5] Albu, S. P.; Ghicov, A.; Aldabergenova, S.; Drechsel, P.; LeClere, D.; Thompson, G. E.; Macak, J. M.; Schmuki, P. Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (21), 4135-4139.
- [6] Roy, P.; Kim, D.; Lee, K.; Spiecker, E.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **2010**, *2* (1), 45-59.
- [7] Schulte, K. L.; DeSario, P. A.; Gray, K. A. Effect of crystal phase composition on the reductive and oxidative abilities of TiO₂ nanotubes under UV and visible light. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97* (3-4), 354-360.
- [8] 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* (1), 156-165.
- [9] Guan, D.; Wang, Y. Electrodeposition of Ag nanoparticles onto bamboo-type TiO₂ nanotube arrays to improve their lithium-ion intercalation performance. *Ionics.* **2013**, *19* (6), 879-885.
- [10] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9919-9986.
- [11] Oskam, G.; Long, J. G.; Natarajan, A.; Searson, P. C. Electrochemical deposition of metals onto silicon. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1998**, *31* (16), 1927-1949.
- [12] Baran, E.; YazICI, B. Effect of different nano-structured Ag doped TiO₂-NTs fabricated by electrodeposition on the electrocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2498-2511.

- [13] Zhang, S. S.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Zhang, S. S.; Yang, J.; Zhao, H. Electrodeposition preparation of Ag loaded N-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (8), 689-693.
- [14] Chen, J.; Wang, Y.; Lin, X.; Rong, F.; Yuan, C.; Fu, D. Surface-Enhanced Raman Scattering Study of Au Nanoparticles Electrodeposited on TiO₂ Nanotube Film. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2013**, *5* (2), 243-247.
- [15] Sang, L.; Ge, H.; Sun, B. Probing plasmonic Ag nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays electrode for efficient solar water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 15787-15794.
- [16] Xing, L.; Jia, J.; Wang, Y.; Zhang, B.; Dong, S. Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (22), 12169-12173.
- [17] Hosseini, M. G.; Momeni, M. M.; Faraji, M. Fabrication of Au-nanoparticle/TiO₂-nanotubes electrodes using electrochemical methods and their application for electrocatalytic oxidation of hydroquinone. *Electroanalysis* **2011**, *23* (7), 1654-1662.
- [18] 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* (9), 11258-11269.
- [19] Macak, J. M.; Gong, B. G.; Hueppe, M.; Schmuki, P. Filling of TiO₂ nanotubes by self-doping and electrodeposition. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 3027-3031.
- [20] Yang, L.; Jiang, X.; Ruan, W.; Yang, J.; Zhao, B.; Xu, W.; Lombardi, J. R. Charge-Transfer-Induced Surface-Enhanced Raman Scattering on Ag-TiO₂ Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (36), 16226-16231.
- [21] Zhang, Z.; Yu, J.; Yang, J.; Lv, X.; Wang, T. Preparation of sensitive and recyclable porous Ag/TiO₂ composite films for SERS detection. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *359*, 853-859.
- [22] Cozzoli, P. D.; Comparelli, R.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Agostiano, A.; Laub, D. Photocatalytic Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by TiO₂ Nanorods: A Semiconductor/Metal Nanocomposite in Homogeneous Nonpolar Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (12), 3868-3879.
- [23] Kaur Aulakh, M.; Sharma, R.; Pal, B.; Prakash, R. Photo-induced oxidation and reduction by plasmonic Ag-TiO₂ nanocomposites under UV/sunlight. *Sol. Energy* **2020**, *196*, 427-436.
- [24] Wang, Q.; Dong, P.; Huang, Z.; Zhang, X. Synthesis of Ag or Pt nanoparticle-deposited TiO₂ nanorods for the highly efficient photoreduction of CO₂ to CH₄. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *639*, 11-16.

- [25] Xiong, Z.; Ma, J.; Ng, W. J.; Waite, T. D.; Zhao, X. S. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification. *Water Res.* **2011**, *45* (5), 2095-2103.
- [26] Dai, H.; Sun, Y.; Ni, P.; Lu, W.; Jiang, S.; Wang, Y.; Li, Z.; Li, Z. Three-dimensional TiO₂ supported silver nanoparticles as sensitive and UV-cleanable substrate for surface enhanced Raman scattering. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *242*, 260-268.
- [27] Pipelzadeh, E.; Babaluo, A. A.; Haghghi, M.; Tavakoli, A.; Derakhshan, M. V.; Behnami, A. K. Silver doping on TiO₂ nanoparticles using a sacrificial acid and its photocatalytic performance under medium pressure mercury UV lamp. *Chem. Eng. J.* **2009**, *155* (3), 660-665.
- [28] Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Eliyas, A.; Petrov, L. Photocatalytic properties of TiO₂ modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *63* (3-4), 266-271.
- [29] Paramasivam, I.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Schmuki, P. Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO₂ nanotube layers. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445* (4-6), 233-237.
- [30] Ma, J.; Yang, M.; Sun, Y.; Li, C.; Li, Q.; Gao, F.; Yu, F.; Chen, J. Fabrication of Ag/TiO₂ nanotube array with enhanced photo-catalytic degradation of aqueous organic pollutant. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2014**, *58*, 24-29.
- [31] Gross, P. A.; Pronkin, S. N.; Cottineau, T.; Keller, N.; Keller, V.; Savinova, E. R. Effect of deposition of Ag nanoparticles on photoelectrocatalytic activity of vertically aligned TiO₂ nanotubes. *Catal. Today* **2012**, *189* (1), 93-100.
- [32] Chen, K.; Feng, X.; Tian, H.; Li, Y.; Xie, K.; Hu, R.; Cai, Y.; Gu, H. Silver-decorated titanium dioxide nanotube arrays with improved photocatalytic activity for visible light irradiation. *J. Mater. Res.* **2014**, *29* (11), 1302-1308.
- [33] Marien, C. B. D.; Cottineau, T.; Robert, D.; Drogui, P. TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *194* (2), 1-6.
- [34] Ghicov, A.; Albu, S. P.; Hahn, R.; Kim, D.; Stergiopoulos, T.; Kunze, J.; Schiller, C. A.; Falaras, P.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Critical factors for the conversion efficiency. *Chem. - An Asian J.* **2009**, *4* (4), 520-525.
- [35] Kim, D.; Macak, J. M.; Schmidt-Stein, F.; Schmuki, P. Capillary effects, wetting behavior and photo-induced tube filling of TiO₂ nanotube layers. *Nanotechnology* **2008**, *19* (30), 305710.
- [36] Peng, L.; Mendelsohn, A. D.; LaTempa, T. J.; Yoriya, S.; Grimes, C. A.; Desai, T. A. Long-Term small molecule and protein elution from TiO₂ nanotubes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (5), 1932-1936.

- [37] De Santo, I.; Sanguigno, L.; Causa, F.; Monetta, T.; Netti, P. A. Exploring doxorubicin localization in eluting TiO₂ nanotube arrays through fluorescence correlation spectroscopy analysis. *Analyst* **2012**, *137* (21), 5076-5081.
- [38] Macak, J. M.; Zlamal, M.; Krysa, J.; Schmuki, P. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts. *Small* **2007**, *3* (2), 300-304.
- [39] Albu, S. P.; Ghicov, A.; Macak, J. M.; Hahn, R.; Schmuki, P. Self-organized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications. *Nano Lett.* **2007**, *7* (5), 1286-1289.
- [40] Zhang, Z.; Liu, H.; Shi, Q.; Liu, X.; Wan, L. Calcium ion modification of TiO₂ nanotube arrays to enhance apatite formation. *Mater. Technol.* **2016**, *31* (13), 791-798.
- [41] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 1-27.
- [42] Stoyanov, S.; Petkov, I.; Antonov, L.; Stoyanova, T.; Karagiannidis, P.; Aslanidis, P. Thione-thiol tautomerism and stability of 2- and 4-mercaptopyridines and 2-mercaptopyrimidines. *Can. J. Chem.* **2003**, *1*, 6-8.
- [43] Pang, Y. S.; Hwang, H. J.; Kim, M. S. Adsorption of 2-mercaptopyridine and 2-mercaptopyrimidine on a silver colloidal surface investigated by Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **1998**, *441* (1), 63-76.
- [44] Beak, P.; Covington, J. B.; Smith, S. G.; White, J. M.; Zeigler, J. M. Displacement of Protomeric Equilibria by Self-Association: Hydroxypyridine-Pyridone and Mercaptopyridine-Thiopyridone Isomer Pairs. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (8), 1354-1362.
- [45] Baldwin, J. A.; Vlčková, B.; Andrews, M. P.; Butler, I. S. Surface-Enhanced Raman Scattering of Mercaptopyridines and Pyrazinamide Incorporated in Silver Colloid-Adsorbate Films. *Langmuir* **1997**, *13* (14), 3744-3751.
- [46] Do, W. H.; Lee, C. J.; Kim, D. Y.; Jung, M. J. Adsorption of 2-mercaptopyridine and 4-mercaptopyridine on a silver surfaces investigated by SERS spectroscopy. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18* (6), 2141-2146.
- [47] Takahashi, M.; Fujita, M.; Ito, M. SERS application to some electroorganic reactions. *Surf. Sci.* **1985**, *158* (1-3), 307-313.

Capítulo 3

Síntesis electroquímica de películas nanotubulares de TiO₂

3.1 Resumen

En el presente capítulo se aborda la síntesis de películas auto-organizadas de nanotubos de TiO₂ (NT-TiO₂) por anodizado electroquímico. Se presenta la correlación de la respuesta electroquímica y la morfología con las diversas variables experimentales estudiadas y se discute en función de parámetros del anodizado (tiempo del experimento, potencial aplicado y temperatura) y de la composición del baño electrolítico (concentración de NH₄F, contenido de agua y adición de etanol). En particular, se analiza en detalle la composición del baño electrolítico y su efecto en la calidad estructural de las películas. La formación de defectos estructurales, como aglomerados o rupturas de nanotubos usualmente observados tras la síntesis en mezclas de agua/etilenglicol como medio de anodizado, se estudia con el propósito de dilucidar los mecanismos subyacentes que los producen. En este contexto, se propone una novedosa estrategia de síntesis basada en la adición de etanol al baño electrolítico. Los resultados obtenidos destacan a este tipo de medio como una excelente opción para la síntesis en una etapa de películas de NT-TiO₂ con una excepcional calidad estructural. Adicionalmente, la implementación de la estrategia de doble anodizado como variante al simple anodizado, es evaluada comparativamente en términos de la uniformidad de las películas resultantes.

3.2 Introducción

El anodizado electroquímico, o simplemente anodizado, representa un método versátil, simple y de bajo costo, cuya implementación ha sido llevada a cabo tanto a escala de laboratorio como en procesos industriales. En resumidas palabras, el anodizado implica la modificación de la superficie de un metal o aleación (M), empleado como ánodo en una celda electroquímica, por el crecimiento de una fase sólida de óxido ($MO_{n/2}$) que pasiva la superficie metálica, a partir de la aplicación de un potencial eléctrico. Durante este proceso, en la interfaz metal/óxido se produce la inyección de iones metálicos (M^{n+}) hacia la fase óxido, mientras que en la interfaz óxido/electrolito se produce la incorporación, principalmente, de iones óxido aportados por las moléculas de agua presentes en el baño electrolítico. Así, los iones incorporados migran a través de la fase sólida de óxido bajo la acción del campo eléctrico aplicado hasta que estos se encuentran y reaccionan, promoviendo el crecimiento de la película.

Dependiendo de las condiciones experimentales (como la naturaleza química del ánodo, el baño electrolítico, el potencial aplicado, etc.), pueden ser obtenidos distintos tipos de morfología de la película de óxido. Entre ellas, las **películas compactas** representan uno de los casos más estudiados hasta la actualidad, para una enorme variedad de óxidos de metales como Ti, Al, Ta, Zr, Hf, Nb, Sb, entre otros [1–3]. En este contexto, el término **película de óxido compacta** o **barrera** es comúnmente utilizado en electroquímica en referencia a una fase de óxido masiva. Esta característica diferencia a las películas compactas de **películas nanoporosas** y **nanotubulares**, las cuales presentan cavidades (**Figura 3.1**).

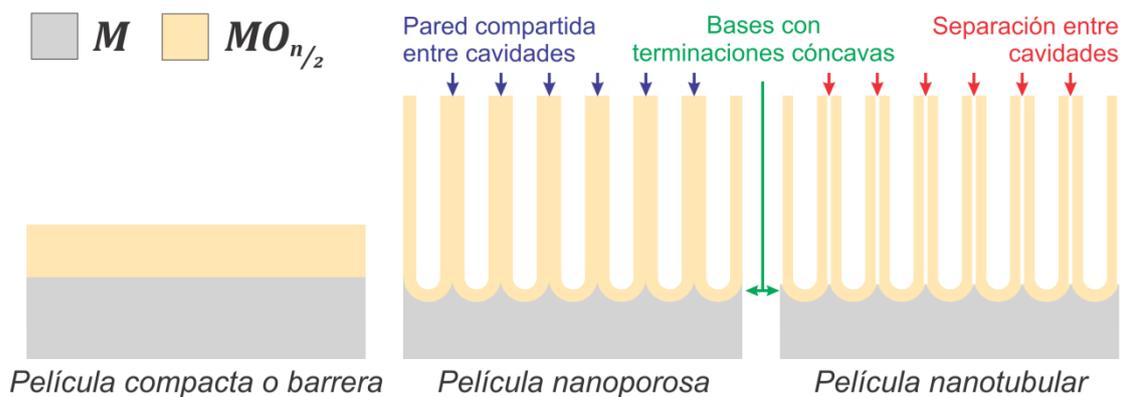


Figura 3.1. Representación comparativa entre una película anódica de óxido compacta o barrera, nanoporosa y nanotubular sobre un sustrato metálico.

En general, el anodizado de un grupo específico de metales, conocido como **metales válvula**, conduce a la obtención de una película compacta para una amplia variedad de baños electrolíticos en los que la fase de óxido resulta estable [1]. Durante este proceso en particular, al aplicar un potencial externo constante, la respuesta de densidad de corriente (j) en función del tiempo exhibe un comportamiento característico en el que se advierte un rápido incremento inicial, seguido de un decaimiento exponencial (línea discontinua en la **Figura 3.2**). Específicamente, la cinética observada en estos casos puede ser interpretada a través de un modelo extensamente aceptado y conocido como **Modelo de Campo Alto** (HFM — del inglés *High-Field Model*) (**Apéndice E**), el cual considera al movimiento de iones dentro de la fase óxido como la etapa limitante de la velocidad de crecimiento, definiendo lo que se conoce como **densidad de corriente iónica** (j_{ion}) [3].

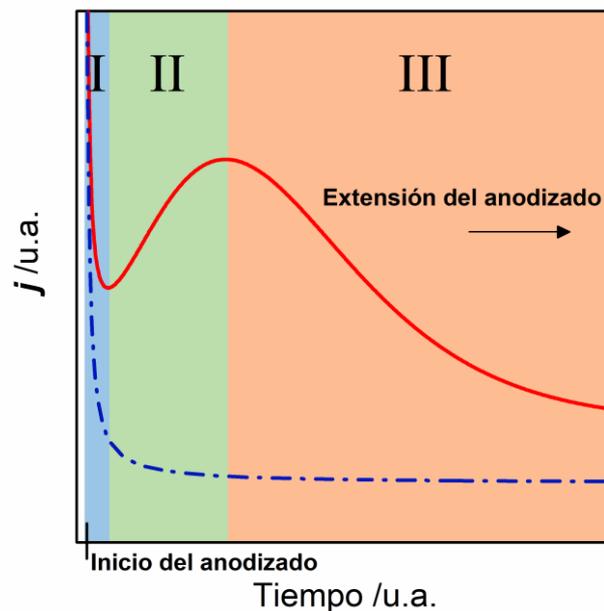


Figura 3.2. Perfil de densidad de corriente en función del tiempo normalmente observado durante el crecimiento de una película compacta/barrera (—•) y de una película nanoporosa/nanotubular (—).

Por otra parte, el anodizado de **metales válvula** bajo condiciones específicas puede conducir a estructuras nanoporosas o nanotubulares [1]. Estas condiciones específicas pueden variar en función de la naturaleza del metal considerado. Por ejemplo, el anodizado de aluminio en soluciones acuosas de ácido oxálico, fosfórico o sulfúrico permite sintetizar películas de nanoporos de Al_2O_3 (NP- Al_2O_3) [4], mientras

que el anodizado de titanio en medios acuosos u orgánicos⁸, conteniendo iones fluoruro, conduce a la obtención de películas de NT–TiO₂ [5,6]. En estos casos, y a diferencia de lo observado durante el crecimiento de una película compacta, la respuesta de densidad de corriente en función del tiempo suele exhibir tres etapas características (línea continua en la **Figura 3.2**) [4,5]. Al iniciar el anodizado, la corriente aumenta bruscamente y luego decae de forma pronunciada (**etapa I**). Seguidamente, durante la **etapa II**, la corriente aumenta nuevamente hasta alcanzar un valor máximo. Subsecuentemente, la corriente vuelve a disminuir a lo largo de la **etapa III**, pero en esta última lo hace de forma gradual y tendiendo hacia un estado cuasi–estacionario. En virtud de la cinética y de la evolución morfológica de las películas de óxido obtenidas, diversos modelos orientados a la descripción fenomenológica de la formación y el crecimiento de estas películas han sido propuestos [6]. De todos ellos, dos modelos, conocidos como **Modelo de Disolución Asistida por Campo** (FADM — del inglés *Field–Assisted Dissolution Model*) y **Modelo de Molde de Burbuja de Oxígeno** (OBMM — del inglés *Oxygen Bubble Mold Model*), se destacan por su consideración por parte de numerosos autores [7]. En la actualidad, ambos modelos son constantemente contrastados con la evidencia experimental, lo que conlleva a profundizar sobre los procesos o mecanismos involucrados en la síntesis de películas de NT–TiO₂ por anodizado electroquímico.

Paralelamente, se ha encontrado que el desempeño de las películas de NT–TiO₂ en distintas aplicaciones puede estar correlacionado con sus parámetros geométricos [8–13]. En consecuencia, el interés por optimizar la funcionalidad de las películas ha motivado cuantiosos esfuerzos orientados a controlar la morfología y los parámetros estructurales a través de los efectos de distintas variables experimentales como el tiempo de anodizado [14–17], el potencial aplicado [18–21], la composición del baño electrolítico [8,16,22,23] y el tipo de sustrato metálico, entre los cuales se han estudiado desde sustratos de titanio de alta pureza hasta distintas aleaciones [24,25]. En este contexto, la implementación del anodizado como metodología de síntesis supone su optimización en torno a una serie de condiciones experimentales, valiéndose para ello

⁸ Los comúnmente denominados **medios orgánicos** son preparados, principalmente, a base de etilenglicol [5,6,34] y/o con distintos solventes como dietilenglicol [80–82], glicerol [49,83], dimetilsulfóxido [84,85], entre otros [86,87]. A pesar de su denominación, estos contienen un cierto porcentaje de agua, el cual constituye la principal fuente de oxígeno para la formación del óxido [5,6,41,42].

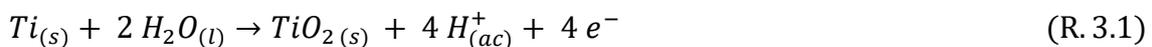
de los modelos fenomenológicos, FADM y OBMM, en la interpretación de la morfología resultante. En definitiva, esto permite orientar la síntesis hacia el control y diseño de películas con parámetros estructurales y morfológicos de interés.

En base a lo descrito, en este trabajo de Tesis Doctoral se llevó a cabo la optimización de la síntesis de películas de NT-TiO₂ por anodizado electroquímico de titanio, con el propósito de obtener estructuras altamente ordenadas y uniformes como potenciales sustratos soporte en el desarrollo de plataformas SERS.

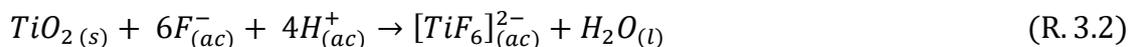
3.2.1 Anodizado electroquímico: Modelos de formación y crecimiento de películas de NT-TiO₂

Previo a abordar los resultados propuestos para esta sección, se brinda una descripción comparativa de los modelos anteriormente mencionados para describir la formación y el crecimiento de las películas de NT-TiO₂: el FADM y el OBMM. La descripción aquí brindada será suficiente para la comprensión de las discusiones propuestas en el presente capítulo, encontrándose una explicación más detallada en el **Apéndice E**.

Haciendo un análisis temporal desde que se inicia el anodizado, ambos modelos coinciden en que durante la primera etapa se produce el crecimiento de una película compacta de TiO₂ sobre la superficie del Ti (**Figura 3.3a**) [7]. Este proceso es descrito por la hemireacción de oxidación de la superficie metálica de Ti en contacto con agua para generar la película pasiva de TiO₂ (R. 3.1) e interpretado a través del HFM, lo cual explica el incremento abrupto inicial y posterior disminución de *j* en la etapa I.



A partir de allí, los modelos comienzan a exhibir notorias diferencias. Si bien ambos coinciden en que el aumento de *j* durante la segunda etapa responde a la nucleación de poros [7], el FADM propone que este proceso resulta solamente de la disolución química localizada del óxido (**Figura 3.3b**) [5,6], según (R. 3.2).



En este contexto, algunos autores han introducido el concepto de **disolución química asistida por campo** con el propósito de interpretar una mayor velocidad de disolución química en determinados puntos del óxido durante el anodizado [6]. Concretamente, la disolución química asistida por campo supone el debilitamiento de enlaces Ti–O, a partir de su polarización por acción del campo eléctrico aplicado, lo que favorece la disolución química del óxido y la consecuente nucleación de poros en irregularidades de la superficie, en donde el campo eléctrico es más intenso [26,27].

Por su parte, el OBMM considera que los poros son el resultado de un proceso más complejo, el cual involucra inicialmente la generación de burbujas de O₂ dentro de la fase óxido, tras alcanzar un espesor crítico $d_{critico}$, seguido de la apertura de estas cavidades por disolución química (**Figura 3.3c**). La formación de burbujas de O₂ dentro de una fase de óxido, durante el crecimiento anódico de esta última, cuenta con importante evidencia experimental [28–30] y ha sido frecuentemente atribuida a un mecanismo conocido como **avalancha electrónica** [7,31,32] (**Apéndice E**).

Originalmente, según el FADM, el subsecuente desarrollo de la película es producto del continuo crecimiento del óxido en la base de los tubos y de la disolución química asistida por campo en esta misma región. En adición, la disolución química se manifiesta también como “pura”⁹ sobre la pared de las cavidades (R. 3.2), promoviendo el aumento de su diámetro [33]. Por el contrario, el OBMM considera que el crecimiento de la película es promovido por un **flujo plástico** de óxido desde la base hacia las paredes del tubo, asistido por la presión generada por burbujas de oxígeno que son generadas continuamente en la interfaz óxido/electrolito [7], de acuerdo a (R. 3.3).



En síntesis, el FADM centra su interpretación en base al proceso de disolución química, mientras que el OBMM lo hace en torno a la evolución de oxígeno promovida por el gran sobrepotencial aplicado, tanto dentro de la película, en los primeros estadios, como en la interfaz óxido/electrolito. En adición, el OBMM considera que cualquier efecto de disolución química tras la apertura de las cavidades contenedoras de las

⁹ En este contexto, y de acuerdo a terminologías implementadas en la bibliografía [40], el término **disolución química pura** fue adoptado para diferenciarlo del concepto de **disolución química asistida por campo**, en donde esta última se daría de forma localizada y a una mayor velocidad.

burbujas de O_2 , formadas en la fase óxido, puede ser despreciado [7]. Si bien, en general, los impulsores de cada modelo han desestimado la relevancia de los efectos propuestos por el otro, cada vez surge más evidencia que tiende a unificar algunas de las ideas propuestas por cada uno. En consecuencia, para la interpretación fenomenológica propuesta en el presente estudio, ambos modelos fueron considerados.

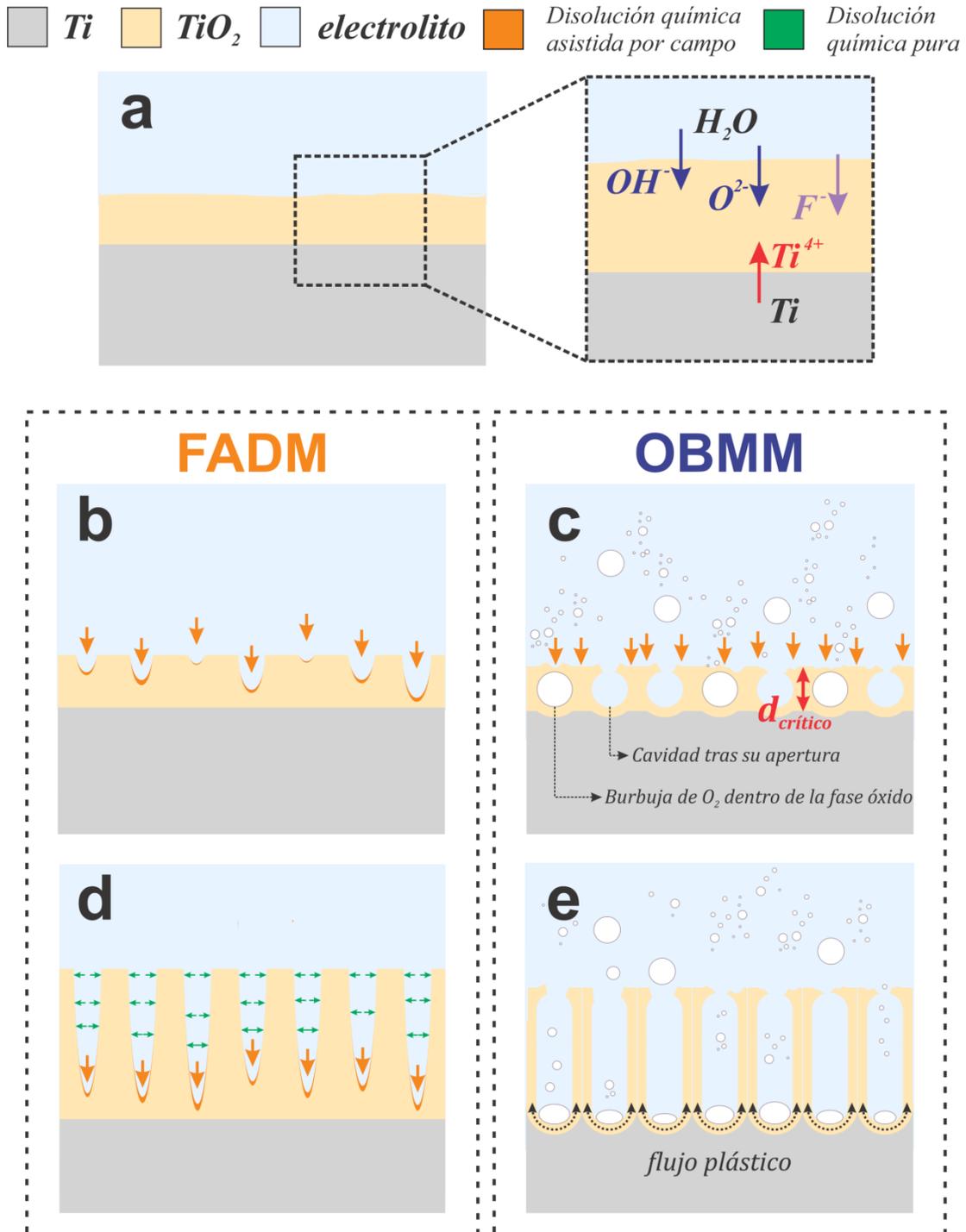


Figura 3.3. Esquema comparativo entre el FADM y el OBMM propuestos para la formación y crecimiento películas de NT- TiO_2 por anodizado electroquímico.

3.3 Estudio del impacto de parámetros del anodizado en películas de NT-TiO₂ obtenidas por vía electroquímica

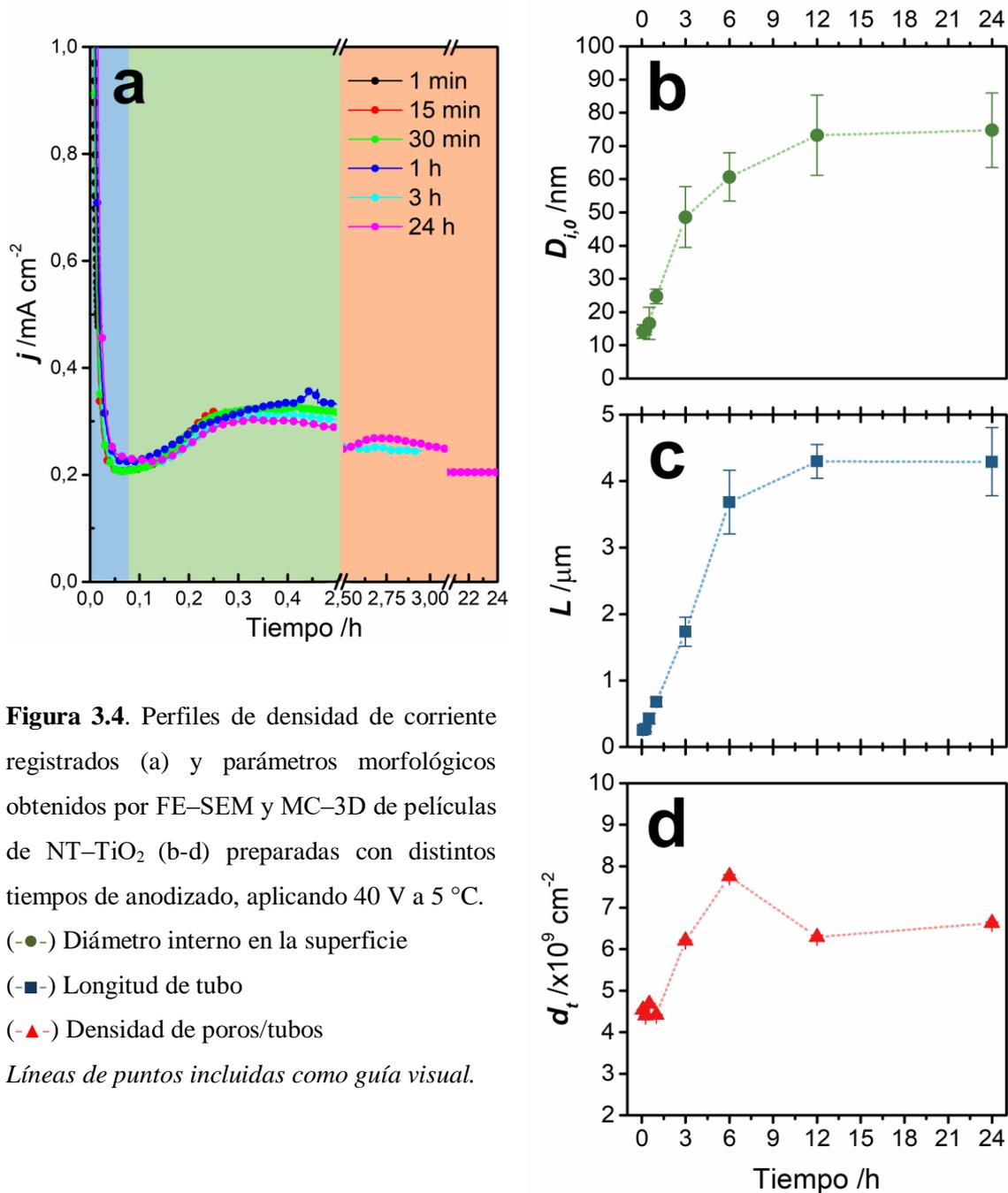
En la presente sección, al igual que las secciones que proceden del presente capítulo, se abordarán los resultados obtenidos en el estudio de diversas variables experimentales durante la síntesis de películas de NT-TiO₂ por anodizado electroquímico. En esta sección en particular, se analizan variables que no intervienen en la composición del baño electrolítico. Entre ellas, se estudió el tiempo de anodizado (**Sección 3.3.1**), el potencial (**Sección 3.3.2**) y la temperatura (**Sección 3.3.3**).

3.3.1 Efecto del tiempo de anodizado

Para el estudio del efecto del tiempo de anodizado en la formación y el crecimiento de películas de NT-TiO₂, se emplearon condiciones experimentales basadas en antecedentes previos dentro del grupo de investigación y que se corresponden en buena medida con las reportadas en bibliografía para la obtención de estructuras nanotubulares ordenadas [6,34]. Específicamente, se trabajó bajo condiciones de temperatura controlada a 5 °C y aplicando un pulso de potencial de 40 V. El baño electrolítico empleado se preparó a base de etilenglicol, con 3% *v/v* de H₂O y 0,2% *p/v* de NH₄F. El intervalo de tiempo estudiado se extendió desde 1 minuto hasta 24 horas (con anodizados de 1; 5; 15 y 30 minutos, además de 1; 3; 6; 12 y 24 horas).

En cuanto a la respuesta de densidad de corriente en función del tiempo para las distintas condiciones presentadas (**Figura 3.4a**), así como también para las demás condiciones estudiadas, las curvas *j-t* obtenidas exhiben tendencias semejantes, lo que sugiere una importante reproducibilidad del proceso de síntesis, y con la definición de las tres etapas típicamente observadas durante el anodizado de titanio en medios que contienen iones fluoruro [5,6]. Paralelamente, la morfología muestra una notoria evolución con el tiempo de anodizado (**Figuras 3.5**). Entre la condición inicial del sustrato de titanio (**Figura 3.5a**) y 1 minuto después de haber aplicado el pulso de potencial (**Figura 3.5b**), se observan cambios en la superficie como resultado del crecimiento de la película de TiO₂ según (R. 3.1), lo que se condice con la disminución de *j* durante la primera etapa (**Figura 3.4a – región azul**). Conforme aumenta el tiempo de anodizado, la formación de poros en el óxido es evidenciada (**Figuras 3.5c,d**) en correlación con el incremento de *j* debido al aumento del área superficial (**Figura 3.4a –**

región verde) [6]. Luego de alcanzar un máximo, j disminuye gradualmente, tendiendo hacia un estado cuasi-estacionario a lo largo de la tercera etapa (Figura 3.4a – región naranja). Durante esta, los poros exhibieron un aumento en número y tamaño con el tiempo debido a la acción de la disolución química en la superficie, alcanzando tras 12 horas de anodizado un valor constante para el diámetro interno en la superficie ($D_{i,0}$) y una densidad de poros/tubos (d_t) que no exhibe variaciones significativas (Figuras 3.4b,d).



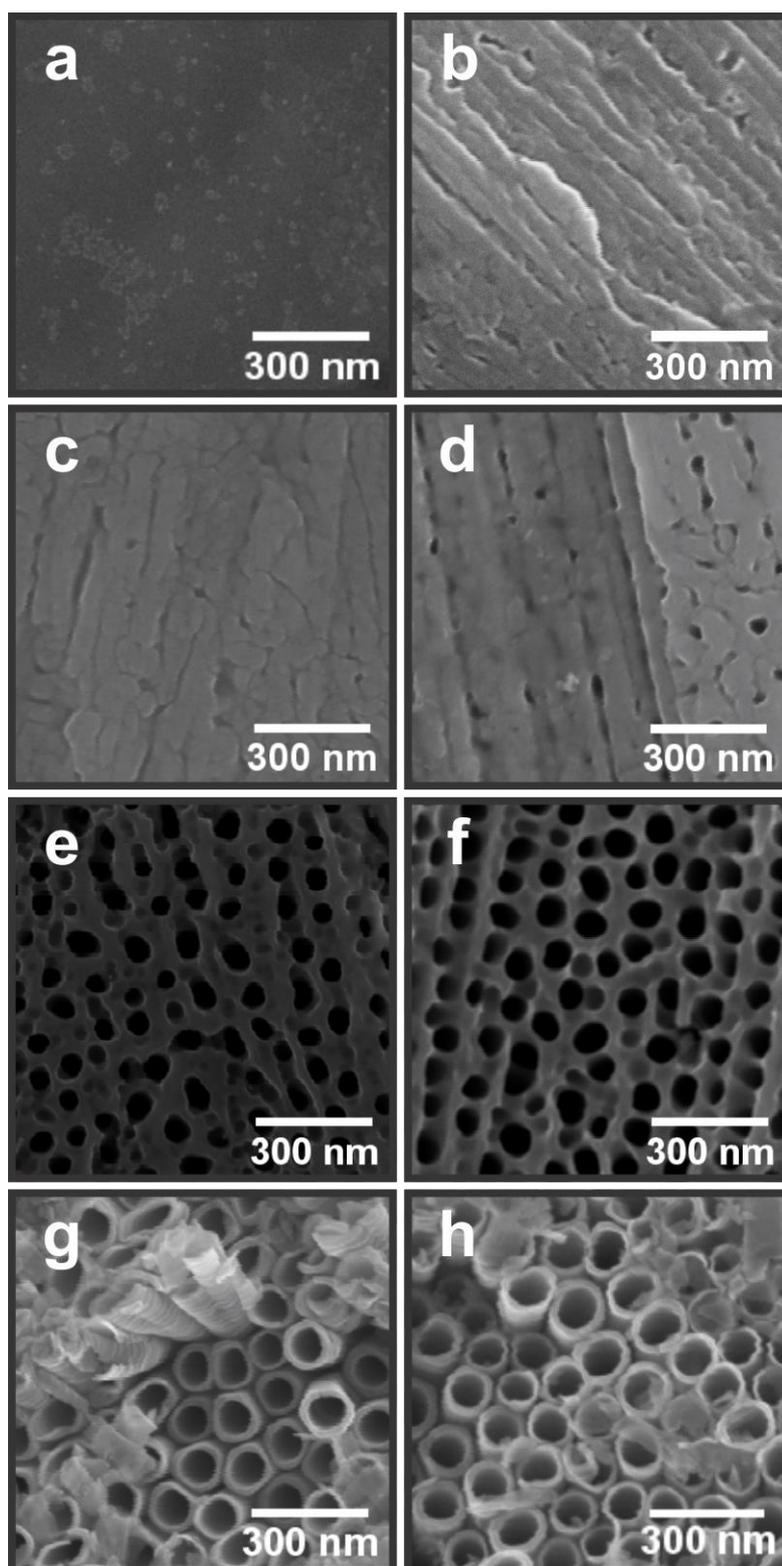


Figura 3.5. Imágenes FE-SEM de vista superior de la superficie inicial de titanio (a) y de películas sintetizadas a $5\text{ }^\circ\text{C}$, en etilenglicol con $0,2\% \text{ } v/v$ de NH_4F + $3\% \text{ } v/v$ de H_2O , aplicando un potencial de 40 V durante: 1 (b); 5 (c) y 30 min (d); 3 (e); 6 (f); 12 (g) y 24 h (h).

Adicionalmente, entre 6 y 12 horas de anodizado, se advierte lo que aparenta ser una transición desde una estructura porosa a una tubular (**Figuras 3.5f,g**). En general, esta fenomenología es observada cuando el anodizado se lleva a cabo durante tiempos largos (en general de varias horas, dependiendo de otros parámetros experimentales) y en medios orgánicos, no siendo de esta manera en medios acuosos [6].

Considerando una película con apariencia nanoporosa respecto a una vista superior (**Figura 3.5f**), la caracterización por FE-SEM de la misma con una vista en ángulo demuestra que una estructura conformada por nanotubos subyace a la superficie (**Figura 3.6**), lo que marca una importante diferencia respecto a los anodizados de aluminio, en donde sólo estructuras enteramente nanoporosas son obtenidas [5].

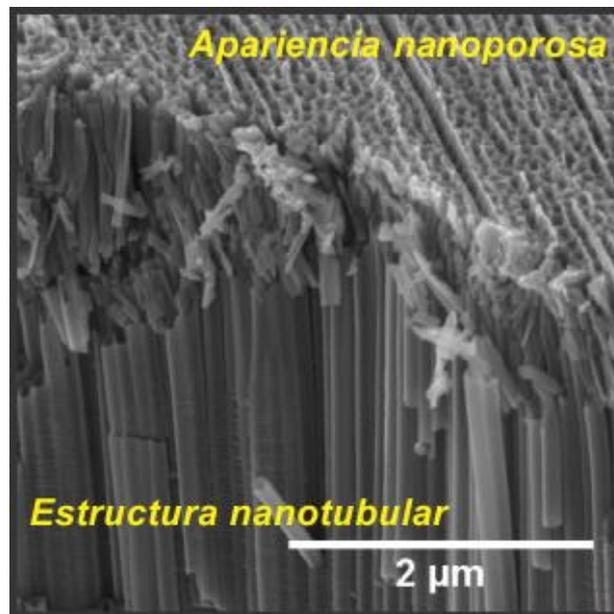


Figura 3.6. Imagen FE-SEM de vista en ángulo de película sintetizada a 5 °C, en etilenglicol con 0,2% v/v de NH₄F + 3% v/v de H₂O, aplicando un potencial de 40 V durante 6 horas.

La obtención de una estructura conformada por nanotubos, en lugar de nanoporos, ha sido comúnmente atribuida a una **acumulación de fluoruro** en regiones laterales a la cavidad, de manera tal que estas resultan susceptibles a la disolución química, según (R. 3.2). En este sentido, se conoce que el contenido de agua en el baño electrolítico tiene un rol determinante en este proceso y que la obtención de una estructura enteramente nanoporosa es muy poco común, ya que se encuentra restringida a condiciones de contenidos de agua considerablemente bajos ($< 0,7\% v/v$) [6,35].

Con el propósito de brindar una explicación al origen de la acumulación de fluoruro, se ha propuesto que tanto la incorporación desde el baño electrolítico como la migración dentro de la película de especies fluoruro conduce a su acumulación en la base de los tubos (**Figura 3.7a**). Luego, por acción del mecanismo de **flujo plástico**¹⁰, el fluoruro es continuamente desplazado hacia los laterales a medida que crece la película, generando regiones de óxido entre los poros más susceptibles a la disolución (**Figura 3.7b**).

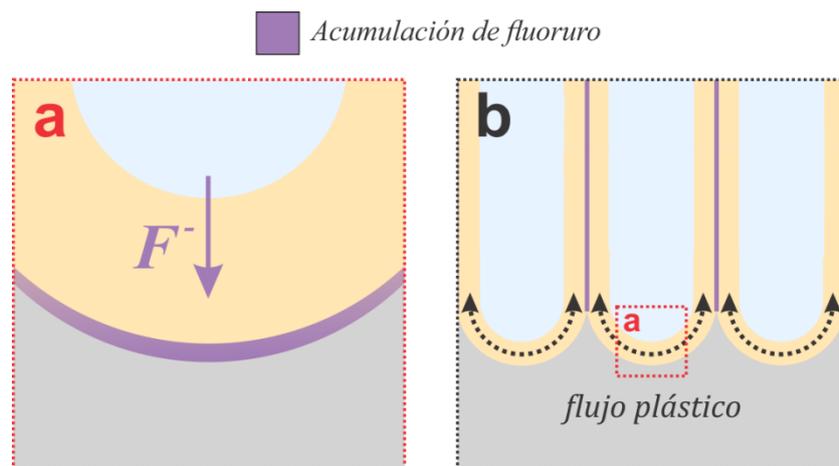


Figura 3.7. Origen de la acumulación de fluoruro: Inyección y transporte de fluoruro a través de la base de la película (*se omite la representación del transporte de otros posibles iones*) (a) y promoción de las especies fluoruro hacia los laterales por acción del flujo plástico (b).

Los resultados aquí obtenidos indican que a lo largo del anodizado, la diferenciación de poros a tubos se da dentro de la película (**diferenciación interna**) (**Figuras 3.8a** y **3.8b**), manteniendo una capa de óxido, con apariencia porosa desde una vista superior, que interconecta a los nanotubos en la superficie de la película (**Figuras 3.5f**, **3.6** y **3.8b**) [18,36,37]. En general, muchos autores sostienen que esta capa porosa se corresponde con la película de óxido formada durante el primer estadio del anodizado [5,37–39]. En este sentido, la evidencia experimental sugiere que esta

¹⁰ A pesar de que el concepto de **flujo plástico** fue introducido aquí a través del OBMM, la interpretación del proceso de diferenciación de poros a tubos no fue originalmente propuesta por este modelo. En particular, el OBMM brinda una explicación sobre la obtención de tubos, en lugar de poros, que el autor de la presente Tesis Doctoral no comparte y la cual puede ser encontrada en mayor detalle en el **Apéndice E**. En este sentido, el mecanismo de **flujo plástico**, como promotor del crecimiento de películas nanoporosas y nanotubulares, cuenta con importante respaldo experimental, lo que lo ha llevado a su consideración por parte de impulsores del FADM [5,40].

capa ofrece una mayor resistencia a la disolución química [36], por lo que su disolución completa (**separación superficial**) se observa a tiempos de anodizado suficientemente extensos y como consecuencia se logra evidenciar una estructura nanotubular desde una vista superior (**Figuras 3.5g,h y 3.8c**).

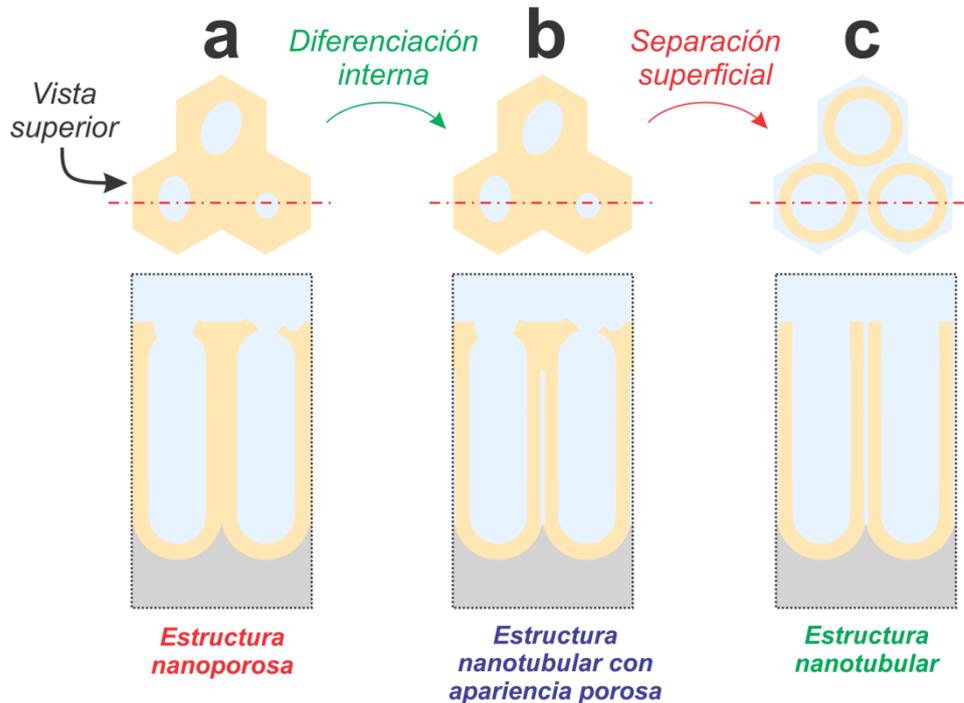


Figura 3.8. Representación de vistas superior y lateral con corte transversal de los distintos tipos de estructuras obtenidas según la diferenciación de poros a tubos y de separación en superficie.

Una posible interpretación de esta evolución morfológica se brinda aquí en términos de los mecanismos responsables del crecimiento de la película durante el anodizado. Considerando que el óxido crece inicialmente a través del HFM y luego mediante flujo plástico, es posible suponer dos capas de óxido formadas por cada mecanismo (**Figura 3.9**). En base a esto y por lo anteriormente expuesto, cabría esperar que la capa de óxido más superficial no contenga regiones adyacentes enriquecidas en fluoruro, por haber sido formada a través del HFM. Consideraciones diferentes se podrían tener para la capa subyacente formada por flujo plástico. Como consecuencia, esta última podría exhibir regiones con acumulación de fluoruro y propensas a una disolución más rápida en comparación con la disolución química de la capa formada por HFM, lo que podría explicar las observaciones realizadas.

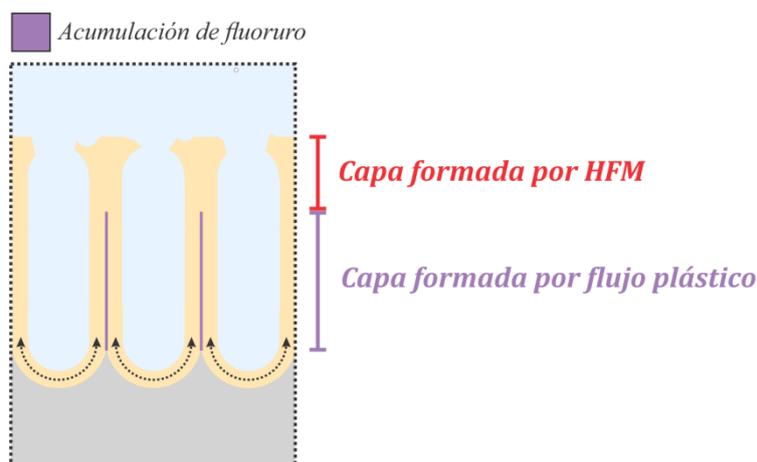


Figura 3.9. Esquema representativo de las capas de óxidos formadas por cada mecanismo (HFM y flujo plástico de óxido) durante el anodizado.

Por otra parte, la longitud de tubo (L), aproximado como el espesor de la película de óxido (**Sección D.3**), mostró un aumento lineal durante las primeras 6 horas de anodizado (**Figura 3.4c**). Para tiempos mayores, los resultados obtenidos indican que la velocidad de crecimiento de la película disminuye de forma significativa, haciendo que L alcance un valor prácticamente invariante entre 12 y 24 horas de anodizado. Este comportamiento se condice con tendencias reportadas para películas de NT- TiO_2 preparadas en medios orgánicos [6,16].

Para películas compactas, se conoce que el campo eléctrico, responsable del crecimiento del óxido, disminuye continuamente debido al aumento de su espesor durante el anodizado. Esto conlleva a que el transporte de iones a través del óxido disminuya y la velocidad de crecimiento se torne despreciable, en una situación en donde se dice que el óxido alcanzó un espesor final (d_{final}) [5]. En general, bajo condiciones potencioestáticas y para diversos metales de transición, este d_{final} suele ser del orden de algunas decenas a pocas centenas de nanómetros, dependiendo también del potencial aplicado [5]. Para películas de NT- TiO_2 se espera que la migración de iones se dé, principalmente, a través del espesor de la base de los tubos (d_b) por ser la región en donde el campo eléctrico es mayor (**Figura 3.10**) [6]. Conforme a esto, se ha propuesto que el flujo plástico se mantiene conforme d_b sea menor a d_{final} , lo que resulta propicio para la migración de iones [6]. Los resultados obtenidos indican que, para las condiciones empleadas, este flujo se tornaría despreciable a partir de las 12 horas de anodizado, o en su defecto a un tiempo aproximado a este.

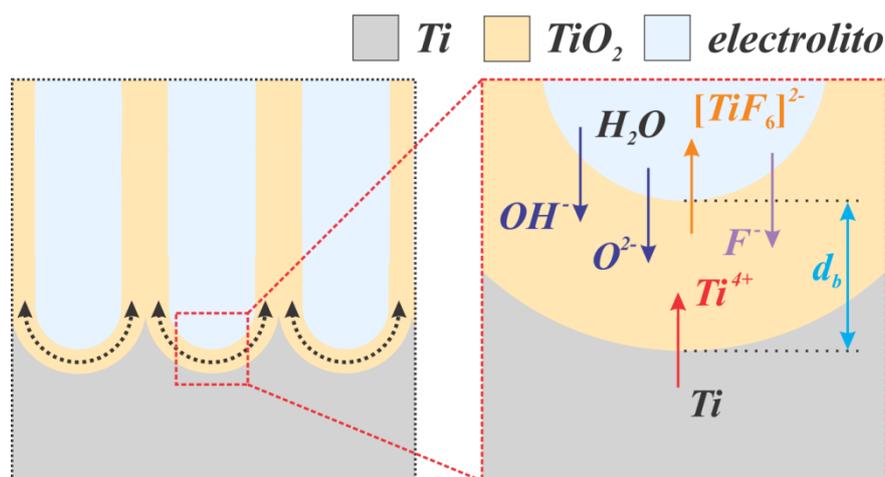


Figura 3.10. Crecimiento de película de NT- TiO_2 por flujo plástico de óxido: En ampliación se representan la inyección y el transporte de iones en la base de un nanotubo, además de la generación de $[\text{TiF}_6]^{2-}$ en el electrolito.

Ante estas observaciones, dos posibles interpretaciones se brindan aquí. En primer lugar, la concentración de fluoruro en las regiones próximas a la base de los tubos podría tener un rol importante. En este sentido, esta especie ha estado asociada a la disolución química asistida por campo, según el FADM, además de que también promueve el acomplejamiento de iones Ti^{4+} que son expulsados de la película de TiO_2 (**Sección E.2**) [5,6,40], de acuerdo a (R. 3.4).



Conforme a (R. 3.2) y (R. 3.4), los iones fluoruro podrían favorecer un d_b propicio para el crecimiento de la película (**Figura 3.10 – ampliación**), hasta que posibles efectos difusionales de esta especie a lo largo de los tubos adquieran relevancia con el tiempo y conduzcan a que d_b alcance el valor de d_{final} .

Por otra parte, se conoce que la incorporación de iones oxhidrilo durante el crecimiento de películas compactas afecta negativamente al transporte iónico a través de las mismas [41,42]. Por lo tanto, es posible suponer que la continua incorporación de estos iones durante el anodizado termine condicionando el transporte iónico a tiempos extensos y limitando el crecimiento de la película de NT- TiO_2 .

Finalmente, cabe destacar que la respuesta electroquímica en la tercera etapa, en donde j alcanza un estado aproximadamente estacionario (**Figura 3.4a – región naranja**), resulta de diversas contribuciones. Una explicación clásica del régimen

cuasi-estacionario, basada en el FADM, sugiere que la densidad de corriente total viene dada por la **corriente iónica** y por la **corriente de disolución química**. Sin embargo, basados en los valores normalmente obtenidos de j_{ion} para películas compactas, ambas contribuciones resultarían insuficientes para explicar los valores de densidad de corriente normalmente obtenidos para películas nanotubulares [5]. Frente a esto, una contribución de **corriente electrónica** (j_e) dada por la reacción de evolución de oxígeno (R.3.3), ha sido considerada como una de las principales responsables en la disminución de la **eficiencia de crecimiento**¹¹ de películas de NT-TiO₂ [18,23]. A pesar de que esta reacción ha sido desestimada por algunos autores [14,43], la formación de burbujas de oxígeno ha sido advertida y reportada previamente para potenciales entre 20 – 40 V, no siendo de esta manera para potenciales menores (≤ 10 V) [18]. Esta evidencia experimental, en conjunto con otras observaciones [44–46], serían consistentes con algunas de las ideas propuestas por el OBMM. En adición, la contribución de la reacción de evolución de oxígeno a j fue avalada por medio de simulaciones basadas en este modelo, en donde incluso llega a ser mayoritaria durante el estado cuasi-estacionario [47,48].

3.3.2 Efecto del potencial aplicado

Para el estudio del efecto del potencial aplicado durante la síntesis electroquímica de películas de NT-TiO₂, se fijó un tiempo de anodizado de 6 horas, manteniendo una temperatura de 5 °C y empleando un baño orgánico preparado a base de etilenglicol, con 3% v/v de H₂O y 0,2% p/v de NH₄F. Para cada condición experimental se aplicó un potencial constante comprendido en el intervalo de 5 a 50 V (específicamente los potenciales aplicados fueron de 5; 10; 20; 30; 40 y 50 V).

La respuesta de j en función del tiempo para las distintas condiciones estudiadas muestra valores mayores de corriente a lo largo de todo el anodizado conforme se incrementa el potencial aplicado (**Figura 3.11a**). Esto es atribuido al aumento esperado de las contribuciones por parte de j_{ion} y j_e con el potencial [47]. Adicionalmente, se distinguen las tres etapas características en la respuesta de corriente en función del tiempo para las condiciones de potencial mayores a 10 V. Esto sugiere que para

¹¹ El término **eficiencia de crecimiento** es utilizado en el área de corrosión electroquímica en referencia a la fracción de densidad de corriente destinada al crecimiento de una película de óxido respecto de la densidad de corriente medida (total).

condiciones de bajo potencial (≤ 10 V), la migración de los iones a través de la fase óxido es la limitante de la velocidad [19]. A su vez, para condiciones de potencial mayores a 10 V, se advierte una tendencia general de desplazamiento del máximo de corriente hacia tiempos menores a medida que aumenta el potencial aplicado, lo que indica una nucleación de poros más temprana. En base al OBMM, esto podría deberse a que la película alcanza el valor de $d_{\text{crítico}}$ de forma más rápida como resultado de una mayor velocidad de crecimiento del óxido [47], según el incremento de j_{ion} planteado anteriormente.

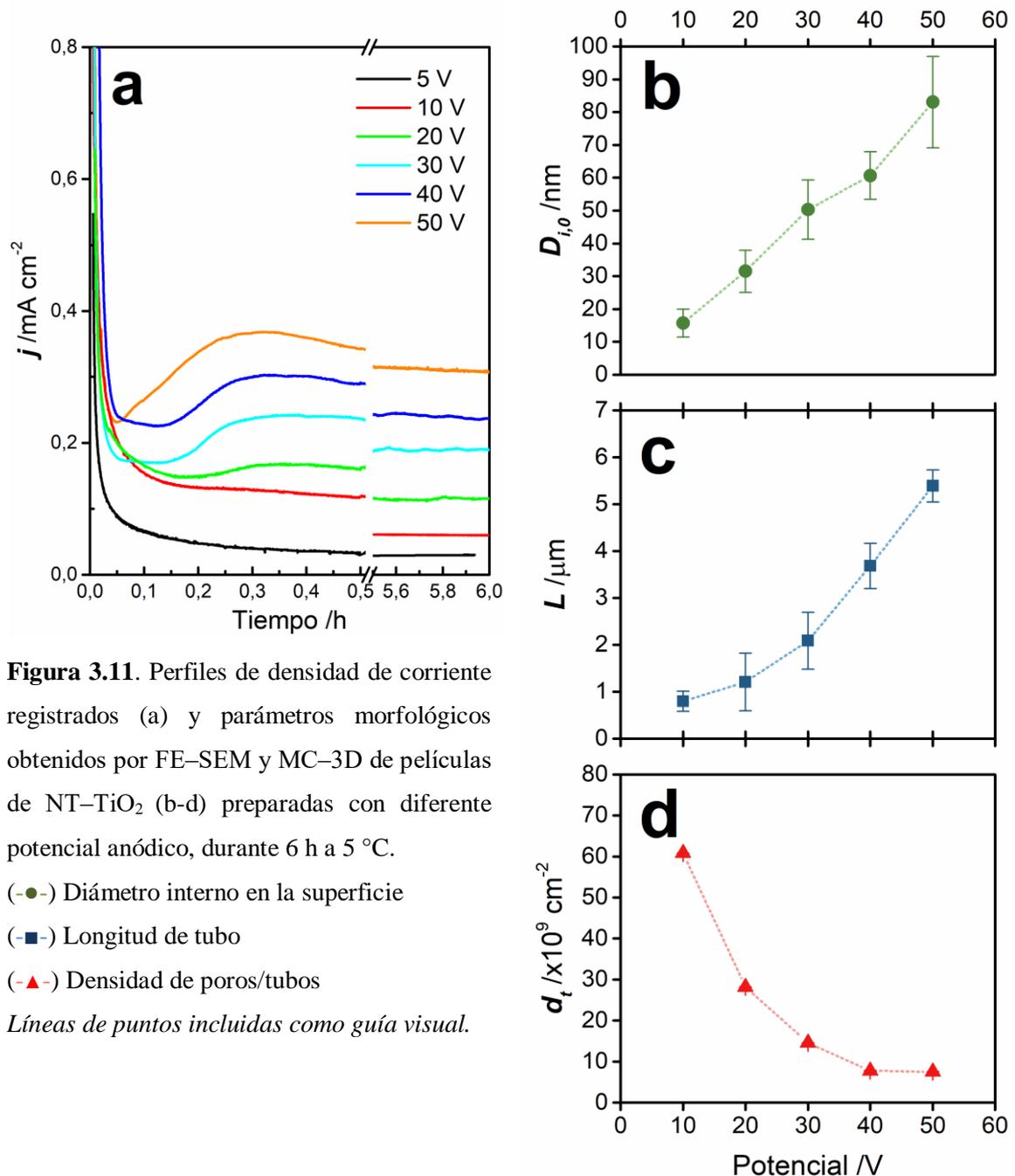


Figura 3.11. Perfiles de densidad de corriente registrados (a) y parámetros morfológicos obtenidos por FE-SEM y MC-3D de películas de NT- TiO_2 (b-d) preparadas con diferente potencial anódico, durante 6 h a 5 °C.

(-●-) Diámetro interno en la superficie

(-■-) Longitud de tubo

(-▲-) Densidad de poros/tubos

Líneas de puntos incluidas como guía visual.

En cuanto a la morfología, mediante la caracterización por FE–SEM se observó un notorio impacto en la superficie de las películas obtenidas en función del potencial (**Figura 3.12**). En general, para el conjunto de condiciones empleadas, las estructuras presentaron una apariencia nanoporosa en la superficie, excepto la película sintetizada a 5 V en la que no se observa claramente la formación de poros/tubos desde una vista superior (**Figura 3.12a**).

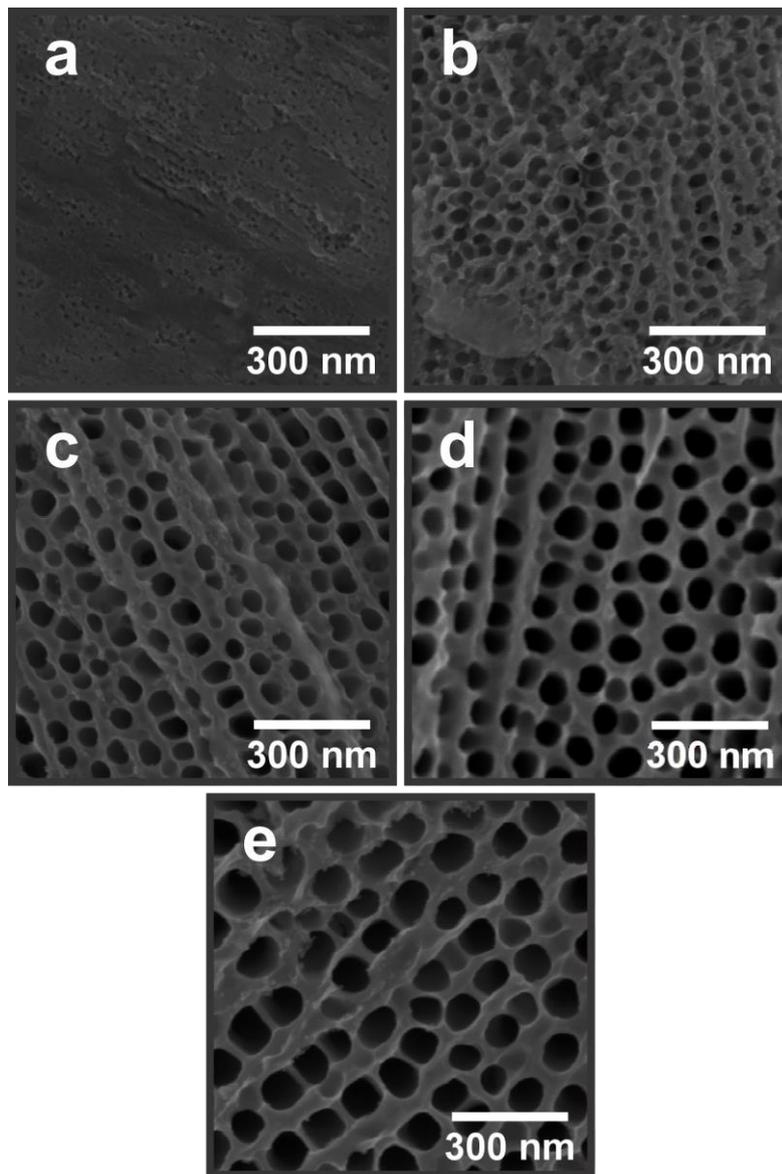


Figura 3.12. Imágenes FE–SEM de vista superior correspondiente a películas de NT–TiO₂ sintetizadas a 5 °C durante 6 h, en un baño electrolítico preparado a base de etilenglicol y con 0,2% *p/v* de NH₄F + 3% *v/v* de H₂O, aplicando distintos potenciales: 5 (a); 20 (b); 30 (c); 40 (d) y 50 (e).

A partir del análisis estadístico de los parámetros geométricos, se encontró que conforme aumenta el potencial aplicado, $D_{i,0}$ aumenta linealmente en el intervalo de 10 – 50 V (**Figura 3.11b**). En general, es conocida la existencia de una dependencia lineal de $D_{i,0}$ con el potencial aplicado [5,6], lo que se corresponde en muy buena medida con los resultados aquí obtenidos. Por su parte, d_t exhibe una disminución pronunciada hasta los 30 V y a partir de este valor la tendencia continúa paulatinamente hacia potenciales mayores, tendiendo a un valor de $\sim 8 \times 10^9$ cm⁻² (**Figura 3.11d**). En base a esto, puede evidenciarse que a mayor d_t , $D_{i,0}$ tiende a disminuir (**Figura 3.11b**), relación que sugiere un compromiso entre ambos parámetros por restricciones físicas bidimensionales durante el crecimiento tridimensional de la película nanotubular.

En cuanto a L , se advierte un aumento sostenido en todo el intervalo de potencial estudiado y con cierto carácter lineal en el intervalo de 20 – 50 V (**Figura 3.11c**). Este comportamiento se condice con reportes previos [19,21] y se puede atribuir al incremento de j_{ion} con el potencial aplicado, tal como fue mencionado anteriormente.

En adición, durante la caracterización por FE–SEM de la película de NT–TiO₂ obtenida a 50 V, se observó un fragmento de esta que, tras ser desprendida del sustrato de titanio de forma espontánea, adquirió una orientación en la que se exhibe el ordenamiento y la base de los nanotubos que conforman la película (**Figura 3.13a**). En general, estos eventos pueden darse en áreas muy reducidas de la muestra y próximos a los bordes, como resultado de un estrés mecánico en estas regiones. Lo interesante de esto reside en la posibilidad de advertir distintos aspectos morfológicos, a partir del plano focal durante la caracterización por FE–SEM. En este sentido, se evidenció la base característica de los nanotubos (**Figura 3.13c**), con una morfología cóncava y cerrada, mientras que en la superficie de titanio expuesta, se encontró un patrón que sugiere correspondencia con las bases nanotubulares del fragmento desprendido (**Figura 3.13b**). Este patrón constituye la esencia de una estrategia conocida como **doble anodizado**, que será discutida más adelante (**Sección 3.5**). Por su parte, las observaciones realizadas indican que los nanotubos que conforman la película presentan un cierto grado de ordenamiento, a pesar de que este no pueda ser apreciado desde una vista superior por la presencia de la capa porosa (**Figura 3.12e**). Si bien la disolución química del óxido ha sido considerada en la interpretación de distintas fenomenologías, esta no resulta suficiente para explicar el ordenamiento de los nanotubos tal como lo supone el FADM, siendo uno de los aspectos más cuestionables del modelo [6].

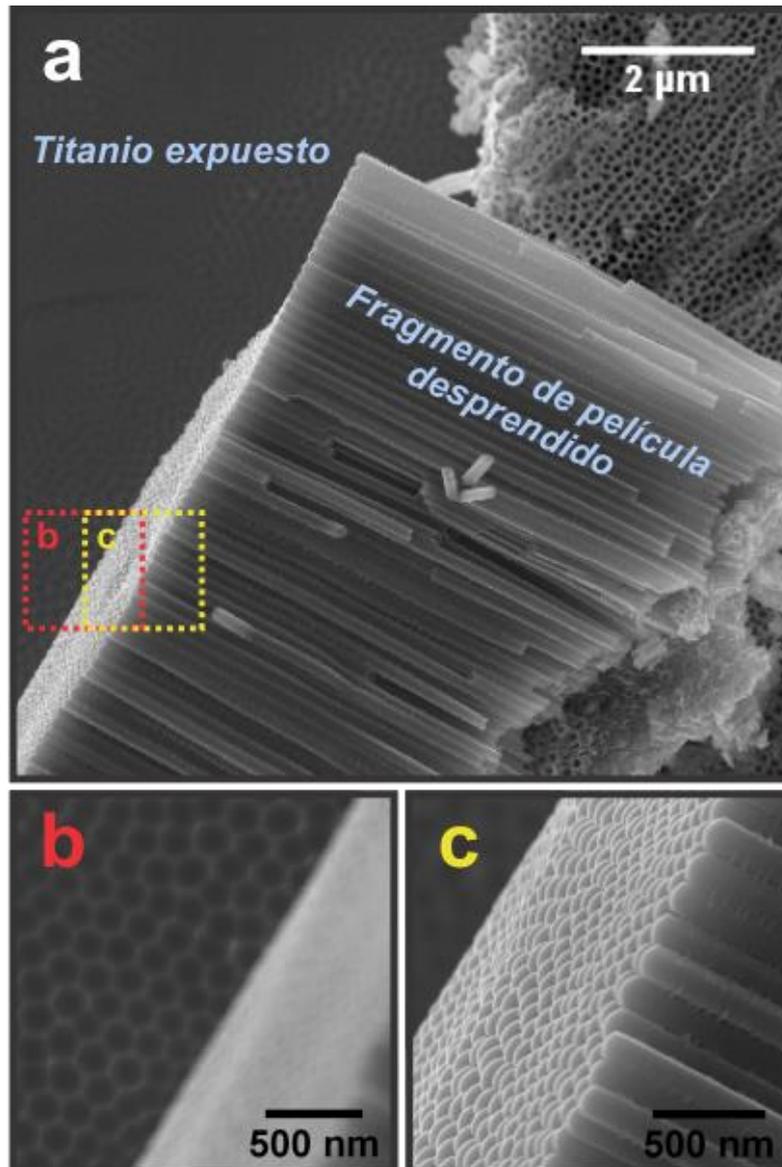


Figura 3.13. Imágenes FE–SEM de una región de la muestra sintetizada a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, aplicando un potencial de 50 V durante 6 h , en un baño electrolítico preparado a base de etilenglicol, con $0,2\% \text{ }^p/v$ de NH_4F + $3\% \text{ }^v/v$ de H_2O (a). Ampliaciones con foco en la superficie de titanio expuesta (b) y en la base de la película desprendida (c).

3.3.3 Efecto de la temperatura del baño electrolítico

El efecto de la temperatura se estudió aplicado un potencial de 40 V durante un tiempo de anodizado de 6 horas y empleando un baño orgánico preparado a base de etilenglicol, con $3\% \text{ }^v/v$ de H_2O y $0,2\% \text{ }^p/v$ de NH_4F . Para cada condición experimental, la temperatura se controló a un valor específico comprendido entre $-0,5$ y $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ (las temperaturas estudiadas fueron: $-0,5$; 5 ; 12 ; 20 y $36\text{ }^{\circ}\text{C}$).

De las respuestas de densidad de corriente obtenidas, se advirtió un incremento de j y un desplazamiento del máximo a tiempos menores con la temperatura (Figura 3.14a). Esto se condice con reportes previos [49], en los que dichas observaciones han sido atribuidas a una disminución de la viscosidad con la temperatura, lo que deriva en una mayor movilidad de las especies en el baño electrolítico. Por consiguiente, se puede esperar una mayor velocidad de disolución química conforme se incremente la temperatura del medio [49].

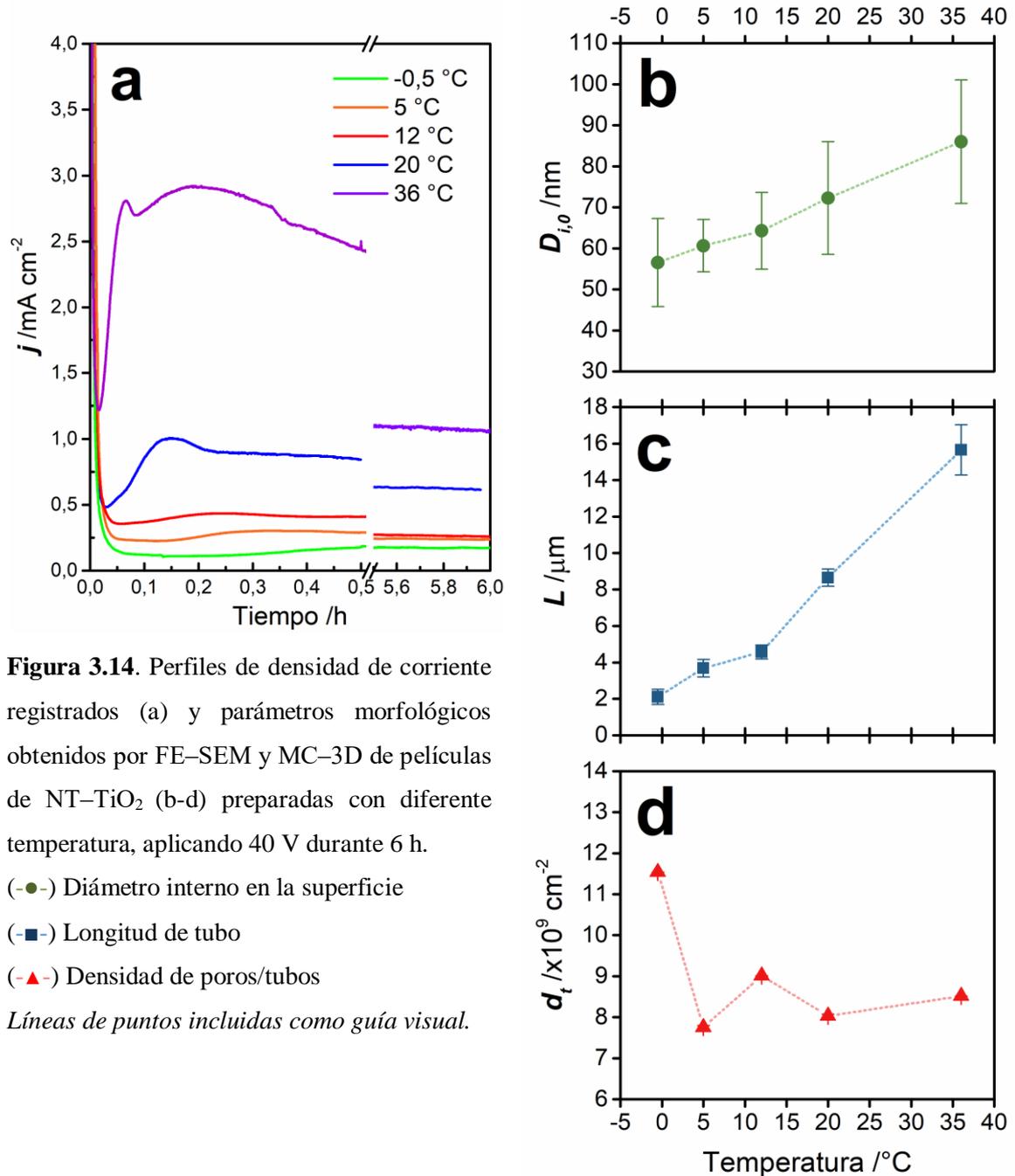


Figura 3.14. Perfiles de densidad de corriente registrados (a) y parámetros morfológicos obtenidos por FE-SEM y MC-3D de películas de NT-TiO₂ (b-d) preparadas con diferente temperatura, aplicando 40 V durante 6 h. (-●-) Diámetro interno en la superficie (-■-) Longitud de tubo (-▲-) Densidad de poros/tubos *Líneas de puntos incluidas como guía visual.*

En términos del OBMM, esto resulta insuficiente para explicar una formación de burbujas de oxígeno más temprana como lo sugiere el comportamiento de j . Ante esto, se conoce que la temperatura también repercute sobre la constante dieléctrica del óxido y consecuentemente sobre el transporte de iones a través de este [50]. Esto permite suponer que conforme aumenta la temperatura, se obtiene una mayor j_{ion} . El conjunto de estas ideas resulta consistente con una nucleación más temprana según al OBMM, en donde consideraciones en torno a la rapidez con la que se alcanza $d_{crítico}$ pueden realizarse, similarmente a lo analizado en el efecto del potencial aplicado (Sección 3.3.3).

La caracterización morfológica por FE–SEM muestra que las películas preparadas a temperaturas bajas y moderadas (es decir, entre -0,5 y 20 °C) presentan apariencia nanoporosa en la superficie (Figuras 3.15a-d), mientras que la estructura sintetizada a la temperatura más alta (36 °C) exhibe una estructura nanotubular desde una vista superior (Figura 3.15e). El análisis estadístico de los parámetros geométricos de las películas obtenidas en todo el intervalo de temperaturas estudiado muestra aumentos lineales tanto para $D_{i,0}$ (Figura 3.14b) como para L (Figura 3.14c), siendo esto más pronunciado en este último parámetro. En este contexto, el aumento de $D_{i,0}$ con la temperatura ha sido reportado para síntesis en medios orgánicos viscosos (como glicerol y/o etilenglicol), no ocurriendo de esta manera en medios acuosos, en los que no se observan variaciones considerables de $D_{i,0}$ con la temperatura [33,49]. Esta diferencia ha sido atribuida a cambios más sensibles de la viscosidad en medios orgánicos respecto de medios acuosos [6]. En efecto, la mayor velocidad de disolución química del óxido con la temperatura permite explicar la tendencia encontrada para $D_{i,0}$ (Figura 3.14b) y la separación superficial advertida en la estructura sintetizada a la temperatura más alta (Figura 3.15e).

Por su parte, el comportamiento encontrado para L (Figura 3.14c) refleja un importante efecto de la temperatura sobre este parámetro, en concordancia con reportes previos [33,51]. Aumentos con la temperatura, en un intervalo similar al aquí estudiado, también han sido reportados para el espesor de películas compactas de TiO₂ [50]. En este sentido, el aumento en la velocidad de crecimiento de las películas de óxido con la temperatura resulta una generalidad del anodizado de metales válvula [51].

Finalmente, d_t exhibe una disminución desde $-0,5$ a 5 °C y a partir de este valor no muestra variaciones significativas en el resto del intervalo de temperatura (**Figura 3.14d**), por lo que a nivel general la temperatura no tiene un impacto considerable sobre este parámetro.

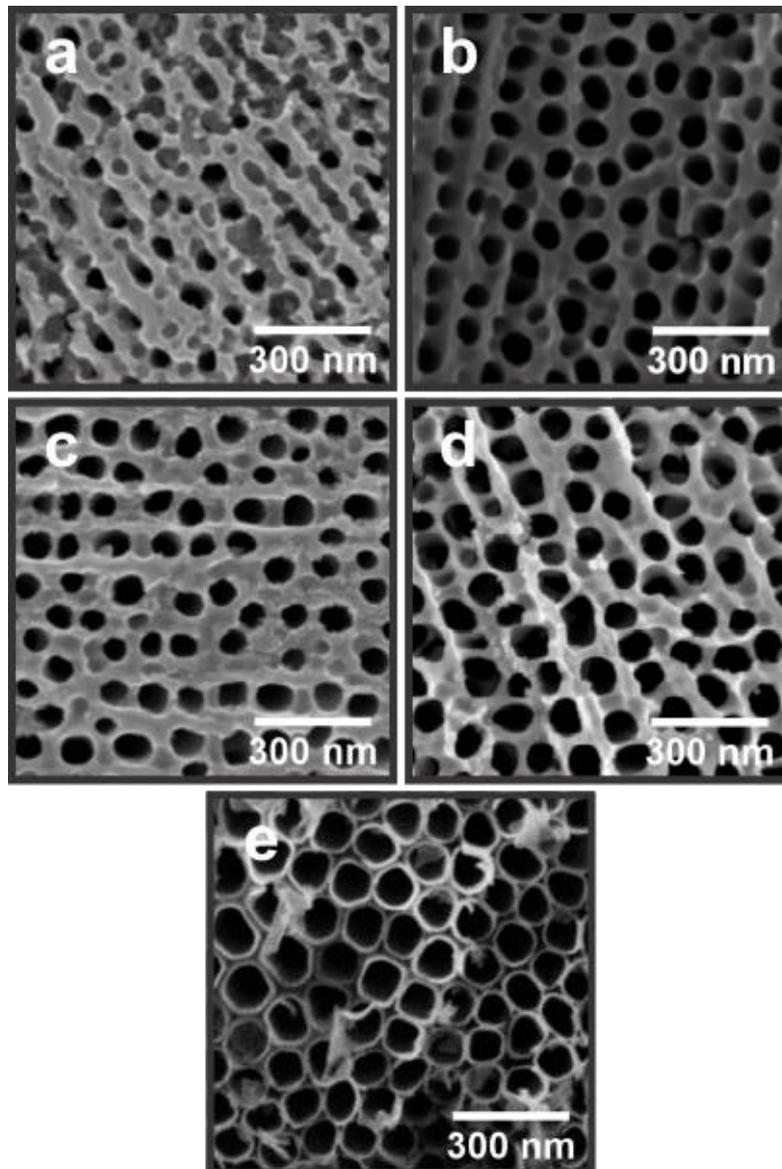


Figura 3.15. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT- TiO_2 sintetizadas con un potencial de 40 V durante 6 h, en un baño electrolítico preparado a base de etilenglicol, conteniendo $0,2\%$ v/v de NH_4F + 3% v/v de H_2O y termostatzado a diferentes temperaturas: $-0,5$ (a); 5 (b); 12 (c); 20 (d) y 36 °C (e).

3.4 Estudio del impacto de variables del baño electrolítico en películas de NT–TiO₂ obtenidas por vía electroquímica

En esta sección se aborda el efecto de variables implicadas en la composición del baño electrolítico. Entre ellas, se estudió la concentración de NH₄F (**Sección 3.4.1**), el contenido de agua presente en mezclas de agua/etilenglicol (W/EG) (**Sección 3.4.2.1**) y la adición de etanol para obtener mezclas del tipo agua/etanol/etilenglicol (W/E/EG) (**Sección 3.4.2.2**).

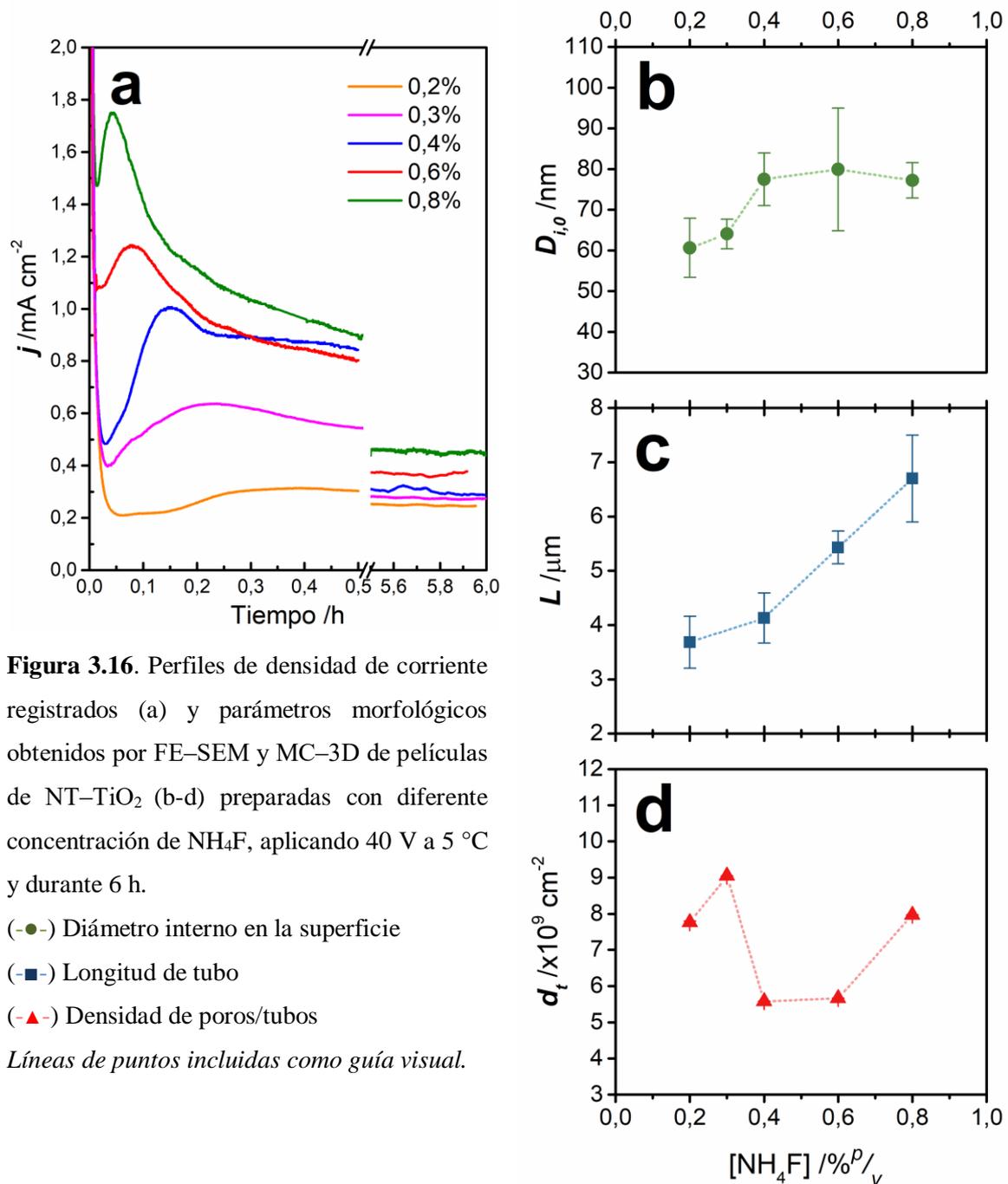
3.4.1 Efecto de la concentración de NH₄F

Para estudiar el efecto de la concentración de NH₄F en la síntesis de películas de NT–TiO₂ por anodizado electroquímico, se emplearon baños electrolíticos preparados a base de etilenglicol y con 3% v/v de H₂O. Los anodizados se llevaron a cabo aplicando 40 V durante 6 horas y a una temperatura controlada de 5 °C. Bajo estas condiciones, la concentración de NH₄F se varió desde 0,2 hasta 0,8% p/v (específicamente las concentraciones empleadas fueron: 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 y 0,8% p/v).

Del conjunto de condiciones estudiado, se observa que la respuesta de j aumenta a medida que se incrementa la concentración de NH₄F en el baño electrolítico (**Figura 3.16a**). A su vez, con esta variable, también se observa un desplazamiento hacia tiempos menores y una mayor definición del máximo de j .

La concentración de NH₄F en el baño electrolítico podría conllevar a múltiples efectos que explicarían el comportamiento registrado de j . Por un lado, con la concentración de NH₄F se espera un aumento en la conductividad del medio de síntesis, siendo esta la principal fuente de iones responsables de la conducción iónica en el electrolito durante el anodizado. Por otra parte, los aniones fluoruro han estado vinculados a la formación de una *capa contaminada por aniones*, según el OBMM, cuya formación en la superficie de la película de óxido tendría lugar durante la primera etapa del anodizado (**Apéndice E**). En efecto, esta *capa contaminada por aniones* ha sido considerada la promotora del mecanismo de *avalancha electrónica* que da lugar a la formación de burbujas de O₂, dentro de la fase óxido, según el OBMM (**Figura 3.3c**) [7]. Así, es posible suponer un aumento en las contribuciones de j_{ion} y j_e , en conjunto

con una nucleación más temprana como lo sugiere el desplazamiento del máximo de j (Figura 3.16a).



La caracterización morfológica por FE-SEM revela una serie de características particularmente interesantes (Figura 3.17). La síntesis en condiciones de baja concentración de NH₄F, como 0,2 y 0,3% p/v , da lugar a películas con apariencia nanoporosa en la superficie (Figuras 3.17a,b). Al incrementar la concentración de NH₄F a 0,4% p/v , la separación superficial es promovida, logrando observarse una

estructura nanotubular desde una vista superior (**Figura 3.17c**). Sin embargo, la formación de fibras de óxido sobre la superficie comienza a tener lugar conforme se continúa aumentando la concentración de NH_4F (**Figura 3.17d**). Esta fenomenología dificulta la visualización de la boca de los nanotubos, especialmente en condiciones de concentración suficientemente alta ($0,8\% \text{ } p/v$) (**Figura 3.17e**). Desde una vista en ángulo, se observa que estas fibras de óxido se concentran solamente en la superficie de la película, manteniendo una estructura nanotubular que subyace a estas (**Figura 3.17f**).

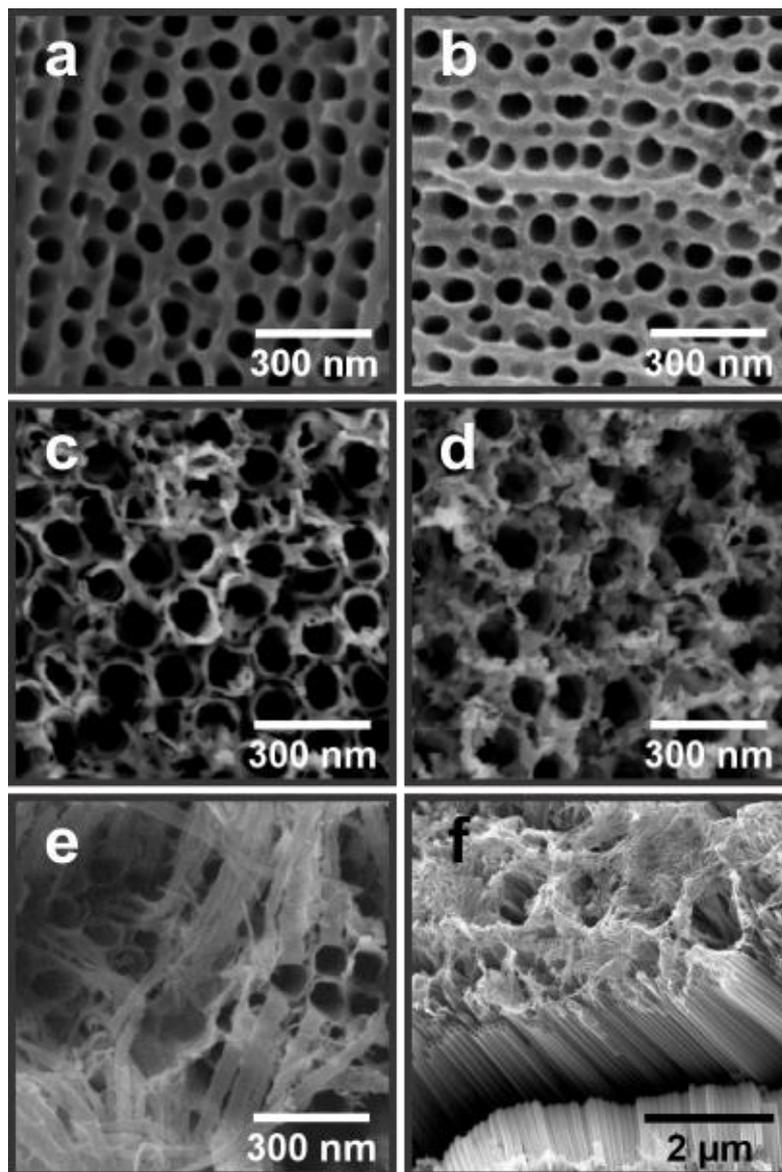


Figura 3.17. Imágenes FE-SEM de vista superior (a-e) y en ángulo (f) correspondiente a películas de NT-TiO₂ sintetizadas a 5 °C, aplicando un potencial de 40 V durante 6 h, en un baño electrolítico preparado a base de etilenglicol y con X% p/v de NH_4F + 3% v/v de H_2O . En donde X: 0,2 (a); 0,3 (b); 0,4 (c); 0,6 (d) y 0,8 (e,f).

El análisis de parámetros geométricos demostró que no existe una variación considerable del $D_{i,0}$, siendo ligeramente menor en estructuras con apariencia nanoporosa (**Figura 3.16b**). En cuanto a d_i , se ha encontrado que esta fluctúa en torno a un valor de $\sim 7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$. En este sentido, las posibles desviaciones respecto a este valor son atribuidas a las dificultades originadas durante la cuantificación de nanotubos en estructuras con fibras de óxido en superficie (**Figura 3.16d**). Por su parte, L exhibe un aumento continuo a lo largo del intervalo de condiciones estudiadas (**Figura 3.16c**), lo que resulta consistente con el aumento esperado de j_{ion} .

De lo observado en la **Figura 3.17**, resulta claro que el principal efecto de la concentración de NH₄F, en la síntesis de películas de NT–TiO₂, es la formación de fibras de óxido, tratadas aquí como defectos estructurales por la distorsión en la superficie que provocan sobre la morfología nanotubular. Debido a la apariencia de césped que le proporciona a la superficie, a estas fibras de óxido se las conoce en bibliografía como *nanograss* [39]. En base a las características morfológicas del *nanograss*, estos defectos estructurales han sido identificados como fragmentos de pared de tubo [22,39,52]. En general, estos son el resultado de un proceso que tiene lugar durante la síntesis en baños electrolíticos orgánicos con una alta concentración de fluoruro y/o extensos tiempos de anodizado. En este contexto, es ampliamente aceptado que la formación de *nanograss* resulta por efecto de la disolución química que se produce de manera importante en la región próxima a la superficie de las películas de NT–TiO₂ [39,49,53]. Así, de acuerdo a la viscosidad del medio de síntesis, el continuo adelgazamiento de la pared de tubo promueve la fragmentación y, eventualmente, el colapso estructural, lo que conlleva a la aparición de estas fibras de óxido que cubren una parte importante de la boca de los tubos (**Figuras 3.17e,f**) [22].

Adicionalmente, la formación de *nanograss* tiene un impacto significativo en las propiedades del sistema material, así como también en su rendimiento en posibles aplicaciones. Por ejemplo, en arreglos de nanomateriales unidimensionales, como nanotubos o nanoalambres de TiO₂, la interconexión entre ellos modifica el mecanismo de transporte de electrones y, consecuentemente, inhibe la transferencia de carga [54,55]. Si bien esto ha sido explotado en aplicaciones asociadas al desarrollo de capacitores, en donde la importante área superficial obtenida incrementa la capacitancia [56,57], la formación de *nanograss* representa una importante limitación para muchas otras potenciales aplicaciones. Una clara muestra de esto se ve en el limitado acceso a

través de la boca de los tubos por parte de especies químicas, así como también en la reducción del transporte iónico y de la absorción de luz, lo que condiciona significativamente la funcionalidad de películas de NT-TiO₂ con *nanograss* en aplicaciones fotovoltaicas [38,39,55,58] y fotocatalíticas [59,60].

A raíz de las limitaciones mencionadas, numerosas estrategias han sido diseñadas con el propósito de obtener películas de NT-TiO₂ libres de *nanograss*. Algunas de ellas se han enfocado en la remoción de los fragmentos generados durante la síntesis en una etapa subsiguiente a esta. Así, han sido reportados tratamientos físicos con ultrasonido [61,62] o de exfoliación [58]. A pesar de su extensa aplicación, estas estrategias carecen de reproducibilidad y promueven efectos indeseados como el desprendimiento parcial o total de la película respecto del sustrato [62], la inducción de fracturas internas en la película y la obtención de un amplio rango de distribución de longitudes de tubo como resultado de la inhomogeneidad de la fuerza aplicada.

Alternativamente, otras estrategias han estado abocadas a inhibir la formación de *nanograss* durante la síntesis. Para ello, se han considerado diversos enfoques que implican el uso de películas protectoras [38,63,64], pretratamientos de pulido que le confieren a la superficie del óxido una mayor resistencia a la disolución química [39,65,66] y la optimización de las condiciones de síntesis, en las que se han evaluado los efectos de variables como el potencial aplicado [67], el uso de agentes acomplejantes [52] y la modificación del contenido de agua en el baño electrolítico [22]. En relación a esta última estrategia, los cambios observados en la fenomenología de la generación de *nanograss* se han atribuido a variaciones en el gradiente de concentración de los iones fluoruro dentro de los tubos conforme varía la viscosidad del medio con el contenido de agua [22]. Específicamente, se ha propuesto que un bajo contenido de agua en el baño electrolítico induce la generación de importantes gradientes de fluoruro a lo largo de la longitud del tubo, lo que promueve la fragmentación vertical por efecto de una disolución química localizada en la región próxima a la boca de los tubos (**Figura 3.18a**). Contrariamente, conforme aumenta el contenido de agua, el gradiente de fluoruro disminuye y esto conlleva a una fragmentación transversal de tubo (**Figura 3.18b**), también conocida como *ring-split*. En este sentido, cabe destacar que este tipo de fragmentación conduce a películas de NT-TiO₂ con una superficie más descubierta. Sin embargo, hasta el momento no hay evidencia suficiente como para

concluir de forma concreta el rol del contenido de agua en el complejo mecanismo de generación de *nanograss*.

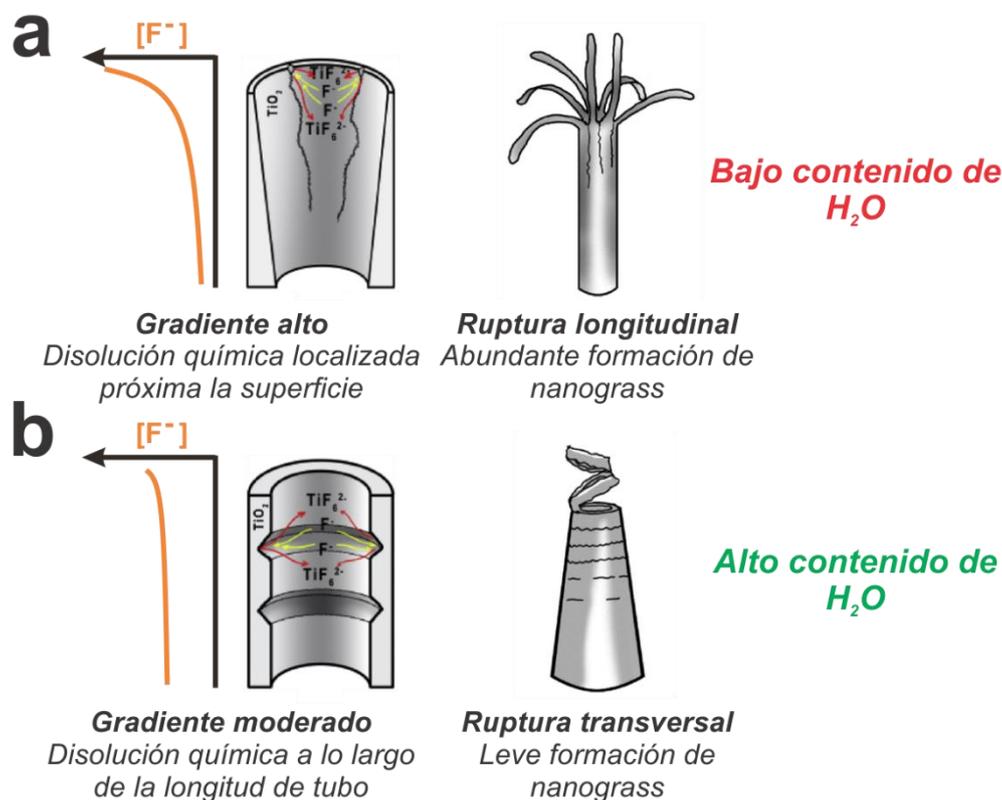


Figura 3.18. Gradiente de concentración de fluoruro y tipo de ruptura en nanotubos sintetizados con baños electrolíticos preparados a base de etilenglicol, con bajo (a) y alto (b) contenido de agua. Adaptado de Ref. [22].

En virtud de estos antecedentes, el estudio de los posibles efectos de la viscosidad en la formación de *nanograss* ha tenido un particular interés en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral. Es por ello que, en las secciones que proceden, se presentan y discuten una serie de resultados orientados al análisis del efecto de la viscosidad en función de la composición del baño electrolítico.

3.4.2 Efecto de la viscosidad por variación en la composición del electrolito

Para abordar el efecto de la viscosidad en la formación de *nanograss* se consideró, por un lado, la variación del contenido de agua en el baño electrolítico y, por otro, la adición de etanol como tercer solvente. La elección de etanol como aditivo estuvo basada en la similitud de su viscosidad respecto a la del agua y a su química análoga a la del etilenglicol.

En cuanto a las condiciones experimentales, los anodizados se llevaron a cabo aplicando un potencial de 40 V durante 6 horas en un baño electrolítico termostatzado a 5 °C y con 0,8% p/v de NH_4F . Por su parte, en lo que respecta a las proporciones de solventes, el contenido de agua en mezclas W/EG se varió desde 3% v/v , condición de referencia en la que se evidenció una abundante formación de *nanograss* (**Figuras 3.17e,f**), hasta un 15% v/v . Por otra parte, la adición de etanol en mezclas W/E/EG se llevó a cabo manteniendo fijo un contenido de agua de 3% v/v y variando la concentración de etanol desde 6 hasta 20% v/v .

La caracterización por FE–SEM se llevó a cabo considerando tanto bajas como altas magnificaciones con el propósito de destacar el alcance y el detalle de los efectos estudiados. Adicionalmente, el análisis de la morfología individual de tubo a partir de TEM se realizó en virtud de posibles efectos previamente reportados [22].

3.4.2.1 Efecto del contenido de agua

En cuanto a la respuesta electroquímica, se encontró que conforme aumenta el contenido de agua, incrementa notoriamente la densidad de corriente durante la primera media hora de anodizado y luego las diferencias de \mathbf{j} , entre las tres condiciones estudiadas, disminuyen a tiempos de anodizado mayores (6 horas) (**Figura 3.19a**). Tendencias similares fueron reportadas para anodizados en electrolitos preparados a base de glicerol con distintos contenidos de agua [68]. Particularmente, en estos reportes, se encontró que la respuesta electroquímica aumenta para contenidos mayores a 10% v/v , lo que es atribuido a una mayor \mathbf{j}_e asociada a la reacción de evolución de oxígeno (R.3.3), mientras que por debajo de este valor la respuesta no exhibió tendencias definidas. A diferencia de esto, los resultados aquí encontrados sugieren que la evolución de oxígeno podría resultar más sensible en medios preparados a base de etilenglicol, ya que se observa una tendencia definida en todo el intervalo estudiado (**Figura 3.19a**).

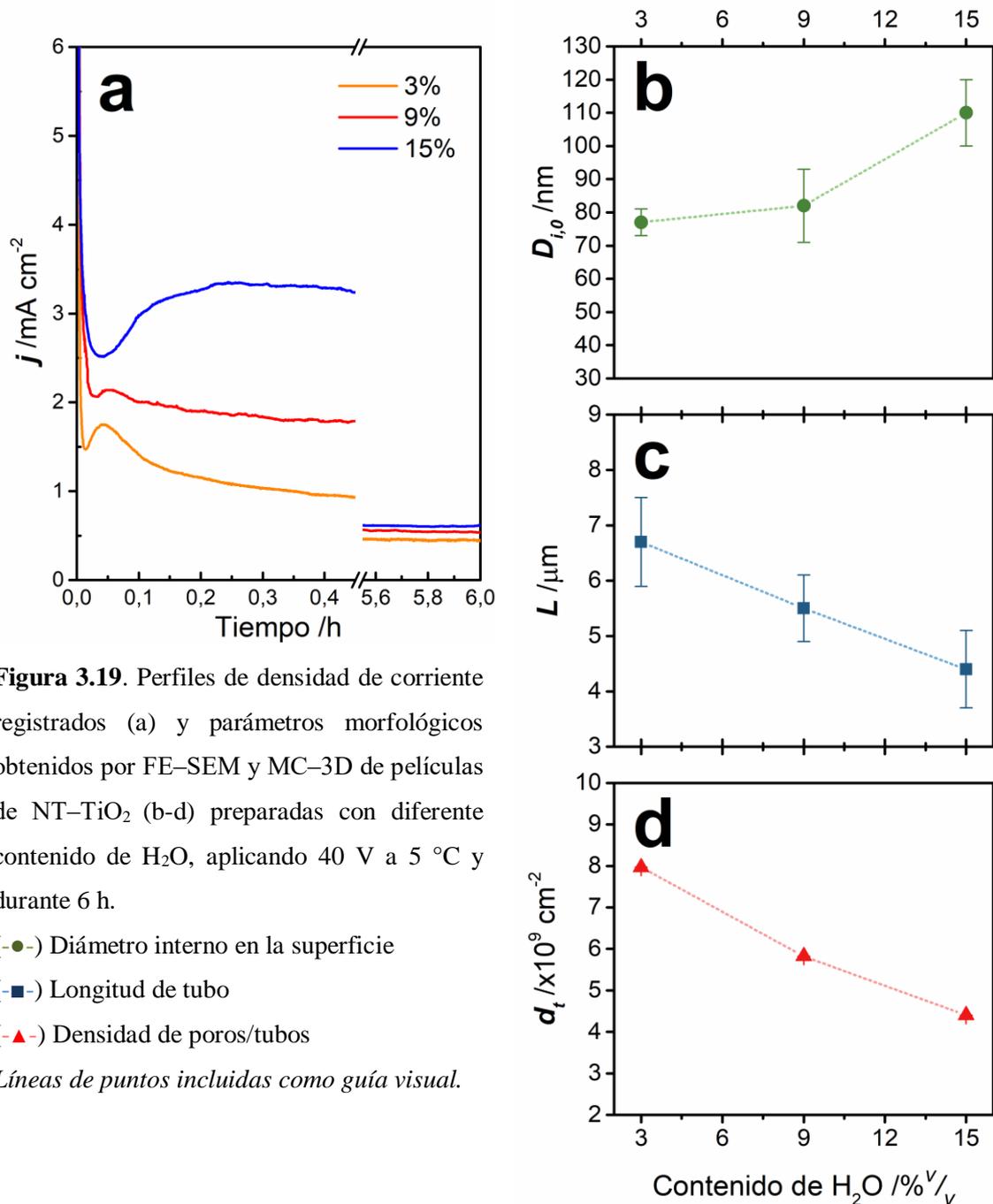


Figura 3.19. Perfiles de densidad de corriente registrados (a) y parámetros morfológicos obtenidos por FE-SEM y MC-3D de películas de NT- TiO_2 (b-d) preparadas con diferente contenido de H_2O , aplicando 40 V a 5 °C y durante 6 h.

(-●-) Diámetro interno en la superficie

(-■-) Longitud de tubo

(-▲-) Densidad de poros/tubos

Líneas de puntos incluidas como guía visual.

De la caracterización por FE-SEM (**Figuras 3.20**), resulta claro que el contenido de agua en el baño electrolítico tiene un efecto importante en la morfología superficial de la película. Cuando el contenido de agua es bajo (3% v/v) (condición anteriormente analizada), la película presenta una abundante cantidad de *nanograss* y este se extiende a lo largo de toda la superficie del electrodo (**Figuras 3.20a,b**). Por otra parte, el incremento del contenido de agua a 9% v/v (**Figuras 3.20c,d**) o 15% v/v (**Figuras 3.20e,f**) produce una disminución significativa en la generación de *nanograss*, lo que permite evidenciar una superficie libre de *nanograss* y con una estructura

nanotubular completamente diferenciada. Sin embargo, a pesar de esto, para la condición de mayor contenido de agua se observan dominios de nanotubos aglomerados y delimitados por importantes fracturas de la película (**Figura 3.20e**).

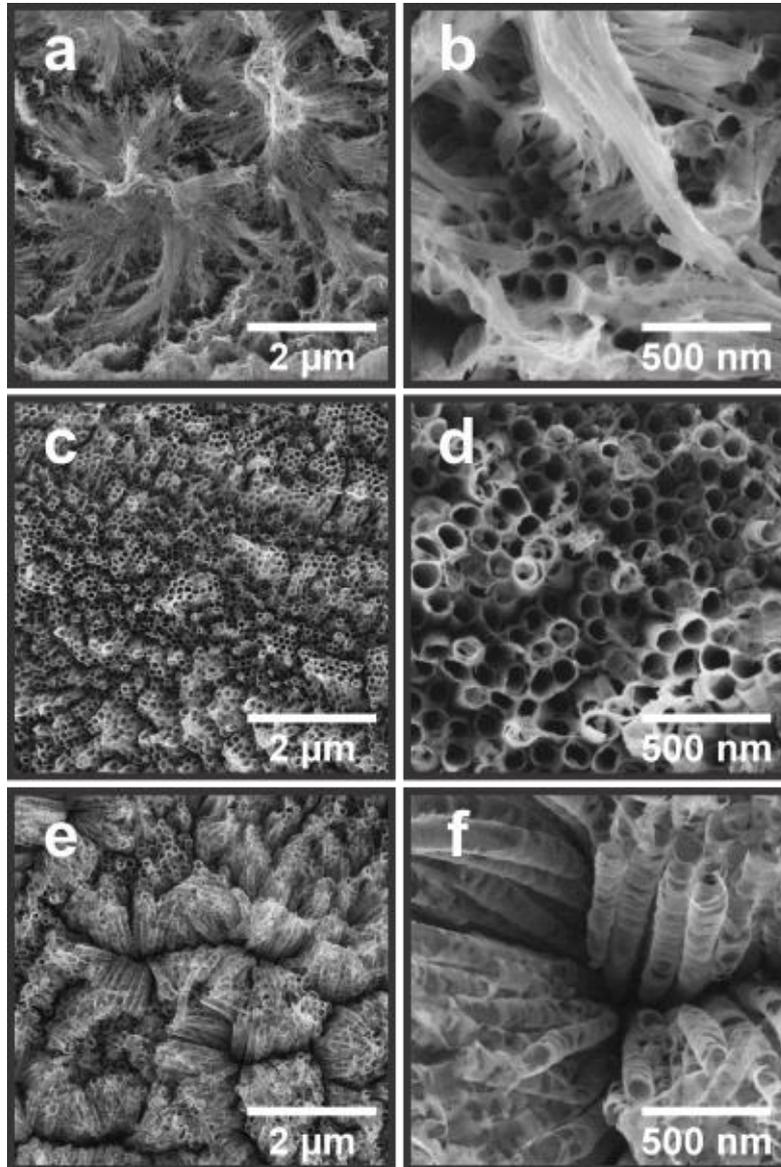


Figura 3.20. Imágenes FE-SEM de vista superior correspondiente a películas de NT- TiO_2 sintetizadas a $5\text{ }^\circ\text{C}$, aplicando un potencial de 40 V durante 6 h en un baño electrolítico no etanólico y con $0,8\%$ v/v de NH_4F + $X\%$ v/v de H_2O + $(100-X)\%$ v/v de etilenglicol. En donde X : 3 (a,b); 9 (c,d) y 15 (e,f).

A partir de las caracterizaciones morfológicas por FE-SEM y MC-3D, el análisis estadístico de L muestra una pronunciada disminución de este parámetro con el contenido de agua (**Figuras 3.19c**), en acuerdo con distintos reportes [23,35,68]. En este contexto, algunos autores han atribuido este comportamiento a una mayor velocidad de

disolución química del óxido [23], mientras que otros lo han interpretado como una menor eficiencia de crecimiento del óxido debido a la reacción de evolución de oxígeno [35,68]. Esto último resulta consistente con lo expuesto para el comportamiento encontrado de j (**Figura 3.19a**). Referido a esto, se ha propuesto que el contenido de agua promueve ambos efectos [6], por lo que el comportamiento encontrado para L puede ser interpretado a raíz de estas dos contribuciones. En efecto, la mayor disolución química esperada con el contenido de agua puede ser considerada para explicar el aumento de $D_{i,0}$ (**Figura 3.19b**).

Por otra parte, en lo que respecta a la estructura interna de los nanotubos que conforman las distintas películas, la caracterización por TEM refleja una importante diferencia en la morfología de estos (**Figura 3.21**). Específicamente, en los nanotubos sintetizados con bajo contenido de agua se evidencia un incremento gradual del espesor de la pared de tubo desde la boca hasta la base de estos (**Figuras 3.21a,b**), lo que da lugar a una cavidad interna con forma de “V”. Esto también puede observarse en términos cualitativos por medio de la variación de la intensidad en las imágenes TEM para las diferentes condiciones estudiadas. Por otra parte, en comparación con los obtenidos con bajo contenido de agua (**Figuras 3.21a,b**), los nanotubos obtenidos con un alto contenido de agua presentan paredes más delgadas (**Figuras 3.21e,f**), siendo a su vez más uniforme el espesor de pared a lo largo de toda la longitud de tubo .

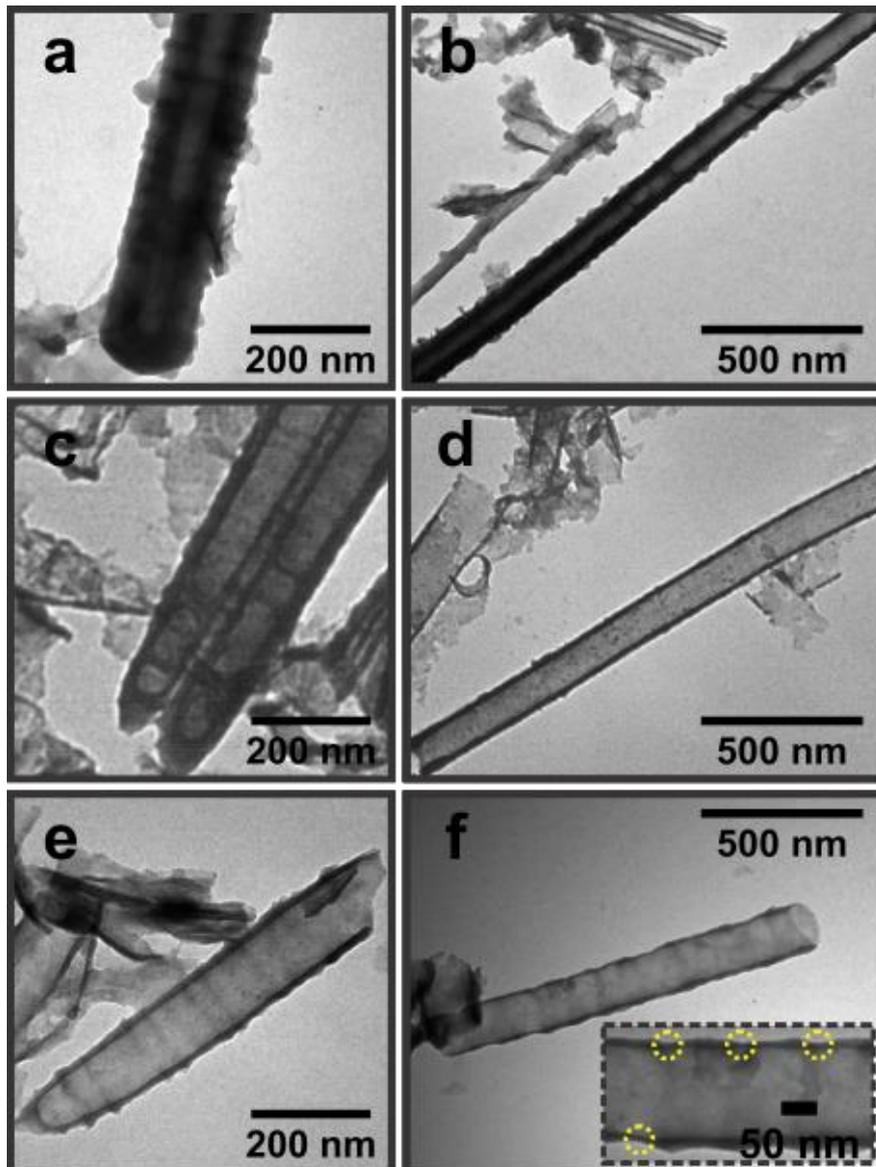


Figura 3.21. Imágenes TEM(80) de fragmentos de nanotubos de TiO₂ correspondientes a películas sintetizadas a 5 °C, aplicando un potencial de 40 V durante 6 h en un baño electrolítico no etanólico, preparado con 0,8% v/v de NH₄F + X% v/v de H₂O + (100-X)% v/v de etilenglicol. En donde X: 3 (a,b); 9 (c,d) y 15 (e,f). En la ampliación de la **Figura 3.21f** se identifica la presencia de **puntos críticos** a lo largo de la extensión del tubo.

A partir de la caracterización realizada por TEM, se determinó estadísticamente el espesor de pared de tubo (E_p), tomando un promedio de distintas mediciones realizadas a lo largo de la longitud de fragmentos de tubos (**Apéndice D**). En la **Tabla 3.1** se resumen los valores obtenidos para la síntesis en función del contenido de agua.

Tabla 3.1

Valores estadísticos del espesor de pared de tubo (E_p) para películas obtenidas con distinto contenido de agua en baños electrolíticos preparados en mezcla W/EG.

Agua:Etilenglicol	E_p/nm
3:97	$(4 \pm 2) \times 10^1$
9:91	(26 ± 6)
15:85	(12 ± 4)

Conforme al análisis estadístico realizado, el error asociado a la magnitud E_p viene dado por la dispersión de valores en la estadística. En efecto, este se encuentra asociado a la variación del parámetro a lo largo de la longitud de tubo. A partir de los valores resumidos en la **Tabla 3.1**, se advierte que E_p decrece a medida que el contenido de agua en el baño electrolítico aumenta, exhibiendo a su vez un error relativo cada vez menor. Esto último es atribuido a una transición de la cavidad interna desde una forma tipo “V” hacia una de tipo “U”. Estas observaciones son consistentes con una mayor y más homogénea disolución química del óxido a lo largo de la longitud de todo el tubo. En este contexto, ha sido reportado previamente que solventes orgánicos como glicerol producen un marcado aumento en la viscosidad del medio, favoreciendo la generación de un gradiente de concentración de fluoruro alto a lo largo de los tubos y el adelgazamiento de las paredes, preferentemente, en la región próxima a la superficie de la película hasta su subsecuente ruptura longitudinal (**Figura 3.18a**) [22,49].

Con el propósito de realizar un análisis cuantitativo, la viscosidad de cada mezcla se determinó por reometría rotacional a la misma temperatura en la que se llevaron a cabo los anodizados (**Sección 2.3.9**). Los resultados de estas determinaciones se resumen en la **Figura 3.22a**, en donde se presentan conjuntamente los valores correspondientes a mezclas W/E/EG que serán discutidos más adelante (**Sección 3.4.2.2**). Así, se encontró que al incrementar el contenido de agua a un 15% v/v , la viscosidad del medio disminuyó en un 32,8% respecto del valor obtenido para la mezcla con 3% v/v . De acuerdo con la morfología observada en la superficie (**Figura 3.20**), la variación del contenido de agua considerada resultó suficiente para la obtención, bajo las condiciones de síntesis empleadas, de estructuras libres de *nanograss*. En este sentido, el efecto de la reducción de la viscosidad por adición de agua al baño electrolítico puede ser interpretado como una reducción del gradiente de concentración de fluoruro a lo largo de los tubos (**Figura 3.18**). Esto último deriva en

tubos con un espesor de pared más homogéneo a lo largo de su extensión (cavidad con forma tipo “U”) (Figuras 3.21e-f) y sin acumulación de *nanograss* en la superficie de las películas (Figuras 3.20e-f).

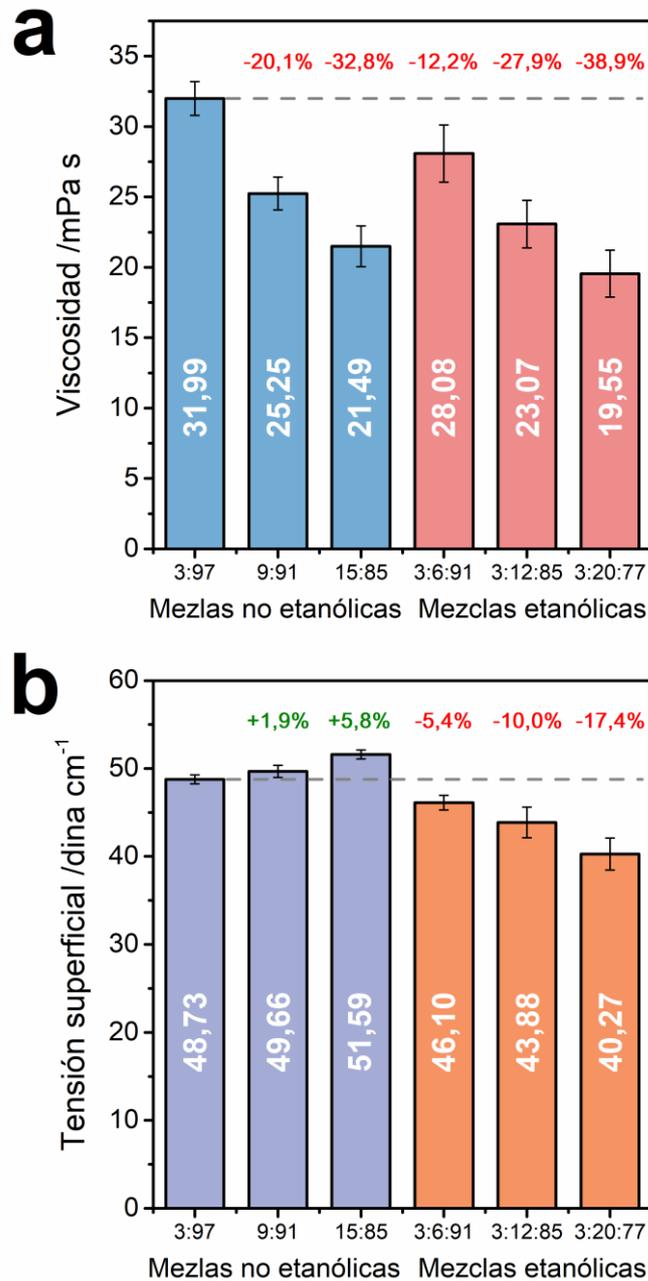


Figura 3.22. Viscosidad a 5 °C (a) y tensión superficial a 23 °C (b) correspondientes a las mezclas W/EG y W/E/EG empleadas para los baños electrolíticos.

A pesar de los efectos favorables observados en términos de la formación de *nanograss* al disminuir la viscosidad por incremento del contenido de agua, los resultados presentados indican que la adición de agua promueve la aglomeración de tubos y la formación de fracturas en la película (Figuras 3.20e-f). De acuerdo a estudios

previos [55], la acumulación de arreglos de tubos aglomerados responde a fuerzas de capilaridad originadas durante el proceso de secado conforme se evapora el solvente en contacto con el entorno (**Figuras 3.23**). En estos estudios, el protocolo de secado se evaluó en presencia de aire y con distintos medios de secado como etanol y CO₂ supercrítico (CO₂-SC). Específicamente, se ha encontrado que las fuerzas de capilaridad que operan durante el secado generan la deflexión y curvatura de los nanotubos, la cual a su vez depende de algunos parámetros geométricos del tubo (como la longitud y diámetros externo e interno), de la dureza del material y de propiedades intrínsecas del solvente o medio de secado (como el ángulo de contacto y la tensión superficial). En este contexto, los tratamientos de secado con CO₂-SC han demostrado ser propicios para la obtención de películas de NT-TiO₂ sin aglomeración de nanotubos.

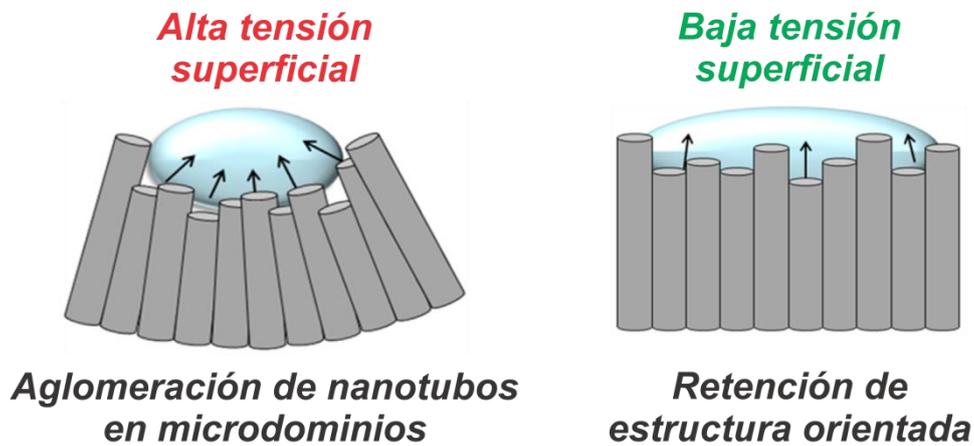


Figura 3.23. Representación del efecto de las fuerzas de capilaridad sobre la orientación de los nanotubos durante el secado en medios de distinta tensión superficial. Adaptado de Ref. [69].

En base a esto, para las distintas proporciones W/EG empleadas, la variación de la tensión superficial (**Figura 3.22b**) muestra una leve variación, la cual resulta insuficiente como para explicar la fenomenología obtenida (**Figura 3.20**). Incluso para el menor contenido de agua (3% v/v), se observa un efecto de aglomeración del *nanograss* a lo largo de toda la superficie de los NT-TiO₂ (**Figura 3.20a**). En este contexto, la calidad estructural de las películas de NT-TiO₂ puede estar determinada también por las propiedades mecánicas de los nanotubos, las cuales a su vez dependen de sus parámetros geométricos [70,71]. Referido a esto, se ha reportado el comportamiento mecánico por parte de un nanotubo individual de TiO₂ frente a la compresión axial. Específicamente, se ha encontrado que el módulo de Young del material disminuye a medida que el espesor de pared se reduce [72], por lo que se

espera que esto se traduzca a un mayor grado de deflexión de tubo [55]. Este comportamiento puede resultar más pronunciado empleando baños electrolíticos agresivos, en donde el incremento en la velocidad de disolución química produce un adelgazamiento de las paredes, promoviendo de esta manera la aparición de **puntos críticos** a lo largo del tubo (**Figura 3.21f – ampliación**). Así, el estrés localizado en estos puntos de pared ultra-delgada (< 10 nm) puede contribuir al colapso estructural de los tubos mecánicamente debilitados, ya sea por deformación plástica o por la fractura transversal total del tubo.

Con el propósito de obtener películas de NT- TiO_2 con una alta calidad estructural, se implementó un postratamiento de secado con CO_2 -SC [55], incluso para las condiciones de síntesis en las cuales se encuentra promovida la formación de *nanograss*. La caracterización morfológica por FE-SEM de las películas sintetizadas bajo las mismas condiciones discutidas (**Figura 3.20**) y con la implementación de un tratamiento de secado con CO_2 -SC (**Sección 2.2.1.2**) se llevó a cabo, encontrando un importante efecto de este último en la morfología (**Figura 3.24**). En cuanto a la formación de *nanograss*, se observa la misma tendencia encontrada anteriormente (**Figura 3.20**) pero con una importante mejora en términos de la deflexión y aglomeración de tubos. Incluso para el menor contenido de agua (**Figuras 3.24a,b**), la apariencia del *nanograss* presenta diferencias respecto de su correspondiente sin tratamiento de secado con CO_2 -SC (**Figuras 3.20a,b**), lográndose evidenciar la delgadez de estos fragmentos de tubo sin aglomerar. En este sentido, resulta claro que el postratamiento de secado con CO_2 -SC previene la aglomeración de tubos y de fragmentos de estos por medio de una disminución drástica de las fuerzas de capilaridad en la superficie, incluso cuando las propiedades mecánicas del material no son favorables como para preservar la orientación de la estructura, como es el caso de nanotubos largos o de paredes delgadas [24,55]. Sin embargo, a pesar de las notorias mejoras obtenidas, la principal desventaja del tratamiento de secado con CO_2 -SC radica en su demanda de tiempo, principalmente, en lo que respecta a la preparación previa de la muestra (**Sección 2.2.1.2**). En adición, cabe destacar que, para eventuales etapas de modificación, caracterización y/o aplicación de las películas de NT- TiO_2 , la posible re-exposición a diferentes solventes, especialmente soluciones acuosas, demandaría la implementación de una nueva etapa de secado con CO_2 -SC.

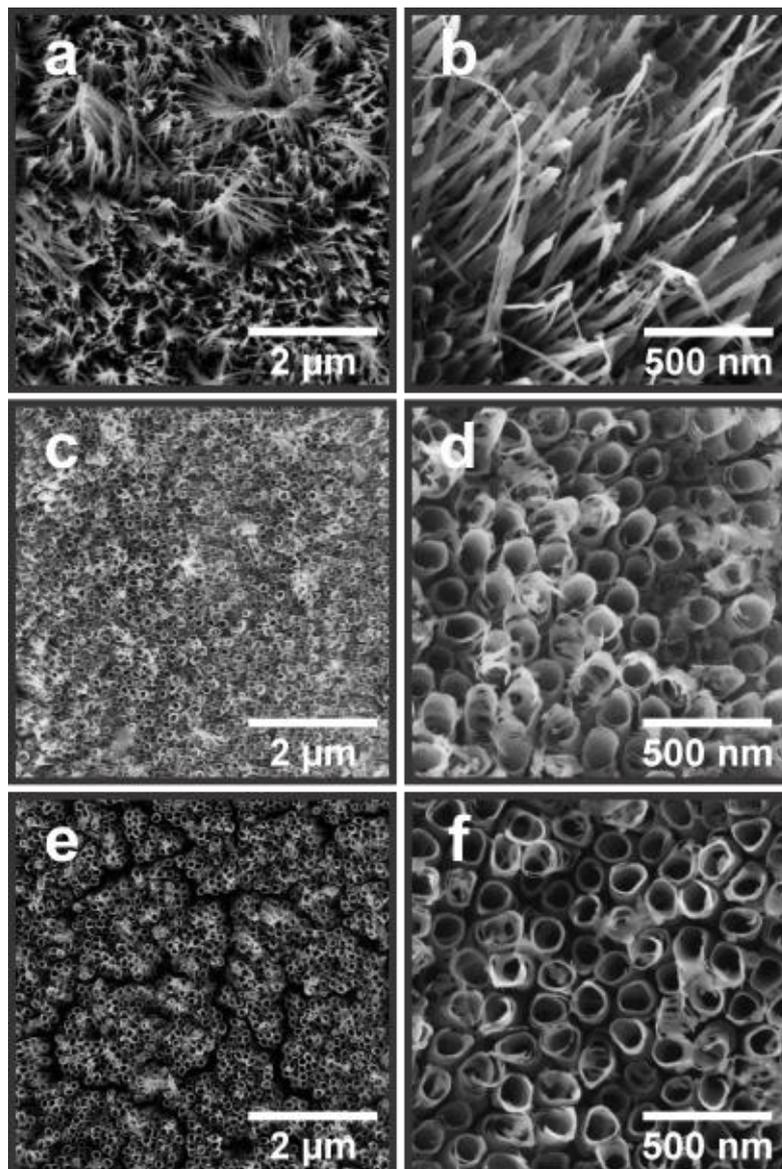


Figura 3.24. Imágenes FE-SEM de vista superior correspondiente a películas de NT- TiO_2 sintetizadas a $5\text{ }^\circ\text{C}$, aplicando un potencial de 40 V durante 6 h en un baño electrolítico no etanólico, preparado con $0,8\%$ v/v de NH_4F + $X\%$ v/v de H_2O + $(100-X)\%$ v/v de etilenglicol, después de la implementación de tratamiento de secado con $\text{CO}_2\text{-SC}$. En donde X : 3 (a,b); 9 (c,d) y 15 (e,f).

3.4.2.2 Efecto del contenido de etanol como aditivo

Con el propósito de minimizar la formación de *nanograss* disminuyendo la viscosidad del baño electrolítico y sin el agregado de grandes cantidades de agua, se realizaron diferentes adiciones de etanol a mezclas W/EG, manteniendo un 3% v/v de agua como contenido de referencia. Similarmente al análisis ya realizado, la determinación cuantitativa de la viscosidad para los distintos baños electrolíticos etanólicos permite evidenciar que la adición de etanol conduce a una disminución de la viscosidad en un 38,9% para el baño con mayor contenido de etanol (20% v/v), variación que resulta semejante a la obtenida con el mayor contenido de agua (15% v/v) (**Figura 3.22a**).

Para todas las síntesis con agregado de etanol, la respuesta electroquímica exhibió un comportamiento inusual (**Figura 3.25**). Si bien al inicio de cada anodizado se observa una caída drástica de j , no fue posible evidenciar de forma clara las tres etapas normalmente esperadas (**Figura 3.2**). Observaciones similares han sido reportadas para anodizados en etanol [73]. En comparación con los perfiles en función del contenido de agua (**Figura 3.19a**), la adición de etanol da lugar a valores de j mayores, aún cuando se comparan baños de viscosidades estrechamente similares (como 15:85 W/EG en **Figura 3.19a** y 3:20:77 W/E/EG en **Figura 3.25a**). Esto sugiere que las diferencias observadas pueden deberse a la naturaleza del baño electrolítico, en donde una fracción del etanol puede reaccionar sobre el ánodo y ser oxidado, considerando los elevados potenciales aplicado durante la síntesis (40 V).

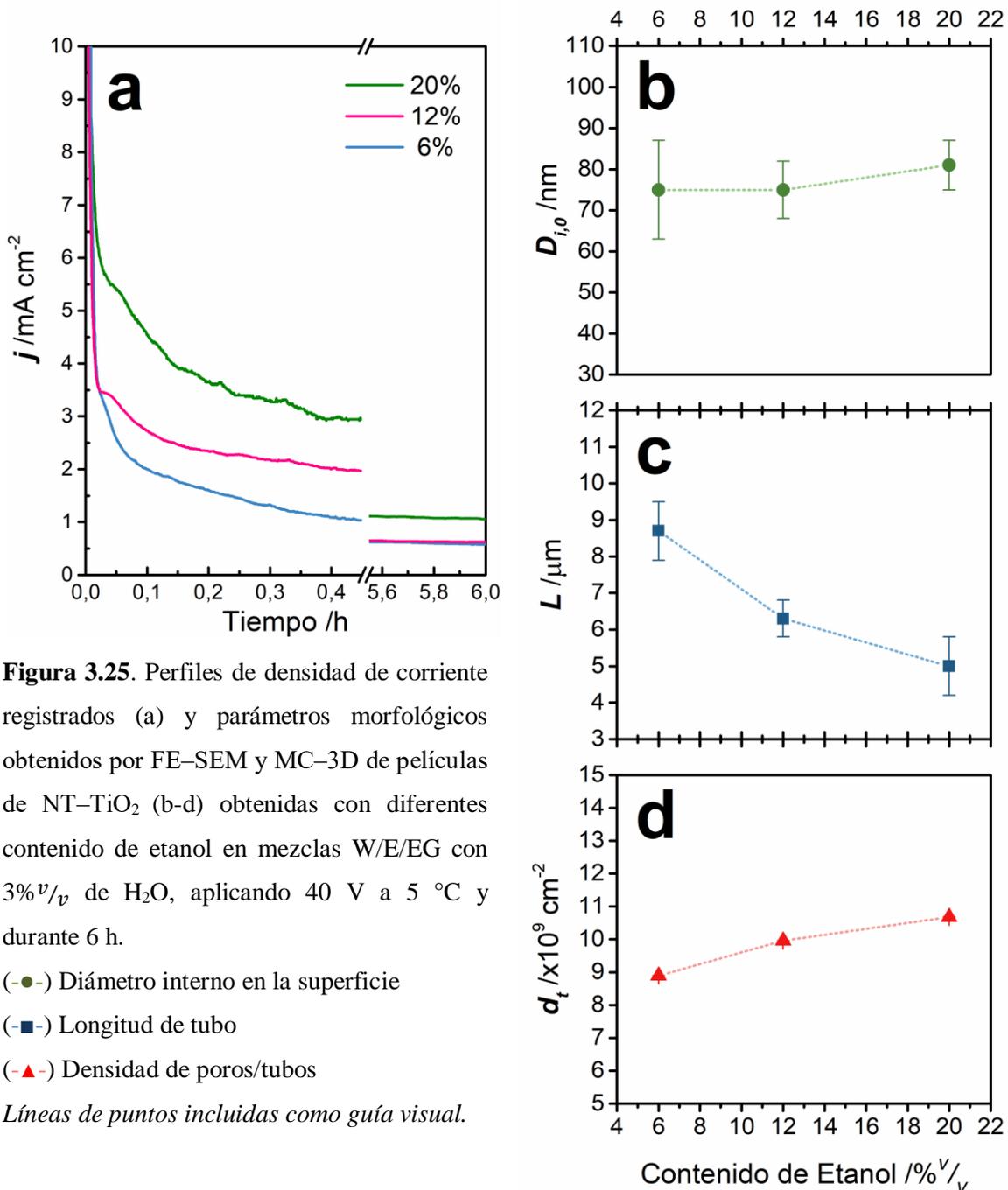


Figura 3.25. Perfiles de densidad de corriente registrados (a) y parámetros morfológicos obtenidos por FE-SEM y MC-3D de películas de NT- TiO_2 (b-d) obtenidas con diferentes contenido de etanol en mezclas W/E/EG con 3% v/v de H_2O , aplicando 40 V a 5 °C y durante 6 h.

(-●-) Diámetro interno en la superficie

(-■-) Longitud de tubo

(-▲-) Densidad de poros/tubos

Líneas de puntos incluidas como guía visual.

Por otra parte, la caracterización morfológica por FE-SEM de las películas sintetizadas con diferentes contenidos de etanol en mezclas W/E/EG arrojó una serie de interesantes resultados (**Figuras 3.26**). En lo que respecta a la película sintetizada con menor contenido de etanol (3:6:91) (**Figuras 3.26a,b**), esta exhibe una leve menor formación de *nanograss* en la superficie en comparación a la obtenida con el mismo contenido de agua en un baño no etanólico (**Figuras 3.20a,b**). Por otra parte, cuando el contenido de etanol aumenta hasta 20% v/v , la película de NT- TiO_2 obtenida presenta una superficie completamente libre de *nanograss*, pudiéndose observar claramente la

boca de los nanotubos y en donde además no se advierte ningún indicio de aglomeración o deflexión de estos (**Figuras 3.26e,f**). Adicionalmente, para la película obtenida con 20% *v/v* de etanol, los tubos presentan mayor simetría, con diámetros más homogéneos a lo largo de toda la superficie de la película en comparación con aquellos obtenidos con alto contenido de agua y secado con CO₂-SC (**Figuras 3.24e,f**). Esta evidencia claramente indica que el uso de medios de baja viscosidad resulta clave para la obtención de películas de NT-TiO₂ libres de *nanograss* a partir de medios preparados a base de etilenglicol y con un alto contenido de iones fluoruro (0,8% *p/v*).

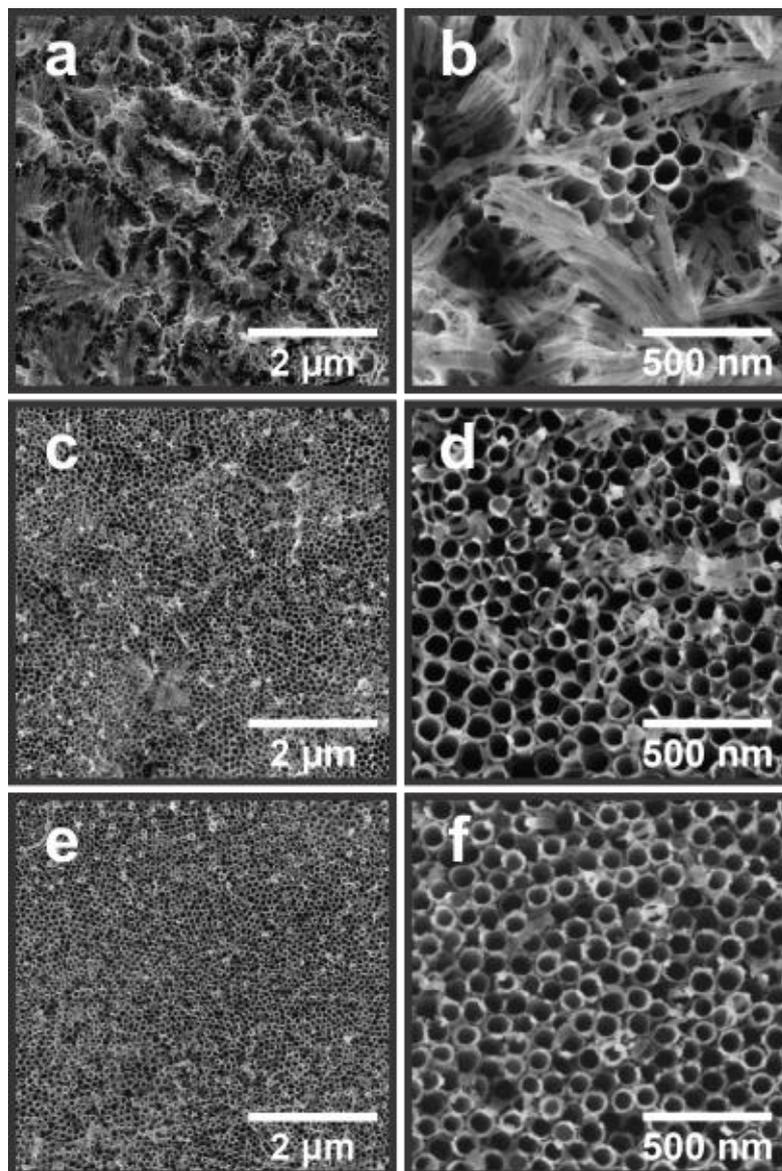


Figura 3.26. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂ sintetizadas a 5 °C, aplicando 40 V durante 6 h en un baño etanólico, preparado con 0,8% *p/v* de NH₄F + 3% *v/v* de H₂O + X% *v/v* de etanol + (97-X)% *v/v* de etilenglicol. Donde X: 6 (a,b); 12 (c,d) y 20 (e,f).

En cuanto a la variación de L , resulta claro que existe una disminución de la eficiencia de crecimiento, atribuido a reacciones paralelas sobre el ánodo con el contenido de etanol.

Similarmente a las tendencias encontradas en función del contenido de agua (**Figura 3.19c** y **Tabla 3.1**), al aumentar el contenido de etanol se observó una disminución en el espesor de pared de tubo (**Tabla 4.2**) y una disminución en la longitud de tubo (**Figura 3.25c**), como variaciones más relevantes.

Tabla 3.2

Valores estadísticos del espesor de pared de tubo (E_p) para películas obtenidas con distinto contenido de etanol en baños electrolíticos preparados en mezcla W/E/EG.

Agua:Etanol:Etilenglicol	E_p/nm
3:6:91	$(3 \pm 2) \times 10^1$
3:12:85	(30 ± 5)
3:20:77	(23 ± 4)

Por su parte, el espesor de pared y la dispersión de valores dada por el error asociado exhiben una disminución con el agregado de etanol. Ambas tendencias son atribuidas a un mayor transporte de especies químicas debido a la disminución en la viscosidad. Esto, por un lado, genera una mayor velocidad de disolución química del óxido, lo que explica la disminución de la magnitud del espesor de pared, mientras que, por otro, promueve un gradiente de fluoruro moderado a lo largo de los tubos que conduce a una disolución química más homogénea. Esto último queda reflejado en la transición desde una cavidad interna con forma de “V” (**Figuras 3.27a,b**) hacia una con forma de “U” (**Figuras 3.27e,f**).

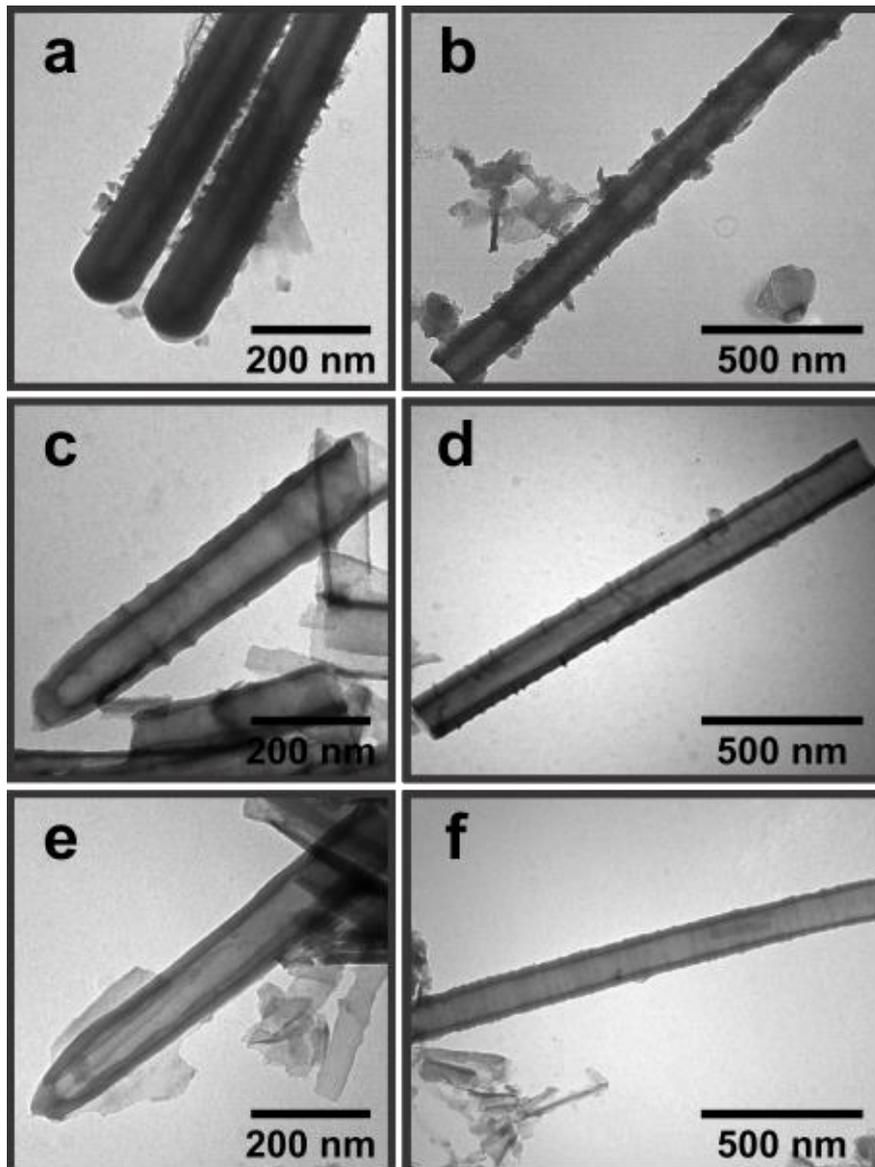


Figura 3.27. Imágenes TEM(80) de fragmentos de nanotubos de TiO_2 correspondientes a películas sintetizadas a $5\text{ }^\circ\text{C}$, aplicando un potencial de 40 V durante 6 h en un baño electrolítico etanólico, preparado con $0,8\% \text{ }^p/v$ de NH_4F + $3\% \text{ }^v/v$ de H_2O + $X\% \text{ }^v/v$ de etanol + $(97-X)\% \text{ }^v/v$ de etilenglicol. En donde X: 6 (a,b); 12 (c,d) y 20 (e,f).

Adicionalmente, la variación del espesor de pared resumida en la **Tabla 3.1** (**efecto del contenido de agua**) resulta más pronunciada que aquella advertida en la **Tabla 3.2** (**efecto del contenido de etanol**). Por ejemplo, a pesar de que la mezcla no etanólica 15:85 y la mezcla etanólica 3:20:77 exhiben viscosidades similares (**Figura 3.22a**), el valor de espesor de pared es menor empleando la mezcla no etanólica como medio de síntesis. Estos resultados indicarían que el incremento de la velocidad de disolución química es mayor cuando la viscosidad es modificada incrementando el contenido de agua en comparación con la adición de etanol, lo que podría estar asociado

a una mayor solvatación de las especies químicas por parte de las moléculas de agua. Consecuentemente, las películas de NT- TiO_2 obtenidas resultan más frágiles y susceptibles a sufrir fracturas. Contrariamente, el uso de mezclas etanólicas promueve nanotubos con paredes de mayor espesor, lo que les confiere una mayor estabilidad frente a los efectos de deflexión lateral y minimiza las fuerzas de capilaridad debido a la disminución de la tensión superficial del medio (**Figura 3.22b**). Estas características le confieren a este tipo de medio de síntesis una importante ventaja, ya que evita la necesidad de implementar postratamientos como el secado con CO_2 -SC (**Figura 3.28**).

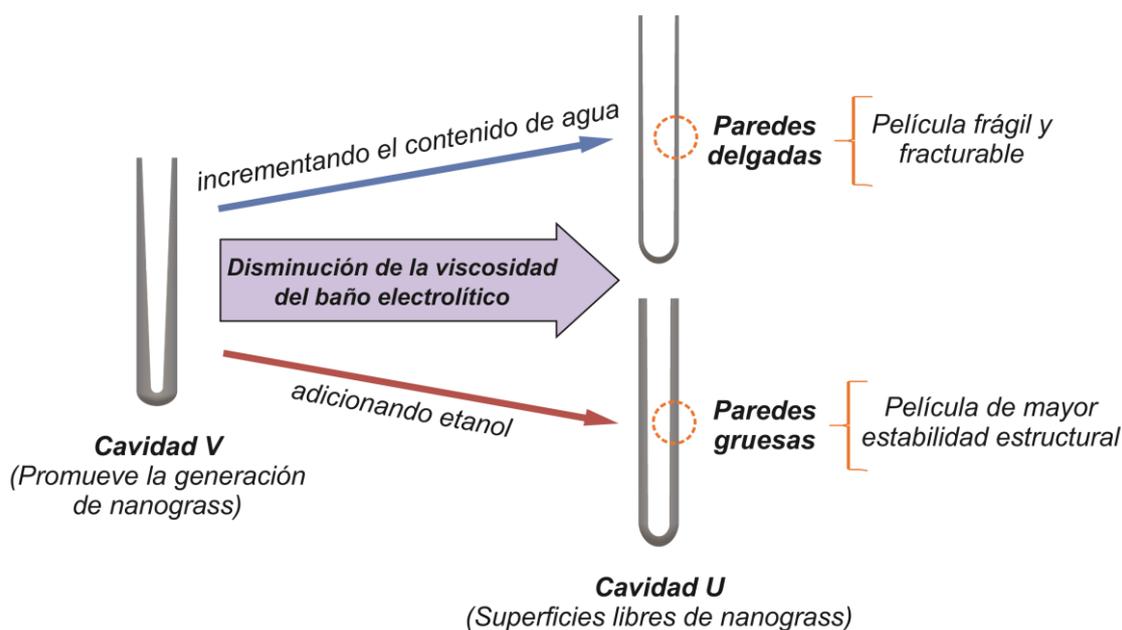


Figura 3.28. Representación del efecto de la viscosidad del medio de síntesis en el espesor de la pared de tubo.

En base a los resultados aquí obtenidos, resulta claro que películas de NT- TiO_2 de gran calidad estructural pueden ser sintetizadas controlando la viscosidad del medio en baños electrolíticos preparados a base de etilenglicol, ya sea incrementando el contenido de agua, así como también empleando etanol como aditivo. Particularmente, el contenido de agua afecta directamente la velocidad de disolución química del óxido, así como también el gradiente de concentración de fluoruro a lo largo de tubo. Este efecto promueve tanto una superficie libre de *nanograss* como así también una cavidad interna de tubo con forma “U” (**Figuras 3.20e,f; 3.21e,f y 3.28**), similarmente a las películas obtenidas utilizando soluciones acuosas de HF [74]. Sin embargo, contenidos de agua muy elevados promueven películas con nanotubos frágiles y fáciles de fracturar debido al espesor delgado de sus paredes. En este sentido, la adición de etanol al medio

de síntesis, manteniendo un bajo contenido de agua en baños electrolíticos con un alto contenido de fluoruro, permite obtener películas de NT- TiO_2 libres de *nanograss* y con una gran estabilidad estructural frente a las eventuales fuerzas de capilaridad (**Figuras 3.26e,f; 3.27e,f y 3.28**). La contundente evidencia experimental obtenida da cuenta de la relevancia que puede alcanzar la disolución química durante el anodizado, lo que resulta en concordancia con algunas consideraciones por parte del FADM.

3.5 La estrategia del doble anodizado

A raíz de reportes basados en la síntesis electroquímica de membranas de NP- Al_2O_3 [75], la variante conocida como **doble anodizado** fue introducida para el anodizado de titanio. Tal como lo sugiere su nombre, esta estrategia implica la síntesis de una primera película de NT- TiO_2 , la cual es removida por completo del titanio metálico, para luego reutilizar este sustrato en un segundo anodizado. Referido a esta estrategia, se ha reportado que su implementación conduce a películas con un mayor grado de ordenamiento de los nanotubos en la película [76,77].

3.5.1 Efecto de la implementación de un doble anodizado

Para abordar la implementación de la estrategia de doble anodizado en la síntesis de películas de NT- TiO_2 , se realizó un estudio en función del tiempo de anodizado. Para ello, se emplearon condiciones experimentales similares a las utilizadas en la **Sección 3.3.1**. Conforme a esto, tanto el primer anodizado como el segundo se realizaron bajo las mismas condiciones, con temperatura controlada a 5 °C y aplicando un pulso de potencial de 40 V. El baño orgánico empleado, preparado a base de etilenglicol con 3% v/v de H_2O y 0,2% p/v de NH_4F , fue renovado entre el primer y segundo anodizado para evitar efectos de conductividad¹². El intervalo de tiempo estudiado se extendió desde 2 a 12 horas (con anodizados de 2; 4; 6 y 12 horas). Con el objeto de evaluar el efecto de esta estrategia, los resultados conseguidos mediante un doble anodizado son presentados en conjunto con los correspondientes obtenidos

¹² Se ha encontrado que la reutilización del baño electrolítico en sucesivos anodizados conduce a un aumento en su conductividad, producto de la continua generación de la especie $[\text{TiF}_6]^{2-}$ a lo largo de cada anodizado según (R.3.2) y (R.3.4). Estos efectos han sido correlacionados con aumentos en las densidades de corriente, así como también en la obtención de películas con mayor espesor [6,88].

mediante un solo anodizado (simple anodizado) en el intervalo correspondiente de 1 a 12 horas.

En la **Figura 3.29a** se presentan a modo comparativo las respuestas *j-t* obtenidas durante la primera media hora en un primer y segundo anodizado. En particular y como se ha visto hasta aquí, durante este intervalo de tiempo es donde se evidencian las principales diferencias en la respuesta electroquímica. Principalmente, se observa que durante el segundo anodizado se obtiene una mayor densidad de corriente y un desplazamiento del máximo hacia tiempos menores, respecto de un primer anodizado. Observaciones similares se han realizado para membranas de NP-Al₂O₃ [78,79], en donde estas fueron atribuidas a las diferentes condiciones de la superficie entre el primer y segundo anodizado. Concretamente, se conoce que tras el primer anodizado, tanto para titanio como para aluminio, el sustrato metálico presenta una topografía característica conformada por cavidades [77,79]. En efecto, estas cavidades no sólo le confieren al sustrato una mayor área superficial que explicaría el aumento en la densidad de corriente, sino que también promoverían una nucleación más temprana [78,79].

A partir de la caracterización por FE-SEM de vista superior (**Figura 3.30**), se observó una evolución morfológica semejante a la encontrada mediante simple anodizado en función del tiempo (**Figuras 3.5e-g**), pero mostrando un mejor ordenamiento de las cavidades. Hasta las 6 horas de anodizado, las estructuras presentan apariencia nanoporosa en la superficie (**Figuras 3.30a-c**), mientras que entre 6 y 12 horas de anodizado se produce la **separación superficial**, logrando observarse una estructura nanotubular desde vista superior (**Figura 3.30d**).

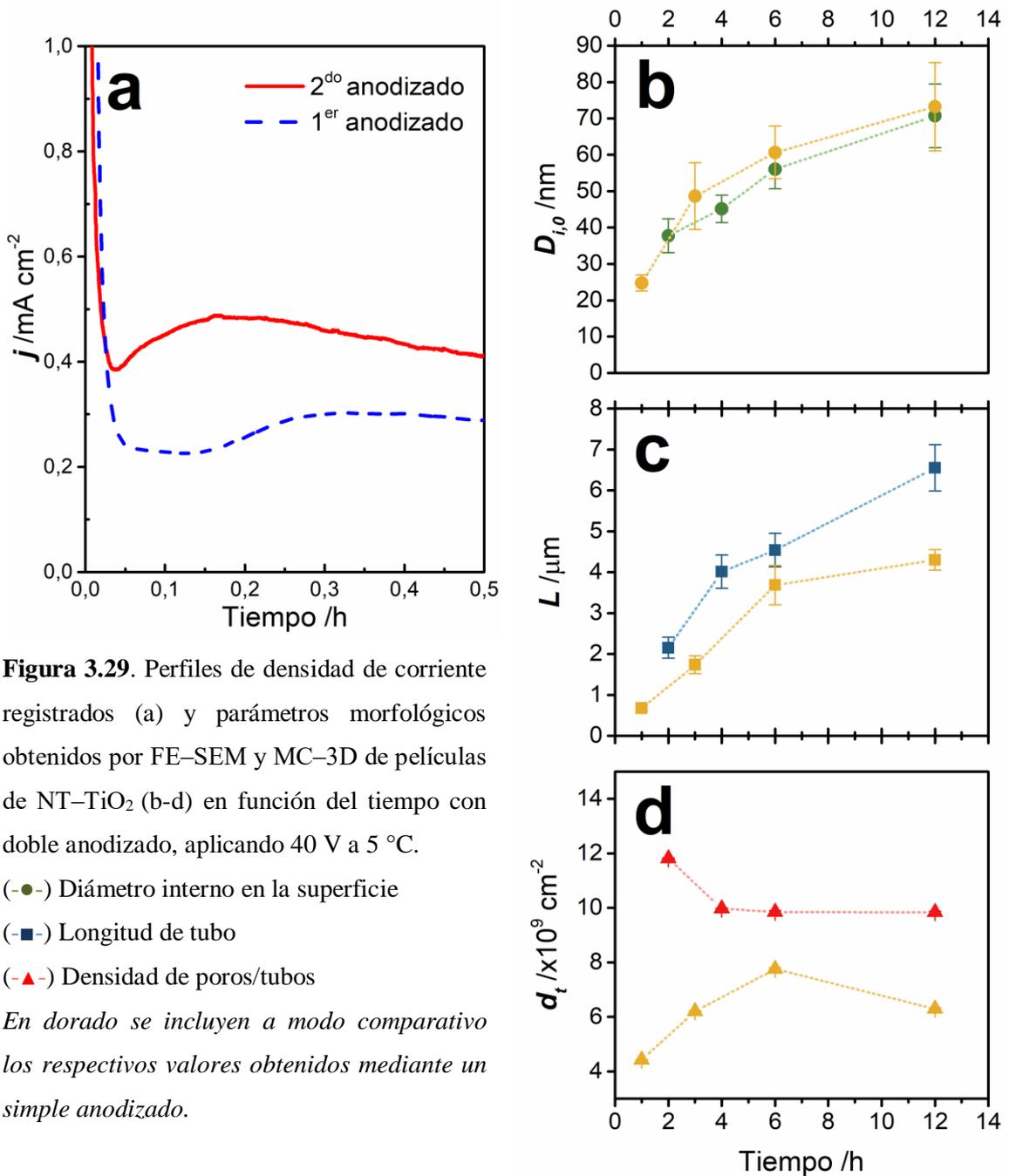


Figura 3.29. Perfiles de densidad de corriente registrados (a) y parámetros morfológicos obtenidos por FE-SEM y MC-3D de películas de NT- TiO_2 (b-d) en función del tiempo con doble anodizado, aplicando 40 V a 5 °C. (●) Diámetro interno en la superficie (■) Longitud de tubo (▲) Densidad de poros/tubos En dorado se incluyen a modo comparativo los respectivos valores obtenidos mediante un simple anodizado.

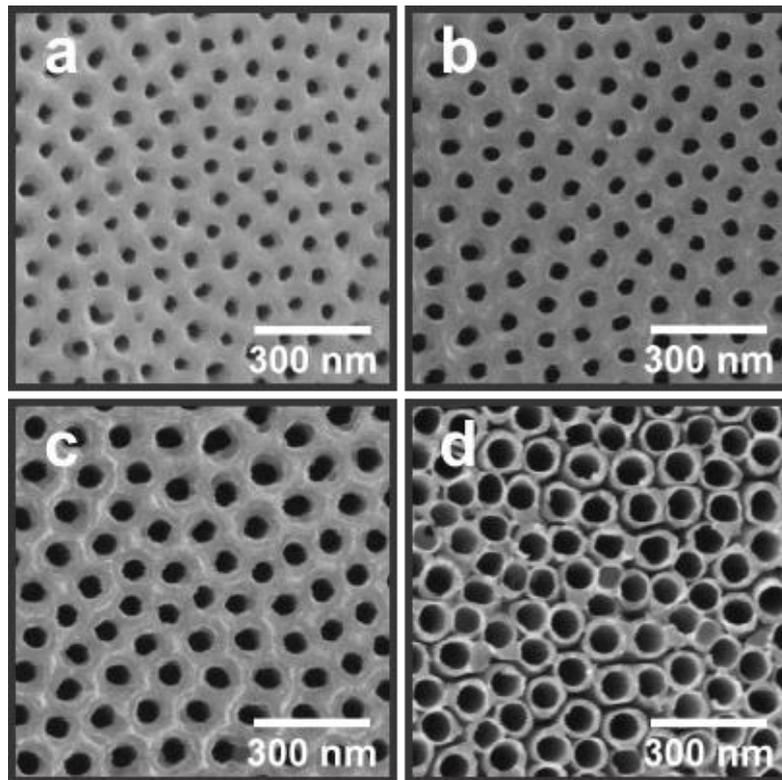


Figura 3.30. Imágenes FE–SEM de vista superior correspondiente a películas de NT-TiO₂ sintetizadas por medio de la estrategia de doble anodizado a 5 °C, aplicando un potencial de 40 V, en un baño electrolítico preparado a base de etilenglicol, conteniendo 0,2% v/v de NH₄F + 3% v/v de H₂O y con distintos tiempos de anodizado: 2 (a); 4 (b); 6 (c) y 12 horas (d).

En términos cualitativos, desde una vista superior se advierte un mayor grado de ordenamiento de las cavidades en la capa porosa tras un doble anodizado (**Figuras 3.30a-c**), en comparación a lo obtenido mediante un simple anodizado (**Figuras 3.5e,f**). Esta optimización ha sido atribuida anteriormente al estado superficial del sustrato de titanio previo a cada anodizado [77]. La caracterización de estas superficies muestra notorias diferencias (**Figura 3.31**), dadas principalmente por la aparición de un patrón tras el primer anodizado (**Figura 3.31b**), el cual ya fue introducido anteriormente (**Figura 3.13b**).

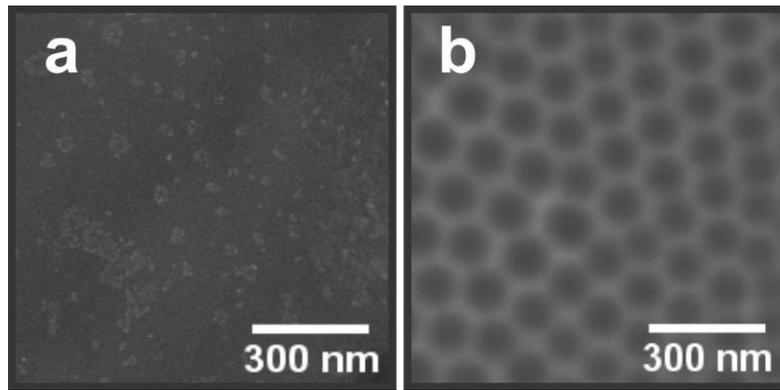


Figura 3.31. Imágenes FE–SEM de vista superior de la superficie de titanio inicial (a) y después (b) del primer anodizado.

Por otra parte, la caracterización topográfica obtenida por AFM del sustrato de titanio después del primer anodizado y de la base de la película (**Sección 2.3.4**), indica que el patrón observado se corresponde con arreglos de cavidades de algunos pocos nanómetros de profundidad (~ 10 nm) (**Figura 3.32b**), las cuales se complementan con la topografía observada en la base de la película (**Figura 3.32a**). Los resultados obtenidos indican que el estado de la superficie de titanio define la forma en la que la disolución química promueve la apertura de las burbujas de oxígeno. En este sentido, las cavidades formadas sobre la superficie de titanio, tras el primer anodizado, favorecen la disolución química del óxido en estos puntos durante el segundo anodizado, lo que se traduce en una capa porosa con mayor grado de ordenamiento. Estas cavidades sobre el sustrato metálico, conocidas en bibliografía como *dimples* [76], no pueden ser explicadas de forma consistente a través del FADM. A diferencia de este modelo, el OBMM plantea que las burbujas de oxígeno, generadas dentro de la fase óxido, ejercen presiones elevadas a sus alrededores a medida que crecen (**Figura 3.33**) [7]. Estas presiones ejercidas serían las promotoras de la fenomenología observada en el sustrato metálico tras el anodizado. Conclusiones similares han resultado de estudios con anodizados de W [29], en donde además se ha propuesto que la migración de iones a través del óxido se da alrededor de las burbujas formadas (**Figura 3.33**). En este sentido, existen sólidos argumentos para considerar la nucleación de poros/tubos en torno a la formación de burbujas de O_2 dentro de la fase óxido como lo propone el OBMM.

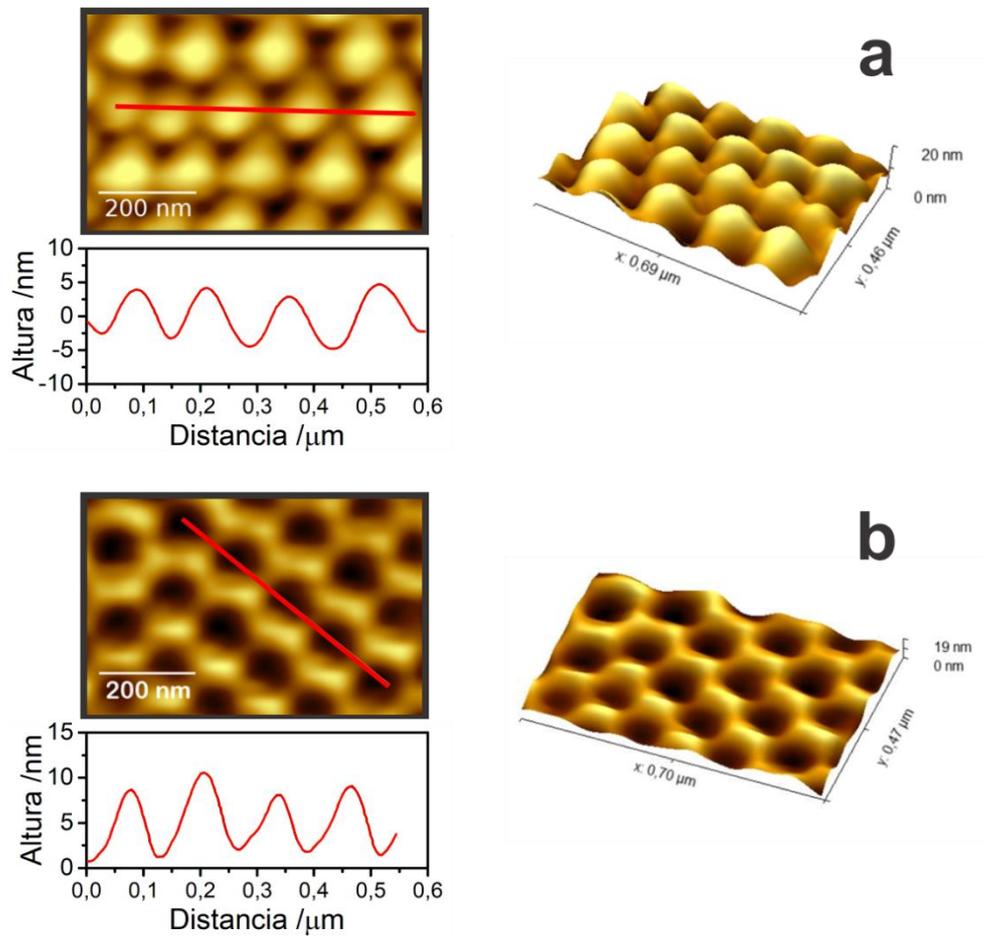


Figura 3.32. Imágenes AFM en modo contacto, perfiles de altura y representaciones 3D correspondientes a la topografía en la región de titanio expuesto (a) y en la base de la película de NT- TiO_2 (b) tras un primer anodizado.

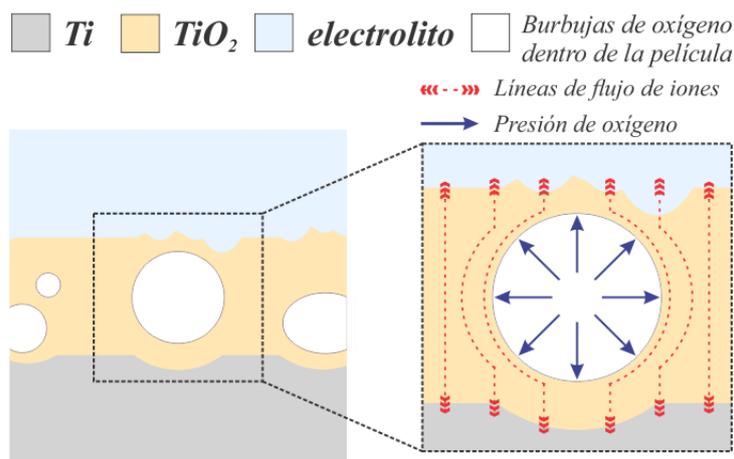


Figura 3.33. Formación de burbujas de oxígeno dentro de la película de óxido según el OBMM. En la ampliación se representan las líneas de flujo de iones por la presencia de la burbuja y la presión que ejerce el O_2 alrededor de esta.

Al analizar los parámetros geométricos, se encontró que $D_{i,0}$ y L exhiben el mismo comportamiento respecto a un simple anodizado, mostrando un aumento en función del tiempo (**Figura 3.29b,c**). En particular, la tendencia encontrada para $D_{i,0}$ se corresponde en muy buena medida con la observada para un simple anodizado, por lo que, respecto a esta variable, no hay diferencia entre ambas estrategias. Por otra parte, el valor de L para películas obtenidas con doble anodizado tiende a ser de mayor en comparación con las obtenidas con simple anodizado. Esto resulta consistente con el aumento observado en la densidad de corriente (**Figura 3.29a**), el cual puede ser atribuido a la mayor área superficial que le confiere el arreglo de cavidades al sustrato metálico (**Figura 3.31b**).

Por su parte, d_t no muestra variaciones considerables en todo el intervalo de tiempo estudiado, lo que sugiere que la densidad máxima se alcanza en por lo menos 2 horas y se mantiene prácticamente constante hasta 12 horas de anodizado **Figura 3.29d**. Sin embargo, puede notarse que, en general, la densidad de tubos aumenta respecto a un simple anodizado. Esto puede ser entendido a raíz de la optimización del ordenamiento de tubos en la película. En este sentido, se ha demostrado que la implementación de un doble anodizado conduce a un aumento en el número de dominios con arreglos hexagonales de tubos [76]. Este tipo de arreglo representa la unidad de organización de mayor empaquetamiento, por lo que se espera que conforme aumente el número de dominios con arreglos hexagonal, incremente la densidad de tubos.

3.6 Conclusiones

Se evaluaron distintos tipos de parámetros implicados en la síntesis de películas de NT- TiO_2 por anodizado electroquímico de titanio y su impacto en la morfología resultante. El tiempo de anodizado, el potencial aplicado y la temperatura, demostraron tener efecto directo sobre parámetros geométricos de las películas, lo que posibilita el control de parámetros como el diámetro interno en la superficie y la longitud de los nanotubos, en la escala del nanómetro y el micrómetro, respectivamente.

Por otra parte, se analizó el efecto de variables asociadas a la composición del baño electrolítico, encontrando que estas tienen un significativo efecto en lo que refiere a la calidad estructural de las películas. Dentro de este conjunto de variables, la concentración de NH_4F demostró promover, por disolución química, la fractura

longitudinal de los nanotubos durante el anodizado tras la separación superficial. Este tipo de fracturas da origen a la formación de fibras de óxido (*nanograss*) extendidas por toda la superficie de las películas, cubriendo significativamente la boca de los nanotubos.

En base a reportes previos, se estudió el efecto de la viscosidad del baño electrolítico, preparado a base de etilenglicol, en la formación de *nanograss* durante el anodizado de titanio. La evidencia obtenida indica que la formación de *nanograss* puede ser controlada a partir de la regulación de la viscosidad del medio de síntesis. La disminución de la viscosidad por medio de la adición de un solvente con viscosidad intrínseca baja y química similar a la del etilenglicol, como el etanol, promueve una disolución química homogénea a lo largo de la longitud de los tubos, así como también la inhibición de su aglomeración y fractura en la superficie de la película. La estrategia de síntesis propuesta consta de una sola etapa y permite obtener películas de NT-TiO₂ de gran calidad estructural, es decir, libres de *nanograss* y con propiedades mecánicas que evitan la necesidad de implementar tratamientos de secado con CO₂-SC, los cuales representan una importante demanda de tiempo.

Adicionalmente se evaluó la implementación de la estrategia de doble anodizado. Los resultados indican que mediante esta estrategia se obtiene un mayor grado de ordenamiento de los nanotubos en la película respecto del obtenido mediante un simple anodizado. En particular, este ordenamiento presenta dominios de nanotubos en arreglos hexagonales, lo que conduce a un mayor empaquetamiento y consecuentemente a una mayor densidad.

Paralelamente, los perfiles de densidad de corriente registrados durante los anodizados y las morfologías resultantes de las películas NT-TiO₂ fueron interpretados en función de los modelos de **Disolución Química Asistida por Campo** y de **Molde de Burbuja de Oxígeno**. Los resultados obtenidos sugieren un carácter complementario entre ambos a partir de algunas ideas puntuales de cada modelo para una interpretación fenomenológica consistente.

3.7 Bibliografía del capítulo

- [1] Sulka, G. D. Introduction to anodization of metals. En *Nanostructured Anodic Metal Oxides*; Elsevier, **2020**; pp 1-34.
- [2] Albella, J. M.; Montero, I.; Martinez-Duart, J. M. A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation. *Electrochim. Acta* **1987**, 32 (2), 255-258.
- [3] Dignam, M. J. The Kinetics of the Growth of Oxides. En *Electrochemical Materials Science*; Springer, **1981**; pp 247-306.
- [4] Sulka, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. En *Nanostructured Materials in Electrochemistry*; Wiley-VCH, **2008**, pp 1-116.
- [5] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, 50 (13), 2904-2939.
- [6] 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 (12), 377-406.
- [7] 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 (32), 12474-12481.
- [8] Zhu, W.; Liu, X.; Liu, H.; Tong, D.; Yang, J.; Peng, J. An efficient approach to control the morphology and the adhesion properties of anodized TiO₂ nanotube arrays for improved photoconversion efficiency. *Electrochim. Acta* **2011**, 56 (6), 2618-2626.
- [9] Ghicov, A.; Albu, S. P.; Hahn, R.; Kim, D.; Stergiopoulos, T.; Kunze, J.; Schiller, C. A.; Falaras, P.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Critical factors for the conversion efficiency. *Chem. - An Asian J.* **2009**, 4 (4), 520-525.
- [10] Marien, C. B. D.; Cottineau, T.; Robert, D.; Drogui, P. TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 194 (2), 1-6.
- [11] Park, J.; Bauer, S.; Von Der Mark, K.; Schmuki, P. Nanosize and vitality: TiO₂ nanotube diameter directs cell fate. *Nano Lett.* **2007**, 7 (6), 1686-1691.

- [12] Park, J.; Bauer, S.; Schmuki, P.; Von Der Mark, K. Narrow window in nanoscale dependent activation of endothelial cell growth and differentiation on TiO₂ nanotube surfaces. *Nano Lett.* **2009**, *9* (9), 3157-3164.
- [13] Hazra, A.; Bhowmik, B.; Dutta, K.; Chattopadhyay, P. P.; Bhattacharyya, P. Stoichiometry, length, and wall thickness optimization of TiO₂ nanotube array for efficient alcohol sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (18), 9336-9348.
- [14] Macak, J. M.; Hildebrand, H.; Marten-Jahns, U.; Schmuki, P. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621* (2), 254-266.
- [15] Beranek, R.; Hildebrand, H.; Schmuki, P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (3), 23-25.
- [16] Chen, C.-C.; Hsieh, S.-J. Evaluation of Fluorine Ion Concentration in TiO₂-NT Anodization Process. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (6), 125.
- [17] Berger, S.; Kunze, J.; Schmuki, P.; LeClere, D.; Valota, A. T.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO₂-nanotubes. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (24), 5942-5948.
- [18] 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.
- [19] Valota, A.; Curioni, M.; Leclere, D. J.; Skeldon, P.; Falaras, P.; Thompson, G. E. Influence of Applied Potential on Titanium Oxide Nanotube Growth. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (12), 243.
- [20] Yoriya, S.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Grimes, C. A. Fabrication of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays using dimethyl sulfoxide electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (37), 13770-13776.
- [21] Kulkarni, M.; Mazare, A.; Schmuki, P.; Iglíc, A. Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces. *Adv. Mater. Lett.* **2016**, *7* (1), 23-28.
- [22] Naduvath, J.; Bhargava, P.; Mallick, S. Mechanism of titania nanograss formation during anodization. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *626*, 15-19.

- [23] 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* (1), 18.
- [24] Paulose, M.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Peng, L.; Popat, K. C.; Mor, G. K.; Desai, T. A.; Grimes, C. A. TiO₂ Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (41), 14992-14997.
- [25] Merve, İ.; Ercan, B. Anodization of titanium alloys for orthopedic applications. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2019**, *13* (1), 28-45.
- [26] Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Mukherjee, N.; Grimes, C. A. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *J. Mater. Res.* **2003**, *18* (11), 2588-2593.
- [27] Zhao, J.; Wang, X.; Chen, R.; Li, L. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Solid State Commun.* **2005**, *134* (10), 705-710.
- [28] Habazaki, H.; Uozumi, M.; Konno, H.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corros. Sci.* **2003**, *45* (9), 2063-2073.
- [29] Chen, W.-H.; Lai, M.-Y.; Tsai, K.-T.; Liu, C.-Y.; Wang, Y.-L. Spontaneous Formation of Ordered Nanobubbles in Anodic Tungsten Oxide during Anodization. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (38), 18406-18411.
- [30] Qiu, X.; Howe, J. Y.; Cardoso, M. B.; Polat, O.; Heller, W. T.; Parans Paranthaman, M. Size control of highly ordered HfO₂ nanotube arrays and a possible growth mechanism. *Nanotechnology* **2009**, *20* (45), 455601.
- [31] Fernandez, M.; Albella, J. M. Pore formation during the breakdown process in anodic Ta₂O₅ films. *Electrochem. Acta.* **1987**, *32* (1), 171-174.
- [32] 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.
- [33] Wang, J.; Lin, Z. Q. Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (10), 4026-4030.
- [34] Prakasam, H. E.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. A new benchmark for TiO₂ nanotube array growth by anodization. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (20), 7235-7241.

- [35] 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* (9), 1184-1186.
- [36] Albu, S. P.; Schmuki, P. Highly defined and ordered top-openings in TiO₂ nanotube arrays. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2010**, *4* (7), 151-153.
- [37] Taveira, L. V.; Macák, J. M.; Tsuchiya, H.; Dick, L. F. P.; Schmuki, P. Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH)₂SO₄ Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (10), 405.
- [38] Roy, P.; Albu, S. P.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: Higher efficiencies by well-defined tube tops. *Electrochem. commun.* **2010**, *12* (7), 949-951.
- [39] Kim, D.; Ghicov, A.; Schmuki, P. TiO₂ Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers "nanograss" for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Electrochem. commun.* **2008**, *10* (12), 1835-1838.
- [40] Albu, S. P.; Taccardi, N.; Paramasivam, I.; Hebert, K. R.; Schmuki, P. Oxide Growth Efficiencies and Self-Organization of TiO₂ Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (8), 697-703.
- [41] Li, Y.-M.; Young, L. Non-Thickness-Limited Growth of Anodic Oxide Films on Tantalum. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (9), 337.
- [42] Melody, B.; Kinard, T.; Lessner, P. The non-thickness-limited growth of anodic oxide films on valve metals. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, *1* (3), 126-129.
- [43] Valota, A.; LeClere, D. J.; Hashimoto, T.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Berger, S.; Kunze, J.; Schmuki, P. The efficiency of nanotube formation on titanium anodized under voltage and current control in fluoride/glycerol electrolyte. *Nanotechnology* **2008**, *19* (35), 355701.
- [44] 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*, 106532.
- [45] Yu, M.; Cui, H.; Ai, F.; Jiang, L.; Kong, J.; Zhu, X. Terminated nanotubes: Evidence against the dissolution equilibrium theory. *Electrochem. commun.* **2018**, *86*, 80-84.
- [46] Yu, M.; Huang, W.; Li, P.; Huang, H.; Zhang, K.; Zhu, X. Morphology evolution of TiO₂ nanotubes with additional reducing agent: Evidence of oxygen release. *Electrochem. commun.* **2019**, *98*, 28-32.

- [47] 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* (9), 589-593.
- [48] 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* (14), 145603.
- [49] Macak, J. M.; Schmuki, P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes. *Electrochim. Acta* **2006**, *52* (3), 1258-1264.
- [50] Shibata, T.; Zhu, Y.-C. The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium. *Corros. Sci.* **1995**, *37* (1), 133-144.
- [51] Yin, L.; Ji, S.; Liu, G.; Xu, G.; Ye, C. Understanding the growth behavior of titania nanotubes. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (5), 454-457.
- [52] Bonatto, F.; Venturini, J.; Frantz, A. C.; dos Santos, T. C. L.; Bergmann, C. P.; Brolo, A. G. One-step synthesis of nanograss-free TiO₂ nanotubes using DTPA-enriched electrolytes. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (18), 22345-22351.
- [53] 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.
- [54] Frank, A. J.; Kopidakis, N.; Lagemaat, J. Van De. Electrons in nanostructured TiO₂ solar cells: Transport, recombination and photovoltaic properties. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (13-14), 1165-1179.
- [55] 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* (12), 3739-3746.
- [56] Zhao, S.; Chen, Y.; Zhao, Z.; Jiang, L.; Zhang, C.; Kong, J.; Zhu, X. Enhanced capacitance of TiO₂ nanotubes topped with nanograss by H₃PO₄ soaking and hydrogenation doping. *Electrochim. Acta* **2018**, *266*, 233-241.
- [57] Du, K.; Liu, G.; Li, M.; Wu, C.; Chen, X.; Wang, K. Electrochemical reduction and capacitance of hybrid titanium dioxides - Nanotube arrays and "nanograss". *Electrochim. Acta* **2016**, *210*, 367-374.

- [58] 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* (27), 14279-14283.
- [59] Mazzarolo, A.; Lee, K.; Vincenzo, A.; Schmuki, P. Anodic TiO₂ nanotubes: Influence of top morphology on their photocatalytic performance. *Electrochem. commun.* **2012**, *22* (1), 162-165.
- [60] Cha, G.; Lee, K.; Yoo, J. E.; Killian, M. S.; Schmuki, P. Topographical study of TiO₂ nanostructure surface for photocatalytic hydrogen production. *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 423-430.
- [61] Wang, J.; Lin, Z. Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (4), 1257-1261.
- [62] Xu, H.; Zhang, Q.; Zheng, C.; Yan, W.; Chu, W. Application of ultrasonic wave to clean the surface of the TiO₂ nanotubes prepared by the electrochemical anodization. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (20), 8478-8480.
- [63] Song, Y. Y.; Lynch, R.; Kim, D.; Roy, P.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Efficient suppression of top etching during anodic growth: Key to improved high aspect ratio geometries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12* (7), 17-20.
- [64] Gui, Q.; Yu, D.; Li, D.; Song, Y.; Zhu, X.; Cao, L.; Zhang, S.; Ma, W.; You, S. Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO₂ nanotubes growth. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *314*, 505-509.
- [65] Asgari, V.; Noormohammadi, M.; Ramazani, A.; Kashi, M. A. A new approach to electropolishing of pure Ti foil in acidic solution at room temperature for the formation of ordered and long TiO₂ nanotube arrays. *Corros. Sci.* **2018**, *136*, 38-46.
- [66] Pourandarjani, A.; Nasirpour, F. Tuning substrate roughness to improve uniform growth and photocurrent response in anodic TiO₂ nanotube arrays. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (18), 22671-22679.
- [67] Fraoucene, H.; Hatem, D.; Vacandio, F.; Pasquinelli, M. TiO₂ Nanotubes with Nanograss Structure: The Effect of the Anodizing Voltage on the Formation Mechanism and Structure Properties. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48* (4), 2046-2054.
- [68] Valota, A.; LeClere, D. J.; Skeldon, P.; Curioni, M.; Hashimoto, T.; Berger, S.; Kunze, J.; Schmuki, P.; Thompson, G. E. Influence of water content on nanotubular anodic titania formed in fluoride/glycerol electrolytes. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (18), 4321-4327.

- [69] 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.
- [70] Chopra, N. G.; Benedict, L. X.; Crespi, V. H.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. Fully collapsed carbon nanotubes. *Nature.* **1995**, *377*, 135-138.
- [71] Yu, X.; Zhan, Z. The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9* (1), 516.
- [72] Shokuhfar, T.; Arumugam, G. K.; Heiden, P. A.; Yassar, R. S.; Friedrich, C. Direct compressive measurements of individual titanium dioxide nanotubes. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 3098-3102.
- [73] Michalska-Domańska, M.; Nyga, P.; Czerwiński, M. Ethanol-based electrolyte for nanotubular anodic TiO₂ formation. *Corros. Sci.* **2018**, *134*, 99-102.
- [74] Yoo, J. E.; Schmuki, P. Critical Factors in the Anodic Formation of Extremely Ordered Titania Nanocavities. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (11), 3389-3398.
- [75] Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **1995**, *268* (5216), 1466-1468.
- [76] Macak, J. M.; Albu, S. P.; Schmuki, P. Towards ideal hexagonal self-ordering of TiO₂ nanotubes. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters.* **2007**, *1* (5), 181-183.
- [77] Yeonmi, S.; Seonghoon, L. Self-organized regular arrays of anodic TiO₂ nanotubes. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3171-3173.
- [78] Zaraska, L.; Kurowska, E.; Sulka, G. D.; Senyk, I.; Jaskula, M. The effect of anode surface area on nanoporous oxide formation during anodizing of low purity aluminum (AA1050 alloy). *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18* (2), 361-368.
- [79] Yuan, J. H.; He, F. Y.; Sun, D. C.; Xia, X. H. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (10), 1841-1844.
- [80] Ozkan, S.; Nguyen, N. T.; Mazare, A.; Cerri, I.; Schmuki, P. Controlled spacing of self-organized anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochem. commun.* **2016**, *69*, 76-79.

- [81] Mohammadpour, A.; Waghmare, P. R.; Mitra, S. K.; Shankar, K. Anodic growth of large-diameter multipodal TiO₂ nanotubes. *ACS Nano* **2010**, *4* (12), 7421-7430.
- [82] Yoriya, S.; Grimes, C. A. Self-Assembled TiO₂ nanotube arrays by anodization of titanium in diethylene glycol: Approach to extended pore widening. *Langmuir* **2010**, *26* (1), 417-420.
- [83] Narayanan, R.; Kwon, T. Y.; Kim, K. H. TiO₂ nanotubes from stirred glycerol/NH₄F electrolyte: Roughness, wetting behavior and adhesion for implant applications. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *117* (2-3), 460-464.
- [84] Albu, S. P.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes grown in different organic electrolytes: Two-size self-organization, single vs. double-walled tubes, and giant diameters. *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* **2010**, *4* (8-9), 215-217.
- [85] Ruan, C.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Grimes, C. A. Fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (33), 15754-15759.
- [86] Paulose, M.; Shankar, K.; Yoriya, S.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Latempa, T. A.; Fitzgerald, A.; Grimes, C. A. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. *Journal of Physical Chemistry B*. **2006**, pp 16179-16184.
- [87] Shankar, K.; Mor, G. K.; Prakasam, H. E.; Yoriya, S.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: Use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells. *Nanotechnology* **2007**, *18* (6).
- [88] Lee, K.; Kim, J.; Kim, H.; Lee, Y.; Tak, Y.; Kim, D.; Schmuki, P. Effect of electrolyte conductivity on the formation of a nanotubular TiO₂ photoanode for a dye-sensitized solar cell. *J. Korean Phys. Soc.* **2009**, *54* (3), 1027-1031.

Capítulo 4

Modificación de películas de NT-TiO₂: *Cristalización de películas y síntesis in situ* *de nanopartículas de Ag*

4.1 Resumen

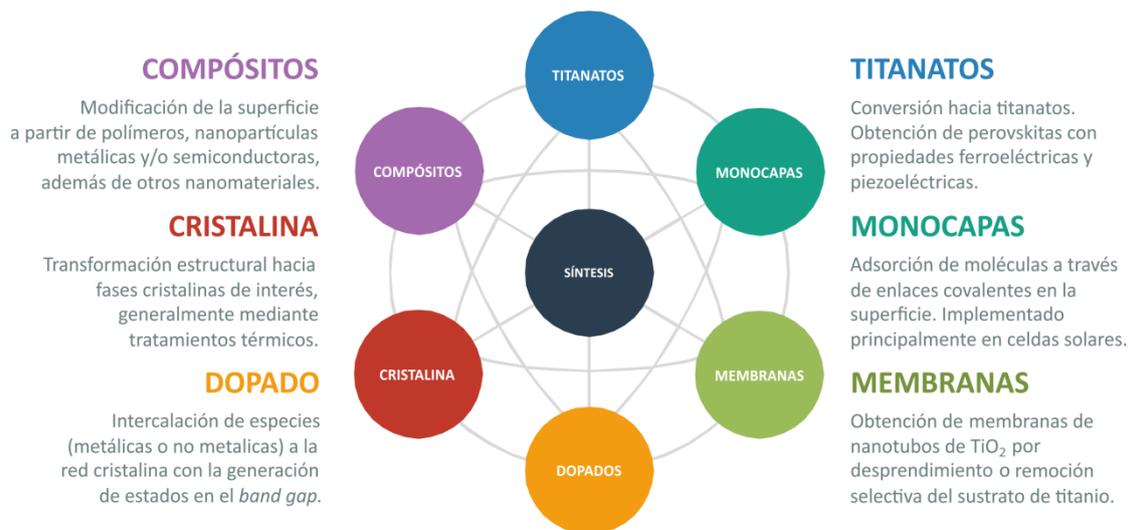
En el presente capítulo se aborda la modificación de películas de NT-TiO₂ con cristales de Ag de dimensiones nanoscópicas (nanocristales), implementando para ello dos estrategias *in situ* frecuentemente utilizadas: **fotorreducción** y **electrodeposición**. Si bien los mecanismos asociados a cada una de estas estrategias presentan notorias diferencias, ambas promueven la formación y el crecimiento de núcleos metálicos sobre la estructura de TiO₂ a partir de la reducción de cationes Ag(I). Específicamente, se estudió la optimización de las condiciones de modificación para cada estrategia, con el propósito de obtener una superficie altamente cubierta con nanopartículas de Ag. En este sentido, se analizó el efecto de distintas variables experimentales que intervienen en cada una de las metodologías consideradas, entre ellas, la naturaleza cristalina del sustrato de TiO₂. Para esto, se abordó también el estudio complementario de la cristalización de las películas de NT-TiO₂ mediante tratamiento térmico. El análisis cristalográfico y morfológico de los sistemas nanoestructurados, además de la distribución de cristales en la película y su naturaleza química se discuten en el presente capítulo.

4.2 Introducción

Una de las principales razones por las que las películas de NT-TiO₂ representan un sistema con gran potencial de aplicación es la posibilidad de controlar y/o modificar sus propiedades fisicoquímicas. En este sentido, diversos tratamientos posteriores a la síntesis son llevados a cabo frecuentemente con el propósito de explotar este tipo de estructuras en aplicaciones como celdas solares, sensores ópticos, sistemas catalíticos y biomédicos, entre otras [1–4]. Algunas de las modificaciones más habituales que se realizan en películas anódicas de NT-TiO₂ se resumen en el **Esquema 4.1**. La posibilidad de conjugar varias de estas modificaciones en un solo sistema material abre las puertas hacia propiedades excepcionales y potencialmente de interés [1].

MODIFICACIÓN DE PROPIEDADES

Tratamientos más habituales en películas de NT-TiO₂



Esquema 1. Modificaciones frecuentemente implementadas en películas de NT-TiO₂ con posterioridad a su síntesis por anodizado electroquímico.

Entre las vías de modificación, el desprendimiento de la película respecto del sustrato metálico permite obtener membranas con funcionalidad en sistemas de filtración y microreactores [5]. Por su parte, algunos tratamientos hidrotérmicos conducen a la obtención de titanatos, reconocidos por sus potencial aplicación en el área de catálisis [6]. A menudo, tratamientos térmicos o *annealing* son llevados a cabo con el fin de promover la cristalización del TiO₂ hacia estructuras policristalinas con fase anatasa, rutilo o mezcla de ambas [5]. En particular, estos tratamientos son frecuentes en películas de NT-TiO₂ debido a la naturaleza amorfa que originalmente presentan

cuando son obtenidas por vía electroquímica [1,5,7,8]. De esta manera, y dependiendo de las propiedades fisicoquímicas que sean de interés, la cristalinidad resultante puede ser controlada a partir de las condiciones en las que se lleve a cabo el *annealing* [5,9–12]. Por otra parte, estos tratamientos térmicos también permiten promover el dopado del TiO₂ cuando se realiza en atmósfera controlada. Algunos antecedentes de dopados con C y N han sido reportados utilizando para ello flujos de CO [13], acetileno [14] y NH₃ [15]. En general, estos dopados producen una extensión del rango de absorción del material hacia el espectro visible, lo que conduce a un mayor aprovechamiento del espectro solar en celdas fotovoltaicas [1]. Efectos similares se obtienen mediante la modificación de la química en la superficie del TiO₂ con la adsorción de complejos de colorantes [16–18] y/o puntos cuánticos [19,20].

Por otra parte, la modificación de la superficie del TiO₂ también es llevada a cabo con frecuencia por deposición de nanopartículas metálicas. Diversos metales, como Pt [21–23], Au [24–26], Pd [27,28], Cu [29,30], Rh [31,32], Ni [33,34], Co [35], Fe [36], entre otros, han sido depositados por una gran variedad de metodologías. Particularmente, la modificación con nanopartículas de metales nobles, como Pt, Au o Ag, tiene un gran interés en el área de la fotocatalisis. Es ampliamente conocido que las heterouniones formadas, entre el TiO₂ y estos metales, favorecen la separación del par electrón–hueco (**Apéndice A**). Esto conduce a una importante disminución de los procesos de recombinación y a un aumento del rendimiento cuántico [4,37–39].

En particular, debido a las propiedades ópticas y antimicrobianas de la Ag, como así también a su bajo costo frente a otros metales nobles, los sistemas materiales compuestos o compósitos de TiO₂ con este metal son extensamente implementados en numerosas aplicaciones [40–52]. Esto se ve reflejado en la creciente cantidad de publicaciones referidas a la obtención e implementación de materiales compuestos TiO₂–Ag en la última década (**Figura 4.1**).

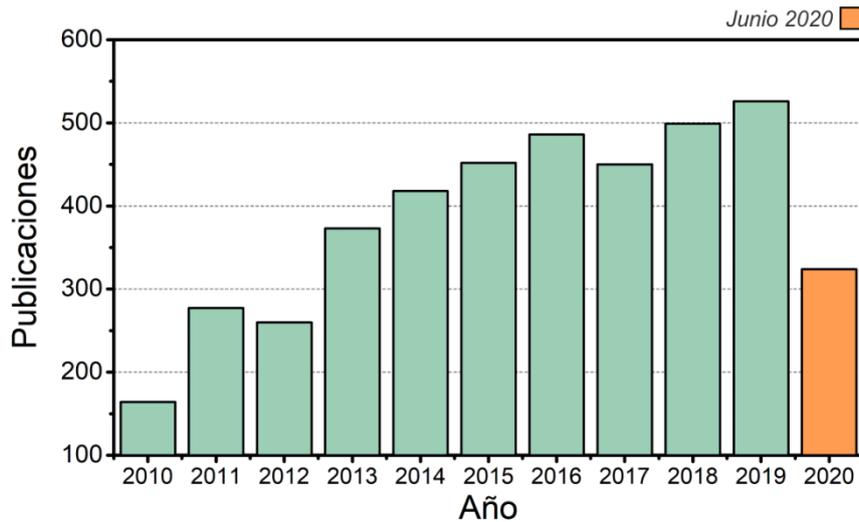


Figura 4.1. Publicaciones realizadas por año vinculadas a materiales compuestos de TiO₂-Ag en la última década.¹³

En este contexto, estrategias como fotorreducción [42–44,52–57], electrodeposición [58–66], calcinación [48,67], reducción química [68–70], *sputtering* [71–73], *dip-coating* [74,75], entre otras, han sido empleadas con el fin de obtener este tipo de materiales compuestos. De las diversas metodologías, la fotorreducción está fundamentada en la actividad fotocatalítica característica del TiO₂ (**Apéndice A**). La posibilidad de ser implementada con cualquier morfología que presente el TiO₂ (matrices sólidas o en suspensiones de nanopartículas, nanovarillas, nanotubos, etc.), sumado a la sencillez del arreglo experimental, hacen de la fotorreducción una de las estrategias más utilizadas para la nucleación y el crecimiento de nanopartículas de Ag sobre TiO₂. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de artículos publicados con la implementación de esta metodología, la reproducibilidad de los resultados se encuentra sensiblemente condicionada por las características del fotorreactor utilizado (dimensiones, cantidad y tipo de lámparas, etc). A pesar de que esto no es contemplado explícitamente por muchos autores, se conoce que estos parámetros pueden tener importantes efectos en reacciones fotoquímicas [76].

Por otra parte, la electrodeposición resulta una alternativa interesante para sistemas en donde el contacto eléctrico sea factible, como en el caso películas de

¹³ Fuente: *Dimensions* (<https://dimensions.ai/>) – Criterio de búsqueda: “TiO₂-Ag” en títulos y/o resúmenes de trabajos publicados entre 2010 y 2020. No excluyente de otros elementos y/o especies químicas en los materiales.

NT-TiO₂ soportadas sobre sustratos conductores. A diferencia de la fotorreducción, la cinética puede ser controlada con mayor facilidad a partir de la densidad de corriente catódica aplicada al sistema. Si bien su implementación para la deposición de Ag en películas de NT-TiO₂ ha sido reportada previamente [58–64], existen pocos estudios que aborden los efectos de diferentes variables experimentales asociadas a los programas electroquímicos utilizados, en la morfología resultante (forma y tamaño de los cristales, distribución y densidad sobre la superficie de las películas de NT-TiO₂).

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la modificación de películas de NT-TiO₂ con Ag mediante las estrategias de fotorreducción y electrodeposición por ciclos de pulsos galvanostáticos (**Sección 2.2.2**). Las mismas fueron realizadas en películas obtenidas bajo un conjunto específico de condiciones experimentales y con parámetros geométricos conocidos. Con el propósito de obtener películas de NT-TiO₂ con una alta densidad de nanopartículas de Ag, la optimización de las condiciones de modificación se llevó a cabo para cada estrategia. Para ello, se analizaron los efectos de distintas variables experimentales sobre la morfología resultante. Entre ellas, la influencia de la naturaleza cristalina del TiO₂ se analizó por medio de películas sometidas previamente a tratamientos térmicos.

4.3 Preparación de películas de NT-TiO₂ a modificar con Ag

A partir del estudio desarrollado en el **Capítulo 3**, referido a la síntesis de películas de NT-TiO₂ por vía electroquímica, se seleccionó un conjunto de condiciones experimentales a los fines de obtener películas altamente ordenadas, uniformes y de síntesis rápida, para luego estudiar su modificación. En la **Tabla 4.1** se resume este conjunto de condiciones.

Tabla 4.1

Condiciones de síntesis seleccionadas para la obtención de películas de NT-TiO₂ a modificar.

Variable	Especificación
Estrategia de síntesis	Doble anodizado
Potencial aplicado ^a	40 V
Tiempo de anodizado ^a	90 min
Temperatura del baño ^a	5 °C
Concentración de NH ₄ F ^a	0,4 % p/v
Contenido de H ₂ O ^{a, b}	6 % v/v

^aIdénticas condiciones experimentales para 1^{er} y 2^{do} anodizado.

^bEn mezcla agua:etilenglicol como medio empleado en el baño electrolítico.

4.3.1 Caracterización morfológica de películas NT-TiO₂ obtenidas bajo condiciones seleccionadas

A los fines de caracterizar la morfología de la película de NT-TiO₂ obtenida bajo las condiciones seleccionadas (NT-TiO₂-S) y de los nanotubos que la conforman, se emplearon diversas técnicas de microscopía (FE-SEM, TEM y MC-3D).

Básicamente, la película de NT-TiO₂-S se caracteriza por presentar un arreglo altamente ordenado de tubos, con dominios de arreglos hexagonales, debido a la implementación de la estrategia de doble anodizado (**Figuras 4.2a,b**) [77]. A partir del análisis estadístico, se determinó un valor de (64 ± 4) nm, con baja polidispersión, para el diámetro interno de los tubos en la superficie. Además, se advierte que los nanotubos no se encuentran separados en la superficie de la película, mientras que internamente, a través de una vista lateral, se observan arreglos discretos de tubos altamente orientados y con una longitud aproximada de 2 μ m (**Figuras 2c,d**). Este valor se condice con el espesor de la película de $(2,1 \pm 0,3)$ μ m, determinado por MC-3D (**Sección D.3**) [78].

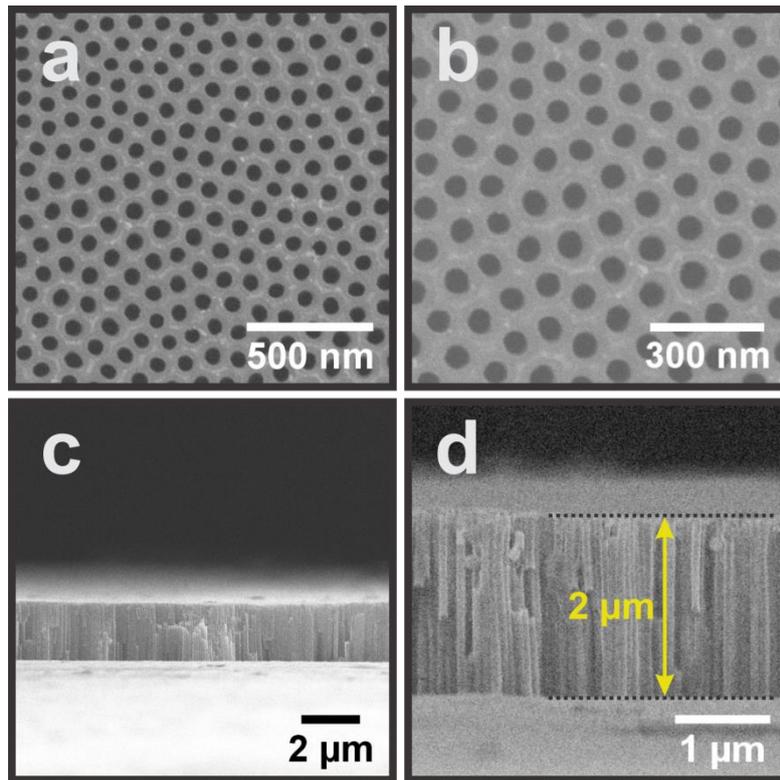


Figura 4.2. Imágenes FE-SEM de vista superior (a-b) y lateral (c-d) de película de NT-TiO₂-S.

Por otra parte, a través de microscopía electrónica de transmisión, se analizó la morfología individual de tubo a partir del análisis estadístico de un conjunto representativo formado por nanotubos enteros y fragmentos (> 20) (**Figura 4.3**). Arreglos de nanotubos (entre 2 a 4 por arreglo) fragmentados a distinta longitudes son típicamente observados (**Figura 4.3a**), como resultado de la dispersión por ultrasonido (**Sección 2.3.2**). Por otra parte, se han encontrado nanotubos aislados que, además de presentar la típica base de tubo cóncava (**Figura 4.3c**), se caracterizan por tener longitudes de $\sim 2 \mu\text{m}$ (**Figuras 4.3b,d**), similarmente a lo observado por FE-SEM (**Figuras 4.2c,d**) y a lo obtenido por MC-3D. Esto sugiere que los mismos se tratan de nanotubos completos, en los que además se evidencia la cavidad interna tipo “V”, descrita en el **Capítulo 3**. El análisis estadístico del conjunto analizado concluyó con valores de espesor de pared a lo largo del tubo de $(4 \pm 2) \times 10^1 \text{ nm}$. En la **Tabla 4.2** se resumen todos estos parámetros geométricos correspondientes a la película de NT-TiO₂-S.

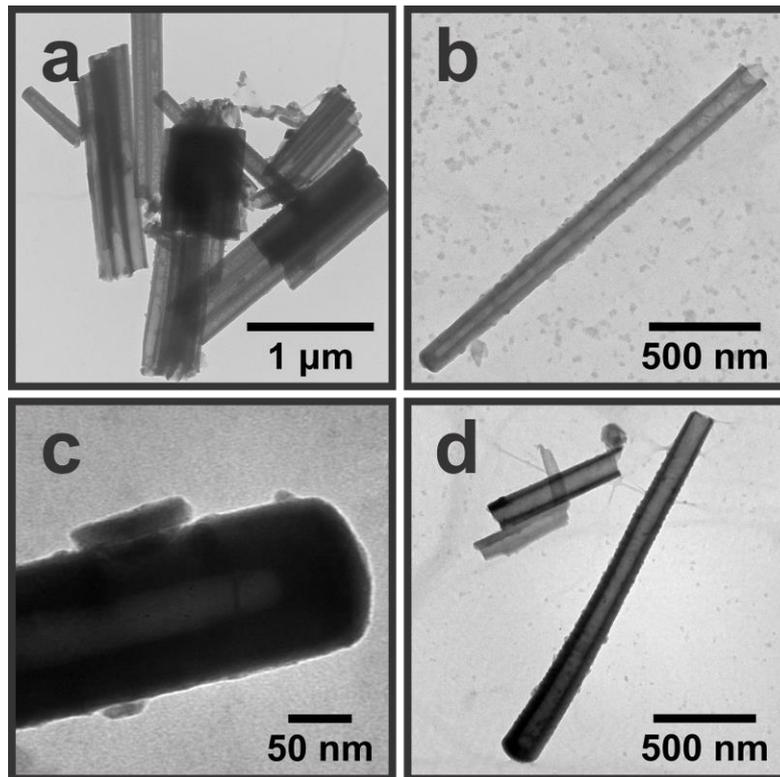


Figura 4.3. Imágenes TEM(120) (a,b) y TEM(80) (c,d) de tubos y fragmentos de estos generados por tratamiento de la película de NT-TiO₂-S con ultrasonido.

Tabla 4.2

Parámetros morfológicos de la película de NT-TiO₂-S.

Parámetro	Valor estadístico
Diámetro interno de tubo en la superficie ($D_{i,0}$) ^a	$(64 \pm 4) \text{ nm}$
Espesor de pared de tubo a lo largo de su longitud (E_p) ^b	$(4 \pm 2) \times 10^1 \text{ nm}$
Longitud de tubo (L) ^c	$(2,1 \pm 0,3) \mu\text{m}$
Densidad de nanotubos (d_t) ^a	$(9,2 \pm 0,1) \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$

Determinado por ^aFE-SEM, ^bTEM y ^cMC-3D.

4.3.2 Caracterización cristalográfica y morfológica de películas de NT-TiO₂-S con y sin tratamiento térmico

El análisis de las posibles transformaciones en la naturaleza cristalina de las películas tratadas térmicamente se llevó a cabo mediante la caracterización por espectroscopia Raman y DRX, técnicas frecuentemente empleadas para este propósito [7,12,79–82].

En la **Figura 4.4** se presentan los patrones de difracción y los espectros Raman para cada una de las películas obtenidas con diferente temperatura de cristalización (T_c)

y de la película sin tratamiento térmico. Adicionalmente, se encuentran identificadas las señales correspondientes a cada una de las fases cristalinas que presenta el óxido, teniendo como referencia las asignaciones resumidas en la **Tabla 4.3**. Particularmente, en los patrones de difracción también se han observado señales correspondientes al sustrato de titanio subyacente a la película de NT-TiO₂ (**Figura 4.4a**). La presencia de estas señales en los patrones de difracción es evidenciable cuando el espesor de la película de TiO₂ es lo suficientemente delgado como para que el haz de rayos X penetre por completo hasta el sustrato de titanio [10].

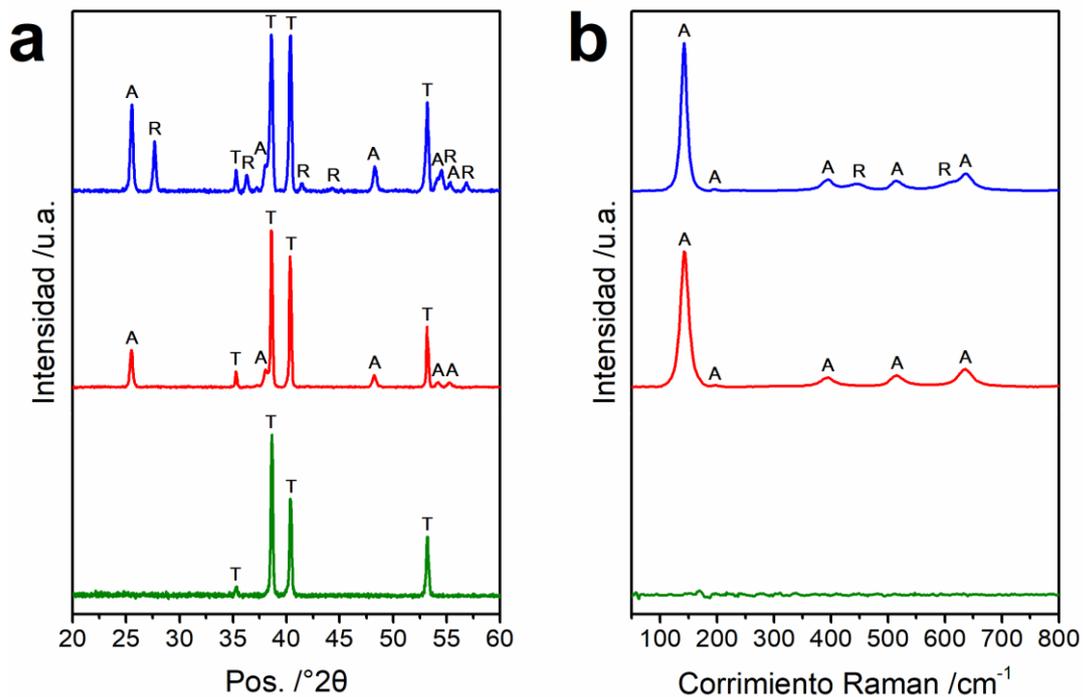


Figura 4.4. Patrones de DRX(a) y espectros Raman (b) de películas de NT-TiO₂-S: sin tratamiento térmico (—), cristalizadas a 450°C (—) y 600°C (—). T–Titanio; A– Anatasa; R– Rutilo.

A partir de los resultados presentados en la **Figura 4.4**, se encontró que ambas técnicas son concluyentes respecto a la naturaleza cristalina de las películas antes y después del tratamiento térmico. Para la película sin tratamiento térmico no se advierte ninguna señal asociada a alguna de las fases cristalinas del TiO₂, lo que es consistente con lo observado generalmente en películas de NT-TiO₂ obtenidas por anodizado electroquímico. Si bien se han reportado algunas pocas condiciones de síntesis que conducen a películas con un cierto grado de cristalinidad [83–85], para la gran mayoría de condiciones las películas se caracterizan por ser de naturaleza amorfa [1,5,7–11]. A pesar de que aún no resulta claro su origen, la misma podría deberse a la alta velocidad

de formación y crecimiento del óxido por la migración de iones bajo la acción de un campo eléctrico alto.

Tabla 4.3

Asignación de señales presentes en patrones de DRX y espectros Raman para películas de NT-TiO₂-S con y sin tratamiento térmico.

Fase	DRX		Raman	
	Posición / 2θ	Plano cristalino ^a	Corrimiento Raman / cm^{-1}	Simetría de modo vibracional [81]
Ti	35,30	100		
	38,64	002		
	40,38	101		
	53,20	102		
TiO ₂ <i>Anatasa</i>	25,55	101	142,18	E_g
	38,09	004	195,36	E_g
	48,19	200	393,90	B_{1g}
	54,17	105	514,45	A_{1g}
	55,31	211	636,77	B_{1g}
TiO ₂ <i>Rutilo</i>	27,68	110	447,09	E_g
	36,29	101	611,95	A_{1g}
	41,44	200		
	44,25	111		
	54,53	210		
	56,86	002		

^aJCPDS N° 65-3362 (*Titanio*); 21-1272 (*Anatasa*); 21-1276 (*Rutilo*) (**Apéndice B.1.6**).

Particularmente, para la película tratada a 450 °C se observan solamente señales correspondientes a la fase anatasa, con la señal característica de gran intensidad a 142 cm⁻¹ en el espectro Raman (**Figura 4.4b**). Por otra parte, para la película cristalizada a 600 °C, además de señales correspondientes a anatasa, se identifican señales de la fase rutilo. La formación de cristales rutilo a mayor temperatura responde al inicio de la transición anatasa – rutilo a una temperatura cercana a los 500 °C [1,9,12,86,87]. Además, no se han encontrado señales correspondientes a ninguna otra fase del TiO₂, como brookita, para ninguna de las condiciones estudiadas. Esto es consistente con reportes previos que sostienen que los tratamientos térmicos en aire conducen solo a transiciones hacia alguna de estas dos fases encontradas [1,8,12,88].

Si bien el análisis cualitativo mediante ambas técnicas es consistente, a partir del patrón de DRX obtenido para la película tratada a 600 °C (**Figura 4.4a**), es posible estimar una proporción de las dos fases de óxido presentes en la película. En

bibliografía se ha reportado una expresión empírica (Ec. 4.1) [89], ampliamente utilizada [79,86,90–95], para la determinación de la fracción de fase anatasa (f_A) presente en policristales de TiO₂ anatasa – rutilo:

$$f_A = \frac{1}{1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

en donde I_A e I_R se corresponden con la integral de las señales presentes a 25,55° (101–anatasa) y 27,68° (110–rutilo), respectivamente (**Tabla 4.3**). La implementación de esta expresión, asumiendo que la película no presenta remanentes de TiO₂ sin cristalizar o bien que los posibles remanentes son despreciables, permite estimar una composición de 59,5% de fase anatasa y 40,5% de fase rutilo para la película tratada a 600 °C durante 3 horas. Estas proporciones calculadas están dentro de lo esperado, tomando como referencia reportes previos de películas de NT-TiO₂ cristalizadas a esta temperatura [86,90]. Aún así, es importante mencionar que estos valores pueden variar significativamente con parámetros experimentales, tales como el tiempo de *annealing* y la temperatura de cristalización. Schmuki *et al.* han reportado una variación en la proporción de fase rutilo, desde 4 a 77%, en películas de NT-TiO₂ al incrementar la temperatura de cristalización desde 500 a 800 °C para 12 horas de *annealing* [12]. Tendencias similares se han observado al variar el tiempo de *annealing* desde algunos pocos segundos hasta 12 horas a 850 °C [12].

Por otra parte, es conocido que la aparición de fase rutilo en películas de NT-TiO₂ puede ocurrir incluso a temperaturas inferiores a la temperatura de transición (500 °C) cuando la película de óxido se encuentra soportada sobre el sustrato de titanio. Esto ha sido atribuido anteriormente, por otros autores, a la oxidación térmica del sustrato metálico, la cual promueve la formación de una película compacta de rutilo en la interfaz Ti/NT-TiO₂ (**Figura 4.5**) [10,11]. Si bien los autores sostienen que con temperaturas en torno a los 450 °C y tiempos de *annealing* de 3 horas, por DRX se evidencia la formación de esta película de rutilo, en el presente estudio no se ha llegado a las mismas observaciones para la película tratada bajo estas condiciones. Las claras señales correspondientes a la difracción del sustrato de titanio son suficientes como para justificar la penetración del haz a través de la hipotética película térmica de rutilo (**Figura 4.4a**).

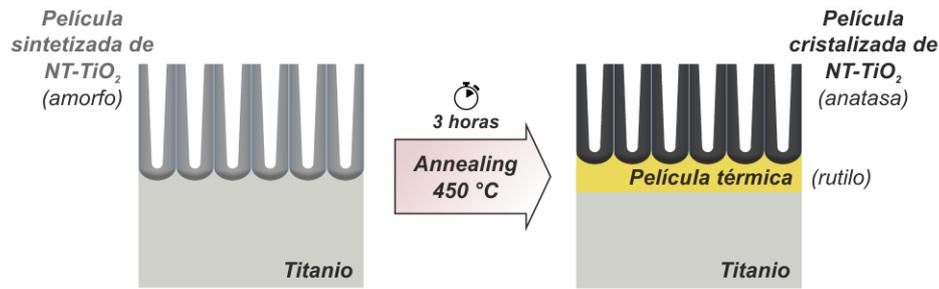


Figura 4.5. Crecimiento de óxido térmico, simultáneo a la cristalización de película de NT-TiO₂ por *annealing* en atmósfera contenedora de oxígeno, según [9,10].

Reportes previos, con condiciones de *annealing* similares, indican que esta película de rutilo puede presentar espesores de hasta 140 – 150 nm [10]. En este sentido, el espesor de la supuesta película de rutilo formada aquí a 450 °C podría tener un valor que esté muy próximo y/o por debajo de la sensibilidad de la medición, por lo que no se descarta su posible formación. Igualmente, para esta condición resulta claro que existe una predominancia significativa de la fase anatasa, correspondiente a la película nanotubular (**Figura 4.5**).

En base a la caracterización cristalográfica realizada y para las próximas discusiones, las películas con tratamientos térmicos a 450 y 600 °C serán referenciadas bajo la nomenclatura A/NT-TiO₂-S y R/NT-TiO₂-S, respectivamente, manteniendo la referencia NT-TiO₂-S para la película sin tratamiento térmico.

Complementariamente a la caracterización cristalográfica, el estudio de posibles cambios en la morfología durante el tratamiento térmico resulta relevante para futuras posibles etapas de modificación y/o aplicación. En este sentido, Schmuki *et al.* han reportado que los parámetros del *annealing* anteriormente mencionados (tiempo y temperatura), junto con la rampa de temperatura aplicada, también tienen un impacto en la morfología de la película [10,12]. Concretamente, este impacto puede ir desde una leve formación de grietas y fracturas en las paredes de los tubos hasta drásticas transformaciones desde estructuras nanotubulares a nanoesponjosas. Particularmente, la formación de grietas y fracturas tienen lugar por la aparición de tensiones en la película durante la cristalización y reciben especial atención, ya que se ha encontrado que disminuyen notablemente el desempeño de estas películas en aplicaciones de fotocatalisis [5].

A partir de estos antecedentes y considerando la futura implementación de vías fotocatalíticas para la modificación con cristales de Ag, se caracterizaron morfológicamente las películas cristalizadas. Tomando como referencia la película sin tratamiento térmico y desde una vista superior (**Figura 4.6a**), se encontró que en general la estructura de las películas se preserva tras el tratamiento térmico para las diferentes condiciones de temperatura de cristalización consideradas (**Figuras 4.6b,c**).

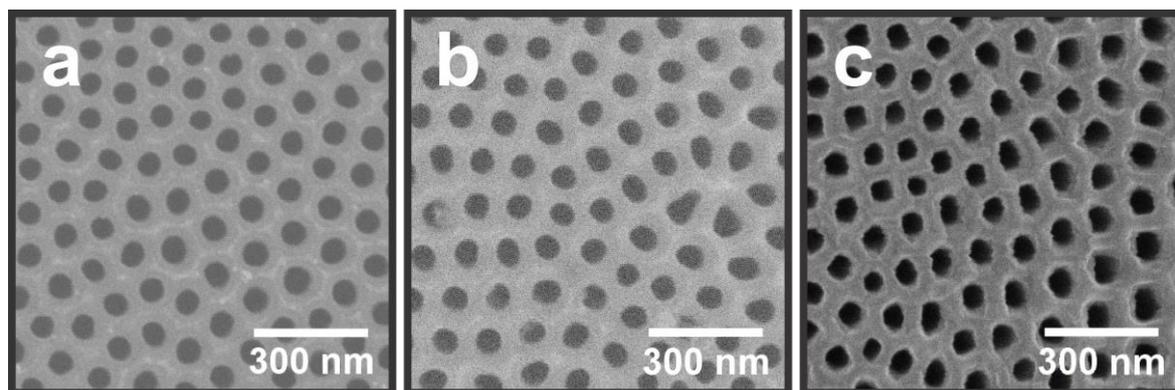


Figura 4.6. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S (a), A/NT-TiO₂-S (b) y R/NT-TiO₂-S (c).

4.4 Modificación de películas NT-TiO₂-S con cristales de Ag

Tal como se mencionó anteriormente, la modificación de las películas de NT-TiO₂-S se llevó a cabo por dos estrategias diferentes, fotorreducción y electrodeposición. El estudio de efectos de las distintas variables, propias de cada estrategia, en la morfología resultante se centró en la caracterización por FE-SEM. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos para este enfoque, dejando hacia el final del capítulo otras caracterizaciones complementarias.

4.4.1 Caracterización morfológica de la superficie de películas NT-TiO₂-S modificadas por fotorreducción

A partir del mecanismo de fotocatalisis (**Apéndice A**), se propuso el análisis de distintas variables experimentales en la modificación con nanopartículas de Ag. Particularmente se evaluó el efecto del tiempo de exposición a la radiación UV (**Sección 4.4.1.1**), la concentración de AgNO₃ como fuente de iones Ag(I) (**Sección 4.4.1.2**), la longitud de onda de la radiación (**Sección 4.4.1.3**) y la naturaleza cristalina de la película de NT-TiO₂ (**Sección 4.4.1.4**).

4.4.1.1 Efecto del tiempo de exposición a la radiación UV

El efecto del tiempo de exposición se evaluó en películas de NT-TiO₂-S, irradiando con lámparas UVC durante distintos tiempos de exposición, los cuales variaron desde 5 a 60 minutos (con tiempos de 5; 15; 30 y 60 minutos). La inmersión previa se llevó a cabo en una solución 50 mM de AgNO₃, según el protocolo diseñado (**Sección 2.2.2.2**).

A partir de imágenes FE-SEM correspondientes a una vista superior (**Figura 4.7**), se observa que en todas las condiciones de fotorreducción se produce la formación de nanopartículas brillantes. A partir de un análisis por EDS, la presencia de líneas características del elemento Ag ($L\alpha$, y η - **Figura 4.8**), indica que estas nanopartículas se corresponden con cristales del elemento en cuestión. Por otra parte, también se advierte que estas nanopartículas se distribuyen con una densidad uniforme sobre la superficie de la película de NT-TiO₂ (**Figuras 4.7b,d,e,g**).

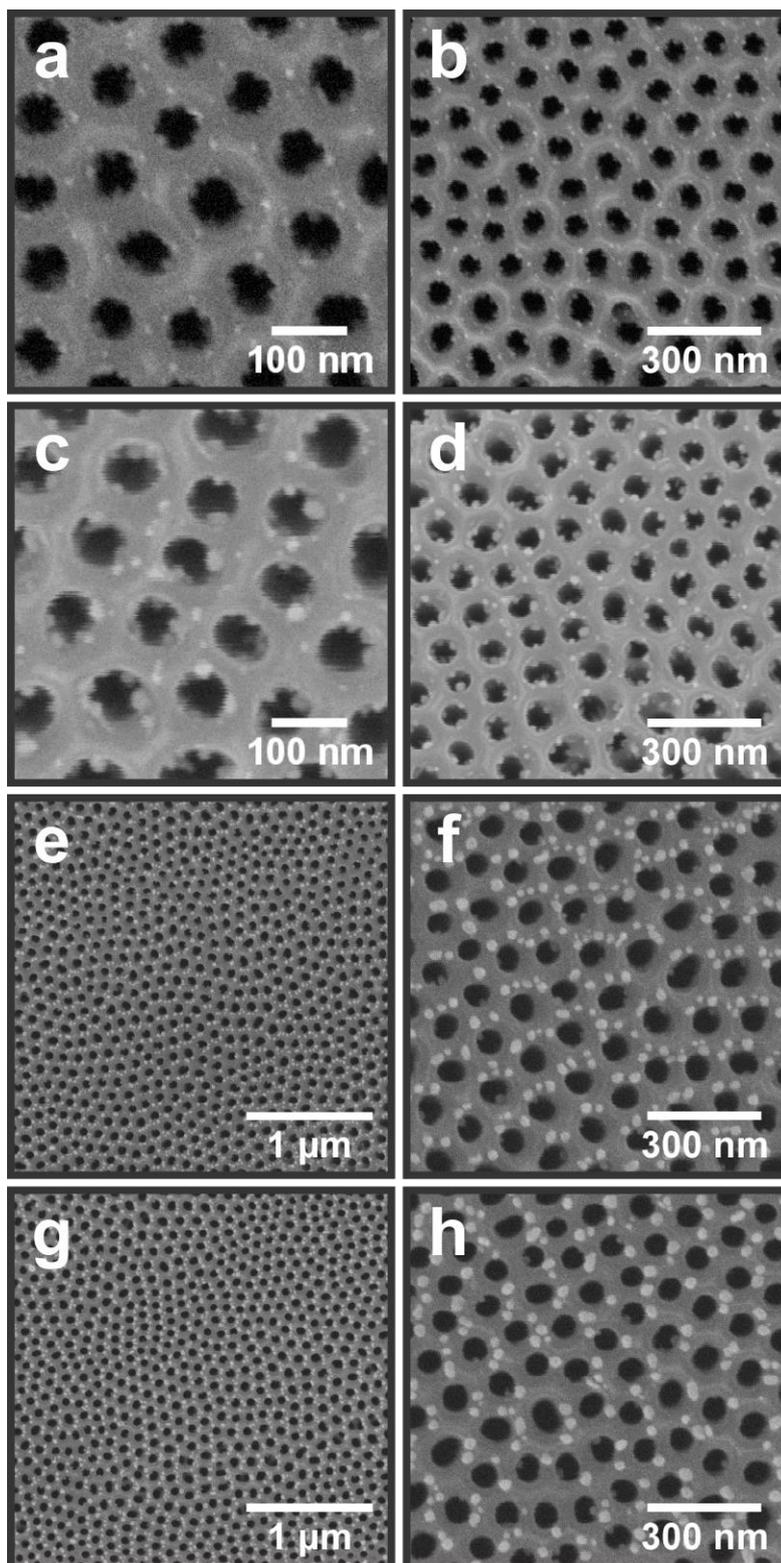


Figura 4.7. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por fotorreducción, con inmersión previa en solución 50 mM de AgNO₃ e irradiando con lámparas UVC durante distintos tiempos: 5 (a,b); 15 (c,d); 30 (e,f) y 60 minutos (g,h).

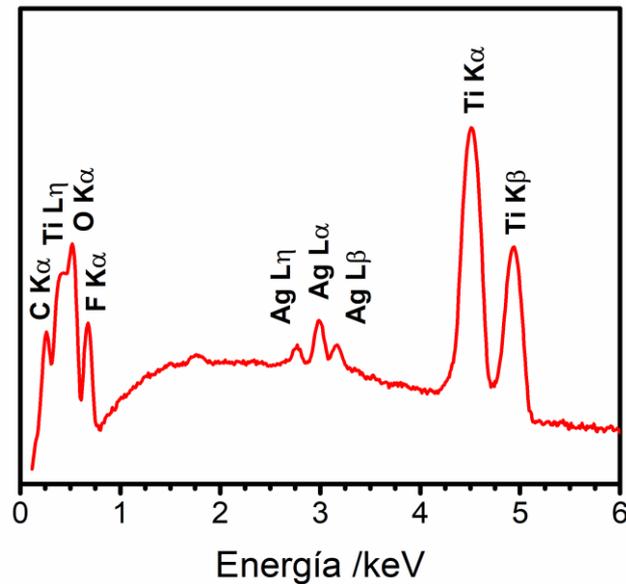


Figura 4.8. Espectro EDS correspondiente a la película de NT-TiO₂-S modificada por fotorreducción con 60 minutos de exposición UV.

El análisis estadístico del tamaño y densidad de los nanocristales en superficie refleja aspectos relevantes del mecanismo de formación y crecimiento involucrado (**Tabla 4.4**). Por un lado, la densidad de cristales en la superficie exhibe una disminución gradual conforme aumenta el tiempo de exposición a lo largo de todo el intervalo estudiado. Contrariamente, el tamaño promedio de estas nanopartículas aumenta progresivamente. Tendencias similares para el tamaño promedio han sido reportadas previamente por otros autores [44,52,53,57].

Tabla 4.4

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag en superficie de películas de NT-TiO₂-S, sintetizados por fotorreducción durante distintos tiempos de exposición a lámparas UVC y con inmersión previa en solución 50 mM de AgNO₃.

Tiempo de exposición UV /min	Nanocristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²
5	~ 10 ^a	(3,59 ± 0,05) ^a
15	(15 ± 4)	(3,22 ± 0,05)
30	(20 ± 6)	(2,38 ± 0,03)
60	(25 ± 5)	(1,84 ± 0,03)

^a Población con tamaños de partícula comparables con la resolución espacial del microscopio utilizado

De la caracterización realizada, se encontró que la totalidad o la mayoría de los núcleos se forman dentro de los primeros 5 minutos de exposición y que posteriormente predomina su crecimiento, lo que se ve reflejado en el aumento del tamaño promedio de

los cristales. Estos dos procesos bien diferenciados, nucleación y crecimiento, pueden entenderse a partir de la siguiente secuencia de reacciones químicas (R. 4.1 – 6):



Al comienzo, la generación de fotoelectrones en la banda de conducción ($e_{TiO_2}^-$) promueve la reducción de iones Ag(I) adsorbidos en la superficie a través de la transferencia electrónica desde el TiO₂ (R. 4.1). Así, múltiples reacciones de reducción de este tipo conllevan a la nucleación de Ag(0) en la superficie del TiO₂ (R. 4.2) [37,53]. La formación de estos núcleos viene acompañada de la aparición de heterouniones de tipo TiO₂/Ag. A través de estas, los subsiguientes fotoelectrones generados en el tiempo son rápidamente transferidos hacia los núcleos/cristales de Ag [96–98], promoviendo así su crecimiento autocatalítico (R. 4.3 – 5) [44]. En este sentido, a medida que aumenta la cantidad de núcleos, y consecuentemente el número de heterouniones, el crecimiento de los mismos se ve favorecido frente a la generación de nuevos núcleos. Así, si la velocidad con la que ocurre la nucleación es significativamente rápida en comparación al crecimiento, todos los núcleos posibles se forman a tiempos cortos en lo que se conoce como una **nucleación instantánea**. Contrariamente, si la nucleación no es lo suficientemente rápida, la generación de nuevos núcleos tiene lugar simultáneamente con el crecimiento de núcleos ya formados, lo que se considera como una **nucleación progresiva** [99]. Además, conforme aumenta el tamaño de los nanocristales, la probabilidad de coalescencia entre cristales próximos se ve favorecida (R. 4.6) [37]. Esto último permite interpretar la disminución encontrada para la densidad de partículas con el tiempo.

Otros autores han atribuido tendencias similares, en nanovarillas y en películas de TiO₂ modificados con Ag por fotorreducción, a efectos de maduración o *ripening*

[44,100]. Referido a esto, se ha propuesto que la formación de especies oxidantes a través de los huecos en la banda de valencia del TiO₂ podrían promover la oxidación de especies Ag(0) de núcleos/cristales ya formados. Así, las especies Ag(I) resultantes tienen la posibilidad de reducirse nuevamente sobre otros núcleos/cristales, generalmente de mayor tamaño (más estables), promoviendo el crecimiento de estos últimos. Como resultado global de este proceso, se produce la transferencia de especies Ag(0) desde cristales pequeños hacia cristales de mayor tamaño (efecto *ripening* o de maduración de Ostwald) [100]. Conforme a esto, la densidad de cristales tiende a disminuir mientras que el tamaño de cristal promedio aumenta [44]. En virtud de este último mecanismo, no se descarta la posibilidad de que efectos de *ripening* tengan un grado de contribución en la tendencia aquí encontrada.

En base a esta discusión, bajo estas condiciones experimentales es posible considerar una nucleación instantánea, relativa a la escala de tiempo estudiada. En adición, por medio de estas condiciones es posible tener un control importante del tamaño promedio de partícula, dentro de la escala nanométrica y con una dispersión de tamaños relativamente baja, además de una alta densidad de partículas en superficie.

4.4.1.2 Efecto de la concentración de AgNO₃

La evaluación del efecto de la concentración de AgNO₃ se realizó fijando un tiempo de exposición UV de 60 minutos, bajo las condiciones anteriormente descritas (**Sección 4.4.1.1**). Específicamente se consideró una variación de hasta tres órdenes de magnitud en la concentración (con concentraciones de 0,5; 5; 50 y 500 mM de AgNO₃).

La caracterización de las películas por imágenes FE-SEM de vista superior, revela dos morfologías bien diferentes en función de la concentración de AgNO₃ (**Figura 4.9**). Por un lado, para concentraciones bajas (≤ 5 mM) (**Figuras 4.9a-d**), las películas obtenidas se caracterizan por presentar una superficie rugosa, de apariencia granular por la abundante presencia de partículas, y en donde concretamente no se pueden visibilizar la boca de los tubos. En principio, esta caracterización no resulta suficiente como para aseverar que las partículas presentes en la superficie se corresponden con nanocristales de Ag, principalmente por el bajo brillo que presentan. Por otra parte, se ha encontrado que estas películas también presentan importantes

fracturas en distintas regiones (**Figuras 4.9a,c**), las cuales pueden llegar a tener un ancho de hasta 1 μm (**Figura 4.9a**).

Contrariamente, para concentraciones de AgNO₃ mayores (≥ 50 mM) el sustrato de TiO₂ se mantiene inalterado tras la fotorreducción (**Figuras 4.9e-h**), dando lugar a una película en donde se distinguen claramente la boca de los tubos. Esta preservación en la estructura soporte permite visibilizar de forma clara la formación de cristales de Ag en la superficie bajo estas condiciones. Referido a esto, se observa que una concentración suficientemente alta (500 mM) favorece la polidispersión de tamaños en las partículas formadas por fotorreducción (**Figuras 4.9g,h**). Bajo estas condiciones, los cristales formados en la superficie presentan tamaños comprendidos entre las escalas nanométrica y submicrométrica (**Tabla 4.5**).

Tabla 4.5

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag en superficie de películas de NT-TiO₂-S, sintetizados por fotorreducción durante 60 minutos de exposición a lámparas UVC y con inmersión previa de las películas en soluciones de diferente concentración de AgNO₃.

Concentración de AgNO ₃ /mM	Nanocristales		Submicrocristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales / $\times 10^{10}$ cristales cm^{-2}	Tamaño promedio / μm	Densidad de submicrocristales / $\times 10^7$ cristales cm^{-2}
0,5	***	***	----	----
5	***	***	----	----
50	(25 \pm 5)	(1,84 \pm 0,03)	----	----
500	(3 \pm 1) $\times 10^1$	(0,94 \pm 0,01)	(0,16 \pm 0,05)	(6,7 \pm 0,3)

---- Sin formación considerable en superficie.

*** No resuelto por FE-SEM.

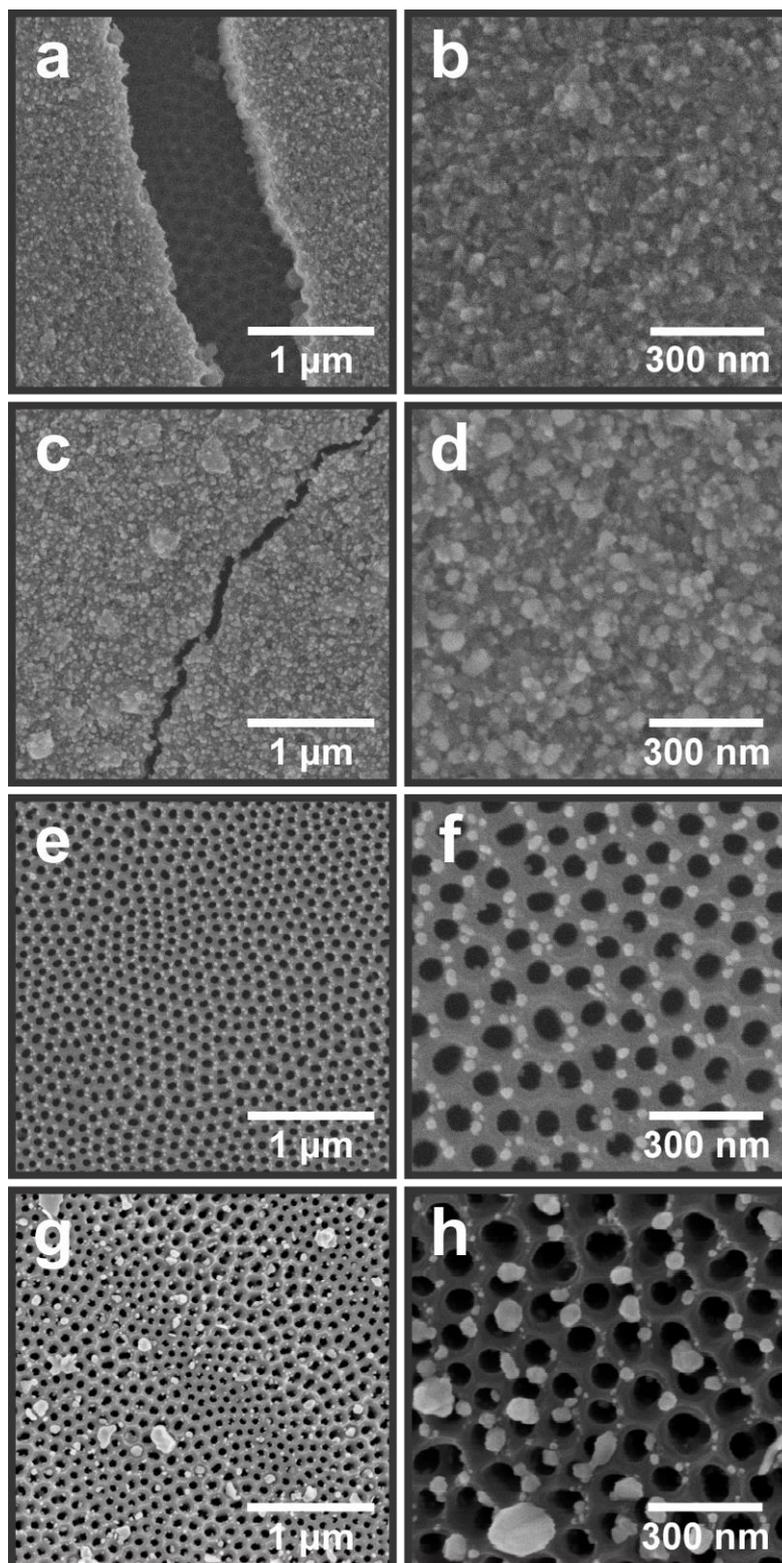


Figura 4.9. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por fotorreducción, irradiando con lámparas UVC durante 60 minutos sobre películas con inmersión previa en solución de AgNO₃: 0,5 (a,b); 5 (c,d); 50 (e,f) y 500 mM (g,h).

Las grandes diferencias encontradas entre las películas modificadas con bajas y altas concentraciones de AgNO₃ parecen responder a un proceso previamente reportado por otros autores [101]. En estos estudios, se ha encontrado que el contacto de películas amorfas de NT-TiO₂ con agua pura durante tiempos prolongados (> 24 horas, generalmente) conduce a un mecanismo de cristalización del óxido (**Figura 4.10**). A diferencia de la cristalización por *annealing*, este proceso se encuentra asistido por moléculas de agua (**cristalización asistida por agua**), las cuales promueven el reordenamiento de unidades octaédricas presentes en todos los polimorfos del TiO₂ [101–105]. Durante la inmersión en medio acuoso, la película se hidrata por interacción puente hidrógeno entre una molécula de agua con dos grupos hidroxilos presentes en dos unidades octaédricas que comparten un vértice en común (**Figuras 4.10a,b**). Posteriormente, en una etapa de deshidratación, se liberan dos moléculas de agua de forma que las dos unidades octaédricas se unen a través de dos átomos de oxígeno (**Figura 4.10c**). La integración de una tercera unidad octaédrica da lugar a un arreglo de octaedros en ángulo recto (**Figuras 4.10d,e**). Finalmente, la combinación de dos arreglos octaédricos como estos (**Figura 4.10e**) conduce a la formación de una celda unidad de fase anatasa. A partir de este mecanismo, los autores asocian al mismo a un fenómeno de disolución – precipitación del TiO₂ que conduce a cambios morfológicos en la película. Estos cambios resultan del crecimiento de partículas de anatasa, las cuales se extienden por la película tapando las bocas de los nanotubos [101,104,105].

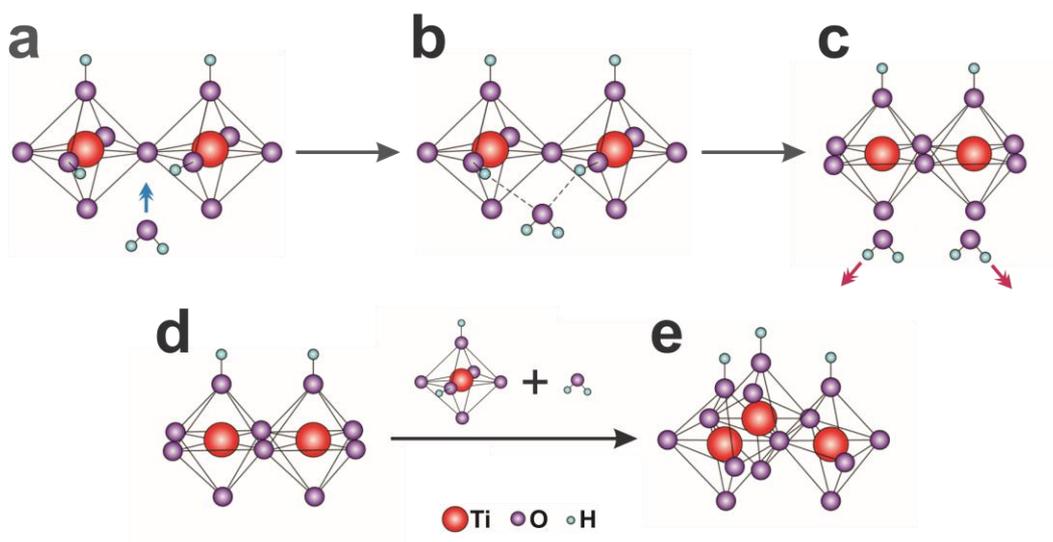


Figura 4.10. Mecanismo de cristalización asistida por agua de TiO₂ amorfo. Adaptado de Ref. [105].

Debido a la similitud entre las morfologías reportadas y las obtenidas con bajas concentraciones de AgNO₃ (**Figuras 4.9a-d**), se llevó a cabo la caracterización cristalográfica por espectroscopia Raman para el conjunto de películas preparadas con distintas concentraciones de AgNO₃ (**Figura 4.11**).

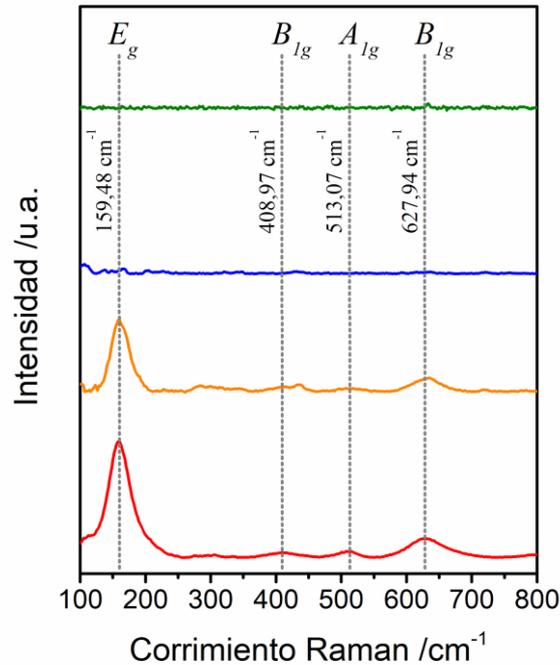


Figura 4.11. Espectros Raman de películas de NT-TiO₂-S modificadas por fotorreducción con inmersión en solución de AgNO₃: 0,5 (—), 5 (—), 50 (—) y 500 mM (—).

El análisis cualitativo de la fase cristalina resultante para las distintas películas, muestra una importante correspondencia con las morfologías observadas. Bajo las condiciones de menor concentración de AgNO₃ (≤ 5 mM), las películas presentan señales correspondientes a la fase anatasa (**Figura 4.11**). En particular, la señal principal asociada al modo con simetría E_g (~ 159 cm⁻¹) presenta un corrimiento hacia mayor número de onda conjuntamente con un ensanchamiento respecto de la observada en películas cristalizadas por tratamiento térmico (**Figura 4.4b** y **Tabla 4.3**). Tendencias similares han sido atribuidas previamente, en bibliografía, a efectos de confinamiento de fonones¹⁴ cuando los cristales de anatasa presentan tamaños pequeños (~ 7 nm) [81].

¹⁴ El **fonón** es comúnmente descrito en física del estado sólido como una cuasipartícula que surge del tratamiento mecanocuántico de las oscilaciones de la red atómica en un sólido. En este sentido, un **fonón** es la versión mecanocuántica de lo que se conoce como **modo normal de vibración** en mecánica clásica.

Estos tamaños de cristal se condicen en gran medida con las dimensiones observadas en cristales de anatasa por cristalización asistida por agua [101,103]. En base a esto, resulta concluyente que las variaciones morfológicas, observadas en películas tratadas con baja concentración de AgNO₃, son producto del proceso de cristalización asistida por agua.

Por otra parte, para las condiciones de mayor concentración de AgNO₃, la estructura de TiO₂ se mantiene inalterada (**Figuras 4.9e-h**) y no hay indicios de cristalización en los espectros obtenidos (**Figura 4.11**). Estos resultados parecen indicar un claro efecto por parte del AgNO₃. Considerando que los tiempos de inmersión son suficientemente extensos (7 días), los resultados obtenidos indican que el contenido de AgNO₃ inhibe la cristalización. En este sentido, es de esperar que conforme disminuya la concentración de la sal, el sistema evolucione del mismo modo que lo haría si la inmersión fuera en agua pura.

La posibilidad de cristalizar películas de NT-TiO₂ amorfas a baja temperatura ha despertado gran interés. Esto se debe a las eventuales limitaciones o desventajas asociadas a los procesos de cristalización por *annealing*, entre ellas, el consumo energético, la imposibilidad de cristalizar películas modificadas con compuestos termolábiles, como polímeros, y el inherente crecimiento de óxidos térmicos de alto carácter resistivo en la interfaz Ti/NT-TiO₂ [9,10,84,102,106].

Se han realizado algunos estudios con el propósito de profundizar acerca del mecanismo de cristalización asistida por agua. Para ello, se han considerado distintas variables experimentales a los fines de evaluar sus posibles efectos. En este sentido, se ha encontrado que la cristalización no ocurre en otros medios como etanol o etilenglicol, concluyendo que el agua cumple un rol fundamental en el mecanismo [105]. Por otra parte, se ha encontrado que el aumento de la temperatura del medio disminuye significativamente los tiempos de cristalización, logrando obtenerse películas cristalinas en el lapso de minutos o algunas pocas horas [103–105]. Otros autores se han basado en este mecanismo para obtener perovskitas del tipo MTiO₃ (M = Zn, Co, Ni)/NT-TiO₂ mediante un tratamiento hidrotérmal [107]. Para ello, la implementación de soluciones acuosas de acetatos metálicos permite incorporar los cationes metálicos a la red cristalina por disolución – precipitación. Por otra parte, hay evidencia que indica que la naturaleza de la sal utilizada en el tratamiento hidrotérmal puede desfavorecer y hasta inhibir la cristalización [108].

La inhibición de este mecanismo de cristalización también es de gran relevancia para aplicaciones desarrolladas mediante películas de NT-TiO₂ de naturaleza amorfa [109–113]. Particularmente, la retención morfológica y estructural resulta crucial en aplicaciones biológicas, en donde los tiempos de exposición a medios acuosos son sumamente extensos [114]. En este sentido, se ha estudiado la estabilidad de películas de NT-TiO₂ amorfas en medios comúnmente utilizados en cultivos celulares, encontrando que las películas no sufren ningún tipo de variación morfológica, ni estructural/cristalina [104,115]. Si bien esto aún no resulta claro, los autores indican que la presencia de especies inorgánicas en el medio podría tener algún efecto en la termodinámica del proceso de cristalización [104].

A pesar de estos reportes, no existe evidencia aún referida a la inmersión de NT-TiO₂ amorfos por tiempos prolongados (> 24 h) en soluciones acuosas de AgNO₃. Tal como se expuso en la **Sección 2.2.2.4**, la inmersión de este tipo de sistemas en medios acuosos, para su posterior modificación, puede demandar tiempos suficientemente extensos. En este sentido, los resultados encontrados representan un antecedente en el control de este tipo de cristalización y particularmente de interés por tratarse de un precursor químico (AgNO₃) sumamente utilizado en este tipo de sistemas.

4.4.1.3 Efecto del tipo de lámpara UV

Con el propósito de evaluar posibles efectos asociados con el tipo de lámpara empleado en la fotorreducción (longitudes de onda de emisión y/o número de fotones), las lámparas “UVC” fueron reemplazadas por “UVA” y se consideró un tiempo de exposición UV de 60 minutos con inmersión previa en solución 50 mM de AgNO₃.

De la caracterización morfológica por FE-SEM de la superficie de las películas modificadas, se observa que existe una fuerte dependencia en el crecimiento de nanocristales de Ag con el tipo de lámpara utilizado (**Figura 4.12**).

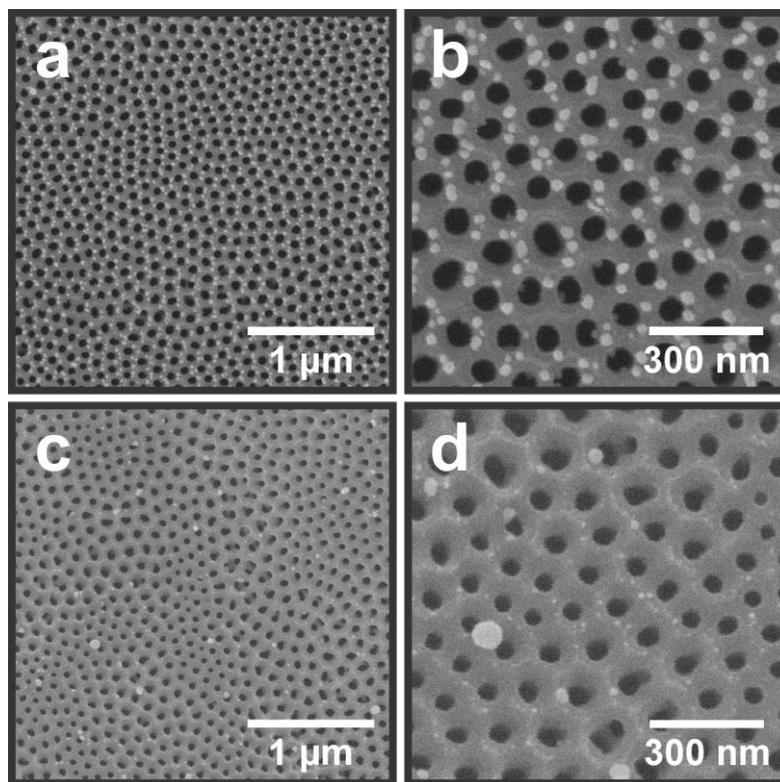


Figura 4.12. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por fotorreducción, irradiando durante 60 minutos con lámparas UVC (a,b) y UVA (c,d) sobre películas con inmersión previa en solución 50 mM de AgNO₃.

Al reemplazar por lámparas UVA, la densidad de cristales formados en superficie disminuye drásticamente. A su vez, dentro de esta baja densidad de cristales, se pueden encontrar dos poblaciones de partículas. Una de ellas, de mayor cantidad y con tamaños de cristal comparables a la resolución espacial del FE-SEM utilizado (~ 10 nm), mientras que la otra población presenta una densidad significativamente menor, con tamaños de cristal mayores y con una importante polidispersión (**Tabla 4.6**).

Tabla 4.6

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag en superficie de películas de NT-TiO₂-S, sintetizados por fotorreducción mediante la exposición a distintas lámparas UV durante 60 minutos y con inmersión previa de las películas en solución 50 mM de AgNO₃.

Tipo de lámpara	Nanocristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²
UVC	(25 ± 5)	(1,84 ± 0,03)
UVA	~10 ^a (3 ± 1) x10 ¹	(1,02 ± 0,02) ^a (0,33 ± 0,01)

^a Población con tamaños de partícula comparables con la resolución del microscopio utilizado.

Resulta claro que los procesos de nucleación y crecimiento están menos favorecidos cuando la fotorreducción, en este caso, se lleva a cabo mediante lámparas UVA. Estas notorias diferencias, en principio, pueden ser abordadas desde la energía de los fotones y/o a partir de la cantidad de fotoelectrones generados por cada tipo de lámpara.

En términos energéticos, los fotoelectrones promovidos hacia la banda de conducción, por ambos tipos de lámpara, presentan un exceso de energía respecto al valor de *band gap* del TiO₂ (**Apéndice A**). Este exceso de energía, en principio, podría ser aprovechado en reacciones químicas debido al mayor poder reductor de estos **electrones calientes** [4]. Sin embargo, debido a los procesos de termalización que experimentan estos, el exceso de energía es perdido rápidamente por acoplamiento con modos fonónicos de la red con la consecuente liberación de calor. Como resultado se produce la relajación de estos electrones a los niveles de menor energía dentro de la banda de conducción [4]. Además, es conocido que este proceso ocurre con una velocidad generalmente mayor a la velocidad de transferencia de carga en la interfaz [4,37]. Por este motivo, se espera que los electrones fotogenerados por ambos tipos de lámparas tengan igual o similar poder reductor.

Por otra parte, a la hora de analizar la cantidad de electrones fotogenerados por cada tipo de lámpara, es importante tener en cuenta que la misma va a estar dada por la absorción del material, la cual es función de la longitud de onda, y por el flujo de fotones incidentes [116,117]. Se ha reportado que la radiación UV tiene una penetración en películas de NT-TiO₂ del orden de 1,3 – 1,5 μm [116,118]. Esto significa que, por las dimensiones de la película estudiada (espesor ~2,1 μm), la totalidad o la gran

mayoría de los fotones incidentes llegan a ser absorbidos. Por otra parte, es importante mencionar que, a pesar de que la electrónica y el montaje experimental son iguales para ambos tipos de lámpara, la cantidad de fotones incidentes en la película no necesariamente lo es. Consecuentemente, el número de fotoelectrones promovidos hacia la banda de conducción puede llegar a presentar notorias diferencias entre ambos tipos de lámparas, repercutiendo directamente en el proceso de fotorreducción. Esto conduce a que todo el análisis desarrollado esté limitado específicamente a las lámparas empleadas, en su inherente estado de funcionamiento, y en la disposición conforme al arreglo en el montaje del reactor (**Sección 2.2.2.2**) [76,117].

Una eventual correlación con la longitud de onda de emisión de cada tipo de lámpara requiere de un estudio conocido como actinometría, el cual se lleva a cabo a partir del seguimiento de reacciones fotoquímicas específicas y de cinética bien conocida [119–121]. A partir del análisis correspondiente, es posible determinar la cantidad de fotones incidentes por unidad de área (**Irradiancia UV** para incidencia sobre un plano; **Fluencia UV** para la incidencia sobre una esfera) en cualquier punto de interés dentro del reactor [76]. A pesar de que este análisis escapa al alcance de esta Tesis Doctoral, los resultados obtenidos podrían sugerir que la **irradiación UV** de las lámparas UVA utilizadas resultó significativamente menor a la de las lámparas UVC (ya sea por el estado original de fábrica o de uso en el tiempo).

En definitiva, a pesar de que tanto las lámparas UVC como UVA emiten radiación con energía suficiente como para promover electrones hacia la banda de conducción, la reducción de especies Ag(I) puede resultar fuertemente condicionada por otras variables como la **irradiación UV**, tal como se discutió. Así, la identificación y cuantificación de estas variables resulta indispensable a los fines de estandarizar este tipo de modificación.

4.4.1.4 Efecto de la naturaleza cristalina del TiO₂

Para el estudio de la formación de cristales sobre películas de NT-TiO₂ de diversa naturaleza cristalográfica, se consideraron las películas modificadas térmicamente de la **Sección 4.3**. El proceso de fotorreducción se llevó a cabo por 60 minutos de exposición UV y con inmersión previa en solución 50 mM de AgNO₃.

De la caracterización por FE-SEM, se encontró que la naturaleza del TiO₂ condiciona drásticamente la nucleación y el crecimiento de cristales de Ag en la superficie de las películas (**Figura 4.13**).

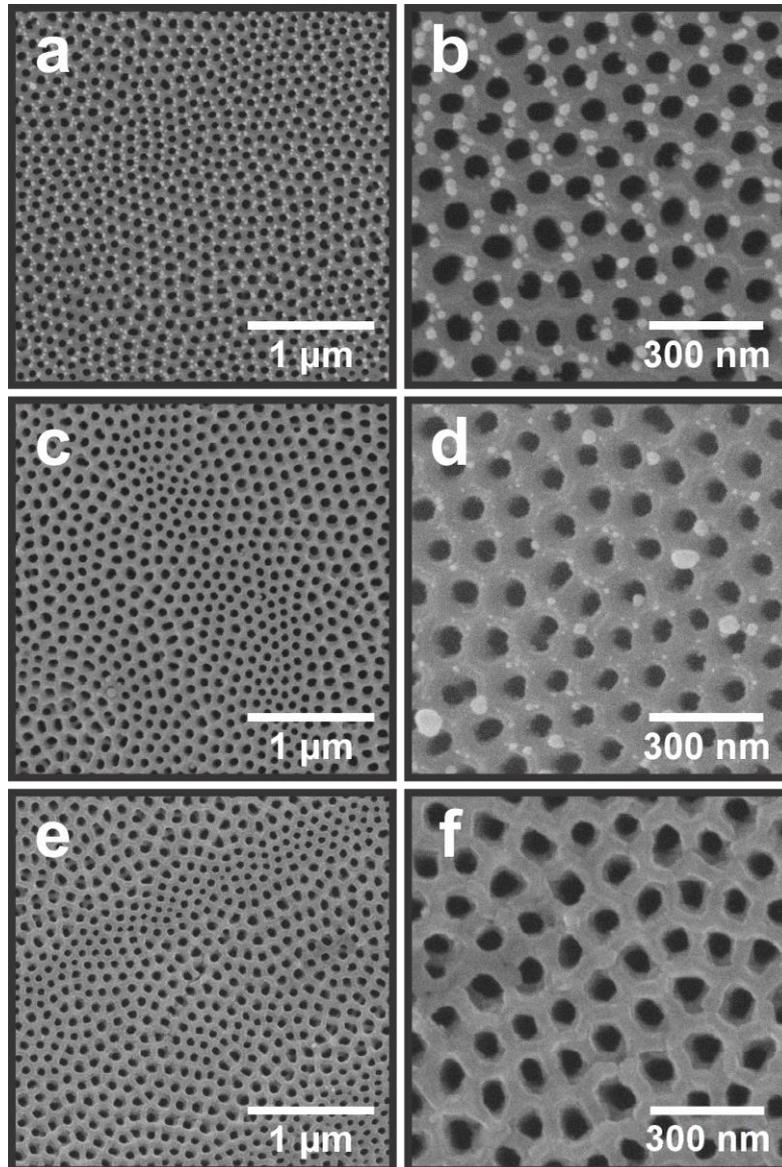


Figura 4.13. Imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a las películas de NT-TiO₂-S (a,b), A/NT-TiO₂-S (c,d), R/NT-TiO₂-S (e,f) expuestas durante 60 minutos a radiación UV mediante lámparas UVC y con inmersión previa en solución 50 mM de AgNO₃.

Del análisis morfológico, se encontró que la película de naturaleza amorfa presenta la mayor densidad de cristales de Ag en superficie. Particularmente, al evaluar las películas cristalinas, se puede notar que en la superficie de la película A/NT-TiO₂-S (**Figuras 4.13c,d**) se encuentran algunos nanocristales y con una densidad menor a la encontrada en la película NT-TiO₂-S (**Figuras 4.13a,b**), mientras que en la película

R/NT-TiO₂-S (**Figuras 4.13e,f**) no se observan nanocristales o eventualmente la cantidad formada de los mismos es despreciable. Estos resultados tienen una tendencia que indica que la densidad de nanocristales de Ag en superficie disminuye con la cristalinidad de la película, siendo más pronunciado este efecto para la película R/NT-TiO₂-S, con mayor contenido de fase rutilo (**Tabla 4.7**).

Por tratarse de una reducción fotocatalítica sobre TiO₂, resulta llamativa la tendencia encontrada. Es ampliamente conocido que el TiO₂ cristalino presenta una mayor actividad fotocatalítica frente al TiO₂ amorfo. En general, esto ha sido atribuido a una marcada disminución de defectos superficiales, que posiblemente puedan actuar como trampas de portadores de carga o sitios de recombinación [4].

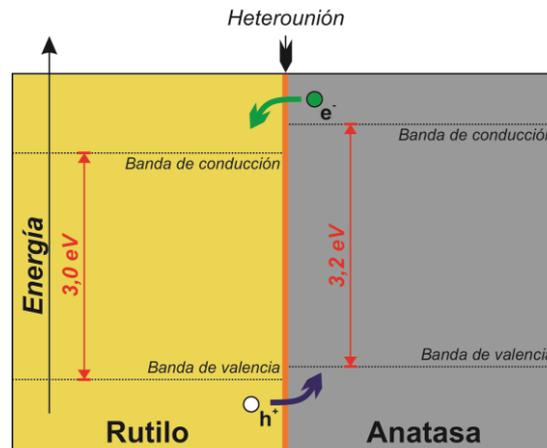
Tabla 4.7

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag sintetizados por fotorreducción en superficie de películas de NT-TiO₂ de diferente naturaleza cristalográfica, mediante la exposición a lámparas UVC durante 60 minutos sobre películas sometidas a inmersión previa en solución 50 mM de AgNO₃.

Naturaleza Cristalina de la película de TiO ₂ Referencia:	Nanocristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²
NT-TiO ₂ -S	(25 ± 5)	(1,84 ± 0,03)
A/NT-TiO ₂ -S	(18 ± 3)	(0,48 ± 0,01)
R/NT-TiO ₂ -S	----	----

---- Sin formación considerable en superficie.

Además, dentro de los polimorfos del TiO₂ utilizados en catálisis, la fase anatasa resulta de mayor preferencia frente a la fase rutilo en sistemas puros [122], mientras que mezclas anatasa/rutilo en proporciones específicas han demostrado tener los mejores rendimientos [4,37]. Dentro de este conjunto, las nanopartículas de TiO₂ anatasa/rutilo en proporción 75:25 (comercialmente conocidas como P-25) han recibido gran atención debido a sus excepcional actividad fotocatalítica [4,37,123]. Es comúnmente aceptado que existe un efecto cooperativo en este tipo de sistema (al igual que en otras mezclas anatasa/rutilo), en donde los cristales de distinta naturaleza promueven la formación de heterouniones. Estas heterouniones resultan de las diferencias que se dan entre las posiciones de la bandas de conducción y de valencia de cada fase, promoviendo la separación de cargas. Así, los electrones fotogenerados tienden a ser transferidos hacia cristales rutilo, mientras que los huecos (en la banda de valencia) hacia cristales anatasa (**Esquema 4.3**).



Esquema 4.3. Transferencia de cargas entre fases a través de la heterounión rutilo/anatasa.

Como consecuencia, la transferencia de electrones entre cristales favorece la separación de cargas en estos sistemas mezcla [124,125]. Esto ha sido evaluado particularmente para la nucleación de Ag por fotorreducción en sistemas de TiO₂ constituidos por películas anatasa en contacto con películas rutilo. Se ha encontrado que en los microdominios donde coexisten ambas fases, la nucleación se da preferencialmente sobre la película rutilo debido a la separación de cargas [126,127]. En virtud de estos antecedentes, una explicación a la tendencia encontrada para la nucleación y crecimiento de cristales en la superficie de películas cristalinas puede darse a partir de la hipotética película térmica de rutilo que subyace a estas (**Figura 4.5**). Conforme los electrones son fotogenerados, el transporte de estos hacia la base de la película puede verse favorecida a razón de la heterounión rutilo/anatasa formada. En consecuencia, una menor disponibilidad de electrones para la reducción de Ag(I) en la superficie de la película se vería reflejado en una baja o nula densidad de cristales. A pesar de que por DRX, la fase rutilo no se advierte para la película tratada a 450 °C, la morfología aquí encontrada (menor formación de cristales de Ag en superficie respecto de la película sin tratamiento térmico) podría dar cuenta de su formación en base a la idea propuesta.

4.4.2 Caracterización morfológica de la superficie de películas NT-TiO₂-S modificadas por electrodeposición

A partir del programa de pulsos galvanostáticos propuesto para la electrodeposición de Ag sobre películas de NT-TiO₂ (**Sección 2.2.2.3**), se evaluaron una serie de condiciones experimentales considerando variables propias del programa de modificación. Específicamente, se estudiaron los efectos asociados con el número de ciclos de electrodeposición (**Sección 4.4.2.1**), la concentración de AgNO₃ en el electrolito (**Sección 4.4.2.2**), la densidad de corriente aplicada por pulso (**Sección 4.4.2.3**) y la naturaleza cristalina de la película de NT-TiO₂-S utilizada como cátodo (**Sección 4.4.2.4**).

4.4.2.1 Efecto del número de ciclos de electrodeposición

Para estudiar la formación y el crecimiento de cristales de Ag en función de la cantidad de ciclos de electrodeposición, se empleó una solución 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃ como electrolito, aplicando pulsos con densidad de corriente catódica de 1 mA cm⁻² en películas de NT-TiO₂-S. Así, se evaluó la variación del número de ciclos desde 50 a 500 (específicamente se consideraron 50; 100; 250 y 500 ciclos).

De la caracterización morfológica por FE-SEM correspondiente a una vista superior, se encontró que para todas las condiciones se obtuvieron nanocristales distribuidos uniformemente por toda la superficie de las películas (**Figura 4.14**). Del análisis estadístico de estos nanocristales se advierte un aumento continuo del tamaño promedio y una disminución de la densidad en superficie conforme aumenta el número de ciclos (**Tabla 4.8**).

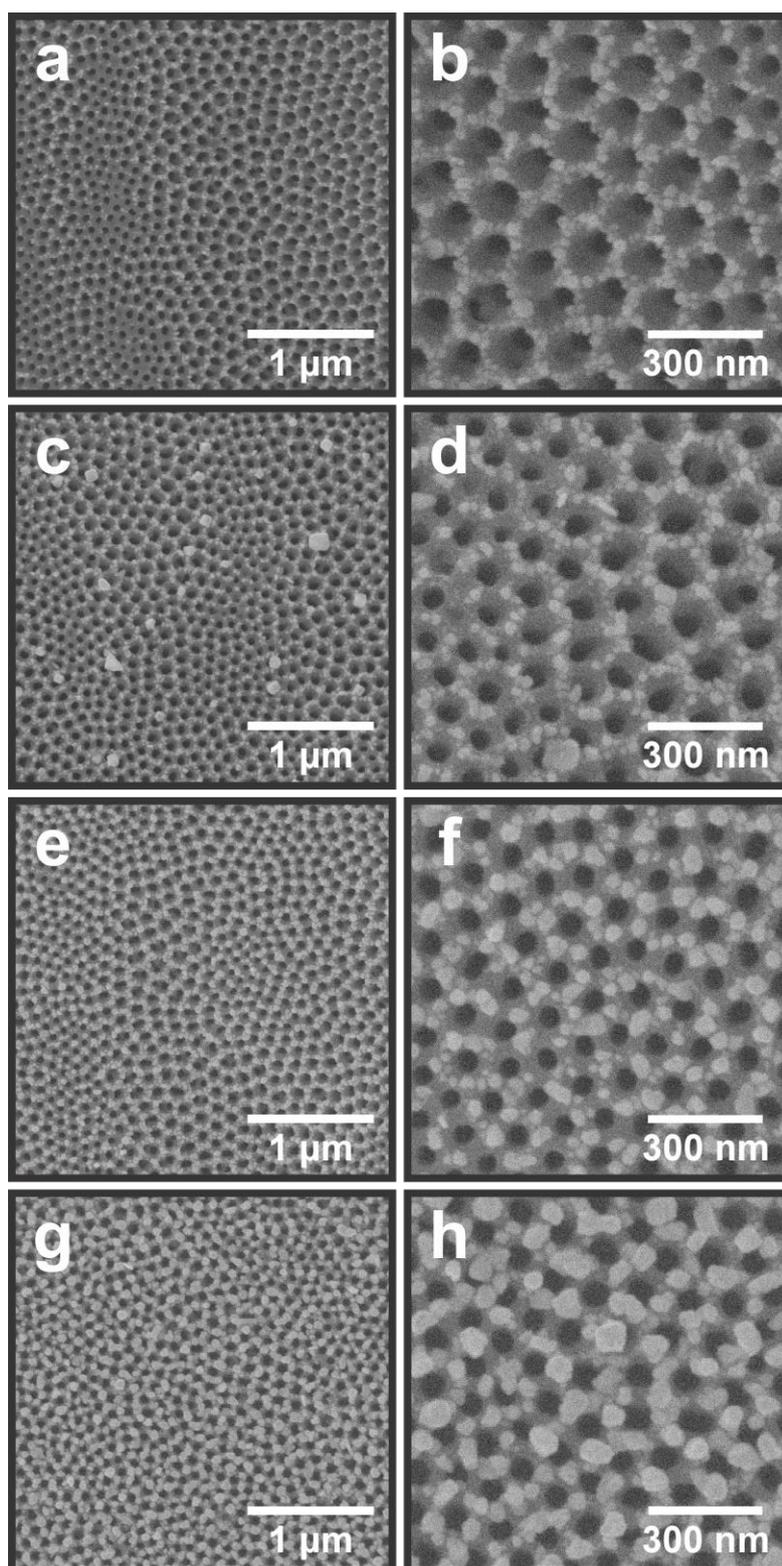


Figura 4.14. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por electrodeposición en electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃, aplicando 50 (a,b), 100 (c,d), 250 (e,f) y 500(g,h) ciclos de pulsos de densidad de corriente catódica de 1 mA cm⁻².

Tabla 4.8

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag en superficie de películas de NT-TiO₂-S, sintetizados por electrodeposición con distinto número de ciclos de pulsos catódicos de 1 mA cm⁻² en electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃.

Número de ciclos de electrodeposición	Nanocristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²
50	(21 ± 7)	(3,23 ± 0,05)
100	(25 ± 7)	(2,47 ± 0,03)
250	(3 ± 1) x10 ¹	(2,15 ± 0,03)
500	(5 ± 1) x10 ¹	(1,61 ± 0,02)

En base a estos resultados, y similarmente a lo observado para fotorreducción en función del tiempo, se puede inferir que la totalidad o la mayoría de los núcleos se forman durante los primeros ciclos (≤ 50). Por la uniformidad de tamaños y distribución de los cristales en la superficie (**Figuras 4.14a,b**), es posible considerar una nucleación de tipo instantánea para estas condiciones. Además, la transferencia de carga hacia especies Ag(I) en los subsiguientes pulsos de corriente catódica promueven el crecimiento de los núcleos/cristales formados con el número de ciclos. De esta forma, y como ya fue discutido para fotorreducción, el crecimiento continuo de estos cristales da lugar a la posibilidad de coalescencia entre partículas vecinas. Esto último explica la continua disminución de la densidad de cristales en superficie con la cantidad de ciclos (**Tabla 4.8**).

De este análisis, es notorio que el conjunto de condiciones aquí considerado resulta propicio para la obtención de superficies de películas de NT-TiO₂ altamente cubiertas con nanopartículas de Ag. Las variaciones graduales del tamaño y de la densidad de partículas con el número de ciclos aplicados reflejan la capacidad de control sobre la morfología resultante de estas.

4.4.2.2 Efecto de la concentración de AgNO₃

Para estudiar el efecto de la concentración de AgNO₃, se fijó una cantidad de 250 ciclos de pulsos catódicos, manteniendo el resto de las variables en las condiciones anteriormente descritas (**Sección 4.4.2.1**). La variación de la concentración de AgNO₃ se llevó a cabo entre 0,1 y 10 mM (específicamente se trabajó con 0,1; 1; 5 y 10 mM), manteniendo constante la concentración de electrolito soporte en 100 mM.

Al evaluar la morfología superficial se encontró que para concentraciones bajas de AgNO₃ (≤ 1 mM), se obtiene una alta densidad de nanocristales (**Figuras 4.15a-d**), mientras que para condiciones de mayor concentración (≥ 5 mM), la densidad de nanocristales es significativamente menor (**Figuras 4.15e-h**). Esta tendencia se observa en todo el rango de concentraciones evaluado, siendo mayor la densidad de nanocristales en superficie a medida que disminuye la concentración de AgNO₃ empleada (**Tabla 4.9**). Llamativamente, y a diferencia de lo observado mediante fotorreducción, no se ha encontrado ningún cambio de morfología de la película de NT-TiO₂ a bajas concentraciones de AgNO₃ (a pesar de haber empleado concentraciones incluso menores respecto de las utilizadas en fotorreducción). Esto podría deberse a que en esta estrategia de modificación se ha realizado la inmersión en soluciones que, además de la sal precursora de iones Ag(I) (AgNO₃), contienen una concentración de electrolito soporte alta (100 mM – KNO₃) que podría estar inhibiendo el proceso de cristalización asistida por agua.

Por otra parte, se ha encontrado que altas concentraciones de AgNO₃ promueven la formación de microcristales de Ag de hábito masivo o compacto, con dimensiones que llegan a superar los 10 μm para las condiciones de mayor concentración (**Figura 4.16**). Estos resultados dan cuenta del importante efecto de la concentración de AgNO₃ en la nucleación y el crecimiento de cristales. En este sentido, y para las condiciones estudiadas, la nucleación está favorecida para bajas concentraciones de AgNO₃, en donde se obtienen los mayores grados de cubrimiento con nanopartículas en superficie y en donde el crecimiento es relativamente uniforme y controlado. Contrariamente, altas concentraciones de AgNO₃ conducen a una menor densidad de cristales nanométricos y con un crecimiento no controlado, el cual se da de forma localizada en algunas regiones, promoviendo la formación de cristales que alcanzan dimensiones micrométricas.

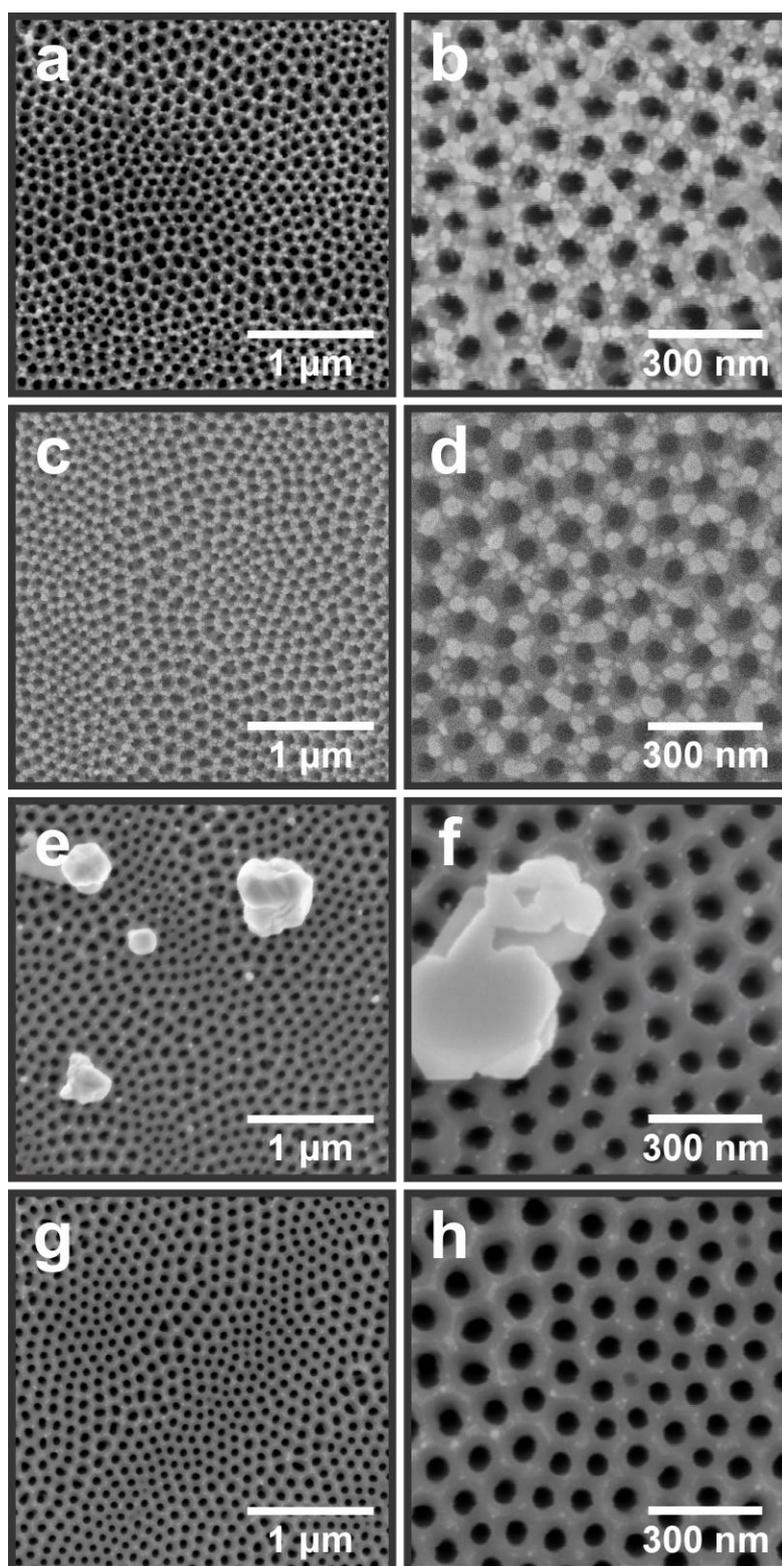


Figura 4.15. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por electrodeposición, aplicando 250 ciclos de pulsos de densidad de corriente catódica de 1 mA cm⁻² en electrolito preparado con 0,1 (a,b), 1 (c,d), 5 (e,f) y 10 mM (g,h) de AgNO₃, manteniendo una concentración 100 mM de KNO₃.

Tabla 4.9

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag en superficie de películas de NT-TiO₂-S, sintetizados por electrodeposición con 250 ciclos de pulsos catódicos de 1 mA cm⁻² en electrolito preparado con distintas concentraciones de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃.

Concentración de AgNO ₃ /mM	Nanocristales		Submicro- y microcristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²	Tamaño promedio /μm	Densidad de submicro- y microcristales /x10 ⁷ cristales cm ⁻²
0,1	(25 ± 8)	(4,59 ± 0,06)	----	----
1	(3 ± 1) x10 ¹	(2,15 ± 0,03)	----	----
5	(12 ± 4)	(1,11 ± 0,02)	0,2 – 0,7	(2,8 ± 0,1)
10	(10 ± 2)	(0,32 ± 0,01)	0,2 – 15	(0,7 ± 0,1)

---- Sin formación considerable en superficie.

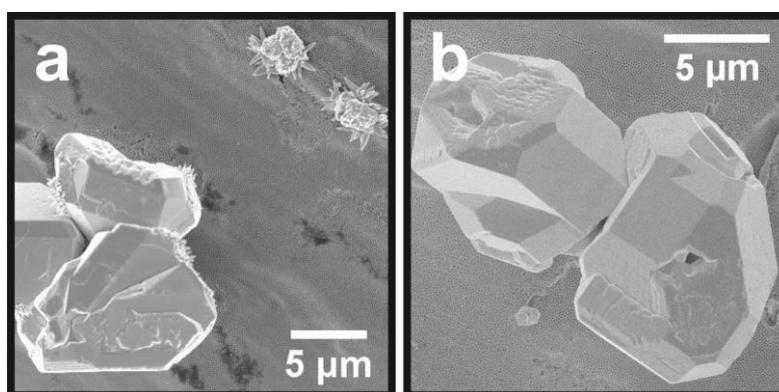


Figura 4.16. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por electrodeposición, aplicando 250 ciclos de pulsos de densidad de corriente catódica de 1 mA cm⁻² electrolito preparado con 10 (a) y 5 mM (b) de AgNO₃, manteniendo una concentración 100 mM de KNO₃.

4.4.2.3 Efecto de la densidad de corriente catódica

Para evaluar los posibles efectos de la densidad de corriente catódica, a partir del programa galvanostático empleado, se consideró la aplicación de 250 ciclos de pulso con un valor de densidad de corriente que varió entre 0,1 y 10 mA cm⁻² (con valores de 0,1; 1 y 10 mA cm⁻²), en un electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃.

En la **Figura 4.17** se presentan imágenes FE-SEM de vistas superiores a distintas magnificaciones de las películas modificadas con diferentes densidades de corriente catódica. Al analizar la formación de nanocristales, se ha encontrado que el crecimiento de los mismos tiene lugar en condiciones de densidad de corriente moderada (**Figuras 4.17c,d**) y alta (**Figuras 4.17e,f**), en donde los nanocristales

obtenidos a alta densidad de corriente se caracterizan por presentar dos poblaciones de tamaños (Tabla 4.10). Por otra parte, se ha observado también que para condiciones de densidad de corriente catódica baja ($0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ – Figuras 4.18a) y alta (10 mA cm^{-2} – Figuras 4.18b) se produce la formación de cristales de dimensiones micrométricas y con una morfología que se asemeja en cierto grado al hábito dendrítico, mientras que con densidad de corriente moderada (1 mA cm^{-2}) no se observan cristales con estas dimensiones y/o características.

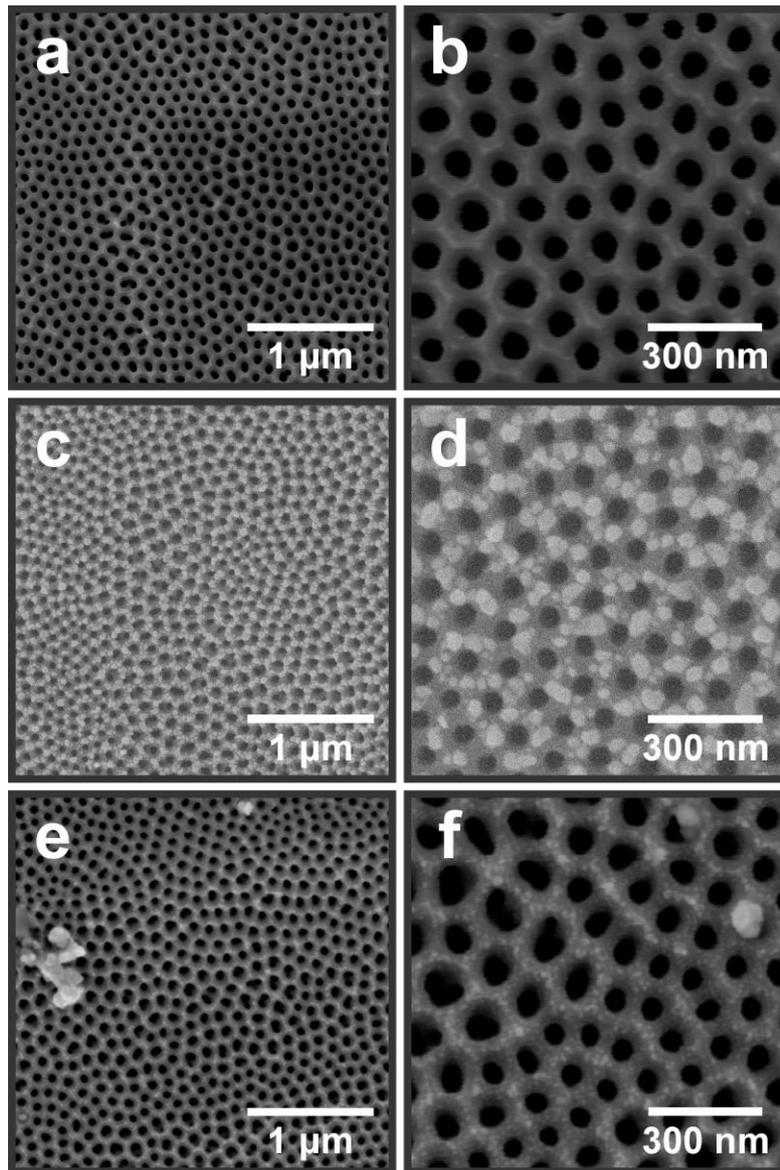


Figura 4.17. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por electrodeposición en electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃, aplicando 250 ciclos de pulsos de densidad de corriente catódica de 0,1 (a,b), 1 (c,d) y 10 mA cm⁻² (e,f).

Tabla 4.10

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag en superficie de películas de NT-TiO₂-S, sintetizados por electrodeposición con 250 ciclos de pulsos catódicos de distinta densidad de corriente y en electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃.

Densidad de corriente catódica /mA cm ⁻²	Nanocristales		Micro y submicrocristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²	Tamaño promedio /μm	Densidad de submicro- y microcristales /x10 ⁷ cristales cm ⁻²
0,1	----	----	0,1-10	(0,6 ± 0,1)
1	(3 ± 1) x10 ¹	(2,15 ± 0,03)	----	----
10	~ 10 ^a (18 ± 5)	(3,74 ± 0,05) ^a (0,46 ± 0,07)	0,1-10	(1,2 ± 0,1)

^aPoblación con tamaños de partículas comparables con la resolución del microscopio utilizado.

---- Sin formación considerable en superficie.

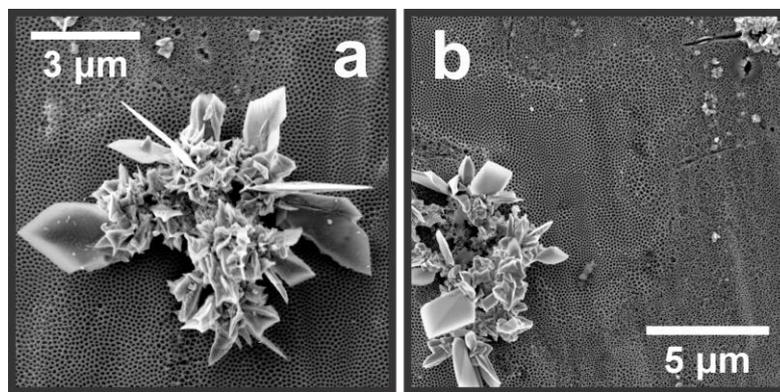


Figura 4.18. Imágenes FE-SEM de vista superior de películas de NT-TiO₂-S modificadas por electrodeposición en electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃, aplicando 250 ciclos de pulsos de densidad de corriente catódica de 0,1 (a) y 10 mA cm⁻² (b).

Los resultados obtenidos indican que para densidades de corrientes bajas, la nucleación está drásticamente desfavorecida. En general, un núcleo necesita alcanzar un tamaño crítico para que su posterior crecimiento sea energéticamente favorable, ya que de lo contrario tendría lugar su disolución [99]. Además, la cantidad de iones reducidos inicialmente para formar núcleos en cada pulso, está dada por la corriente faradaica que circula a través de la interfaz TiO₂/baño electrolítico. En este sentido, cuanto más baja sea la densidad de corriente aplicada, la probabilidad de que los núcleos alcancen su tamaño crítico será menor y consecuentemente esto se refleja en una baja densidad de cristales (**Tabla 4.10**). Una vez formados los núcleos, los mismos pueden actuar como sitios catalíticos. Así, la deposición resulta energéticamente más favorable en estos, lo que promueve su crecimiento con los subsiguientes pulsos. Esto concuerda con

evidencias previas referidas a la electrodeposición de Ag sobre películas de TiO₂ por voltametría cíclica, en donde después del primer barrido de potencial la corriente de reducción se desplaza hacia potenciales más positivos, permaneciendo invariable la densidad de partículas y con un aumento de su tamaño [65]. Tras la evaluación de condiciones complementarias, los autores concluyen que la presencia de núcleos/cristales de Ag sobre TiO₂ favorece termodinámicamente el crecimiento de los mismos y no así la formación de nuevos núcleos [65].

En base a esto, para las condiciones de menor densidad de corriente, el crecimiento se produce de forma localizada en un número reducido de cristales, lo que da lugar a cristales micrométricos (**Figura 4.18a**). Contrariamente, para densidades de corriente altas la nucleación es altamente favorable, sin embargo, el posterior crecimiento es poco controlado, dando lugar a la obtención de cristales que van desde dimensiones nanométricas (**Figuras 4.17e,f**) hasta micrométricas (**Figura 4.18b**).

En este sentido, la condición de densidad de corriente moderada conduce a la formación de una importante cantidad de núcleos y con un crecimiento más uniforme y controlado.

4.4.2.4 Efecto de la naturaleza cristalina

Al igual que para la estrategia de modificación por fotorreducción, para estudiar el efecto de la naturaleza cristalina en la vía de modificación electroquímica se consideraron las películas modificadas térmicamente de la **Sección 4.3**. Para esta modificación, se consideró la aplicación de 250 ciclos de pulsos catódicos con densidad de corriente 1 mA cm⁻² en un electrolito 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃.

En la **Figura 4.19** se presentan imágenes FE-SEM de la modificación por electrodeposición utilizando películas de distinta naturaleza cristalina de TiO₂, observándose la presencia de nanocristales en la superficie de todas las películas evaluadas. A diferencia de lo observado para películas modificadas por fotorreducción, la película de A/NT-TiO₂-S (**Figuras 4.19c,d**) presenta notoriamente la mayor densidad de nanocristales, seguida por la película de NT-TiO₂-S (**Figuras 4.19a,b**) y por último la película de R/NT-TiO₂-S (**Figuras 4.19e,f**) (**Tabla 4.11**). Particularmente, los cristales formados en esta última película presentan características muy particulares en cuanto a su morfología (**Figura 4.19f**), con nanocristales nucleados

sobre otros cristales de mayor tamaño. Este tipo de nanopartículas de Ag compuestas (por estar formadas por varios nanocristales), han sido obtenidas en solución previamente por otros autores y reportadas bajo la denominación de nanopartículas “cookie”. Particularmente, los autores destacan que por su peculiar morfología tipo *nano-cluster*, estas partículas pueden ser potencialmente utilizadas en espectroscopia Raman incrementada por superficie [128].

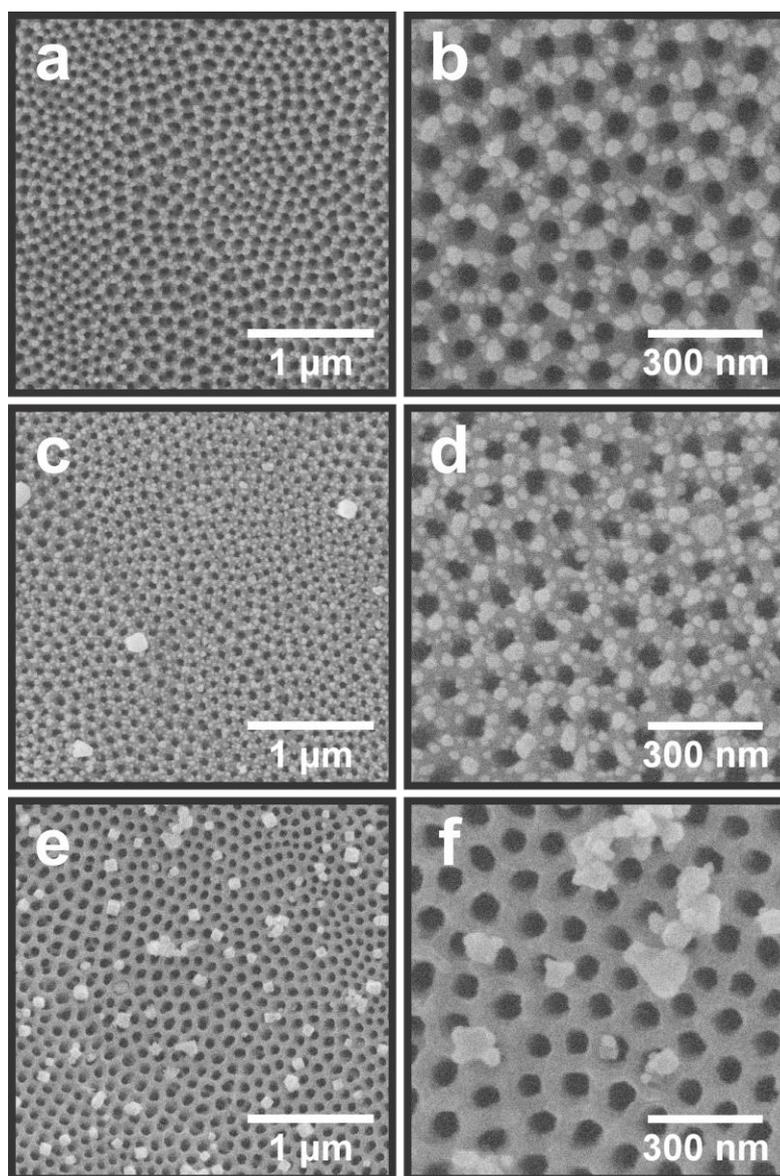


Figura 4.19. Imágenes FE-SEM de vista superior correspondientes a las películas de NT-TiO₂-S (a,b), A/NT-TiO₂-S (c,d), R/NT-TiO₂-S (e,f) modificadas por electrodeposición en electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃, aplicando 250 ciclos de pulsos de densidad de corriente catódica de 1 mA cm⁻².

De esta manera, los resultados obtenidos ponen en evidencia el importante efecto de la fase cristalina del TiO₂ en la nucleación y el crecimiento de partículas de Ag por la vía electroquímica utilizada. Cuando predomina de forma significativa la fase anatasa, la formación de cristales se duplica respecto de la película amorfa, sin observar variaciones considerables en el tamaño promedio (**Tabla 4.11**).

Tabla 4.11

Tamaño promedio y densidad de cristales de Ag en superficie de películas de NT-TiO₂-S de distinta naturaleza cristalina, sintetizados por electrodeposición con 250 ciclos de pulsos catódicos de 1 mA cm⁻² y en electrolito preparado con 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃.

Naturaleza Cristalina de la película de TiO ₂ Referencia:	Nanocristales		Submicrocristales	
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²	Tamaño promedio /μm	Densidad de submicrocristales /x10 ⁷ cristales cm ⁻²
NT-TiO ₂ -S	(3 ± 1) x10 ¹	(2,15 ± 0,03)	----	----
A/NT-TiO ₂ -S	(24 ± 7)	(4,19 ± 0,06)	----	----
R/NT-TiO ₂ -S	(7 ± 2) x10 ¹	(0,10 ± 0,01)	(0,11 ± 0,03)	(7,8 ± 0,3)

---- Sin formación considerable en superficie.

Por otra parte, la importante proporción de fase rutilo en la película (~40,5%) condiciona la nucleación de Ag sobre TiO₂ (**Tabla 4.11**), al mismo tiempo que condiciona el crecimiento de los núcleos formados, dando lugar a eventuales eventos de nucleación sobre cristales ya formados, promoviendo la obtención de nanopartículas “cookie”. Si bien no existen reportes previos referidos a la obtención de este tipo de partículas por vía electroquímica, además de la naturaleza cristalina, el programa electroquímico empleado puede ser determinante en la obtención de esta singular morfología.

4.4.3 Caracterizaciones complementarias de películas NT-TiO₂-S modificadas con nanopartículas de Ag por fotorreducción y electrodeposición

Complementariamente a la caracterización morfológica realizada por FE-SEM, la formación de nanopartículas en el interior de la película¹⁵ y la naturaleza química de las nanopartículas sintetizadas se estudiaron para una condición específica de cada metodología. En el caso de fotorreducción, se consideró la película de NT-TiO₂-S modificada con el mayor tiempo de exposición UV de la **Sección 4.4.1.1**, mientras que en el caso de electrodeposición, se consideró la película con 250 ciclos de pulsos de la

¹⁵ Al hablar del **interior de la película** se estará haciendo referencia al volumen ocupado por las cavidades de la película y no al interior de la fase óxido.

Sección 4.4.2.1. A estas películas se las va a referenciar de ahora en más como NT-TiO₂-S/(f) y NT-TiO₂-S/(e). Para las caracterizaciones complementarias propuestas se implementaron las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y de XPS, respectivamente. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos para las películas consideradas.

4.4.3.1 Caracterización morfológica en el interior de películas NT-TiO₂-S/Ag modificadas por fotorreducción y electrodeposición

En la **Figura 4.20** se presentan imágenes TEM(80) de distintos fragmentos de tubos de la película de NT-TiO₂-S/(f). Se puede evidenciar que la mayoría de estos fragmentos presentan en su superficie e interior una importante cantidad de nanopartículas, observadas con menor intensidad (más oscuras) debido a la mayor densidad electrónica de los átomos de Ag.

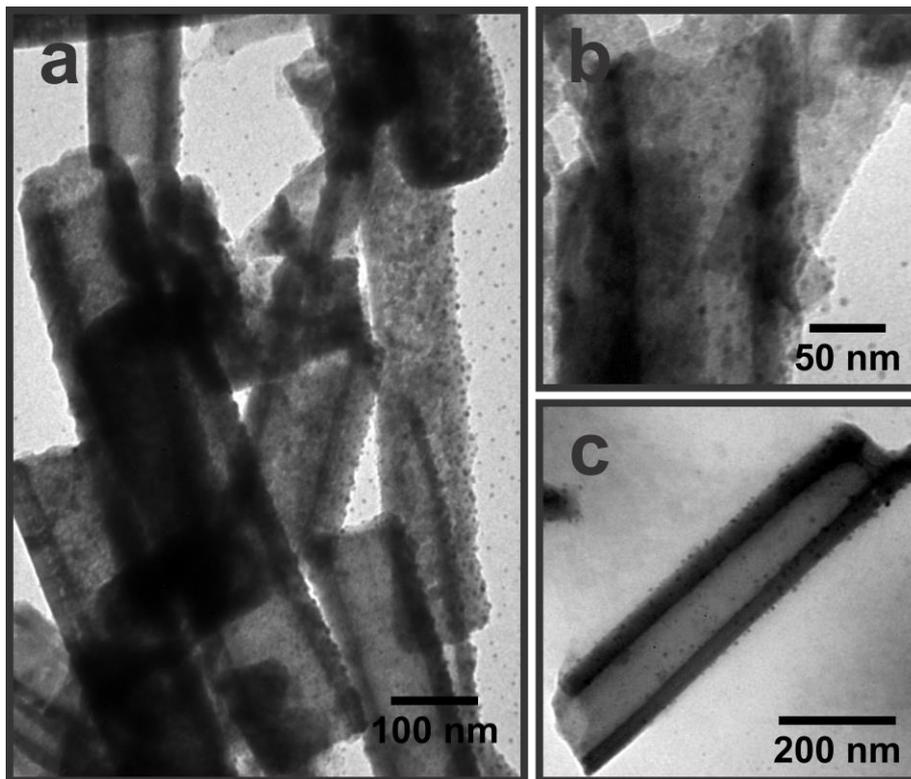


Figura 4.20. Imágenes TEM(80) de fragmentos de nanotubos de la película de NT-TiO₂-S/(f).

En general, operando con una energía de cañón de 80 keV, la presencia de nanopartículas en fragmentos correspondientes a la base de los tubos de la película de NT-TiO₂-S/(f) resultó difícil de resolver, debido al mayor espesor de pared en esta región del tubo y el consecuente menor contraste. Complementariamente, imágenes de

otros fragmentos de esta misma película fueron obtenidas utilizando un equipamiento de mayor resolución (120 keV), lo que permitió dilucidar este último aspecto de la caracterización (**Figura 4.21**). De las imágenes obtenidas mediante este equipo, se puede advertir un considerable mayor contraste respecto de las imágenes obtenidas por TEM(80) (**Figura 4.20**).

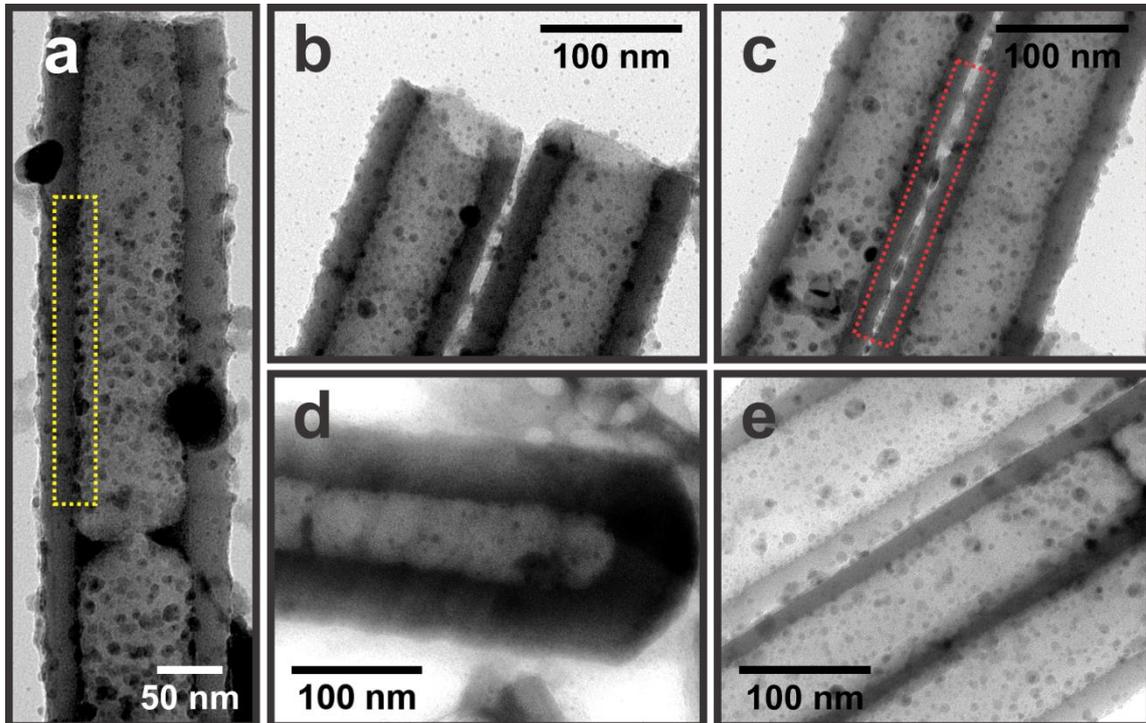


Figura 4.21. Imágenes TEM(120) de fragmentos de nanotubos correspondientes a película de NT-TiO₂-S/(f).

Además de la importante densidad de nanopartículas en los distintos fragmentos, se observa que alguna de estas se encuentran alineadas con la pared externa (**Figura 4.21c – recuadro rojo**) y otras con la pared interna del tubo (**Figura 4.21a – recuadro amarillo**), lo que evidencia que la formación de nanopartículas se da en ambos lados del nanotubo. Por otra parte, en el fragmento correspondiente a la base de un tubo (**Figura 4.21d**) se puede advertir la formación de algunas nanopartículas en una densidad significativamente menor a la de otros fragmentos analizados (**Figuras 4.21a–c,e**). Esto es consistente con una menor probabilidad de generación de fotoelectrones en esta región de tubo. Debido a la continua absorción de la radiación UV por parte del TiO₂, la intensidad de la misma disminuye exponencialmente con la profundidad de penetración [116], lo que se traduce a una menor probabilidad de generar fotoelectrones en la región próxima a la base de los tubos.

Por otra parte, importantes densidades de nanocristales fueron encontradas también en los nanotubos que conforman la película de NT-TiO₂-S/(e), mediante la caracterización por TEM(80) (**Figura 4.22**). En este caso particular, los cristales formados mostraron un gran contraste respecto de la estructura de TiO₂, posiblemente asociado al mayor tamaño que presentan en comparación con los observados en la película NT-TiO₂-S/(f) (**Figura 4.20**). Así, la formación de cristales en la base de los tubos se pudo evidenciar de manera clara con el equipo de menor resolución (**Figura 4.22c**).

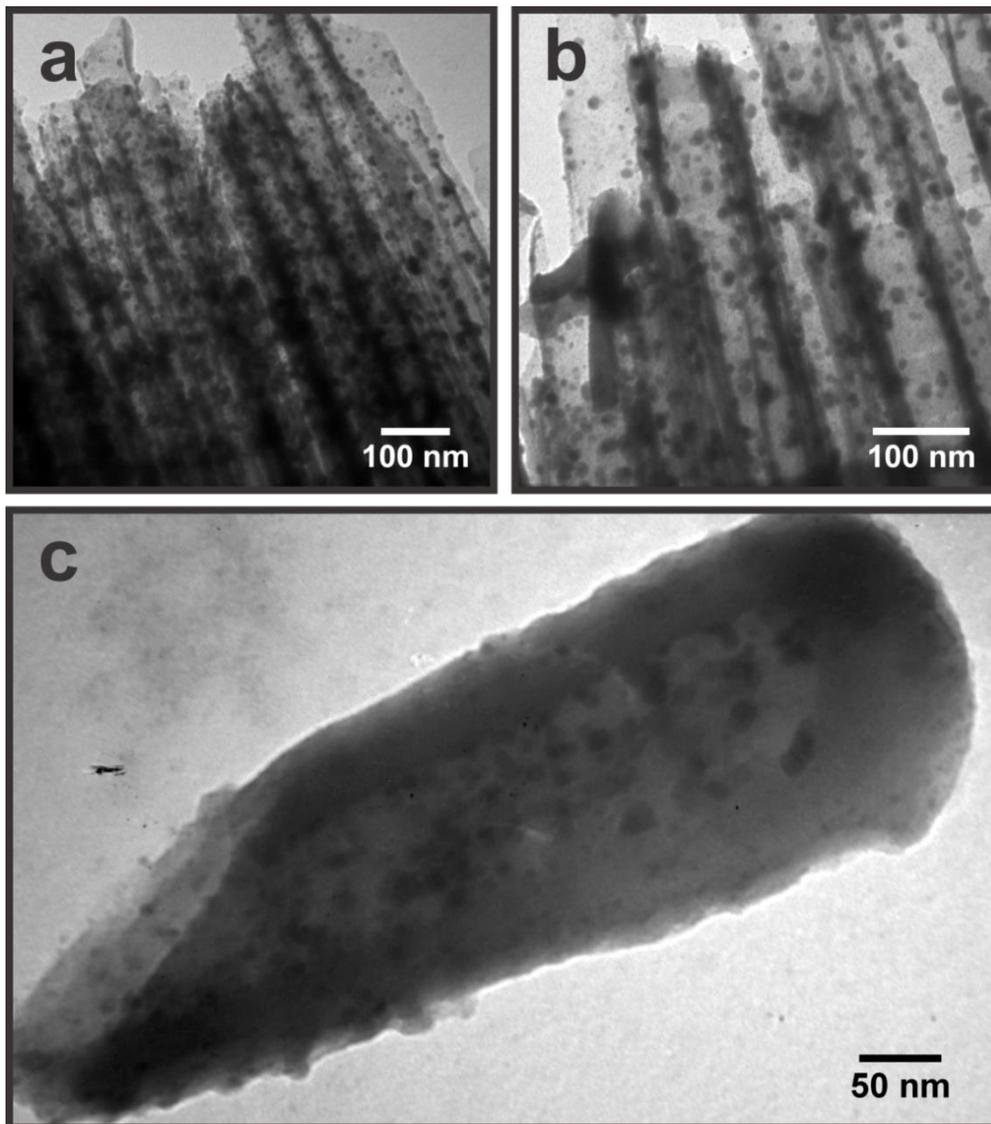


Figura 4.22. Imágenes TEM(80) de fragmentos de nanotubos de la película de NT-TiO₂-S/(e).

4.4.3.2 Caracterización química de películas NT-TiO₂-S/Ag modificadas por fotorreducción y electrodeposición

El análisis químico realizado por medio de XPS se llevó a cabo para las películas de NT-TiO₂-S/(f) y NT-TiO₂-S/(e) a los fines de evaluar la composición de las nanopartículas resultantes por cada metodología.

De la caracterización realizada, en el espectro de barrido amplio para la superficie de la película de NT-TiO₂-S (**Figura 4.23 – línea roja**), se advierten las señales de electrones Auger y fotoelectrones correspondientes a Ti y O (**Tabla 4.12**). Adicionalmente, también se observan señales de F, N y C que resultan de trazas remanentes del medio de síntesis (NH₄F/Etilenglicol). Por otra parte, tras la modificación, la aparición de las señales correspondiente al elemento Ag resulta común en los espectros de las películas modificadas (**Figura 4.23 – líneas azul y verde**).

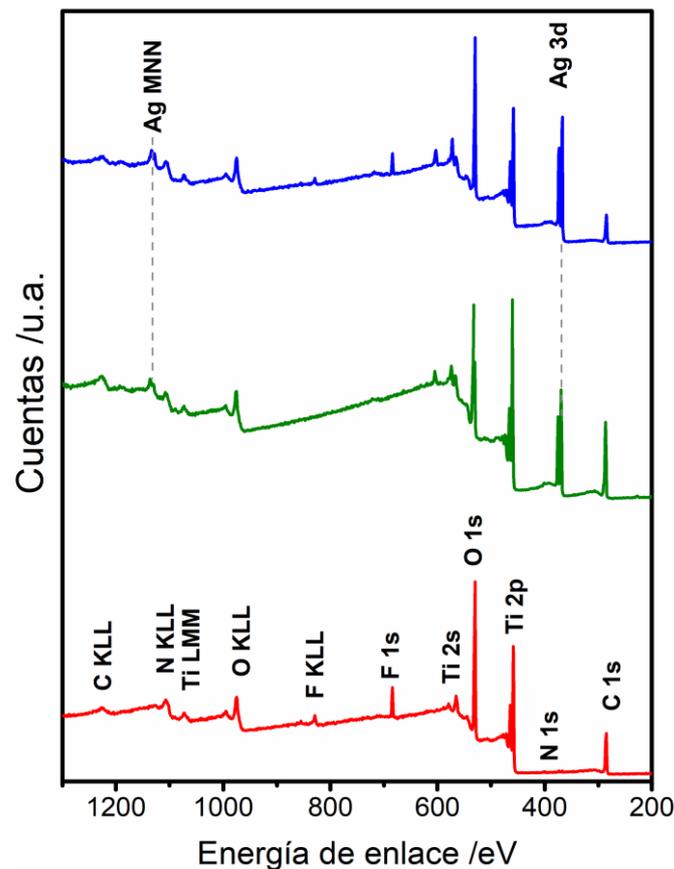


Figura 4.23. Espectros XPS de barrido amplio en superficie para las películas: NT-TiO₂-S (—); NT-TiO₂-S/(e) (—) y NT-TiO₂-S/(f) (—).

Tabla 4.12

Designación de señales de electrones Auger y fotoelectrones para películas caracterizadas por XPS.

Elemento	Electrones Auger		Fotoelectrones	
	Energía /eV	Designación de la transición [129,130]	Energía /eV	Designación de la transición [129,130]
Ti	1073,0	L ₃ M _{2,3} M _{4,5}	565,0	2s
			455,0	2p
O	995,0	KL ₁ L _{2,3}	523,0	1s
	975,0	KL _{2,3} L _{2,3}		
Ag	1134,0	M ₅ VV	367,0	3d
F	855,0	KL ₁ L _{2,3}	684,0	1s
	829,0	KL _{2,3} L _{2,3}		
C	1227,0	KVV	285,0	1s
N	1107,0	KLL	401,0	1s

Por otra parte, los espectros de alta resolución obtenidos para las películas NT-TiO₂-S/(f) y NT-TiO₂-S/(e) correspondientes a la fotoemisión de la señal Ag-3d muestran el típico doblete debido al acoplamiento espín - órbita 3d_{7/2} - 3d_{5/2} (**Figura 4.24**). Del procesamiento de dichos espectros se obtuvieron resultados interesantes. Por un lado, el ajuste del espectro obtenido para la película NT-TiO₂-S/(e) exhibe una sola contribución correspondiente a Ag(0) (**Figura 4.24b**). A diferencia de este caso, de la deconvolución de la señal obtenida para la película NT-TiO₂-S/(f) se determinaron dos contribuciones (**Figura 4.24a**), una de ellas en una proporción significativamente mayoritaria (94,2%) correspondiente a Ag(0) y la restante (5,8%) asignada a la especie Ag(I) a energías enlace de 368,3 y 367,7 eV, respectivamente (**Tabla 4.13**). Esta última contribución puede ser atribuida a la oxidación de los nanocristales de Ag(0) por reacción con ozono (R. 4.8) formado durante el proceso de fotorreducción (R. 4.7) [131], según:



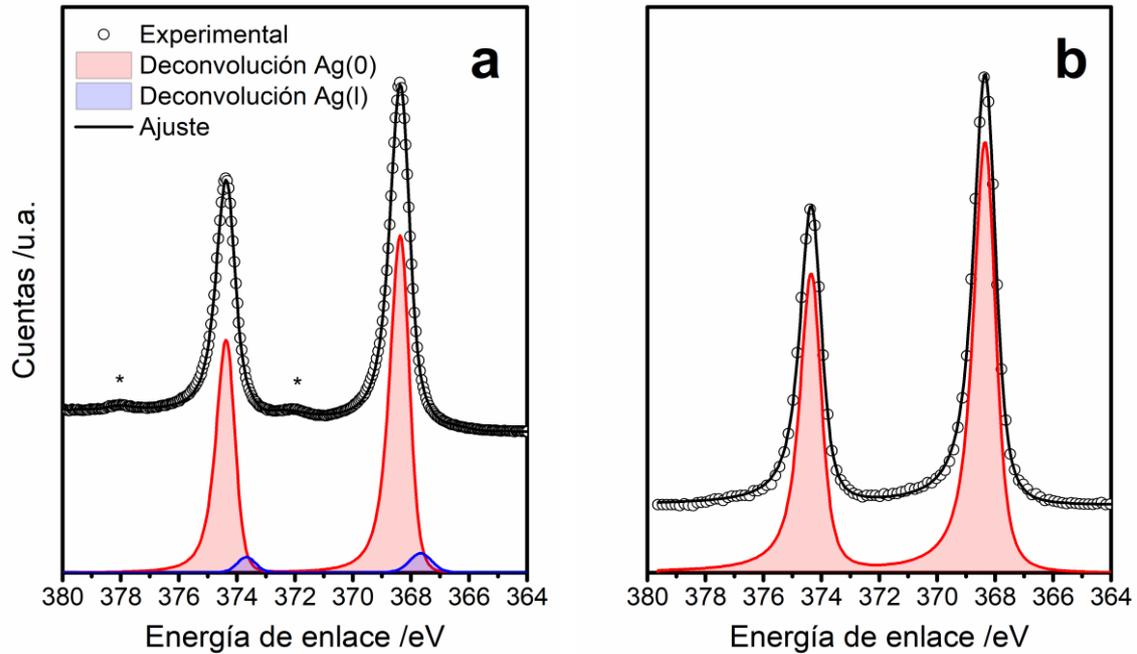


Figura 4.24. Espectro XPS de alta resolución de la señal correspondiente a los orbitales 3d de Ag obtenido de la película de NT-TiO₂-S/(f) (a) y de la película de NT-TiO₂-S/(e) (b). Los * indican señales satélite.

Tabla 4.13

Análisis cuantitativo de espectro de alta resolución para señales de Ag 3d.

Especie [129,130]	NT-TiO ₂ -S(f)		NT-TiO ₂ -S(e)	
	Energía /eV	Porcentaje relativo	Energía /eV	Porcentaje relativo
Ag(I)	367,7	5,8	----	----
Ag(0)	368,3	94,2	368,3	100%

4.5 Conclusiones del capítulo

Se llevó a cabo la modificación de películas de NT-TiO₂ por tratamientos térmicos, obteniendo estructuras cristalinas con diferentes proporciones de fases anatasa:rutilo según la temperatura de cristalización utilizada. Tras la cristalización, en general, existe una retención de la morfología nanotubular.

En cuanto a la modificación de películas de NT-TiO₂ con cristales de Ag, las estrategias de fotorreducción y electrodeposición fueron implementadas exitosamente. Específicamente, para la estrategia de fotorreducción, se encontró que la nucleación y el crecimiento de cristales de Ag en películas de NT-TiO₂ están fuertemente determinados

tanto por las variables experimentales consideradas (tiempo de exposición UV, concentración de AgNO₃ y el tipo de lámpara utilizada en el fotoreactor), así como también por la naturaleza cristalográfica del sustrato. En este sentido, la película de NT-TiO₂ con naturaleza amorfa resulta propicia para la obtención de una alta superficie cubierta con nanocristales de Ag por fotorreducción.

La concentración de AgNO₃ del medio demostró tener efectos muy importantes para el tiempo de inmersión. Para bajas concentraciones ($\leq 5\text{mM}$), la cristalización asistida por moléculas de agua tiene lugar a lo largo del tiempo de inmersión utilizado (7 días). Durante este proceso, la transformación estructural hacia fase anatasa se produce en conjunto con un cambio drástico de la morfología, reflejada en la pérdida de la geometría nanotubular original en la superficie de la película. La inhibición de este proceso y la consecuente retención de la morfología se observó a mayores concentraciones ($\geq 50\text{ mM}$). En este sentido, la obtención de nanopartículas de baja polidispersión puede llevarse a cabo empleando concentraciones moderadas de AgNO₃ ($\sim 50\text{ mM}$). Bajo estas condiciones, el tamaño promedio dentro de la escala nanométrica y la densidad de cristales pueden ser controlados con el tiempo de exposición a la radiación UV. Concentraciones altas ($\sim 500\text{ mM}$) promueven la polidispersión de tamaños con la formación tanto de nano como de submicrocristales en la superficie de la película.

Complementariamente, por fotorreducción la generación de nanopartículas en el interior de la película se da con la formación de cristales cuya cantidad disminuye con la profundidad hacia la base de los tubos. Conjuntamente, se demostró que el crecimiento de estas nanopartículas se produce tanto del lado externo como interno de la pared nanotubular.

Por otra parte, la morfología resultante a través de la aplicación de ciclos de pulsos galvanostáticos se encuentra sensiblemente definida por la cantidad de ciclos, la concentración de AgNO₃, la densidad de corriente y la naturaleza cristalina de la película. Altas densidades de nanopartículas pueden ser obtenidas implementando películas de NT-TiO₂-S y A/NT-TiO₂-S. En particular, la formación de partículas compuestas (formadas por nanocristales que se nuclean sobre otro de mayor tamaño) se obtiene en películas R/NT-TiO₂-S. A juzgar por la bibliografía consultada, es el primer antecedente referido a la obtención de esta peculiar morfología tipo “cookie” por vía

electroquímica. Complementariamente, la obtención de superficies altamente cubiertas con nanopartículas de Ag puede llevarse a cabo empleando concentraciones de AgNO₃ que van de moderadas (1 mM) a bajas (0,1 mM) y trabajando con una densidad de corriente catódica por pulso de 1 mA cm⁻². Bajo estas condiciones, el tamaño promedio y la densidad de cristales pueden ser controlados con el número de ciclos realizados.

Similarmente a lo observado por fotorreducción, la formación de nanocristales también se produce en el interior de las películas cuando son modificadas por electrodeposición. Estas nanopartículas se distribuyen a lo largo de los tubos, incluyendo la base de los mismos.

La caracterización por XPS sugiere que los cristales obtenidos mediante electrodeposición se caracterizan por ser íntegramente Ag(0), mientras que los generados por fotorreducción exhiben contribuciones de Ag(I) que pueden estar asociadas a la oxidación por ozono conforme este se genera durante el proceso de fotoquímico.

La optimización de las condiciones de modificación permitió obtener sistemas compuestos TiO₂/Ag, basados en películas ordenadas de NT-TiO₂ con altas densidades de nanopartículas de Ag ($\sim 10^{10}$ partículas cm⁻²) y cuyas morfologías resultan prometedoras para su potencial aplicación como plataformas SERS.

4.6 Bibliografía del capítulo

- [1] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (13), 2904-2939.
- [2] Rahimi, N.; Pax, R. A.; Gray, E. M. A. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications. *Prog. Solid State Chem.* **2016**, *44* (3), 86-105.
- [3] Chen, J.; Qiu, F.; Xu, W.; Cao, S.; Zhu, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *495*, 131-140.
- [4] Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66* (6-7), 185-297.
- [5] Roy, P.; Kim, D.; Lee, K.; Spiecker, E.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells. *Nanoscale* **2010**, *2* (1), 45-59.
- [6] Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (21), 2807-2824.
- [7] 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* (1), 156-165.
- [8] 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* (12), 377-406.
- [9] Tighineanu, A.; Ruff, T.; Albu, S.; Hahn, R.; Schmuki, P. Conductivity of TiO₂ nanotubes: Influence of annealing time and temperature. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494* (4-6), 260-263.
- [10] Albu, S. P.; Tsuchiya, H.; Fujimoto, S.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes - Annealing effects on detailed morphology and structure. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *27*, 4351-4356.
- [11] Bauer, S.; Pittrof, A.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P. Size-effects in TiO₂ nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization. *Electrochem. commun.* **2011**, *13* (6), 538-541.
- [12] Albu, S. P.; Ghicov, A.; Aldabergenova, S.; Drechsel, P.; LeClere, D.; Thompson, G. E.; Macak, J. M.; Schmuki, P. Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (21), 4135-4139.

- [13] Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J. Novel carbon-doped TiO₂ nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting. *Nano Lett.* **2006**, *6* (1), 24-28.
- [14] Hahn, R.; Ghicov, A.; Salonen, J.; Lehto, V. P.; Schmuki, P. Carbon doping of self-organized TiO₂ nanotube layers by thermal acetylene treatment. *Nanotechnology* **2007**, *18* (10), 2-6.
- [15] Bjelajac, A.; Petrović, R.; Popović, M.; Rakočević, Z.; Socol, G.; Mihailescu, I. N.; Janačković, D. Doping of TiO₂ nanotubes with nitrogen by annealing in ammonia for visible light activation: Influence of pre- and post-annealing in air. *Thin Solid Films* **2019**, *692*, 137598.
- [16] O'Regan, B.; Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
- [17] Hagfeldt, A.; Didriksson, B.; Palmqvist, T.; Lindström, H.; Södergren, S.; Rensmo, H.; Lindquist, S. E. Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell. A 7% efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, *31* (4), 481-488.
- [18] Macák, J. M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Schmuki, P. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes. *Electrochem. commun.* **2005**, *7* (11), 1133-1137.
- [19] Baker, D. R.; Kamat, P. V. Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: Particulate versus tubular support architectures. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (5), 805-811.
- [20] Robel, I.; Kuno, M.; Kamat, P. V. Size-dependent electron injection from excited CdSe quantum dots into TiO₂ nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (14), 4136-4137.
- [21] Li, F. B.; Li, X. Z. The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst. *Chemosphere* **2002**, *48* (10), 1103-1111.
- [22] Zhang, Q. H.; Han, W. D.; Hong, Y. J.; Yu, J. G. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst. *Catal. Today* **2009**, *148* (3-4), 335-340.
- [23] Kozlova, E. A.; Lyubina, T. P.; Nasalevich, M. A.; Vorontsov, A. V.; Miller, A. V.; Kaichev, V. V.; Parmon, V. N. Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO₂ photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (7), 597-601.
- [24] Tang, J.; White, M.; Stucky, G. D.; McFarland, E. W. Electrochemical fabrication of large-area Au/TiO₂ junctions. *Electrochem. commun.* **2003**, *5* (6), 497-501.

- [25] Ayati, A.; Ahmadpour, A.; Bamoharram, F. F.; Tanhaei, B.; Mänttari, M.; Sillanpää, M. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere* **2014**, *107*, 163-174.
- [26] Nguyen, N. T.; Altomare, M.; Yoo, J.; Schmuki, P. Efficient photocatalytic H₂ evolution: Controlled dewetting-dealloying to fabricate site-selective high-activity nanoporous Au particles on highly ordered TiO₂ nanotube arrays. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (20), 3208-3215.
- [27] Zhong, J. B.; Lu, Y.; Jiang, W. D.; Meng, Q. M.; He, X. Y.; Li, J. Z.; Chen, Y. Q. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168* (2-3), 1632-1635.
- [28] Wu, J.; Lu, S.; Ge, D.; Zhang, L.; Chen, W.; Gu, H. Photocatalytic properties of Pd/TiO₂ nanosheets for hydrogen evolution from water splitting. *RSC Adv.* **2016**, *6* (72), 67502-67508.
- [29] Tseng, I. H.; Wu, J. C. S.; Chou, H. Y. Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. *J. Catal.* **2004**, *221* (2), 432-440.
- [30] Macak, J. M.; Gong, B. G.; Hueppe, M.; Schmuki, P. Filling of TiO₂ nanotubes by self-doping and electrodeposition. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 3027-3031.
- [31] Kohno, Y.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Funabiki, T. Photoenhanced reduction of CO₂ by H₂ over Rh/TiO₂ characterization of supported Rh species by means of infrared and X-ray absorption spectroscopy. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *175* (1-2), 173-178.
- [32] Einaga, H.; Ibusuki, T.; Futamura, S. Improvement of Catalyst Durability by Deposition of Rh on TiO₂ in Photooxidation of Aromatic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (1), 285-289.
- [33] Chen, W. T.; Chan, A.; Sun-Waterhouse, D.; Moriga, T.; Idriss, H.; Waterhouse, G. I. N. Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol-water mixtures. *J. Catal.* **2015**, *326*, 43-53.
- [34] 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* (9), 11258-11269.
- [35] Savio, A. K. P. D.; Fletcher, J.; Smith, K.; Iyer, R.; Bao, J. M.; Robles Hernández, F. C. Environmentally effective photocatalyst CoO-TiO₂ synthesized by thermal precipitation of Co in amorphous TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *182*, 449-455.

- [36] Hung, W. C.; Chen, Y. C.; Chu, H.; Tseng, T. K. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 2205-2213.
- [37] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9919-9986.
- [38] Bumajdad, A.; Madkour, M. Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (16), 7146-7158.
- [39] Devi, L. G.; Kavitha, R. A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *360*, 601-622.
- [40] Karagoz, S.; Kiremitler, N. B.; Sakir, M.; Salem, S.; Onses, M. S.; Sahmetlioglu, E.; Ceylan, A.; Yilmaz, E. Synthesis of Ag and TiO₂ modified polycaprolactone electrospun nanofibers (PCL/TiO₂-Ag NFs) as a multifunctional material for SERS, photocatalysis and antibacterial applications. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2020**, *188*, 109856.
- [41] Yang, L.; Wang, W.; Jiang, H.; Zhang, Q.; Shan, H.; Zhang, M.; Zhu, K.; Lv, J.; He, G.; Sun, Z. Improved SERS performance of single-crystalline TiO₂ nanosheet arrays with coexposed {001} and {101} facets decorated with Ag nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *242*, 932-939.
- [42] Zhang, Z.; Yu, J.; Yang, J.; Lv, X.; Wang, T. Preparation of sensitive and recyclable porous Ag/TiO₂ composite films for SERS detection. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *359*, 853-859.
- [43] Xiong, Z.; Ma, J.; Ng, W. J.; Waite, T. D.; Zhao, X. S. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification. *Water Res.* **2011**, *45* (5), 2095-2103.
- [44] Lu, Q.; Lu, Z.; Lu, Y.; Lv, L.; Ning, Y.; Yu, H.; Hou, Y.; Yin, Y. Photocatalytic synthesis and photovoltaic application of Ag-TiO₂ nanorod composites. *Nano Lett.* **2013**, *13* (11), 5698-5702.
- [45] Scarisoreanu, M.; Ilie, A. G.; Goncareenco, E.; Banici, A. M.; Morjan, I. P.; Dutu, E.; Tanasa, E.; Fort, I.; Stan, M.; Mihailescu, C. N.; Fleaca, C. Ag, Au and Pt decorated TiO₂ biocompatible nanospheres for UV & vis photocatalytic water treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *509*, 145217.

- [46] Lin, D.; Yang, Y.; Wang, J.; Yan, W.; Wu, Z.; Chen, H.; Zhang, Q.; Wu, D.; Qin, W.; Tu, Z. Preparation and characterization of TiO₂-Ag loaded fish gelatin-chitosan antibacterial composite film for food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *154*, 123-133.
- [47] Meng, R.; Hou, H.; Liu, X.; Hu, W.; Duan, J.; Liu, S. Reassessment of the roles of Ag in TiO₂ nanotubes anode material for lithium ion battery. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (8), 9988-9994.
- [48] Mahmoudian-Boroujerd, L.; Karimi-Jashni, A.; Hosseini, S. N.; Paryan, M. Optimization of rDNA degradation in recombinant Hepatitis B vaccine production plant wastewater using visible light excited Ag-doped TiO₂ nanophotocatalyst. *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, *122*, 328-338.
- [49] Natarajan, S.; Lakshmi, D. S.; Thiagarajan, V.; Mrudula, P.; Chandrasekaran, N.; Mukherjee, A. Antifouling and anti-algal effects of chitosan nanocomposite (TiO₂/Ag) and pristine (TiO₂ and Ag) films on marine microalgae *Dunaliella salina*. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6* (6), 6870-6880.
- [50] Yu, B.; Leung, K. M.; Guo, Q.; Lau, W. M.; Yang, J. Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application. *Nanotechnology* **2011**, *22* (11), 115603.
- [51] Mei, S.; Wang, H.; Wang, W.; Tong, L.; Pan, H.; Ruan, C.; Ma, Q.; Liu, M.; Yang, H.; Zhang, L.; Cheng, Y.; Zhang, Y.; Zhao, L.; Chu, P. K. Antibacterial effects and biocompatibility of titanium surfaces with graded silver incorporation in titania nanotubes. *Biomaterials* **2014**, *35* (14), 4255-4265.
- [52] Liu, C.; Li, T.; Zhang, Y.; Kong, T.; Zhuang, T.; Cui, Y.; Fang, M.; Zhu, W.; Wu, Z.; Li, C. Silver nanoparticle modified TiO₂ nanotubes with enhanced the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *287*, 228-233.
- [53] Dinh, C. T.; Nguyen, T. D.; Kleitz, F.; Do, T. O. A new route to size and population control of silver clusters on colloidal TiO₂ nanocrystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (7), 2228-2234.
- [54] Paramasivam, I.; Macak, J. M.; Ghicov, A.; Schmuki, P. Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO₂ nanotube layers. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445* (4-6), 233-237.
- [55] Viet, P. Van; Sang, T. T.; Hien, N. Q.; Thi, C. M.; Hieu, L. Van. Synthesis of a silver/TiO₂ nanotube nanocomposite by gamma irradiation for enhanced photocatalytic activity under sunlight. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2018**, *429*, 14-18.

- [56] Takai, A.; Kamat, P. V. Capture, store, and discharge. Shuttling photogenerated electrons across TiO₂-silver interface. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 7369-7376.
- [57] Cozzoli, P. D.; Comparelli, R.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Agostiano, A.; Laub, D. Photocatalytic Synthesis of Silver Nanoparticles Stabilized by TiO₂ Nanorods: A Semiconductor/Metal Nanocomposite in Homogeneous Nonpolar Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (12), 3868-3879.
- [58] Baran, E.; YazICI, B. Effect of different nano-structured Ag doped TiO₂-NTs fabricated by electrodeposition on the electrocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (4), 2498-2511.
- [59] Liu, X.; Liu, Z.; Lu, J.; Wu, X.; Xu, B.; Chu, W. Electrodeposition preparation of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays with enhanced photocatalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *288*, 513-517.
- [60] Zhang, S. S.; Peng, F.; Wang, H.; Yu, H.; Zhang, S. S.; Yang, J.; Zhao, H. Electrodeposition preparation of Ag loaded N-doped TiO₂ nanotube arrays with enhanced visible light photocatalytic performance. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (8), 689-693.
- [61] Guan, D.; Wang, Y. Electrodeposition of Ag nanoparticles onto bamboo-type TiO₂ nanotube arrays to improve their lithium-ion intercalation performance. *Ionics*. **2013**, *19* (6), 879-885.
- [62] Sang, L.; Ge, H.; Sun, B. Probing plasmonic Ag nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays electrode for efficient solar water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 15787-15794.
- [63] Luan, X.; Wang, Y. Preparation and photocatalytic activity of Ag/bamboo-type TiO₂ nanotube composite electrodes for methylene blue degradation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *25*, 43-51.
- [64] Xie, K.; Sun, L.; Wang, C.; Lai, Y.; Wang, M.; Chen, H.; Lin, C. Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (24), 7211-7218.
- [65] Poroshkov, V. P.; Gurin, V. S. Surface structures on titanium dioxide electrodes after electrochemical silver deposition. *Surf. Sci.* **1995**, *331-333*, 1520-1525.
- [66] Dávila-Martínez, R. E.; Cueto, L. F.; Sánchez, E. M. Electrochemical deposition of silver nanoparticles on TiO₂/FTO thin films. *Surf. Sci.* **2006**, *600* (17), 3427-3435.

- [67] Ramchiary, A.; Samdarshi, S. K. Ag deposited mixed phase titania visible light photocatalyst - Superiority of Ag-titania and mixed phase titania co-junction. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 33-39.
- [68] Liang, Y. Q.; Cui, Z. D.; Zhu, S. L.; Liu, Y.; Yang, X. J. Silver nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes as active catalysts for ethanol oxidation. *J. Catal.* **2011**, *278* (2), 276-287.
- [69] Li, K.; Peng, T.; Ying, Z.; Song, S.; Zhang, J. Ag-loading on brookite TiO₂ quasi nanocubes with exposed {210} and {001} facets: Activity and selectivity of CO₂ photoreduction to CO/CH₄. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *180*, 130-138.
- [70] Yang, D.; Sun, Y.; Tong, Z.; Tian, Y.; Li, Y.; Jiang, Z. Synthesis of Ag/TiO₂ nanotube heterojunction with improved visible-light photocatalytic performance inspired by bioadhesion. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5827-5835.
- [71] Farkhondehfar, M. A.; Hernández, S.; Rattalino, M.; Makkee, M.; Lamberti, A.; Chiodoni, A.; Bejtka, K.; Sacco, A.; Pirri, F. C.; Russo, N. Syngas production by electrocatalytic reduction of CO₂ using Ag-decorated TiO₂ nanotubes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *49* (50), 26458-26471.
- [72] Roguska, A.; Kudelski, A.; Pisarek, M.; Opara, M.; Janik-Czachor, M. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity of Ag, Au and Cu nanoclusters on TiO₂-nanotubes/Ti substrate. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (19), 8182-8189.
- [73] Singh, J.; Sahu, K.; Pandey, A.; Kumar, M.; Ghosh, T.; Satpati, B.; Som, T.; Varma, S.; Avasthi, D. K.; Mohapatra, S. Atom beam sputtered Ag-TiO₂ plasmonic nanocomposite thin films for photocatalytic applications. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *411*, 347-354.
- [74] Roldán, M. V.; De Oña, P.; Castro, Y.; Durán, A.; Faccendini, P.; Lagier, C.; Grau, R.; Pellegri, N. S. Photocatalytic and biocidal activities of novel coating systems of mesoporous and dense TiO₂-anatase containing silver nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *43*, 630-640.
- [75] Low, J.; Qiu, S.; Xu, D.; Jiang, C.; Cheng, B. Direct evidence and enhancement of surface plasmon resonance effect on Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic CO₂ reduction. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 423-432.
- [76] Jin, S.; Linden, K. G.; Ducoste, J.; Liu, D. Impact of lamp shadowing and reflection on the fluence rate distribution in a multiple low-pressure UV lamp array. *Water Res.* **2005**, *39* (12), 2711-2721.
- [77] Yeonmi, S.; Seonghoon, L. Self-organized regular arrays of anodic TiO₂ nanotubes. *Nano Lett.* **2008**, *8* (10), 3171-3173.

- [78] 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.
- [79] Natarajan, T. S.; Natarajan, K.; Bajaj, H. C.; Tayade, R. J. Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (5), 1669.
- [80] Li, W.; Liang, R.; Hu, A.; Huang, Z.; Zhou, Y. N. Generation of oxygen vacancies in visible light activated one-dimensional iodine TiO₂ photocatalysts. *RSC Adv.* **2014**, *4* (70), 36959-36966.
- [81] Zhang, W. F.; He, Y. L.; Zhang, M. S.; Yin, Z.; Chen, Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2000**, *33* (8), 912-916.
- [82] Tian, F.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Pan, C. Raman spectroscopy: A new approach to measure the percentage of anatase TiO₂ exposed (001) facets. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (13), 7515-7519.
- [83] Su, Z.; Zhang, L.; Jiang, F.; Hong, M. Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2013**, *23* (3), 294-301.
- [84] Allam, N. K.; Shankar, K.; Grimes, C. A. A general method for the anodic formation of crystalline metal oxide nanotube arrays without the use of thermal annealing. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (20), 3942-3946.
- [85] Allam, N. K.; Grimes, C. A. Room temperature one-step polyol synthesis of anatase TiO₂ nanotube arrays: Photoelectrochemical properties. *Langmuir* **2009**, *25* (13), 7234-7240.
- [86] Schulte, K. L.; DeSario, P. A.; Gray, K. A. Effect of crystal phase composition on the reductive and oxidative abilities of TiO₂ nanotubes under UV and visible light. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97* (3-4), 354-360.
- [87] Li, J.; Wang, Z.; Wang, J.; Sham, T. K. Unfolding the Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO₂ Nanotubes Using X-ray Spectroscopy and Spectromicroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (38), 22079-22087.
- [88] Ghicov, A.; Tsuchiya, H.; Macak, J. M.; Schmuki, P. Annealing effects on the photoresponse of TiO₂ nanotubes. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2006**, *203* (4), 28-30.

- [89] Spurr, R. A.; Myers, H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Anal. Chem.* **1957**, *29* (5), 760-762.
- [90] Sreekantan, S.; Lockman, Z.; Hazan, R.; Tasbihi, M.; Tong, L. K.; Mohamed, A. R. Influence of electrolyte pH on TiO₂ nanotube formation by Ti anodization. *J. Alloys Compd.* **2009**, *485* (1-2), 478-483.
- [91] Salari, M.; Aboutalebi, S. H.; Konstantinov, K.; Liu, H. K. A highly ordered titania nanotube array as a supercapacitor electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (11), 5038-5041.
- [92] Vijayan, B.; Dimitrijevic, N. M.; Rajh, T.; Gray, K. Effect of calcination temperature on the photocatalytic reduction and oxidation processes of hydrothermally synthesized titania nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (30), 12994-13002.
- [93] Sreekantan, S.; Wei, L. C. Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **2010**, *490* (1-2), 436-442.
- [94] Pang, Y. L.; Abdullah, A. Z.; Bhatia, S. Effect of annealing temperature on the characteristics, photocatalytic activity and reusability of nanotubes TiO₂ in the degradation of Rhodamine B. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *100* (1-2), 393-402.
- [95] Seery, M. K.; George, R.; Floris, P.; Pillai, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2007**, *189* (2-3), 258-263.
- [96] Yang, L.; Jiang, X.; Ruan, W.; Yang, J.; Zhao, B.; Xu, W.; Lombardi, J. R. Charge-Transfer-Induced Surface-Enhanced Raman Scattering on Ag-TiO₂ Nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (36), 16226-16231.
- [97] Hirakawa, T.; Kamat, P. V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (11), 3928-3934.
- [98] Hirakawa, T.; Kamat, P. V. Photoinduced electron storage and surface plasmon modulation in Ag@TiO₂ clusters. *Langmuir* **2004**, *20* (14), 5645-5647.
- [99] Oskam, G.; Long, J. G.; Natarajan, A.; Searson, P. C. Electrochemical deposition of metals onto silicon. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1998**, *31* (16), 1927-1949.

- [100] Piwoński, I.; Spilarewicz-Stanek, K.; Kisielewska, A.; Kądzioła, K.; Cichomski, M.; Ginter, J. Examination of Ostwald ripening in the photocatalytic growth of silver nanoparticles on titanium dioxide coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *373*, 38-44.
- [101] Wang, D.; Liu, L.; Zhang, F.; Tao, K.; Pippel, E.; Domen, K. Spontaneous phase and morphology transformations of anodized titania nanotubes induced by water at room temperature. *Nano Lett.* **2011**, *11* (9), 3649-3655.
- [102] Wang, X.; Zhang, D.; Xiang, Q.; Zhong, Z.; Liao, Y. Review of Water-Assisted Crystallization for TiO₂ Nanotubes. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10* (4), 77.
- [103] Lamberti, A.; Chiodoni, A.; Shahzad, N.; Bianco, S.; Quaglio, M.; Pirri, C. F. Ultrafast room-temperature crystallization of TiO₂ nanotubes exploiting water-vapor treatment. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7808.
- [104] Cao, C.; Yan, J.; Zhang, Y.; Zhao, L. Stability of titania nanotube arrays in aqueous environment and the related factors. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23065.
- [105] Liao, Y.; Wang, X.; Ma, Y.; Li, J.; Wen, T.; Jia, L.; Zhong, Z.; Wang, L.; Zhang, D. New Mechanistic Insight of Low Temperature Crystallization of Anodic TiO₂ Nanotube Array in Water. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16* (4), 1786-1791.
- [106] Yang, J. H.; Han, Y. S.; Choy, J. H. TiO₂ thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity. *Thin Solid Films* **2006**, *495* (1-2), 266-271.
- [107] Zhang, X.; Gao, B.; Hu, L.; Li, L.; Jin, W.; Huo, K.; Chu, P. K. Hydrothermal synthesis of perovskite-type MTiO₃ (M = Zn, Co, Ni)/TiO₂ nanotube arrays from an amorphous TiO₂ template. *CrystEngComm* **2014**, *16* (44), 10280-10285.
- [108] Yanagisawa, K.; Ovenstone, J. Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: Effects of starting material and temperature. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (37), 7781-7787.
- [109] Lu, H. F.; Li, F.; Liu, G.; Chen, Z. G.; Wang, D. W.; Fang, H. T.; Lu, G. Q.; Jiang, Z. H.; Cheng, H. M. Amorphous TiO₂ nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors. *Nanotechnology* **2008**, *19* (40), 405504.
- [110] Bi, Z.; Paranthaman, M. P.; Menchhofer, P. A.; Dehoff, R. R.; Bridges, C. A.; Chi, M.; Guo, B.; Sun, X. G.; Dai, S. Self-organized amorphous TiO₂ nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries. *J. Power Sources* **2013**, *222*, 461-466.

- [111] Xiong, H.; Slater, M. D.; Balasubramanian, M.; Johnson, C. S.; Rajh, T. Amorphous TiO₂ Nanotube anode for rechargeable sodium ion batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (20), 2560-2565.
- [112] Jiang, J.; Tang, X.; Zhou, S.; Ding, J.; Zhou, H.; Zhang, F.; Zhang, D.; Fan, T. Synthesis of visible and near infrared light sensitive amorphous titania for photocatalytic hydrogen evolution. *Green Chem.* **2016**, *18* (7), 2056-2062.
- [113] Ren, Z.; Wang, J.; Pan, Z.; Zhao, K.; Zhang, H.; Li, Y.; Zhao, Y.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Zhong, X. Amorphous TiO₂ Buffer Layer Boosts Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells to over 9%. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (24), 8398-8405.
- [114] Park, J.; Bauer, S.; Schmuki, P.; Von Der Mark, K. Narrow window in nanoscale dependent activation of endothelial cell growth and differentiation on TiO₂ nanotube surfaces. *Nano Lett.* **2009**, *9* (9), 3157-3164.
- [115] Ng, S.; Sopha, H.; Zazpe, R.; Spatz, Z.; Bijalwan, V.; Dvorak, F.; Hromadko, L.; Prikryl, J.; Macak, J. M. TiO₂ ALD coating of amorphous TiO₂ nanotube layers: Inhibition of the structural and morphological changes due to water annealing. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 38.
- [116] Lynch, R. P.; Ghicov, A.; Schmuki, P. A Photo-Electrochemical Investigation of Self-Organized TiO₂ Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (3), 76.
- [117] Santoro, D.; Crapulli, F.; Turolla, A.; Antonelli, M. Detailed modeling of oxalic acid degradation by UV-TiO₂ nanoparticles: Importance of light scattering and photoreactor scale-up. *Water Res.* **2017**, *121*, 361-373.
- [118] Marien, C. B. D.; Cottineau, T.; Robert, D.; Drogui, P. TiO₂ Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *194* (2), 1-6.
- [119] Rahn, R. O.; Bolton, J.; Stefan, M. I. The Iodide/Iodate Actinometer in UV Disinfection: Determination of the Fluence Rate Distribution in UV Reactors. *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82* (2), 611.
- [120] Goldstein, S.; Rabani, J. The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *193* (1), 50-55.
- [121] Bolton, J. R.; Linden, K. G. Standardization of methods for fluence (UV Dose) determination in bench-scale UV experiments. *J. Environ. Eng.* **2003**, *129* (3), 209-215.

- [122] Luttrell, T.; Halpegamage, S.; Tao, J.; Kramer, A.; Sutter, E.; Batzill, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 4043.
- [123] Hurum, D. C.; Agrios, A. G.; Gray, K. A.; Rajh, T.; Thurnauer, M. C. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4545-4549.
- [124] Scanlon, D. O.; Dunnill, C. W.; Buckeridge, J.; Shevlin, S. A.; Logsdail, A. J.; Woodley, S. M.; Catlow, C. R. A.; Powell, M. J.; Palgrave, R. G.; Parkin, I. P.; Watson, G. W.; Keal, T. W.; Sherwood, P.; Walsh, A.; Sokol, A. A. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (9), 798-801.
- [125] Zhang, X.; Lin, Y.; He, D.; Zhang, J.; Fan, Z.; Xie, T. Interface junction at anatase/rutile in mixed-phase TiO₂: Formation and photo-generated charge carriers properties. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *504* (1-3), 71-75.
- [126] Kawahara, T.; Konishi, Y.; Tada, H.; Tohge, N.; Nishii, J.; Ito, S. A Patterned TiO₂ (Anatase)/TiO₂ (Rutile) Bilayer-Type Photocatalyst: Effect of the Anatase/Rutile Junction on the Photocatalytic Activity. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, *41* (101), 2811-2813.
- [127] Miyagi, T.; Kamei, M.; Mitsuhashi, T.; Ishigaki, T.; Yamazaki, A. Charge separation at the rutile/anatase interface: A dominant factor of photocatalytic activity. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390* (4-6), 399-402.
- [128] Huang, T.; Xu, X. H. N. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (44), 9867-9876.
- [129] Briggs, D. Standard XPS Spectra of the Elements. En *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer **1979**; pp. 31-195.
- [130] Crist, B. The elements and native oxides. En *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*; XPS International LLC **2019**; pp. 47-511.
- [131] Viet, P. Van; Phuong Trang, D. D.; Phat, B. D.; Hieu, L. Van; Thi, C. M. Understanding the effect of annealing temperature on crystalline structure, morphology, and photocatalytic activity of silver-loaded TiO₂ nanotubes. *Superlattices Microstruct.* **2018**, *117*, 305-316.

Capítulo 5

Aplicación de películas compuestas de NT-TiO₂/Ag en SERS

5.1 Resumen

En el presente capítulo se estudia la aplicación de películas de NT-TiO₂ modificadas con Ag por vía fotoquímica y electroquímica en espectroscopia Raman incrementada por superficie (SERS). El desempeño de estas películas como **plataformas SERS** fue evaluado a partir de 2-mercaptopiridina (2-MPy) en solución. Con el propósito de dilucidar los factores responsables del incremento SERS, la respuesta espectroscópica se correlacionó con la morfología superficial obtenida de las películas. Los incrementos encontrados son atribuidos al Mecanismo Electromagnético de exaltación, por lo que la presencia de cristales de Ag resulta indispensable para la aplicación de películas de NT-TiO₂ como plataformas SERS según las condiciones de medición utilizadas. Los mayores incrementos SERS fueron obtenidos de la aplicación de películas modificadas con altas densidades de nanocristales de Ag en superficie ($> 1,5 \times 10^{10}$ nanocristales cm⁻²) y con tamaños de cristal en torno a los 20 – 30 nm. Estas observaciones son principalmente atribuidas a la existencia de una relación de compromiso entre ambos parámetros, los cuales deben estar orientados hacia el acoplamiento plasmónico entre nanopartículas vecinas (generación de “*hot spots*”), evitando fenómenos de coalescencia.

5.2 Introducción

Básicamente, el desarrollo de plataformas SERS se encuentra orientado hacia la preparación de sistemas capaces de promover incrementos considerablemente altos y reproducibles de la intensidad de la respuesta espectroscópica Raman de moléculas de interés [1]. Entre estas últimas, es posible encontrar una amplia variedad de especies químicas como pesticidas [2–4], reactivos explosivos [5,6], drogas y fármacos [7–9]. Por lo expuesto en la **Sección 1.1**, la naturaleza de los componentes involucrados en el desarrollo de las plataformas SERS determina, junto con otros factores, los mecanismos que participan en el fenómeno de exaltación de las señales Raman. Conforme a esto, la preparación de plataformas SERS en base a sustratos nanoestructurados modificados con nanomateriales metálicos de Au y/o Ag constituye uno de los enfoques más frecuentes [1,10]. Dentro de estos desarrollos, el tamaño y la disposición de los nanomateriales metálicos puede conllevar a la generación de regiones comprendidas entre componentes plasmónicos, en los que el campo eléctrico resultante es sumamente elevado. A estas regiones se las conoce comúnmente como *hot spots* [11] y su generación en una plataforma viene acompañada usualmente de incrementos SERS extraordinariamente altos [12]. En este sentido, la forma, el tamaño y la distribución de los componentes metálicos en una plataforma SERS pueden determinar sensiblemente su potencial de aplicación [11]. Por consiguiente, los aspectos morfológicos asociados a una plataforma dada, resultan de enorme importancia.

Por otra parte, todo desarrollo de una plataforma SERS debe contar con una caracterización de su funcionalidad mediante una molécula de prueba o sonda Raman. En general, la elección de esta puede responder a una serie de criterios básicos, dados en la **Sección 2.2.3.1**. Preferentemente, la sonda debe contar con propiedades que la destaquen, como una alta sección eficaz Raman que favorezca la obtención de señales intensas [13]. Las reconocidas moléculas de rodamina 6G y rodamina B son claros ejemplos que responden a esto, razón por la cual son frecuentemente consideradas como sondas Raman, aunque se requieren algunas consideraciones experimentales a los fines de evitar emisiones por fluorescencia. Alternativamente, algunos derivados de piridina y de benceno como ácido 4-mercaptobenzoico [14], 4-aminotiofenol [15], 2- y 4-mercaptopiridina [16–18], entre otras, también resultan opciones interesantes como sondas de prueba. En particular, las moléculas citadas cuentan con átomos de nitrógeno

con pares de electrones libres o grupos funcionales ácido carboxílico (–COOH) y tiol (–SH), de reconocida afinidad química por superficies de Au y Ag, los cuales promueven su adsorción química sobre estos componentes plasmónicos.

Sumado a esto, la caracterización funcional de una plataforma SERS a menudo cuenta con la determinación de un **factor de incremento** (EF – del inglés *enhancement factor*). Originalmente, este factor surge como un parámetro de cuantificación del incremento obtenido en la intensidad de la respuesta espectroscópica. A pesar de que actualmente el EF cuenta con definiciones diversas [19], la más comúnmente adoptada viene dada por la expresión (Ec. 5.1):

$$EF = \frac{I_{SERS} N_{Vol}}{I_{RS} N_{Sup}} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

donde I_{SERS} se corresponde con la intensidad de una señal en particular, bajo condiciones SERS, y N_{Sup} es el número de moléculas adsorbidas que contribuyen a esta, mientras que I_{RS} y N_{Vol} son los respectivos valores bajo condiciones “no SERS” [19]. A pesar de su recurrente aparición en numerosos artículos científicos del área, existen posiciones críticas acerca de su empleo [20]. Pese a lo trivial que puede resultar la expresión (Ec. 5.1), se han reportado enormes factores de incremento (hasta $\sim 10^{15}$) que han sido muy cuestionados por autores de referencia [19]. Particularmente, el mayor desafío en la determinación de EF es la cuantificación de N_{Sup} y, en menor medida, de N_{Vol} [19]. Esto deriva en distintas aproximaciones orientadas a la estimación de estos parámetros, con criterios que pueden variar considerablemente entre distintos sistemas. En consecuencia, para un mismo tipo de plataforma SERS se pueden llegar a encontrar reportados valores de EF con diferencias de varios órdenes de magnitud [19], lo que abre el debate en torno a su consideración como elemento de comparación a la hora de evaluar el desempeño de plataformas SERS.

En la presente sección se abordarán los resultados obtenidos en la aplicación en espectroscopia Raman incrementada por superficie de las películas NT-TiO₂-S/Ag preparadas y presentadas en el **Capítulo 4**. Con el propósito de evaluar los factores que intervienen en la respuesta espectroscópica, se comenzará analizando la respuesta de la sonda Raman bajo diferentes condiciones. Posteriormente, se presentará y discutirá el desempeño como plataforma SERS de cada película preparada, identificando aspectos

morfológicos que hacen a su funcionalidad como tal. Finalmente, se hará un análisis global de los incrementos Raman obtenidos, tomando como referencia la respuesta espectroscópica de una solución concentrada de 2-MPy.

5.3 Medición de 2-MPy en condiciones SERS y “no SERS”

Como punto de partida para el análisis propuesto, se obtuvieron los espectros correspondientes a 2-MPy en soluciones acuosas de concentración 10.000 y 40 μM (ambas a pH ~ 6) (condiciones “no SERS”). De los espectros obtenidos, para la condición de mayor concentración se logran distinguir señales a pesar de la baja relación señal – ruido en el espectro (**Figura 5.1a** y **Tabla 5.1**), mientras que para la concentración más baja no se evidencia ninguna señal (**Figura 5.1b**).

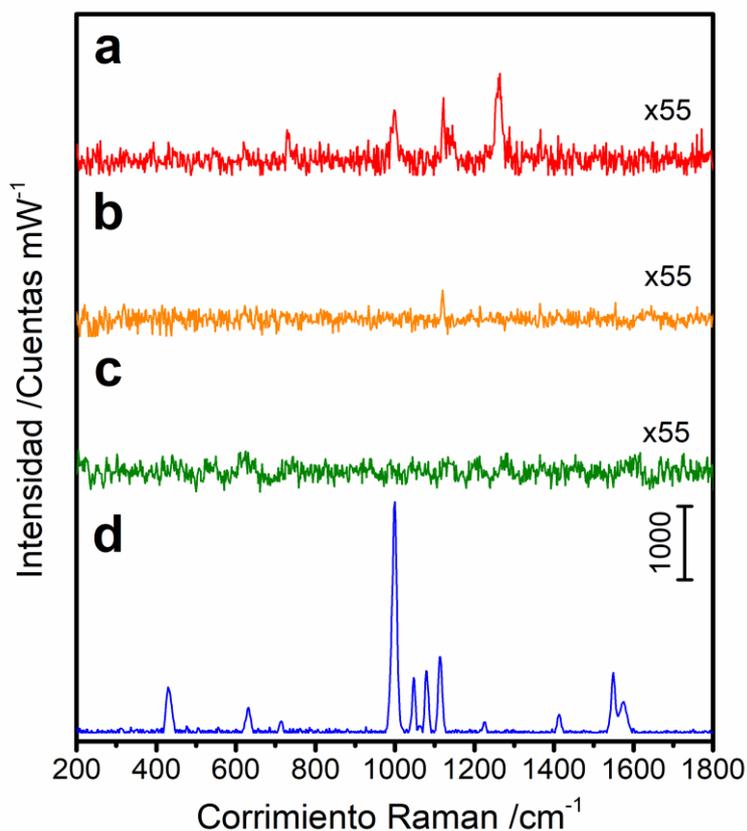


Figura 5.1. Espectros Raman obtenidos en solución de 2-MPy 10.000 (a) y 40 μM (b); solución de 2-MPy 40 μM en contacto con la película de NT-TiO₂-S (c) y con la película de NT-TiO₂-S/Ag preparada por electrodeposición con 250 ciclos de pulso de densidad de corriente catódica de 1 mA cm⁻², en un electrolito 1 mM de AgNO₃ y 100 mM de KNO₃ (d).

Tabla 5.1

Asignación de señales presentes en espectros Raman de las **Figuras 5.1.a y d.**

Corrimiento Raman /cm ⁻¹		Asignación [16,21]
Solución 2-MPy	Plataforma SERS	
-	431	$\delta(\text{C-C})$ oop , $\delta(\text{C-H})$ oop
-	632	$\delta(\text{C=N})$ oop , $\delta(\text{C-H})$ oop
729	713	$\nu(\text{C-S})$
998	1000	Respiración del anillo
-	1047	$\delta(\text{C-H})$ ip
-	1079	$\delta(\text{C-H})$ ip
-	1113	$\delta(\text{C-H})$ ip
-	1226	$\delta(\text{C-H})$ ip
1264	-	Respiración del anillo/ $\nu(\text{C-S})$
-	1413	$\nu(\text{C=C})/\nu(\text{C=N})$
-	1549	$\nu(\text{C-C})/\nu(\text{C=N}, \text{C-N})$
-	1575	$\nu(\text{C-C})$

ν : estiramiento; δ : deformación; **oop**: fuera del plano; **ip**: en el plano.

Por otra parte, con el propósito de estudiar el efecto SERS a partir de las plataformas preparadas, se obtuvieron los espectros correspondientes a la sonda 2-MPy en contacto con películas de NT-TiO₂-S modificadas con cristales de Ag y, adicionalmente, con una película de NT-TiO₂-S sin modificar. Tomando como referencia algunos estudios SERS de 2-MPy reportados en bibliografía [16,17,21], las condiciones de concentración normalmente consideradas para la sonda son del orden de 1 – 1.000 μM . En base a esto, para el presente estudio se trabajó con la solución de concentración 40 μM . En general, la mayoría de los espectros obtenidos a partir de películas modificadas con Ag mostraron una respuesta espectroscópica muy semejante en términos cualitativos, con una excelente relación señal – ruido y un conjunto de señales claramente visibles en los espectros, tal como se muestra en el ejemplo presentado en la **Figura 5.1d** (denominado de ahora en más como **espectro 2-MPy+TiO₂/Ag**). A partir de este espectro, puede notarse que existe un considerable aumento de la respuesta espectroscópica respecto del espectro tomado a partir de la solución 10.000 μM de 2-MPy (**Figura 5.1a**) (de ahora en más **espectro 2-MPy**), aún cuando esta última es 250 veces más concentrada. Del espectro obtenido de la sonda Raman en contacto con la película de NT-TiO₂-S sin modificar (**Figura 5.1c**), en donde no se advierte ninguna señal, se deduce que los incrementos observados en el **espectro 2-MPy+TiO₂/Ag** son debido a la presencia de cristales de Ag en la estructura.

En efecto, para las condiciones utilizadas, la película de NT-TiO₂-S no se comporta *per se* como una plataforma SERS a diferencia de lo reportado en algunos trabajos [22,23], siendo indispensable su modificación con un componente plasmónico, como cristales de Ag, para la promoción del Mecanismo Electromagnético (ME) descrito en la **Sección 1.1**. Adicionalmente, en el **espectro 2-MPy+TiO₂/Ag**, de un total de 11 señales, 8 de ellas no se observan en el **espectro 2-MPy** (**Tabla 5.1**). Del mismo modo, la señal a 1264 cm⁻¹ que se advierte claramente en el **espectro 2-MPy** (**Figura 5.1a**) no se llega a evidenciar en el **espectro 2-MPy+TiO₂/Ag** (**Figura 5.1d**).

De lo expuesto en la **Sección 2.2.3.1**, en solución acuosa la 2-MPy presenta, además de las correspondientes estructuras de resonancia, una serie de equilibrios tautoméricos y ácido-base que dan lugar a diferentes estructuras (**Figura 2.7**). De todas ellas, las especies catiónicas de la 2-MPy (**estructuras I – III**) coexisten sólo en medios de elevada acidez, como ácidos concentrados [21], mientras que en soluciones acuosas diluidas predominan las especies neutras (estructuras **IV – VII**) y/o las formas aniónicas (**estructuras VIII y IX**) de la molécula (**Figura 5.2**).

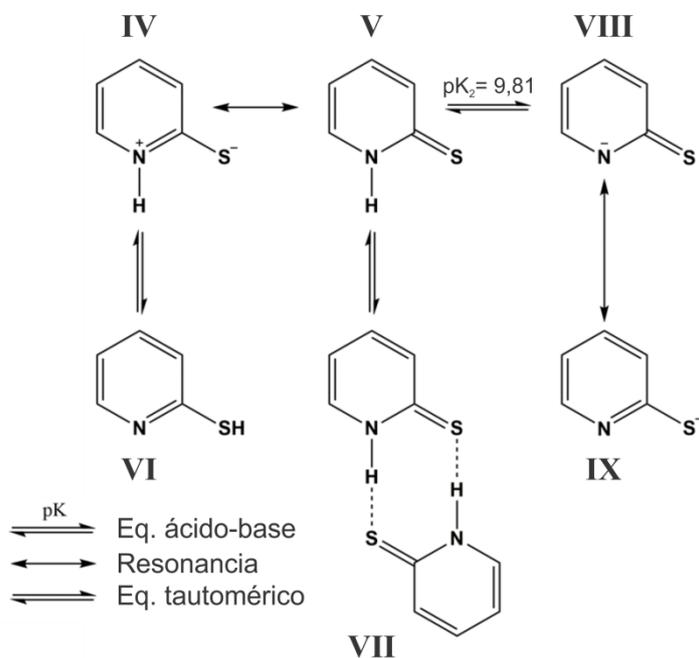


Figura 5.2. Equilibrios tautoméricos, ácido-base y estructuras resonantes de 2-MPy en solución acuosa diluida. Adaptado de Ref. [21].

En el caso particular de la señal presente a 1264 cm⁻¹ en el **espectro 2-MPy**, dicha ha sido atribuida previamente al dímero formado por enlace puente hidrógeno

(Figura 5.2 – estructura VII) [21], lo cual resulta consistente con la condición de la solución empleada (pH ~6). La ausencia de esta señal en el espectro 2-MPy+TiO₂/Ag puede ser interpretada en términos de la adsorción de la molécula. Basados en los equilibrios presentados en la Figura 5.2, algunos autores han propuesto que la molécula de 2-MPy se adsorbe sobre superficies de Ag mediante una estructura V [16]. Si bien existe un gran acuerdo en que una quimiadsorción tiene lugar a través de interacciones S-Ag y N-Ag [16,21], otros autores consideran que la misma se produce a través de una estructura IX [21]. Esto último puede ser llamativo, debido a que el pH de la solución es al menos 3 unidades menor que pK₂ (Figura 5.2) [24–26]. Sin embargo, se conoce que la interacción superficie – adsorbato puede promover drásticas disminuciones en los valores de pK [21]. Por ejemplo, una disminución de al menos 3 unidades de pH se ha encontrado para 4-mercaptopiridina adsorbida sobre superficies de Ag [24]. Independientemente de la magnitud que pueda tener una eventual disminución de pK₂ para 2-MPy, la adsorción continua sobre Ag a través de una estructura IX conduciría al consecuente desplazamiento del equilibrio en favor de esta. En efecto, cabe esperar que la interacción superficie – adsorbato promueva la desprotonación de V, dando lugar a la formación de las estructuras VIII y IX (Figura 5.2) que finalmente resultan quimiadsorbidas. La ausencia de una señal a 1605 cm⁻¹ en el espectro 2-MPy+TiO₂/Ag (Figura 5.1d), comúnmente atribuida a la estructura protonada V [17,21], resulta consistente con una adsorción a través de las formas VIII y IX.

Conclusiones similares pueden ser obtenidas mediante el análisis químico por XPS, a través de la obtención de espectros de alta resolución en la región donde se esperan las señales correspondientes a los orbitales 2p del átomo de S. Tras el contacto con solución de 2-MPy, el espectro obtenido a partir de la película de NT-TiO₂-S modificada con Ag presenta un doblete a 162,0 eV (Figura 5.3a). Este valor de energía de enlace se corresponde con el asociado comúnmente a la adsorción de alcanotioles sobre Ag mediante una forma desprotonada (tiolato) [27]. En adición, ninguna señal es registrada con la película sin cristales de Ag (Figura 5.3b), lo que refleja una adsorción selectiva de la sonda sobre el componente plasmónico. Paralelamente, los incrementos observados para los modos vibracionales en el plano de la molécula (Tabla 5.1), indican que esta se adsorbe con una geometría que podría ser perpendicular y/o

inclinada respecto de la superficie [16], siendo esta última disposición termodinámicamente más favorable [21].

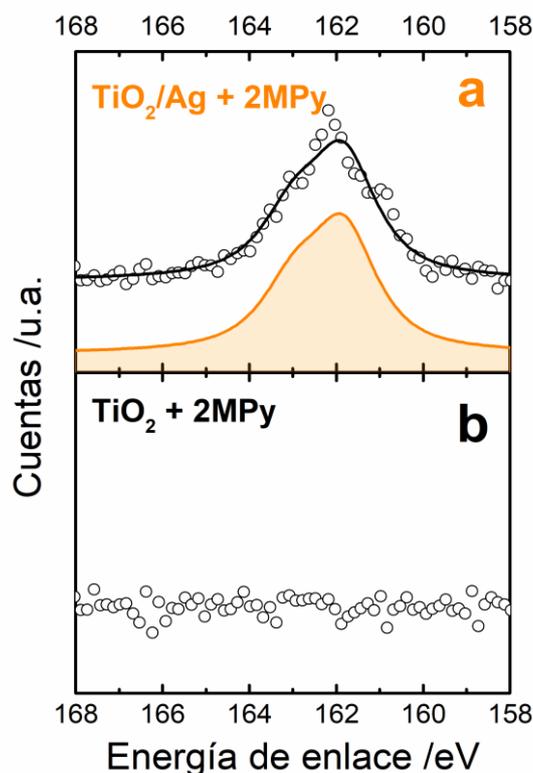


Figura 5.3. Espectros XPS de alta resolución en la región correspondiente a los orbitales $2p$ de S, obtenido de las películas de NT-TiO₂-S/Ag (a) y de NT-TiO₂-S (b) tras el contacto con solución de 2-MPy 40 μ M.

5.4 Estudio cuantitativo del incremento SERS y correlación morfológica en la aplicación de películas compuestas de TiO₂/Ag

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la aplicación de las películas de NT-TiO₂-S/Ag, preparadas por fotorreducción y electrodeposición de Ag (Capítulo 4), como plataformas SERS. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante la integración numérica de la señal más intensa, próxima a 998 cm^{-1} , correspondiente al modo de respiración del anillo aromático de la sonda Raman 2-MPy [28,29], considerando además la debida normalización (cuentas $\text{cm}^{-1} \text{mW}^{-1}$) por la potencia láser [19]. Para cada película se determinó un valor promedio (Sección 2.2.3.1), denominado de ahora en más **Área RB** (RB deriva del inglés *Ring Breathing*).

Adicionalmente, con el propósito de dilucidar los factores responsables de los incrementos SERS, la respuesta espectroscópica se analiza en conjunto con la morfología de la superficie obtenida para las distintas películas evaluadas. A los fines de ilustrar de manera más clara las tendencias encontradas, se presentan nuevamente imágenes FE-SEM representativas de cada una de estas películas.

5.4.1 Desempeño SERS de películas de NT-TiO₂ modificadas con Ag por fotorreducción

La modificación de películas preparadas por fotorreducción, bajo diferentes condiciones experimentales, dio lugar a distintos incrementos de la respuesta espectroscópica de la sonda 2-MPy. En lo que respecta a las películas obtenidas con distintos tiempos de exposición UV, se encontró un aumento del Área *RB* conforme se incrementa el tiempo de exposición (**Figura 5.4a**). A partir de la morfología superficial de las respectivas películas (**Figuras 5.4b-e**), se encontró que este incremento del Área *RB* se correlaciona con el aumento del tamaño promedio de cristal en función del tiempo de exposición UV, a pesar de la disminución de la densidad de nanocristales en superficie con esta variable (**Figura 5.5**).

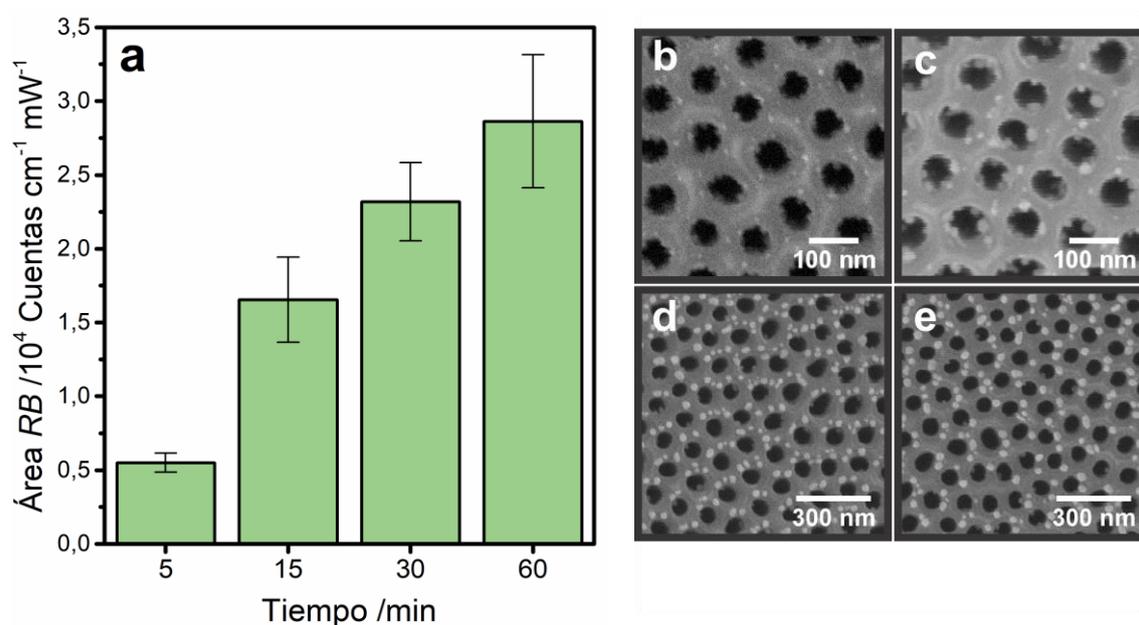


Figura 5.4. Área *RB* obtenida con plataformas preparadas por fotorreducción para distintos tiempos de exposición a radiación UV (a). Morfología de plataformas preparadas con 5 (b); 15 (c); 30 (d) y 60 minutos de exposición UV (e).

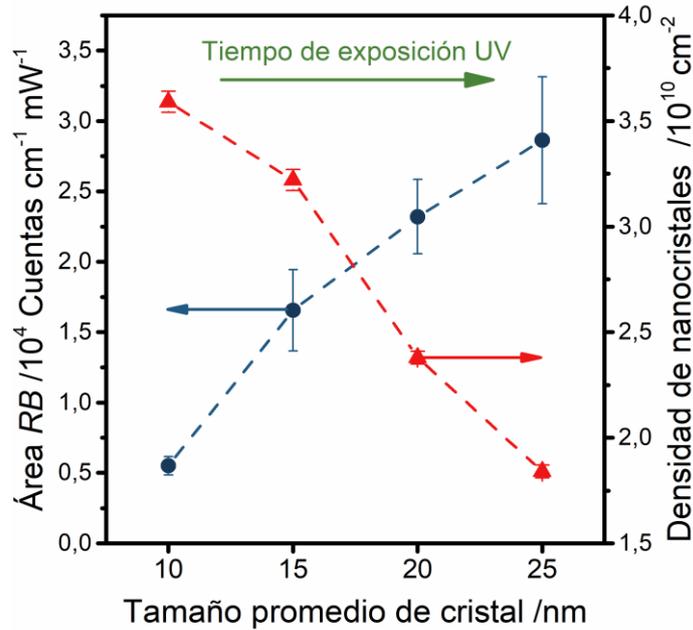


Figura 5.5. Área *RB* y densidad de nanocristales en relación con el tamaño promedio de cristal en la superficie de las plataformas preparadas por fotorreducción con distintos tiempos de exposición a radiación UV.

Una posible explicación a estas observaciones puede darse en base a la relación entre el campo eléctrico resultante de la excitación plasmónica y la longitud de onda del laser empleado (514,5 nm – **Sección 2.3.6**). En este sentido, se conoce que para dispersiones coloidales de nanopartículas de Ag, sin formación de agregados y con tamaños menores a 10 nm, la banda plasmónica comprende una región del espectro UV y otra del espectro visible, con un valor máximo próximo a 360 nm [30]. En adición, también es conocido que conforme incrementa el tamaño de las nanopartículas en suspensión, la banda plasmónica sufre un ensanchamiento y un corrimiento de su máximo hacia el espectro del visible [31]. Tendencias similares, aunque más pronunciadas, han sido evidenciadas conforme disminuye la separación entre partículas, lo que es atribuido al acoplamiento plasmónico o, en otras palabras, a la generación de *hot spots* [30]. En efecto, para la plataforma preparada con tiempos de exposición UV cortos, cabría esperar que el acoplamiento entre cristales se vea condicionado por el pequeño tamaño promedio de estos y en consecuencia los valores de mayor extinción se encuentren hacia longitudes de onda del espectro UV. Así, a medida que se incrementa el tiempo de exposición, el aumento del tamaño promedio de cristal, sumado a la consecuente mayor probabilidad de acoplamiento entre estos, pueden conducir hacia un corrimiento y ensanchamiento de la extinción en favor de la longitud de onda del láser

utilizado para la medición SERS.

Por otra parte, la aplicación de películas modificadas en función de otras variables, como la naturaleza cristalina de las películas de NT-TiO₂ y el tipo de lámpara UV (**Figura 5.6a**), dio lugar a incrementos que se correlacionan, principalmente, con la cantidad de nanocristales de Ag en la superficie de las películas de NT-TiO₂. En este sentido, la ausencia de incremento SERS para la película de R/NT-TiO₂-S sometida a fotorreducción de Ag(I), es atribuida a la escasez o falta de nanocristales en superficie (**Figura 5.6d**), siendo estos los responsables de promover el ME tal como se planteó anteriormente (**Sección 5.3**). Por su parte, al implementar la plataforma preparada a partir de una película de NT-TiO₂-S y empleando lámparas tipo “UVC” se obtuvo un Área RB superior respecto de la obtenida con plataformas preparadas mediante lámparas tipo “UVA” o a partir de una película de A/NT-TiO₂-S. En ambos casos, esto es atribuido a la mayor densidad de nanocristales observados en la superficie de la plataforma con mayor incremento SERS (**Figuras 5.6b,c,e**).

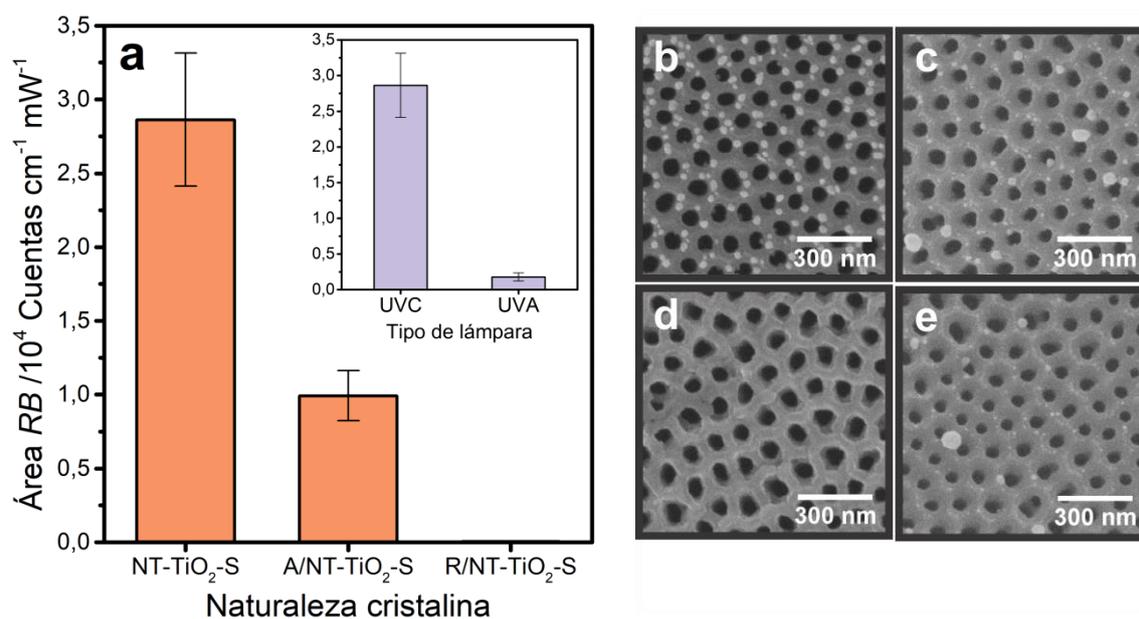


Figura 5.6. Área RB obtenida con plataformas preparadas por fotorreducción usando lámparas tipo “UVC” y películas de NT-TiO₂ de distinta naturaleza cristalina (*En recuadro se exhibe adicionalmente el Área RB obtenida empleando una película NT-TiO₂-S y lámparas “UVA”*) (a). Morfología de plataformas preparadas con lámparas “UVC” y una película de NT-TiO₂-S (b); A/NT-TiO₂-S (c) y R/NT-TiO₂-S (d). Morfología de plataforma preparada con lámparas “UVA” y una película de NT-TiO₂-S (e).

Finalmente, en lo que respecta a plataformas preparadas por fotorreducción, el estudio de los incrementos SERS de películas modificadas con diferente concentración de AgNO₃ arrojó resultados interesantes. Por un lado, para concentraciones bajas de AgNO₃ (≤ 5 mM), en la **Sección 4.4.1.2** se ha visto que el proceso de cristalización asistida por agua promueve cambios morfológicos que le confieren apariencia granular a la superficie de películas de NT-TiO₂ (**Figuras 5.7b,c**). En efecto, también se ha comentado que estos cambios no permiten aseverar el crecimiento de nanocristales de Ag mediante una caracterización por FE-SEM. Sin embargo, al aplicar la película modificada con la concentración de AgNO₃ más baja (0,5 mM) esta no exhibe incremento SERS, mientras que la película modificada con una concentración mayor en un orden de magnitud (5 mM) sí presenta (**Figura 5.7a**). En efecto, estos resultados indican que esta última plataforma presenta nanocristales de Ag en superficie. Los resultados previamente analizados han demostrado que la transición hacia fase anatasa, por tratamiento térmico, resulta desfavorable para la nucleación y el crecimiento de nanocristales de Ag en superficie (**Figura 5.5c**). En línea con esto, una concentración de AgNO₃ suficientemente baja, además de promover una mayor cristalización asistida por agua hacia fase anatasa, dispone de una menor cantidad de cationes Ag(I) para la nucleación y el crecimiento de cristales de Ag. Por consiguiente, es posible suponer que la película de NT-TiO₂ sometida a fotorreducción con una concentración de 0,5 mM no presenta una cantidad considerable de nanocristales de Ag en superficie (**Figura 5.7b**), lo que explicaría la ausencia de incremento SERS para esta condición (**Figura 5.7a**).

Por otra parte, para concentraciones de AgNO₃ aún mayores (≥ 50 mM), en donde la cristalización asistida por agua se encuentra inhibida, la formación de cristales en superficie provee de actividad SERS a estas plataformas (**Figuras 5.7a,d,e**). La disminución del Área *RB* al pasar de la plataforma preparada con 50 mM a la obtenida con 500 mM de AgNO₃, se atribuye a una disminución en la densidad de nanocristales (se reduce aproximadamente a la mitad – **Tabla 4.5**). Pese a que el tamaño promedio de cristal aumenta con la concentración de AgNO₃, los resultados indican que la disminución observada en la densidad de nanocristales tendría un mayor impacto en la actividad SERS de la plataforma. Esto podría ser indicativo de una relación de compromiso entre las dimensiones de los nanocristales y la densidad de estos en superficie.

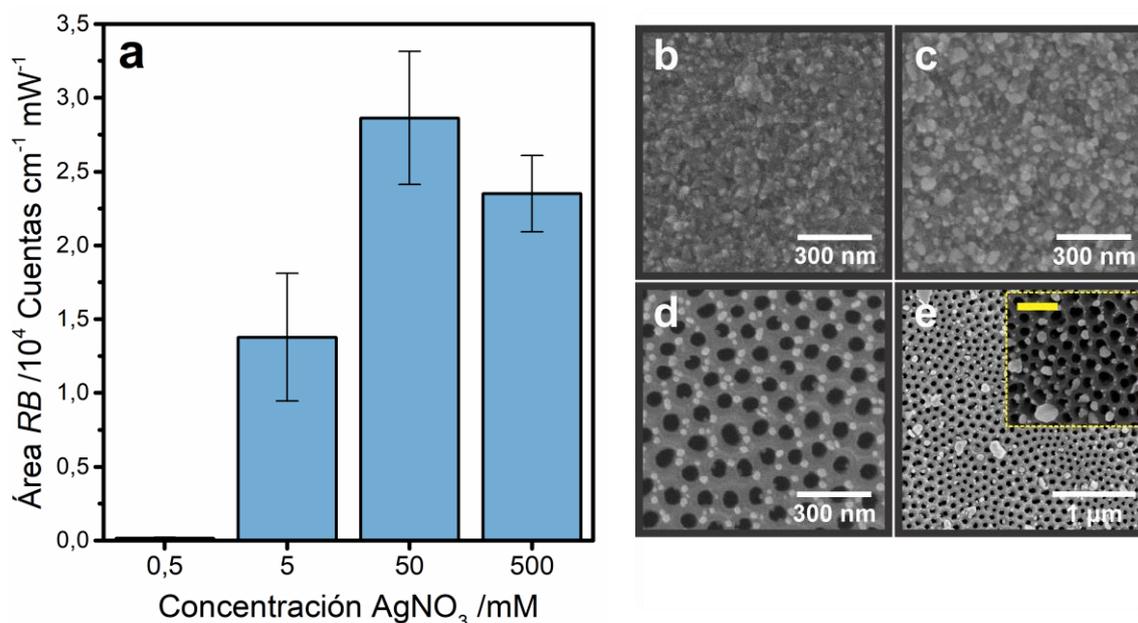


Figura 5.7. Área *RB* obtenida con plataformas preparadas por fotorreducción con distintas concentraciones de AgNO₃ (a). Morfología de plataformas preparadas con 0,5 (b); 5 (c); 50 (d) y 500 mM de AgNO₃ (e). En la ampliación de la **Figura 5.7e**, la barra amarilla de la escala corresponde a 300 nm.

5.4.2 Desempeño SERS de películas de NT-TiO₂ modificadas con Ag por electrodeposición

En cuanto al empleo como plataformas SERS de películas preparadas por electrodeposición, se encontró que todas estas presentaron incrementos SERS asociados con la morfología en superficie.

Por un lado, la respuesta espectroscópica obtenida a partir de películas con distinto número de ciclos de pulso catódico muestra una condición óptima en torno a los 250 ciclos, condición para la cual la plataforma en cuestión exhibe el mayor valor de Área *RB* (**Figura 5.8a**). Este comportamiento puede ser interpretado en función de la densidad de cristales y de su tamaño a medida que se incrementa el número de ciclos. De lo analizado en la **Sección 4.4.2.1** a partir de los valores resumidos en la **Tabla 4.8**, los efectos de coalescencia a medida que incrementa la cantidad de ciclos de electrodeposición dan lugar a una menor densidad de nanocristales pero de mayor tamaño. Nuevamente, los resultados aquí obtenidos sugieren una relación de compromiso entre ambos parámetros a los fines de optimizar la respuesta espectroscópica de interés. Esta relación no resulta trivial, ya que el tamaño y densidad

de nanocristales, además de encontrarse correlacionados por los fenómenos de coalescencia, tienen un impacto sobre la extinción, tal como se ha mencionado anteriormente.

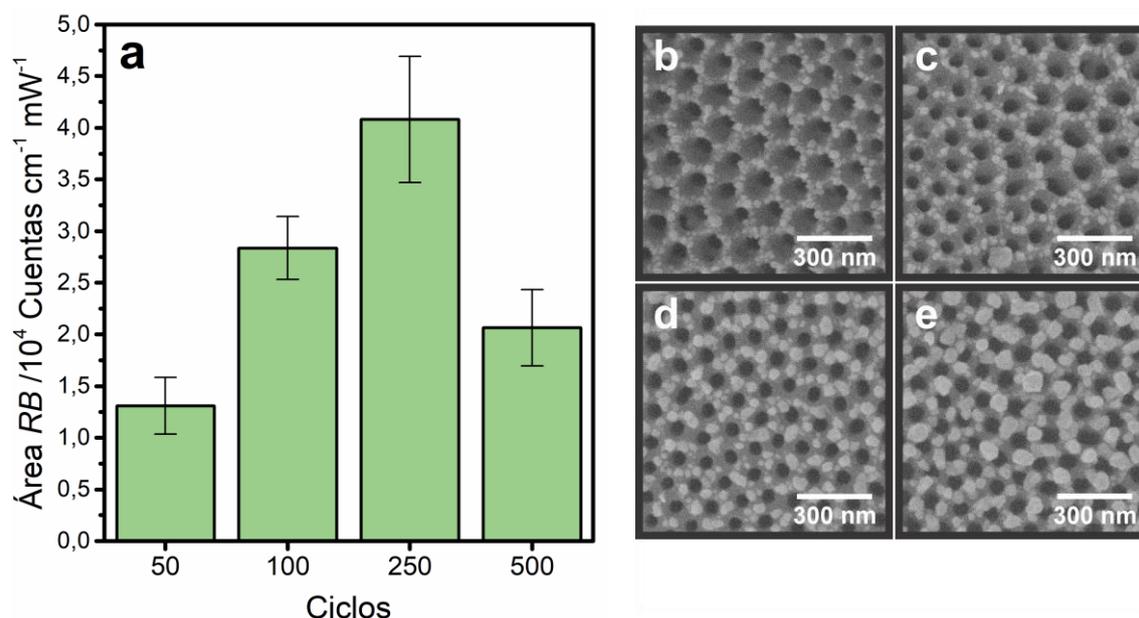


Figura 5.8. Área *RB* obtenida con plataformas preparadas por electrodeposición con distinto número de ciclos de pulso catódico (a). Morfología de plataformas preparadas con 50 (b); 100 (c); 250 (d) y 500 ciclos (e).

Una muestra de esto también se evidencia en la respuesta espectroscópica obtenida con plataformas preparadas por electrodeposición con distinta concentración de AgNO₃ (**Figura 5.9a**). Si bien las condiciones de baja concentración (0,1 y 1 mM) dan lugar a importantes densidades de nanocristales ($> 2 \times 10^{10}$ nanocristales cm⁻²) y con tamaños de cristal promedio en torno a ~30 nm, el Área *RB* obtenida con la plataforma preparada con la menor concentración es significativamente superior. Considerando que el tamaño de cristal promedio es semejante para ambas plataformas, las diferencias en cuanto a la respuesta espectroscópica pueden ser atribuidas principalmente a la mayor densidad de nanocristales (más del doble) en la plataforma obtenida con menor concentración de AgNO₃ (**Tabla 4.9**). Por consiguiente, los resultados obtenidos sugieren que una mayor probabilidad de generación de *hot spots* puede conllevar a incrementos sensibles de la intensidad Raman. Conforme aumenta la concentración de AgNO₃, se promueve el crecimiento de microcristales facetados (**Figura 5.9e**) a expensas de la disminución de cristales de tamaño nanométrico (**Figura 5.9d**). En este sentido, el Área *RB* exhibe una disminución (**Figura 5.9a**),

destacando la importancia de orientar el diseño de plataformas SERS hacia componentes plasmónicos en la escala del nanómetro.

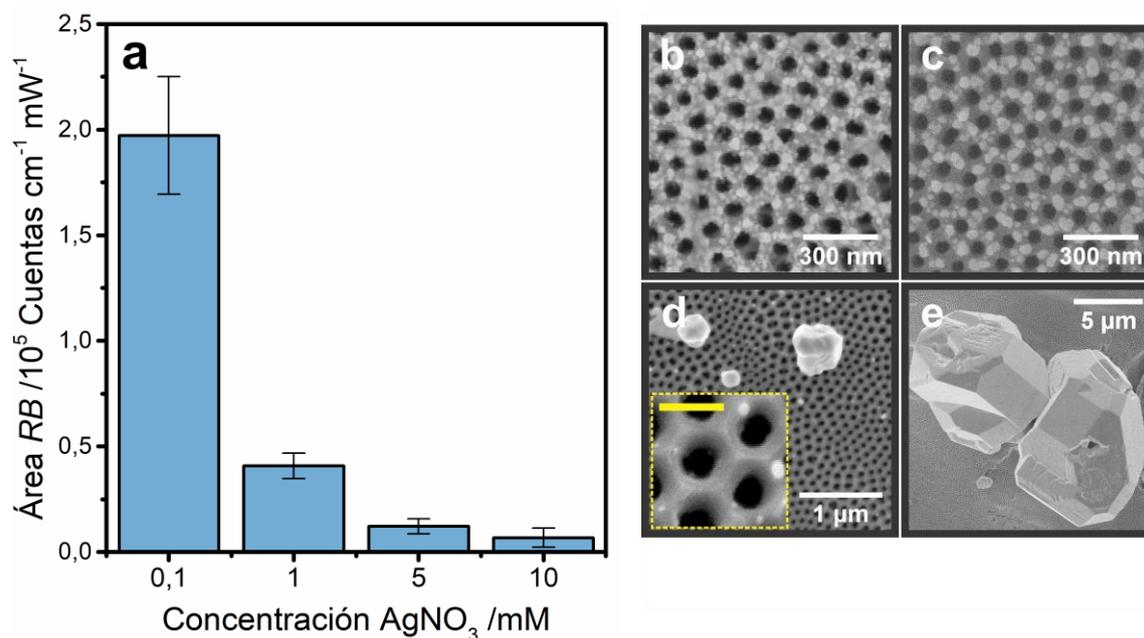


Figura 5.9. Área *RB* obtenida con plataformas preparadas por electrodeposición con distinta concentración de AgNO₃ (a). Morfología de plataformas preparadas con 0,1 (b); 1 (c); 5 (d) y 10 mM de AgNO₃ (e). En la ampliación de la **Figura 5.9d**, la barra amarilla de la escala corresponde a 100 nm.

Similarmente, al evaluar las plataformas preparadas con película de NT-TiO₂ de distinta naturaleza cristalina, se encontró que la estructura con mayor densidad de nanocristales en superficie (obtenida a partir de una película de A/NT-TiO₂-S, **Tabla 4.11**) presenta la mayor Área *RB* (**Figuras 5.10a,c**). Llamativamente, a pesar de que la densidad de cristales en la plataforma preparada a partir de la película de R/NT-TiO₂-S es ~20 veces menor respecto de la obtenida a partir de la película sin tratamiento térmico, el Área *RB* de esta última sólo es el doble más grande que la primera. Esto último puede ser interpretado a raíz de la morfología particular que presentan los cristales a partir de la película de R/NT-TiO₂-S. Tal como se ha mencionado en la **Sección 4.4.2.4**, los nanocristales obtenidos por electrodeposición sobre esta película presentan una morfología con una estrecha similitud a nanopartículas “cookie” (**Figura 5.10d**), reportadas en bibliografía [32]. A pesar de que no hay evidencia suficiente hasta el momento, su potencial aplicación en SERS ha sido propuesta previamente [32]. En este sentido, las nanopartículas “cookie” se comportan

como agregados con acoplamiento plasmónico entre las unidades que la conforman. En base a esto, la respuesta espectroscópica obtenida con la plataforma preparada a partir de la película de R/NT-TiO₂-S puede ser interpretada por efectos semejantes a los asociados a nanopartículas “cookie”. Por consiguiente, a pesar de la significativa menor densidad de cristales que se observan en superficie, la respuesta espectroscópica se ve principalmente incrementada por la presencia de estos nanocristales compuestos.

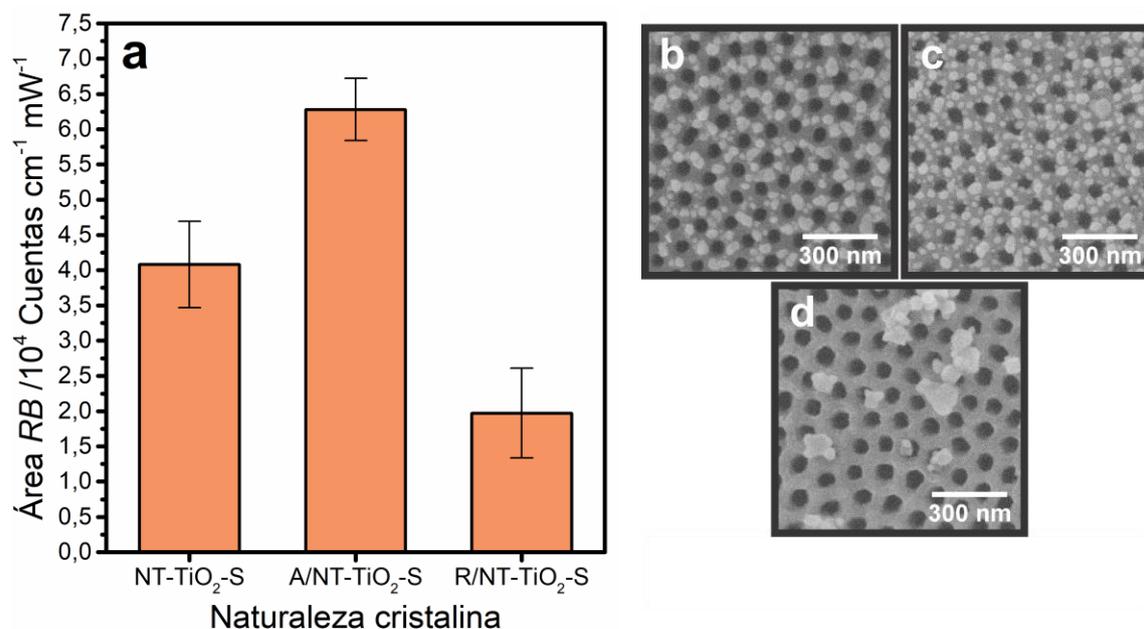


Figura 5.10. Área *RB* obtenida con plataformas preparadas por electrodeposición con películas de NT-TiO₂ de distinta naturaleza cristalina (a). Morfología de plataformas preparadas con película de NT-TiO₂-S (b); A/NT-TiO₂-S (c) y R/NT-TiO₂-S (d).

Finalmente, al evaluar las plataformas preparadas con baja y alta densidad de corriente catódica (0,1 y 10 mA cm⁻²) se encontró que ambas estructuras presentan un Área *RB* menor a la obtenida con una película modificada con densidad de corriente moderada (1 mA cm⁻²) (**Figura 5.11a**). Considerando que la formación de microcristales resulta se presenta sólo para las condiciones de baja y alta densidad de corriente (**Figuras 5.11b,d**), los resultados sugieren nuevamente que la obtención de nanocristales favorece el desempeño de estas películas como plataformas SERS frente a microcristales, sean facetados o dendríticos.

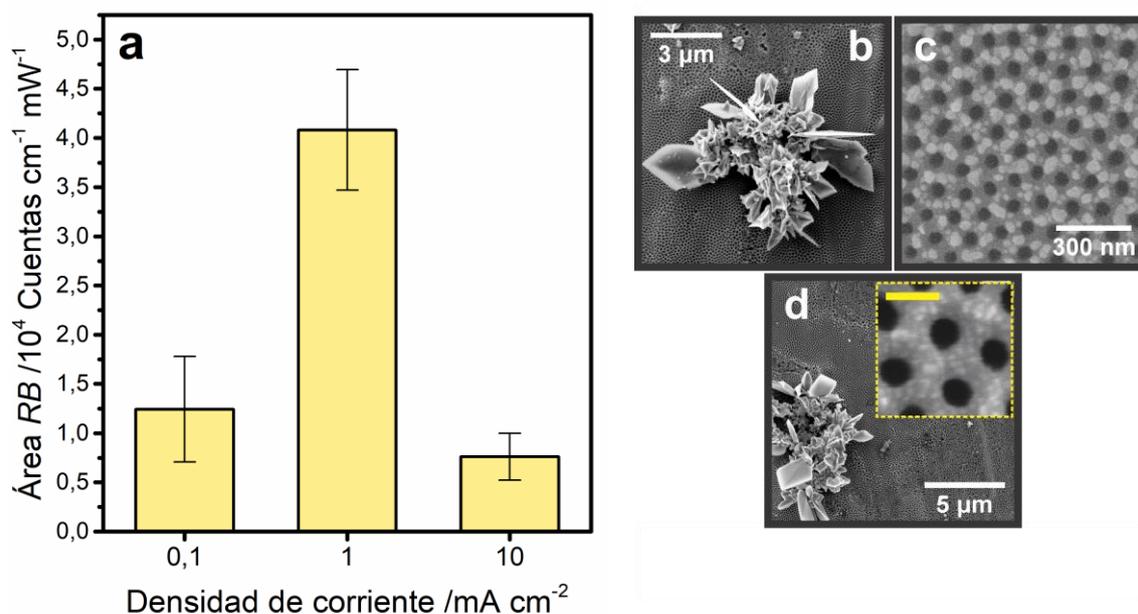


Figura 5.11. Área *RB* obtenida con plataformas preparadas por electrodeposición con distinta densidad de corriente catódica (a). Morfología de plataformas preparadas con 0,1 (b); 1 (c) y 10 mA cm⁻² por pulso (d). En la ampliación de la **Figura 5.11d**, la barra amarilla de la escala se corresponde a 100 nm.

5.4.3 Aplicación SERS de películas compuestas de TiO₂/Ag: Análisis global y comparativo con Raman ordinario

Tras haber analizado algunas tendencias en función de distintas variables por metodología de modificación, a continuación se propone un análisis global de todas las plataformas o películas obtenidas.

A partir de un diagrama de Pareto¹⁶ ordenado en función del valor de Área *RB* obtenido para cada película (**Figura 5.12**), no se encontraron tendencias asociadas a la estrategia de modificación utilizada (fotoreducción o electrodeposición). En este sentido, el desempeño de las películas en SERS puede ser interpretado en términos de la morfología en la superficie, independientemente de la vía de modificación considerada.

Con el propósito de clasificar la performance de las películas en SERS, se determinó la relación entre el Área *RB* de cada película y el valor normalizado del área correspondiente a la señal a 998 cm⁻¹ del espectro obtenido a partir de la solución

¹⁶ Un diagrama de Pareto es un tipo de gráfica en la que los datos son organizados y presentados en orden descendente, de izquierda a derecha y separados por barras.

10.000 μM de 2-MPy (**Figura 5.1a**). Conforme al valor de esta relación (Área RB/Área Solución 2-MPy; **Figura 5.12**), el desempeño de cada película se clasificó en las categorías arbitrarias resumidas en la **Tabla 5.2**.

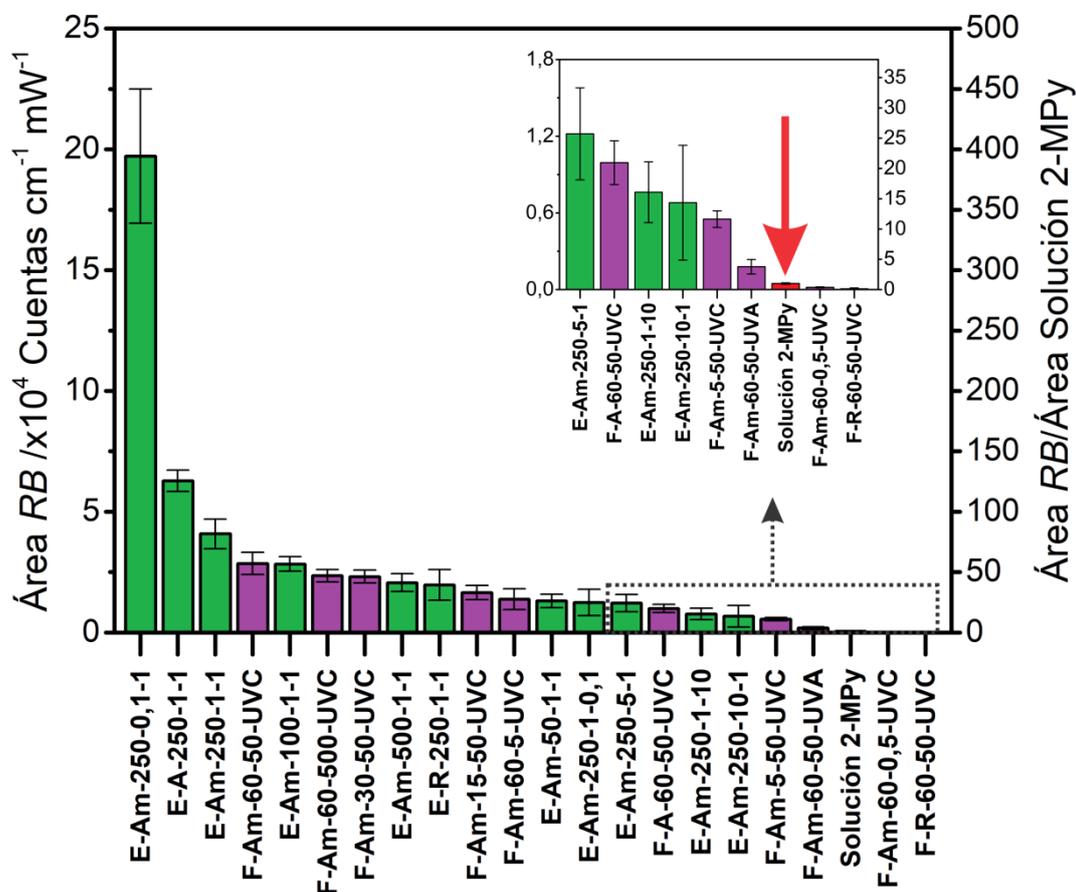


Figura 5.12. Diagrama de Pareto del Área RB obtenida a partir de las películas preparadas por electrodeposición (*barras verdes*) y fotorreducción (*barras violetas*). Como referencia, se incorporó adicionalmente el valor de área asociado a la señal a 998 cm^{-1} del espectro correspondiente a la solución 10.000 μM de 2-MPy (Área Solución 2-MPy) (**Figura 5.1a**).¹⁷

¹⁷ La nomenclatura de cada plataforma responde a los siguientes criterios:

Modificadas por fotorreducción:

F-Naturaleza Cristalina* –Tiempo de exposición UV (min) – [AgNO₃] (mM) – Tipo de lámparas.

Modificadas por electrodeposición:

E-Naturaleza Cristalina* – Número de ciclos – [AgNO₃] (mM) – densidad de corriente (mA cm^{-2})

*NT-TiO₂-S: Am (Amorfa); A/NT-TiO₂-S: A (Anatasa) y R/NT-TiO₂-S: R (Rutilo)

Tabla 5.2

Clasificación del desempeño de películas aplicadas como plataforma SERS.

Desempeño	Área RB/Área Solución 2-MPy
Alto	> 50
Moderado	20 – 50
Bajo	20 – 1
Nulo	~ 0

A partir de la clasificación realizada, se identificaron distintas características morfológicas de las películas que forman parte de cada una de las categorías, encontrando en líneas generales una correlación, principalmente, con el tamaño de los cristales presentes en la superficie de las películas, tal como se resume en la **Figura 5.13**.



Figura 5.13. Clasificación del desempeño de películas aplicadas en SERS y su correlación con las características morfológicas en la superficie de estas.

Particularmente, las películas con alto desempeño en SERS se caracterizan por presentar un tamaño de cristal promedio en torno a 20 – 30 nm y con una alta densidad en superficie que varía entre $1,84$ y $4,6 \times 10^{10}$ nanocristales cm^{-2} (**Tabla 5.3**). La correlación encontrada sugiere que estas dimensiones de cristal podrían resultar óptimas, ya que cristales de mayor y menor tamaño tienden a presentar un desempeño que puede variar entre moderado y bajo (**Figura 5.13**).

Tabla 5.3

Películas de NT–TiO₂ modificadas con nanocristales de Ag y con alto desempeño en SERS.

Nomenclatura	Nanocristales		Área <i>RB</i> /Área Solución 2–MPy
	Tamaño promedio /nm	Densidad de nanocristales /x10 ¹⁰ cristales cm ⁻²	
E-Am-250-0,1-1	(25 ± 8)	(4,59 ± 0,06)	415,9
E-A-250-1-1	(24 ± 7)	(4,19 ± 0,06)	132,4
E-Am-250-1-1	(3 ± 1) x10 ¹	(2,15 ± 0,03)	86,1
F-Am-60-50-UVC	(25 ± 5)	(1,84 ± 0,03)	60,4
E-Am-100-1-1	(25 ± 7)	(2,47 ± 0,03)	59,8

Adicionalmente, dentro del conjunto de plataformas SERS de alto desempeño, las películas **E-Am-250-0,1-1** y **E-A-250-1-1** se destacan dentro de su categoría, con altos valores de relación Área *RB*/Área Solución 2–MPy (> 100; **Tabla 5.3**). Estas observaciones son atribuidas a la mayor densidad de cristales que presentan en comparación con las demás plataformas y a la consecuente mayor probabilidad de generación de *hot spots*. En efecto, ambas películas reúnen notorias cualidades que las convierten en las principales candidatas para estudios a través de SERS.

Si bien el análisis desarrollado en esta última sección fue llevado a cabo a partir de la relación Área *RB*/Área Solución 2–MPy como parámetro de cuantificación de los incrementos SERS, cabe destacar que esta relación no se corresponde en absoluto con el valor de *EF* de la expresión (Ec. 5.1), habitualmente considerada en distintos trabajos. En este contexto, es importante también mencionar que el Dr. Pablo G. Etchegoin, de destacada y reconocida trayectoria en el área¹⁸, ha sugerido que la manera más adecuada de determinar el valor de *EF* para una plataforma SERS es considerando como “sistema no SERS” a aquel que preserve la esencia de la plataforma original exceptuándola de los componentes que promueven el efecto SERS [19]. En base a esto, y por lo analizado en la **Sección 5.3**, el “sistema no SERS” adecuado para la determinación de los valores de *EF* para las plataformas preparadas en este trabajo, corresponde a la película de NT–TiO₂–S. Sin embargo, tal como se ha visto, empleando esta película no se obtiene ninguna señal para la sonda 2–MPy en concentración 40 μM (**Figura 5.1b**), así como

¹⁸ Pablo G. Etchegoin (1964-2013) fue un destacado científico argentino egresado de la Universidad de La Plata y del Instituto José A. Balseiro. Realizó su doctorado en el Instituto Max Planck en física del estado sólido y desde 2003 dedicó su investigación al área de espectroscopia Raman, en donde realizó significativos y valiosos aportes. Ha publicado numerosos artículos y libros científicos que son considerados de referencia en el área de SERS.

tampoco para la solución 10.000 μM en contacto con la misma película (espectro no presentado). Por consiguiente, la alternativa más apropiada para cuantificar, dentro de las posibilidades presentadas, es a través de una comparación con el área correspondiente a un espectro Raman ordinario (“no SERS”) de una solución de 2-MPy, en este caso de concentración 10.000 μM . Para sistemas semejantes, otros autores optan por considerar como referencia un electrodo rugoso de Ag preparado por vía electroquímica [33–35], aunque este sistema no solamente sigue siendo una plataforma SERS, sino que además su preparación carece de reproducibilidad, tal como se mencionó en la **Sección 1.2.2**. Por lo expuesto, la relación Área *RB*/Área Solución 2-MPy representa un parámetro cuantitativo de los incrementos SERS, obtenidos con las distintas películas preparadas, respecto de una condición “no SERS” definida arbitrariamente según las posibilidades presentadas.

5.5 Conclusiones del capítulo

Se estudió la aplicación en espectroscopia Raman incrementada por superficie de películas de NT-TiO₂ sometidas a fotorreducción y electrodeposición de Ag, empleando soluciones de 2-MPy como molécula de prueba.

Primeramente, se evaluó la respuesta espectroscópica de la sonda Raman bajo condiciones “no SERS” a partir de soluciones de diferente concentración (40 y 10.000 μM). Los espectros obtenidos en estas condiciones se caracterizan por una baja relación señal/ruido, en los que se logran evidenciar señales correspondientes a modos normales de vibración de la 2-MPy, sólo cuando esta se encuentra en una concentración suficientemente alta (10.000 μM). Entre las señales advertidas, la señal presente a 1264 cm^{-1} se corresponde con el dímero formado a través de enlaces puente hidrógeno entre moléculas de 2-MPy, según los equilibrios ácido – base conocidos de la sonda y el pH de la solución (pH ~6).

Paralelamente, se estudió la respuesta espectroscópica de la 2-MPy en solución de baja concentración (40 μM) en contacto con películas de NT-TiO₂ modificadas con cristales de Ag. En general, los espectros obtenidos a partir de estas películas presentan una elevada relación señal/ruido, como resultado del fenómeno de exaltación de las señales Raman (efecto SERS). Complementariamente, la ausencia de señales en el

espectro de la sonda en contacto con una película de NT-TiO₂ sin modificar, indica que el efecto SERS bajo estas condiciones puede ser interpretado a partir del Mecanismo Electromagnético.

Por otra parte, en los espectros SERS se evidencian señales que no son detectadas en condiciones “no SERS” a partir de una solución 10.000 μM de 2-MPy. Algunas de estas señales se corresponden con modos vibracionales en el plano de la molécula, indicando una orientación perpendicular y/o inclinada de la 2-MPy respecto de la superficie de Ag. La caracterización SERS y el análisis por XPS resultan concluyentes en cuanto a que esta orientación surge de la quimisorción de la molécula a través de una estructura desprotonada (forma tiolato). A pesar de que la concentración de la especie tiolato resulta despreciable en solución para la condición de pH empleada, los resultados obtenidos sugieren que la interacción superficie – adsorbato estaría promoviendo una disminución en el valor de pK_2 de la molécula, en concordancia con lo reportado por otros autores.

Finalmente, se evaluó el desempeño de las plataformas preparadas en SERS, a partir de la integración numérica de la señal más intensa presente en los espectros, correspondiente al modo de respiración del anillo aromático de la molécula 2-MPy. En líneas generales, los incrementos promovidos por las distintas plataformas se correlacionan con la morfología en la superficie de las películas. Independientemente de la vía de modificación utilizada, la obtención de una alta densidad de cristales nanométricos de Ag resulta propicia a los fines de promover los mayores incrementos. En este contexto, para las películas estudiadas se encontró un tamaño promedio de cristal óptimo en torno a 20 – 30 nm. Para estas dimensiones, los incrementos SERS obtenidos aumentan sensiblemente con la densidad de nanocristales en la superficie de la película. En base a estos criterios, dos plataformas se destacan del conjunto de películas estudiadas. Conforme a esto, ambas plataformas resultan las principales candidatas para futuros estudios SERS.

5.6 Bibliografía del capítulo

- [1] Mosier-Boss, P. A. Review of SERS substrates for chemical sensing. *Nanomaterials* **2017**, 7 (6), 142.
- [2] Kim, A.; Barcelo, S. J.; Li, Z. SERS-based pesticide detection by using nanofinger sensors. *Nanotechnology* **2014**, 26 (1), 15502.
- [3] Zhang, H.; Kang, Y.; Liu, P.; Tao, X.; Pei, J.; Li, H.; Du, Y. Determination of Pesticides by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy on Gold-Nanoparticle-Modified Polymethacrylate. *Anal. Lett.* **2016**, 49 (14), 2268-2278.
- [4] Jiang, J.; Zou, S.; Ma, L.; Wang, S.; Liao, J.; Zhang, Z. Surface-Enhanced Raman Scattering Detection of Pesticide Residues Using Transparent Adhesive Tapes and Coated Silver Nanorods. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (10), 9129-9135.
- [5] Chou, A.; Jaatinen, E.; Buividas, R.; Seniutinas, G.; Juodkasis, S.; Izake, E. L.; Fredericks, P. M. SERS substrate for detection of explosives. *Nanoscale* **2012**, 4 (23), 7419-7424.
- [6] Botti, S.; Almagro, S.; Cantarini, L.; Palucci, A.; Puiu, A.; Rufoloni, A. Trace level detection and identification of nitro-based explosives by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, 44 (3), 463-468.
- [7] Cîntă Pînzaru, S.; Pavel, I.; Leopold, N.; Kiefer, W. Identification and characterization of pharmaceuticals using Raman and surface-enhanced Raman scattering. *J. Raman Spectrosc.* **2004**, 35 (5), 338-346.
- [8] Alharbi, O.; Xu, Y.; Goodacre, R. Detection and quantification of the opioid tramadol in urine using surface enhanced Raman scattering. *Analyst* **2015**, 140 (17), 5965-5970.
- [9] Picone, A. L.; Védova, C. O. Della; Romano, R. M. Study on the detection of cocaine in Argentinian banknotes by SERS. *Vib. Spectrosc.* **2020**, 110, 103136.
- [10] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. Metallic colloids and other SERS substrates. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 367-413.
- [11] Kalachyova, Y.; Mares, D.; Jerabek, V.; Ulbrich, P.; Lapcak, L.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. Ultrasensitive and reproducible SERS platform of coupled Ag grating with multibranching Au nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (22), 14761-14769.

- [12] Shiohara, A.; Wang, Y.; Liz-Marzán, L. M. Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *21*, 2-25.
- [13] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. A quick overview of surface-enhanced Raman spectroscopy. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 1-27.
- [14] Michota, A.; Bukowska, J. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold substrates. *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34* (1), 21-25.
- [15] Gabudean, A. M.; Biro, D.; Astilean, S. Localized surface plasmon resonance (LSPR) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) studies of 4-aminothiophenol adsorption on gold nanorods. *J. Mol. Struct.* **2011**, *993* (1), 420-424.
- [16] Do, W. H.; Lee, C. J.; Kim, D. Y.; Jung, M. J. Adsorption of 2-mercaptopyridine and 4-mercaptopyridine on a silver surfaces investigated by SERS spectroscopy. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18* (6), 2141-2146.
- [17] Singh, P.; Deckert-Gaudig, T.; Zhang, Z.; Deckert, V. Plasmon induced deprotonation of 2-mercaptopyridine. *Analyst* **2020**, *145* (6), 2106-2110.
- [18] Song, W.; Wang, Y.; Zhao, B. Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Mercaptopyridine on the Surface of TiO₂ Nanofibers Coated with Ag Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (34), 12786-12791,
- [19] Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. SERS enhancement factors and related topics. En *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2009**; pp 185-264.
- [20] Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (37), 13794-13803.
- [21] Pang, Y. S.; Hwang, H. J.; Kim, M. S. Adsorption of 2-mercaptopyridine and 2-mercaptopyrimidine on a silver colloidal surface investigated by Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **1998**, *441* (1), 63-76.
- [22] Liu, L.; Pan, F.; Liu, C.; Huang, L.; Li, W.; Lu, X. TiO₂ Nanofoam-Nanotube Array for Surface-Enhanced Raman Scattering. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (12), 6563-6566.
- [23] Qi, D.; Lu, L.; Wang, L.; Zhang, J. Improved SERS sensitivity on plasmon-free TiO₂ photonic microarray by enhancing light-matter coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (28), 9886-9889.

- [24] Jung, H. S.; Kim, K.; Kim, M. S. Raman spectroscopic investigation of the adsorption of 4-mercaptopyridine on a silver-sol surface. *J. Mol. Struct.* **1997**, *407* (2), 139-147.
- [25] Min Park, S.; Kim, K.; Soo Kim, M. Raman spectroscopy of isonicotinic acid adsorbed onto silver sol surface. *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 169-178.
- [26] Park, S. M.; Kim, K.; Kim, M. S. Adsorption of picolinic and nicotinic acids on a silver sol surface investigated by Raman spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **1995**, *344* (3), 195-203.
- [27] Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (19), 7152-7167.
- [28] Baldwin, J. A.; Vlčková, B.; Andrews, M. P.; Butler, I. S. Surface-Enhanced Raman Scattering of Mercaptopyridines and Pyrazinamide Incorporated in Silver Colloid-Adsorbate Films. *Langmuir* **1997**, *13* (14), 3744-3751.
- [29] Takahashi, M.; Fujita, M.; Ito, M. SERS application to some electroorganic reactions. *Surf. Sci.* **1985**, *158* (1-3), 307-313.
- [30] Cortijo-Campos, S.; Ramírez-Jiménez, R.; Climent-Pascual, E.; Aguilar-Pujol, M.; Jiménez-Villacorta, F.; Martínez, L.; Jiménez-Riobóo, R.; Prieto, C.; de Andrés, A. Raman amplification in the ultra-small limit of Ag nanoparticles on SiO₂ and graphene: Size and inter-particle distance effects. *Mater. Des.* **2020**, *192*, 108702.
- [31] Stamplescokie, K. G.; Scaiano, J. C.; Tiwari, V. S.; Anis, H. Optimal size of silver nanoparticles for surface-enhanced raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (5), 1403-1409.
- [32] Huang, T.; Xu, X. H. N. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (44), 9867-9876.
- [33] Roguska, A.; Kudelski, A.; Pisarek, M.; Opara, M.; Janik-Czachor, M. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) activity of Ag, Au and Cu nanoclusters on TiO₂-nanotubes/Ti substrate. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (19), 8182-8189.
- [34] Pisarek, M.; Roguska, A.; Kudelski, A.; Andrzejczuk, M.; Janik-Czachor, M.; Kurzydłowski, K. J. The role of Ag particles deposited on TiO₂ or Al₂O₃ self-organized nanoporous layers in their behavior as SERS-active and biomedical substrates. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *139* (1), 55-65.

- [35] Roguska, A.; Kudelski, A.; Pisarek, M.; Lewandowska, M.; Dolata, M.; Janik-Czachor, M. Raman investigations of TiO₂ nanotube substrates covered with thin Ag or Cu deposits. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40* (11), 1652-1656.

Capítulo 6

Conclusiones generales

6.1 Conclusiones

Durante el desarrollo del presente trabajo de Tesis Doctoral se estudió la síntesis de películas de NT-TiO₂ por anodizado electroquímico de titanio y su modificación con cristales de Ag, por vía fotoquímica y electroquímica, con el propósito de obtener plataformas de potencial aplicación en espectroscopia Raman incrementada por superficie.

El estudio de la síntesis se llevó a cabo analizando las numerosas variables comprendidas en el proceso de anodizado electroquímico y su impacto en la morfología de las películas resultantes. Dicho estudio contó con la caracterización a través de distintas técnicas de microscopia, como electrónica de barrido y de transmisión, además de confocal y de fuerza atómica. Entre las variables estudiadas, el tiempo de anodizado, el potencial aplicado y la temperatura, demostraron tener efecto sobre los parámetros geométricos de las películas nanoporosas/nanotubulares como el diámetro interno en la superficie y la longitud de los nanotubos, en la escala del nanómetro y el micrómetro, respectivamente. Particularmente, se encontró que en función del tiempo de anodizado las películas pueden exhibir apariencia porosa desde una vista superior a pesar de que consisten de una estructura nanotubular subyacente a la superficie. En relación a la morfología de estas estructuras, se ha propuesto una interpretación basada en la persistencia de una capa de óxido porosa en la superficie de las películas, para ciertas condiciones de anodizado, que da origen a la fenomenología observada. Por otra parte, se encontró que las variables de composición del baño electrolítico pueden ejercer efectos muy importantes sobre la calidad estructural de las películas. Específicamente, se mostró que la concentración de NH₄F promueve la fractura de los nanotubos por disolución química, con la consecuente formación de *nanograss* extendida a toda la superficie. En base a reportes previos, se estudió el efecto de la viscosidad del baño electrolítico en la formación de *nanograss* y se demostró que esta puede ser controlada a

partir de la composición de los solventes del medio de síntesis. En este contexto, se propuso una novedosa estrategia de síntesis basada en la adición de etanol a mezclas de etilenglicol/agua como baño electrolítico. La estrategia de síntesis propuesta consta de una sola etapa y permite obtener películas de NT-TiO₂ libres de *nanograss* y con propiedades mecánicas que evitan la necesidad de implementar tratamientos como el secado con CO₂ supercrítico, características que resultan de gran interés para múltiples aplicaciones de este tipo de nanoestructuras. Adicionalmente se evaluó la implementación de la estrategia de doble anodizado para lograr películas más uniformes y con mayor grado de ordenamiento de los nanotubos respecto de lo obtenido mediante un anodizado simple. Dicho efecto fue atribuido principalmente al estado superficial del sustrato de titanio resultante tras un primer anodizado, el cual exhibe una serie de cavidades altamente ordenadas que terminan impactando favorablemente en la morfología desarrollada durante un segundo anodizado.

Paralelamente, la respuesta electroquímica de densidad de corriente como así también la morfología resultante de la película NT-TiO₂ en función de una importante cantidad de variables aquí estudiadas, fueron interpretadas en términos de los modelos de Disolución Asistida por Campo y de Molde de Burbuja de Oxígeno. La complementariedad encontrada entre algunas ideas puntuales de cada modelo representa un sólido antecedente para el desarrollo de posibles modelos fenomenológicos que reúnan dichas ideas y que permitan una interpretación completa y consistente.

Por otra parte, la implementación de las estrategias de fotorreducción y de electrodeposición por ciclos de pulsos catódicos, permitió llevar a cabo la modificación de películas de NT-TiO₂ con nano/micro cristales de Ag. El análisis de la caracterización por FE-SEM del efecto de las variables propias de cada una de las estrategias, muestra efectos interesantes en la morfología y las propiedades de los materiales compuestos obtenidos. Entre ellos, se demostró que es posible tener un importante control del tamaño de cristal en la escala nanométrica a partir del tiempo de exposición UV y del número de ciclos en el empleo de las técnicas de fotorreducción y electrodeposición, respectivamente. Durante el estudio por fotorreducción, la concentración de AgNO₃ demostró inhibir un proceso conocido como cristalización asistida por agua. Este resultado constituye un antecedente novedoso e interesante para la retención de la morfología de películas de NT-TiO₂ amorfas en entornos acuosos.

Por su parte, mediante el análisis de esta variable en la electrodeposición se demostró que las condiciones de baja concentración de AgNO_3 (≤ 1 mM) resultan propicias para la obtención de una densidad importante de nanocristales en la superficie de las películas de NT-TiO₂. Adicionalmente, películas de NT-TiO₂ con distinta naturaleza cristalina obtenidas por tratamiento térmico, tienen efecto en la nucleación y crecimiento de los cristales de Ag en superficie. El mayor grado de cristalinidad de las películas resulta desfavorable para la obtención de nanopartículas de Ag por fotorreducción, mientras que la cristalización demostró tener efectos interesantes y no reportados hasta el momento para películas modificadas por electrodeposición. Referido a esta metodología de modificación, se demostró que la cristalización hacia fase anatasa resulta propicia para el crecimiento uniforme de nanocristales de Ag con una alta densidad en superficie, mientras que la coexistencia con fase rutilo promueve la obtención de un tipo particular de cristal compuesto, con estrecha similitud a las reportadas como nanopartículas “cookie”. En efecto, se logró obtener películas de NT-TiO₂ modificadas en su superficie con una alta densidad de nanopartículas de Ag (del orden de 10^{10} nanopartículas cm^{-2}) y con un importante control en su tamaño. Adicionalmente, por mediciones TEM se demostró la formación de nanopartículas de Ag en el interior de las películas de NT-TiO₂ para ambas estrategias de modificación.

Asimismo, la caracterización XPS de la naturaleza química de las nanopartículas de Ag, obtenidas por fotorreducción y electrodeposición, evidenció diferencias en los estados de oxidación resultantes en función de la metodología de modificación implementada. En particular, de la caracterización de nanocristales preparados por electrodeposición se obtuvo una única contribución de Ag(0), mientras que los obtenidos por fotorreducción demostraron tener una leve contribución adicional de Ag(I), que fue atribuida a la oxidación de las nanopartículas por exposición al O₃ generado durante el proceso de fotorreducción.

Finalmente, la aplicación en espectroscopia Raman incrementada por superficie de las películas preparadas se llevó a cabo empleando 2-MPy como sonda Raman. Se demostró que la presencia de cristales de Ag en la superficie de las películas estudiadas resulta indispensable a los fines de promover la exaltación de la respuesta espectroscópica de la sonda empleada. Estas observaciones son consistentes con la interpretación del efecto SERS a través del Mecanismo Electromagnético. Las señales

presentes en los espectros Raman incrementados y el análisis por XPS, dan cuenta de que la molécula se adsorbe a través de una estructura aniónica, adquiriendo una geometría perpendicular o ligeramente inclinada respecto a la superficie de Ag.

Adicionalmente, se demostró que existe una importante correlación entre la morfología de las películas preparadas y su desempeño como plataformas SERS. En particular se evidenció que las plataformas que cuentan con una importante densidad de nanocristales de Ag en superficie, exhiben los mayores incrementos en la respuesta espectroscópica de la sonda utilizada. La densidad de nanocristales debe ser considerada en conjunto con los tamaños de partícula a los fines de obtener un balance óptimo entre ambos parámetros y así promover la generación de “*hot spots*”.

Las plataformas preparadas han demostrado su capacidad para promover importantes incrementos en la señal Raman considerada, respecto de la obtenida a partir de una solución concentrada de la sonda. Estos resultados son principalmente atribuidos al éxito logrado en la síntesis de películas uniformes de NT-TiO₂ y a su modificación con densidades elevadas de nanopartículas de Ag en superficie a través de las estrategias de fotorreducción y electrodeposición. Los resultados presentados y discutidos durante el presente trabajo de Tesis Doctoral representan un interesante antecedente en el desarrollo de plataformas SERS. La aplicación en sistemas biológicos o en determinaciones analíticas de interés conjuntamente con el análisis de la estabilidad temporal o vida útil de estas plataformas son aspectos relevantes a ser abordados en futuras investigaciones. Paralelamente, el estudio de la reutilización de estas plataformas, a través de la actividad fotocatalítica del TiO₂, puede conducir características relevantes que las destaquen respecto de otros tipos de sustratos nanoestructurados utilizados en SERS.

Apéndice A

Actividad fotocatalítica del TiO_2

A.1 Estructura de bandas en semiconductores y reacciones de fotocatalisis

El TiO_2 forma parte de un amplio y reconocido grupo de materiales denominados semiconductores. Al igual que otras familias de materiales, como los conductores y aislantes, los semiconductores presentan bandas de energía, conocidas como **banda de valencia** y **banda de conducción**, en donde cada una representa un conjunto de estados u orbitales moleculares distribuidos en un continuo de energía. En el caso de materiales semiconductores, estas bandas se encuentran separadas por una región de energía prohibida (**Figura A.1a**) (extensamente conocida por el anglicismo *band gap*), que suele ser del orden de $\sim 0,5 - 4$ eV. Mientras que en la banda de valencia se encuentran los electrones que participan en enlaces químicos con átomos vecinos, en la banda de conducción se encuentran electrones libres, responsables de la conducción eléctrica y que pueden participar de reacciones de reducción.

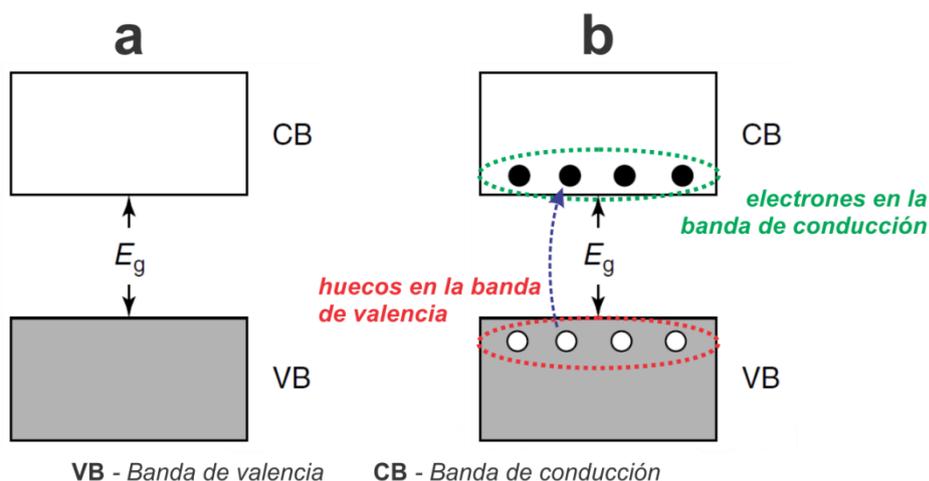


Figura A.1. Banda de valencia y de conducción separadas por región de energía prohibida (E_g) en un semiconductor (a). Promoción de electrones a la banda de conducción desde la banda de valencia (b). Adaptado de Ref. [1].

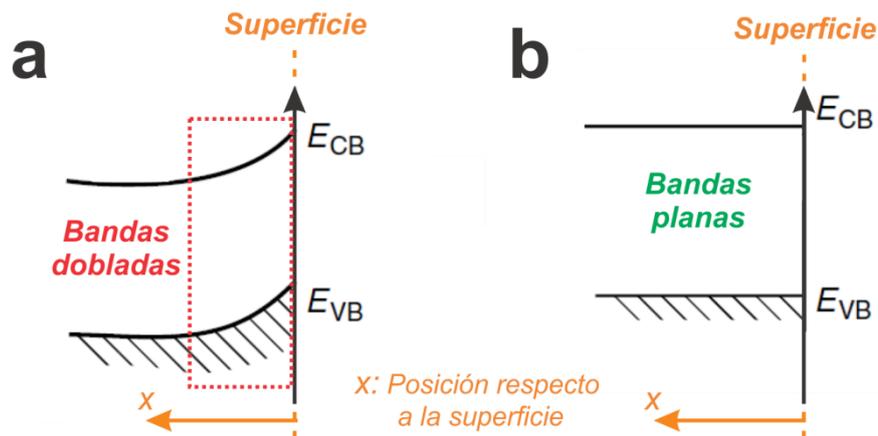
Si bien en un semiconductor, en condiciones de equilibrio, los electrones de valencia tienen una probabilidad, $P(T)$, de pasar a ocupar la banda de conducción debido a su energía térmica ($P(T) \propto e^{-E_g/T}$), el número de electrones que lo hace resulta despreciable respecto del número de electrones que permanecen en la banda de valencia. Por esta razón, es habitual hacer referencia a una banda de valencia ocupada por electrones y una banda de conducción desocupada.

En caso de que el semiconductor sea expuesto a radiación electromagnética de determinada longitud de onda, los electrones pueden ser promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Para ello, los electrones deben absorber energía suficiente como para superar la energía de *band gap*, E_g (**Figura A.1b**). En el caso del TiO₂ esta energía ronda los $\sim 3,00 - 3,20$ eV, lo que en términos de longitud de onda de fotones se corresponden con radiación ultravioleta de $\sim 413 - 387$ nm. Por tratarse de bandas, y no de niveles discretos, cualquier energía superior a la del *band gap* puede ser absorbida por el material. En principio, los electrones que pasan a la banda de conducción por absorción de fotones con energía superior al *band gap* tendrían una mayor energía en la banda de conducción y, consecuentemente, un mayor poder reductor. Sin embargo, en general, estos se relajan rápidamente hacia el estado de menor energía de la banda de conducción mediante un proceso conocido como **termalización** [2].

Como resultado de la promoción de **fotoelectrones** hacia la banda de conducción, en la banda de valencia se generan vacancias electrónicas, conocidas como **huecos**. Inicialmente, los electrones promovidos a la banda de conducción, e_{CB}^- , y los huecos en la banda de valencia, h_{VB}^+ , se mueven en direcciones opuestas por efectos electrostáticos derivados de un fenómeno de **doblamiento de bandas** o **band bending** (**Figura A.2a**). Para el TiO₂ el doblamiento de bandas se produce hacia arriba¹⁹, esto provoca que los e_{CB}^- se transporten hacia el seno del material, mientras que los h_{VB}^+ lo hagan hacia la superficie. Conforme a esto, la acumulación de cargas en las respectivas regiones promueve el aplanamiento de las bandas (**Figura A.2b**)²⁰.

¹⁹ El sentido de doblamiento de bandas, hacia arriba o hacia abajo, depende de la naturaleza del semiconductor y es producto de alcanzar el equilibrio con el entorno.

²⁰ En la mayoría de las publicaciones es común encontrar representaciones esquemáticas con bandas planas.



E_{VB} - Energía de la banda de valencia E_{CB} - Energía de la banda de conducción

Figura A.2. Representación de las bandas de valencia y de conducción en condición de equilibrio con el medio, exhibiendo un doblamiento “hacia arriba” (a) y fuera del equilibrio con el aplanamiento de bandas (b).

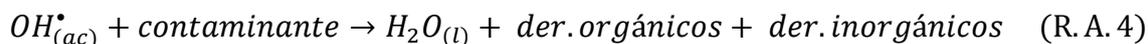
Bajo condiciones de bandas planas, la dirección del transporte de e_{CB}^- y h_{VB}^+ deja de ser preferencial y un proceso conocido como **recombinación** adquiere relevancia. Este proceso de recombinación implica la desactivación de e_{CB}^- al encontrarse con h_{VB}^+ , lo que da lugar a nuevos electrones en la banda de valencia, e_{VB}^- , tras la emisión de un fotón de energía $h\nu$, de acuerdo a (R. A. 1).



Los eventos de recombinación pueden darse tanto en el seno del material, como en la superficie [3]. En adición, aquellas cargas que alcanzan la superficie tienen la posibilidad de participar de reacciones de óxido – reducción, las cuales, por supuesto, son el principal interés en todo este proceso. En el caso del TiO₂, los h_{VB}^+ poseen un alto poder oxidante (+2,53 V vs NHE – electrodo normal de hidrógeno [4]), por lo que reaccionan con moléculas de H₂O (R. A. 2) y con aniones OH⁻ adsorbidos en la superficie del óxido (R. A. 3), dando radicales OH[•] como producto de estas reacciones.



Estos radicales OH^\bullet resultan poderosos agentes oxidantes (OH^\bullet/H_2O +2,73 V vs NHE [4]), por lo que son aprovechados para la degradación de una amplia gama de contaminantes en medios acuosos, entre ellos pesticidas [2,5]. Dependiendo de la composición del contaminante, se pueden formar distintos derivados orgánicos e inorgánicos como productos de la oxidación, según (R. A. 4).



Por otra parte, los e_{CB}^- pueden actuar como agentes reductores (-0,52 V vs NHE [4]). Entre las diversas posibilidades, estos electrones pueden reducir moléculas de O_2 adsorbidas sobre la superficie del óxido, dando lugar a la formación de radicales $O_2^{\bullet-}$ de acuerdo a (R. A. 5).



Similarmente a radicales OH^\bullet , las especies $O_2^{\bullet-}$ actúan como agentes oxidantes pero más débiles ($O_2^{\bullet-}/H_2O_2$ +0,91 V vs NHE), teniendo la posibilidad de promover reacciones del tipo (R. A. 4), a partir de (R. A. 6 – 8).



En base a esto, las reacciones R. A. 6 – 8 constituyen un conjunto fundamental en los mecanismos de degradación fotocatalítica de contaminantes [2,5].

En el caso de que en la superficie o en el medio coexistan otras especies que puedan ser reducidas, estas también competirán por los electrones disponibles en la banda de conducción. Entre estas especies, distintos cationes metálicos, M^{n+} , puede ser reducidos en la superficie, según (R. A. 9).



Como se ha introducido en la **Sección 1.3.1**, la reducción fotocatalítica de iones metálicos ha sido implementada para la obtención de materiales compuestos de TiO₂ con distintos metales como Ag, Au, Pd y Pt [2]. Además de que algunos de estos

metales catalizan distintas reacciones químicas de interés, todos ellos promueven un proceso conocido como **separación del par electrón – hueco** [2,5,6]. En este, los e_{CB}^- promovidos desde la banda de valencia, por exposición a radiación ultravioleta, tienen una alta probabilidad de ser transferidos hacia la fase metálica a través de la interfaz TiO₂/metal [5]. Conforme a esto, los h_{VB}^+ permanecen sobre la fase de TiO₂, lo que disminuye la tasa de recombinación (R.A.1) y consecuentemente aumenta el rendimiento o eficiencia del fotocatalizador. Por este motivo, es común encontrar la aplicación de TiO₂ en procesos fotocatalíticos en términos de un material compuesto con alguno de estos metales.

A.2 Bibliografía del apéndice

- [1] Rajeshwar, K. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. En *Encyclopedia of Electrochemistry*; Wiley-VCH, **2007**; pp 1-53.
- [2] Henderson, M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66* (6-7), 185-297.
- [3] Zhang, Z.; Yates, J. T. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (10), 5520-5551.
- [4] Gołębiewska, A.; Kobyłański, M. P.; Zaleska-Medynska, A. Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis. En *Metal Oxides*; Elsevier, **2018**; pp 3-50.
- [5] Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9919-9986.
- [6] Hirakawa, T.; Kamat, P. V. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO₂ core-shell composite clusters under UV-irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (11), 3928-3934.

Apéndice B

Técnicas de caracterización

B.1 Fundamentos teóricos de técnicas de caracterización

En este apéndice se brindan los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas que se utilizaron para la caracterización de distintos sistemas materiales y medios con los que se trabajó a lo largo de esta Tesis Doctoral.

B.1.1 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica representa un desarrollo tecnológico ampliamente utilizado en diversos campos y áreas de la ciencia. A grandes rasgos, los microscopios electrónicos presentan algunas similitudes con los microscopios ópticos. Por un lado, los microscopios ópticos permiten obtener imágenes de una muestra en estudio a partir de la manipulación y el enfoque, mediante un sistema de lentes ópticas, de haces de luz dispersados por la muestra. Por su parte, los microscopios electrónicos lo consiguen implementando electrones en lugar de radiación electromagnética y lentes electrostáticas y/o magnéticas en lugar de lentes ópticas [1,2].

En general, la resolución espacial de un microscopio óptico resulta proporcional a la longitud de onda de la luz implicada en la generación de la imagen. En base a esto, la utilización de microscopios ópticos se encuentra condicionada por la longitud de onda de los fotones del espectro visible, llegando a alcanzar una resolución espacial en el plano de $\sim 200 - 150$ nm [1,3]. En este contexto, la implementación de electrones permite obtener una resolución espacial del orden de algunos pocos nanómetros, a partir del control de la aceleración de estos dentro de la cámara del microscopio. Para ello, los microscopios electrónicos cuentan con un cañón de electrones y un ánodo entre los cuales se aplica una diferencia de potencial, la cual puede variar entre 2 y 400 kV dependiendo del microscopio y el tipo de medición. Así, la excepcional resolución espacial conseguida hace de los microscopios electrónicos una herramienta fundamental en el estudio de sistemas nanométricos.

Otro aspecto de gran importancia en el desarrollo de estos equipos es la condición de alto vacío ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ Pa) que requieren para su operación [1,4]. Esto responde a la necesidad de poder controlar y enfocar el haz de electrones mediante el conjunto de lentes electrostáticas y/o magnéticas, anteriormente mencionado. Garantizar estas condiciones de trabajo en un microscopio electrónico resulta crucial para la obtención de imágenes de alta resolución y calidad.

Por otra parte, la microscopía electrónica reúne un conjunto de herramientas versátiles que pueden proveer una amplia cantidad de información. Cuando un haz de electrones acelerados incide sobre una muestra, distintos procesos pueden tener lugar como resultado de esta interacción (**Figura B.1**).

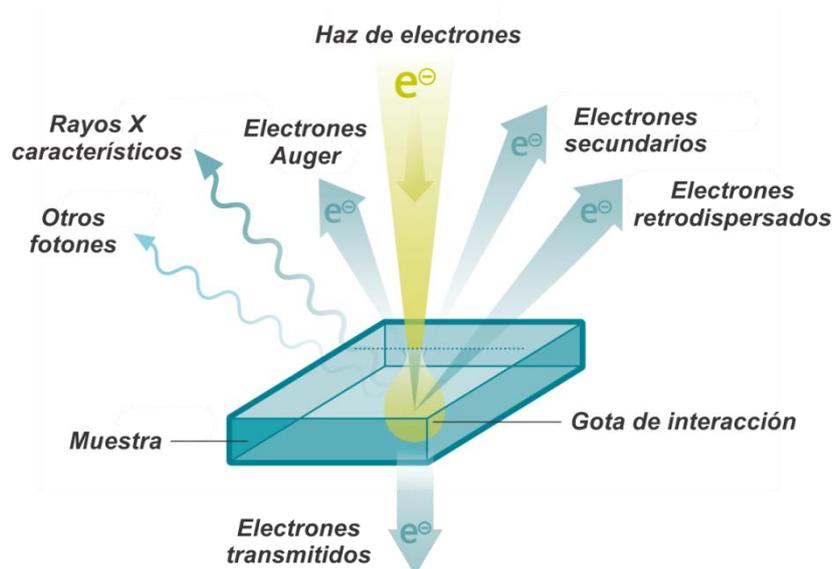


Figura B.1. Generación de electrones y fotones tras interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra sólida.

Dependiendo de la interacción, fotones y/o electrones se originan en distintos puntos de la muestra con un momento lineal diferente al de los electrones que conforman el haz incidente. Así, estos fotones y electrones son el resultado de procesos que ocurren dentro de un volumen, conocido como gota de interacción (**Figura B.1**) [5], y pueden ser clasificados según su naturaleza en:

Electrones retrodispersados: Estos electrones originalmente forman parte del haz incidente, por lo que previo a la interacción con la muestra se los conoce como electrones primarios. Así, tras interacciones elásticas con los núcleos atómicos que conforman la muestra, una fracción del total de los electrones primarios sufre cambios en sus trayectorias, de forma tal que tienen la posibilidad de emerger desde la superficie de la muestra y en sentido opuesto al de incidencia. En particular, la probabilidad de que un electrón primario sea retrodispersado es proporcional al número atómico de los átomos con los que interacciona [6]. En este sentido, los electrones retrodispersados contienen información química, principalmente, además de otro tipo de información como topográfica y cristalográfica.

Electrones secundarios: A diferencia de los electrones retrodispersados, los electrones secundarios son originados desde la muestra a partir de colisiones inelásticas con electrones primarios. Si bien los electrones secundarios son generados a lo largo de toda la trayectoria del haz incidente, dentro de la muestra y con una baja energía cinética (de algunos pocos eV [7]), sólo aquellos electrones secundarios próximos a la superficie (en los primeros 5 – 10 nm de profundidad) tienen una probabilidad considerable de ser eyectados del material. Conforme a esto, aquellos electrones secundarios que logran desprenderse de la muestra tienen información topográfica.

Rayos X característicos: Cuando los electrones primarios poseen energía suficiente, una fracción de las interacciones inelásticas puede promover la eyección de electrones de capas internas de los átomos que componen la muestra [8]. Conforme a las vacancias generadas, los átomos pueden relajarse energéticamente a partir de la transición de un electrón de alguna capa externa hacia la vacancia. Esta transición se produce en conjunto con la emisión de un fotón cuya energía se corresponde con la diferencia energética entre los niveles involucrados y la cual, generalmente, está comprendida dentro del espectro de rayos X. Debido a que los niveles de energía implicados en esta transición dependen exclusivamente de la naturaleza química de los átomos

correspondientes, la emisión de rayos X es característica de los átomos que componen la muestra [8].

Electrones Auger: Además de la relajación por medio de la emisión de rayos X característicos, los átomos excitados con vacancias en capas internas pueden relajarse con transiciones que involucran la emisión de un segundo electrón, conocido como electrón Auger. Esto ocurre cuando la energía asociada a la transición electrónica, desde una capa externa hacia la vacancia, es transferida a otro electrón de mayor energía de forma tal que esta resulta suficiente como para provocar su eyección. En general, la emisión de electrones Auger desde la muestra se da en regiones muy próximas a la superficie, siendo mayor la probabilidad en átomos de bajo número atómico [1].

Electrones transmitidos: Tal como su nombre lo indica, estos electrones se corresponden con electrones primarios que han podido atravesar la muestra a lo largo de todo su espesor. En este sentido, la probabilidad de observar electrones de este tipo viene dada, entre otros factores, por el espesor y densidad de la muestra además de la energía de los electrones primarios [1,9].

Otros fotones: Además de la emisión de rayos X característicos, radiación del espectro infrarrojo, visible y ultravioleta son emitidos como resultado de fenómenos de cátodo luminiscencia [1].

En función de la información que proveen los distintos electrones y fotones, resultantes de la interacción del haz de electrones incidente con la muestra, distintas técnicas de microscopía electrónica han sido desarrolladas. A continuación se detallan las microscopías electrónicas de barrido y de transmisión.

B.1.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía electrónica de barrido se adquiere y reproduce distinta información a partir de electrones retrodispersados, secundarios y de rayos X característicos. Los microscopios más actuales cuentan con filamentos en los cuales la emisión de electrones primarios se origina por la aplicación de un gran campo eléctrico, razón por la cual se los conoce como microscopios electrónicos de barrido por emisión de campo o FE-SEM (del inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*). En general, estos microscopios operan con haces de electrones de energía controlada entre

0,5 y 30 keV, dependiendo de los propósitos de la medición, llegando a alcanzar límites de energía incluso más bajos para la caracterización de muestras biológicas [10].

En términos básicos, un microscopio electrónico de barrido cuenta con una serie de lentes electromagnéticas, condensadoras y objetivo, que permiten enfocar el haz de electrones primarios (**Figura B.2**). Así, este haz puede ser enfocado en un área localizada, promoviendo los distintos eventos de interacción con la muestra (**Figura B.1**). Conforme a esto, una serie de detectores específicos captan selectivamente a los electrones secundarios y retrodispersados para la adquisición de la información que provee cada uno de ellos (**Figura B.2**). Cabe mencionar que los electrones retrodispersados suelen tener menor resolución espacial respecto a los electrones secundarios, razón por la cual estos últimos son utilizados para la generación de imágenes topográficas tridimensionales, con una resolución de hasta 5 – 10 nm. En lo que respecta a rayos X característicos, la mayoría de los FE–SEM cuenta con detectores de rayos X incorporados. Esto permite llevar a cabo una técnica conocida como espectroscopia de rayos X de energía dispersiva, la cual se describe brevemente en la **Sección B.1.1.2**.

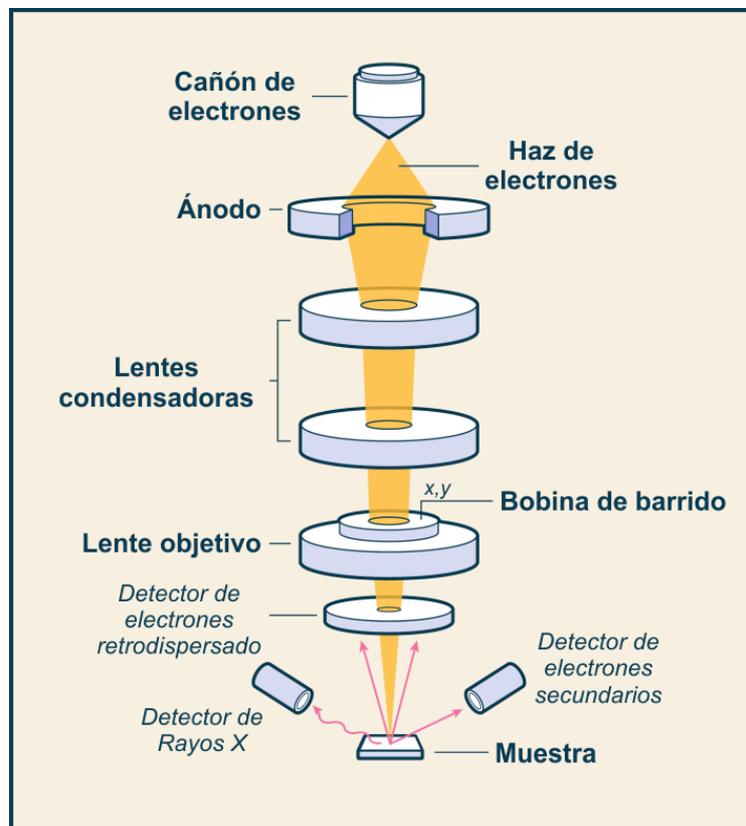


Figura B.2. Componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido.

Por otra parte, la implementación de una bobina permite el barrido del haz por toda la muestra (**Figura B.2**), logrando realizar una caracterización selectiva con distintas magnificaciones, las cuales pueden variar desde 1.000x hasta 150.000x con una alta calidad de imagen.

Debido a las condiciones de alto vacío requeridas, la caracterización por microscopía electrónica de barrido de muestras biológicas se encuentra condicionada. Para ello, tratamientos previos, como secados con CO₂ supercrítico (**Sección 2.2.1.2**), suelen llevarse a cabo para la remoción de medios acuosos del sistema sin introducir alteraciones en su estructura. Al mismo tiempo, y al igual que para muestras con naturaleza eléctrica aislante, la deposición de una capa delgada (~10 nm) de un material conductor como Au, Cr o grafito es comunmente llevada a cabo a los fines de evitar la acumulación de carga durante la medición. Para el resto de las muestras sólidas, de naturaleza conductora o semiconductor, la muestra es directamente fijada con una cinta conductora doble faz en un portamuestra para su medición y sin la necesidad de tratamientos adicionales.

B.1.1.2 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

Esta técnica, conocida por las siglas EDS (del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*), permite realizar análisis químicos de la muestra a partir de los rayos X característicos. Por lo general estos análisis suelen estar limitados a análisis elementales cualitativos, mientras que los posibles análisis cuantitativos requieren de condiciones particulares de la muestra, como una superficie de muy baja rugosidad y un calibrado previo con muestras patrones [11,12].

Dentro de los análisis cualitativos más habituales, la obtención de espectros EDS permite la identificación de los elementos que componen la muestra en un área representativa (> 900 μm²). En estos espectros, el análisis químico se realiza a partir del valor de energía en la que se encuentra cada una de las señales presentes. Conforme a este valor, correspondiente a la energía de transición electrónica, la asignación elemental se realiza por medio del sistema de nomenclatura “Siegbahn”. Bajo esta nomenclatura queda expresada la capa en donde se origina la vacancia y la capa de donde proviene el electrón que la ocupará [8]. Así, por ejemplo, para una vacancia generada en la capa K, de cualquier elemento, la transición desde la capa contigua (capa

L) se define como $K\alpha$, mientras que la transición desde la capa siguiente a esta última (capa M) recibe la nomenclatura $K\beta$.

Por otra parte, esta técnica también permite realizar “mapeos EDS” a partir de los cuales es posible analizar la distribución de los elementos que componen la muestra [13]. Sin embargo, es importante mencionar que debido a las condiciones de medición de baja magnificación que requiere, esta caracterización tiene una resolución espacial significativamente menor a la lograda en topografía por electrones secundarios.

B.1.1.3 Microscopía electrónica de transmisión

Los microscopios electrónicos de transmisión resultan ideales para el estudio de sistemas nanomateriales con una alta y excepcional resolución espacial, alcanzando desde algunos pocos nanómetros hasta $\sim 0,1$ nm en equipos de alta resolución [1,2]. Tal como lo indica su nombre, estos microscopios operan a partir de electrones primarios que son transmitidos a través de toda la muestra, por lo que las imágenes obtenidas se caracterizan por tener información bidimensional.

Tal como se mencionó anteriormente, tanto el espesor de la muestra como la energía del haz de electrones son dos parámetros de gran importancia. En este sentido, en lo que respecta a la muestra, espesores mayores a 100 – 300 nm pueden resultar en un serio condicionante para la caracterización [1]. Al mismo tiempo, estos valores pueden variar en función de la densidad del material. Por otra parte, la energía del haz de electrones suele superar los 50 keV, para lograr la resolución característica de esta técnica, llegando a alcanzar hasta 400 keV en microscopios de alta resolución [1].

A diferencia de los microscopios electrónicos de barrido, la preparación de la muestra, en general, se realiza a partir de una dispersión del sistema material en medio acuoso o en mezclas de distintos solventes. Posteriormente, el sembrado de una o múltiples gotas, de la dispersión resultante, se realiza sobre grillas específicas que luego son montadas en el microscopio [14]. Otra diferencia con la microscopía electrónica de barrido es la disposición de las lentes. En microscopía electrónica de transmisión, la grilla contenedora de la muestra a caracterizar está ubicada entre las lentes condensadora y objetivo (**Figura B.3**). Seguido de esta última lente, dos lentes adicionales, intermedia y de proyección, se encargan de proyectar el haz transmitido sobre una pantalla para la obtención de una imagen bidimensional de la muestra.

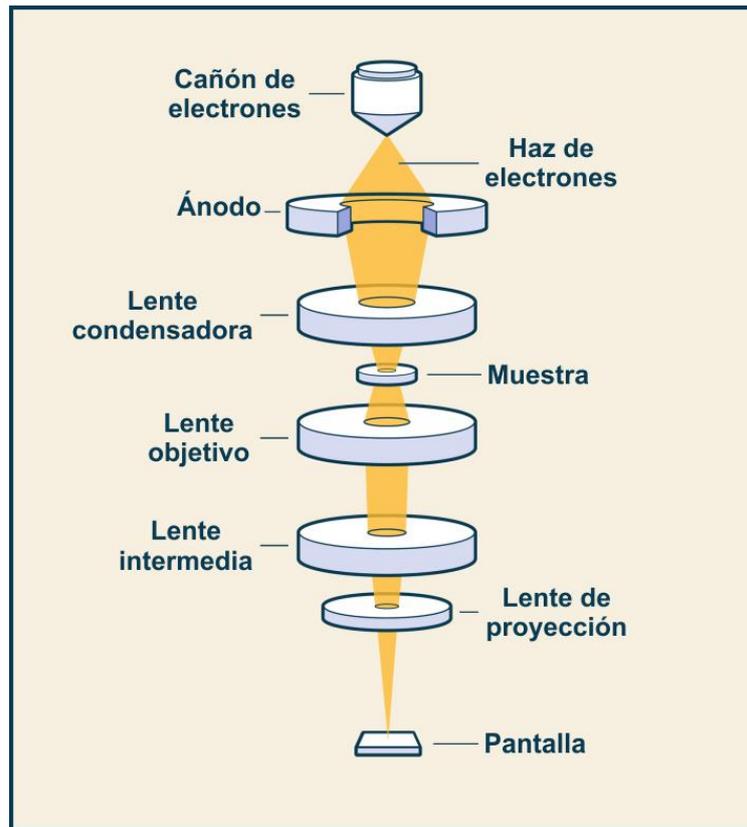


Figura B.3. Componentes básicos de un microscopio electrónico de transmisión.

Además de la caracterización morfológica bidimensional, estudios cristalográficos a partir la difracción de electrones pueden ser llevados a cabo con un microscopio electrónico de transmisión. Para ello, la obtención de un patrón de difracción constituido por una serie de anillos permite la correspondiente caracterización [15].

B.1.2 Microscopía confocal de barrido láser

La microscopía confocal de barrido láser es un tipo de microscopía óptica que ofrece una serie de ventajas frente a otras microscopías ópticas, entre ellas, una mejor resolución espacial y un mayor contraste, sumado a la posibilidad de obtener imágenes tridimensionales. Desde sus orígenes, la microscopía confocal ha tenido un creciente desarrollo que la llevó a su aplicación en múltiples sistemas médicos y biológicos, así como también en procesos industriales [16].

La esencia de la microscopía confocal está centrada básicamente en la posibilidad de reconstruir imágenes tridimensionales a partir de múltiples imágenes bidimensionales, obtenidas en distintos planos transversales a un eje axial de análisis.

Así, estos planos transversales pueden ser interpretados como una serie de planos focales regulados por la instrumentación del microscopio.

Dependiendo de la instrumentación, la microscopía confocal puede ser llevada a cabo bajo la modalidad de fluorescencia o de reflexión. En líneas generales el principio de funcionamiento de un microscopio confocal se resume en la **Figura B.4**. Por medio de una fuente láser, un haz de luz coherente es emitido y atraviesa una abertura (*Pinhole-F*) hacia un espejo dicróico, el cual produce su reflexión. Posteriormente, el haz es barrido mediante un sistema mecánico (escáner) a través de una lente objetivo en un plano transversal definido de la muestra (plano focal). Conforme se produce el barrido en el plano xy , distintos eventos pueden tener lugar en diferentes puntos de la muestra ubicados, principalmente, en el plano focal. Entre ellos, la fluorescencia y la reflexión son los fenómenos que mayormente son analizados y que derivan en las modalidades de epifluorescencia y reflexión, respectivamente. Así, los fotones resultantes son enfocados por medio del espejo dicróico de manera que convergen en una segunda abertura (*Pinhole-D*). Esta abertura se encuentra ubicada en la parte frontal de un fotomultiplicador, el cual es implementado como detector. La posibilidad de discretizar el análisis en planos radica en la conjugación espacial de las aberturas (*Pinhole-F* y *D*) y el plano focal. De esta forma, sólo aquellos haces originados en puntos correspondientes al plano focal convergen puntualmente dentro del *Pinhole-D*, logrando incidir sobre el detector. Contrariamente, todos aquellos haces provenientes de otros planos, ya sea por encima o por debajo del plano focal, forman discos de Airy sobre el plano del *Pinhole-D* [17]. Como consecuencia, sólo una muy pequeña fracción de estos alcanza a incidir sobre el detector, de manera tal que su contribución a la imagen resultante es despreciable. Así, los haces que llegan al detector se traducen en una señal eléctrica para la generación de una imagen bidimensional del plano focal analizado. Del mismo modo que para la microscopía electrónica, la imagen obtenida se trata de una reconstrucción y no de una imagen real.

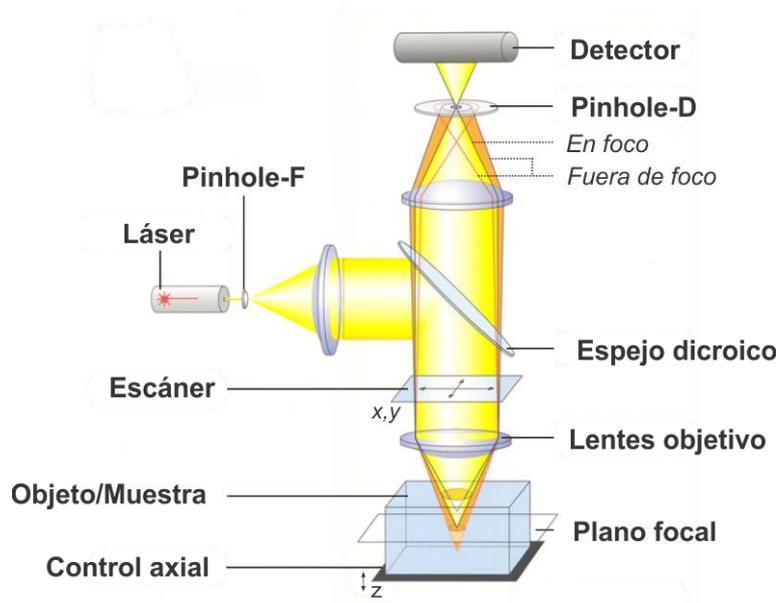


Figura B.4. Componentes básicos de un microscopio confocal de barrido láser.

Posteriormente, un nuevo plano de la muestra es analizado a partir del movimiento axial respecto al plano focal. Para ello, la implementación de dispositivos piezoeléctricos permite lograr una importante resolución axial que puede alcanzar los 10 nm. De esta forma, la continua generación y recolección de imágenes bidimensionales a lo largo del eje axial permite la reconstrucción tridimensional del objeto o muestra de interés. Por esta razón, a esta técnica se la conoce también como microscopía confocal tridimensional (MC-3D).

La implementación de esta técnica en el área de materiales, bajo la modalidad de reflexión, permite la caracterización de parámetros de interés como la rugosidad y el espesor de capas en la muestra [16]. Para ello, las imágenes bidimensionales, obtenidas a lo largo del eje axial de análisis, contienen distintos niveles de brillo (dado por la intensidad de reflexión) en función del barrido en cada plano (**Figura B.5**).

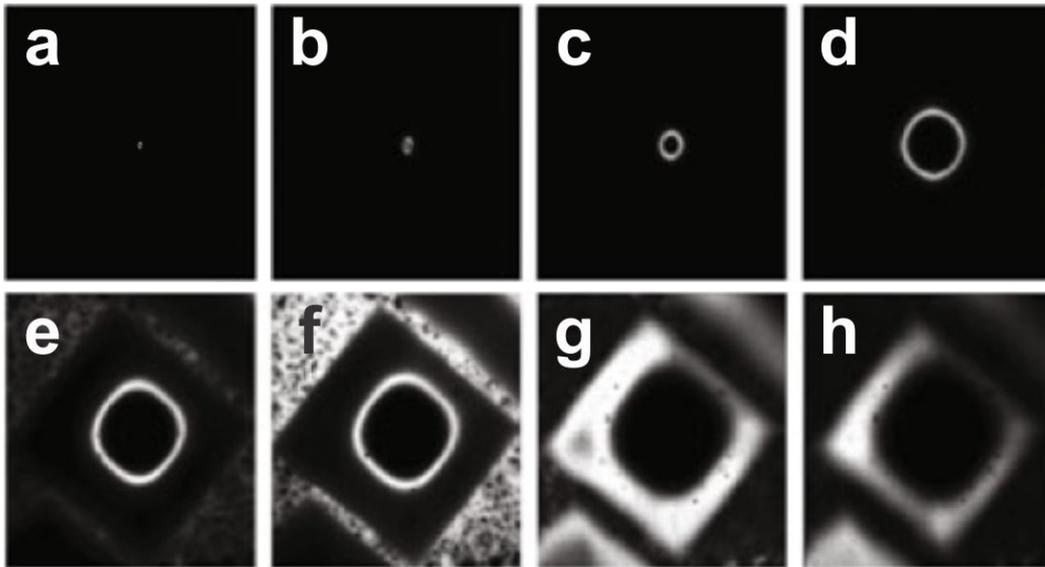


Figura B.5. Serie de imágenes bidimensionales obtenidas por un microscopio confocal de barrido láser en modo reflexión. Las imágenes corresponden a una superficie de silicio y se presentan en orden decreciente respecto a la altura del plano focal en z . Adaptado de Ref [16].

La recolección de estas imágenes permite el tratamiento digital por medio de un software de procesamiento que reconstruye una imagen tridimensional con una excepcional resolución axial y transversal (**Figura B.6**).

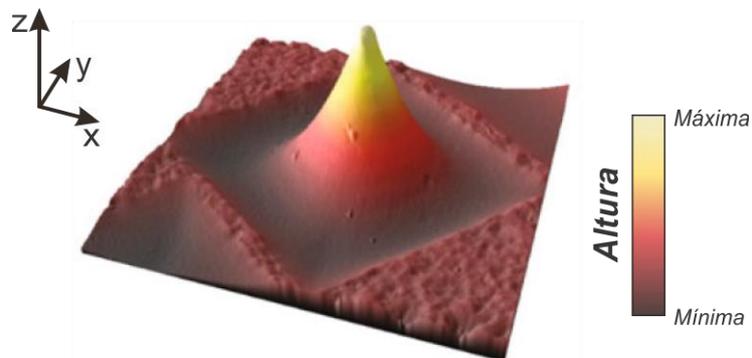


Figura B.6. Representación tridimensional reconstruida a partir de la serie de imágenes bidimensionales de la **Figura B.5**. Adaptado de Ref. [16].

B.1.3 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica, conocida extensamente como AFM (del inglés *Atomic Force Microscopy*), forma parte de una familia de técnicas de microscopía con sonda de barrido para la caracterización de superficies. Su invención se encontró motivada en superar las limitaciones de la microscopía de efecto túnel en cuanto al carácter conductor o semiconductor requerido por parte de la muestra [18]. Así, la técnica de AFM está basada en las interacciones entre una sonda y la muestra a medir. Específicamente, en AFM estas interacciones conducen a fuerzas netas de repulsión o atracción, las cuales son altamente sensibles a la distancia entre la superficie de la muestra y la sonda. Esta última consiste en una punta, la cual se encuentra montada sobre un soporte flexible conocido como *cantilever* (**Figura B.7**). Durante la medición, este *cantilever* es barrido con alta precisión sobre la superficie de la muestra mediante un sistema piezoeléctrico.

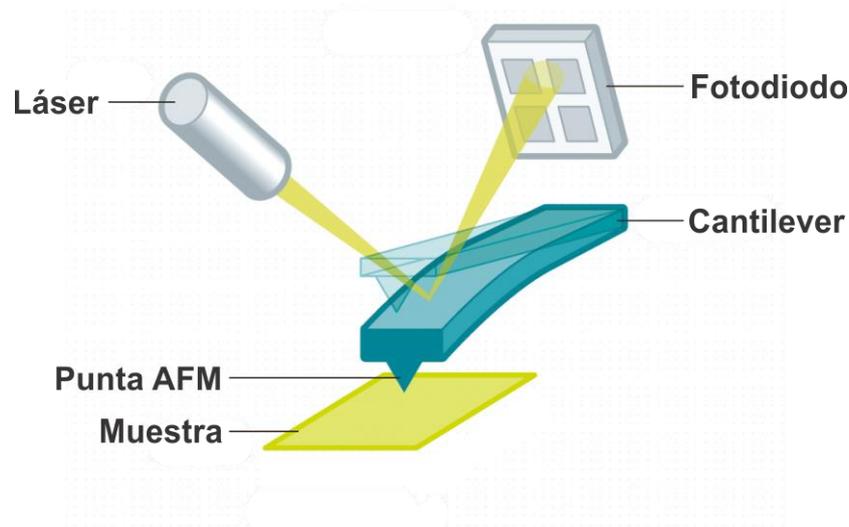


Figura B.7. Componentes básicos de un microscopio de fuerza atómica.

Unas de las claves que hacen de la técnica AFM una herramienta de alta resolución son las dimensiones de la punta. Comúnmente, las puntas comerciales presentan una base ancha, del orden de $\sim 5 \mu\text{m}$, la cual se torna cada vez más delgada a lo largo de su longitud, frecuentemente comprendida entre $10 - 20 \mu\text{m}$ (**Figura B.8a**). En general, una punta comercial en buen estado culmina en un extremo con un radio sumamente pequeño ($2 - 10 \text{nm}$) (**Figura B.8b**), lo que le confiere una gran sensibilidad a la técnica.

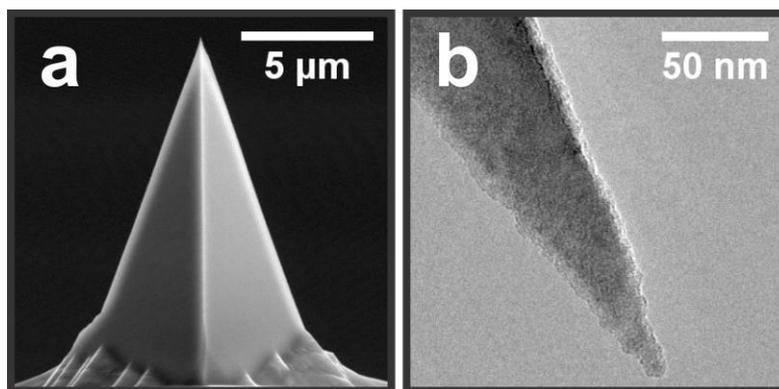


Figura B.8. Imagen FE–SEM de baja magnificación (a) y TEM de alta magnificación en extremo (b) de punta de AFM comercial. Imágenes adaptadas de catálogo digital del fabricante: **PointProbe® Plus–Nanosensors™**.

Conforme se realiza el barrido, la punta experimenta fuerzas originadas principalmente por interacciones de tipo van der Waals y/o electrostáticas, las cuales conllevan a la deflexión del *cantilever* en función de la topografía de la superficie [18]. Así, las deflexiones producidas a lo largo del barrido pueden ser seguidas a través de la posición de incidencia de un haz láser sobre un fotodiodo, tras su reflexión en el *cantilever* (**Figura B.7**). La señal recogida por el fotodiodo es transmitida y colectada por una computadora, lo que permite la reconstrucción de un mapa topográfico tridimensional de la muestra con una resolución espacial que puede llegar a ser del orden de las décimas del nanómetro.

Un microscopio de fuerza atómica puede ser operado en diversas modalidades (**Figura B.9**), las cuales pueden ser seleccionadas en función de la rugosidad y dureza de la superficie, así como también de la resolución requerida, entre otros aspectos. Cada una de estas modalidades son ampliamente utilizadas en la actualidad y pueden ser descritas a grandes rasgos de la siguiente manera:

Modo Contacto: Bajo esta modalidad, la punta se encuentra en contacto con la superficie (**Figura B.9a**). Debido a la estrecha proximidad entre estas, en el modo contacto predominan interacciones electrostáticas repulsivas, por lo que la punta se encuentra forzada a mantenerse próxima a la superficie. Esto deriva en la posibilidad de dañar la superficie de la muestra, principalmente, cuando los componentes que la conforman son mecánicamente lábiles o presentan una baja dureza [1].

Modo No contacto: Durante la operación en modo “No contacto” la punta oscila periódicamente a una distancia promedio en torno a los 5 – 15 nm respecto de la superficie (**Figura B.9b**) [19]. A diferencia de lo que ocurre en modo “Contacto”, la mayor distancia de separación conduce a un predominio de interacciones atractivas de van der Waals. Así, la medición resulta más segura y prácticamente sin riesgo alguno de dañar componentes de la superficie. Sin embargo, por la menor proximidad a la superficie, la resolución espacial lograda a través de esta modalidad es menor.

Modo Intermitente: El modo de operación “Intermitente” se caracteriza por reunir las principales virtudes de las modalidades anteriormente descritas. Durante esta, y similarmente a lo que ocurre en el modo “No contacto”, la punta oscila periódicamente respecto a la superficie (**Figura B.9c**). Sin embargo, esta oscilación se produce con una mayor amplitud (~50 nm) y logrando en cada periodo una aproximación a la superficie similar a la producida en modo “Contacto” [1,20]. Estas características le confieren, a la modalidad “Intermitente”, un carácter no destructivo de la superficie y una importante resolución espacial [19,20]. En general, estas características suelen primar frente al mayor tiempo de medición que requiere esta modalidad respecto de las otras.

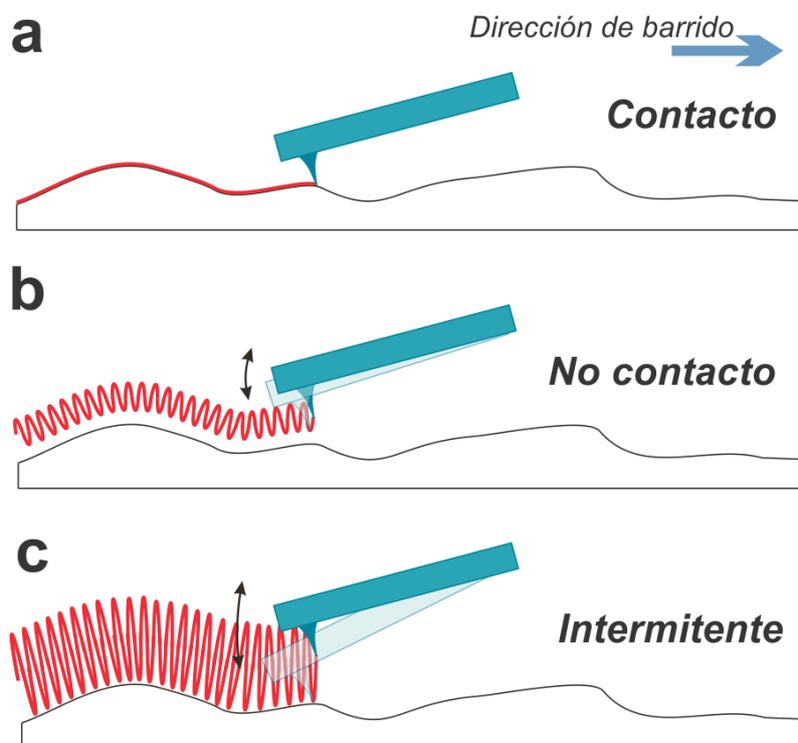


Figura B.9. Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica: Contacto (a), No contacto (b) e Intermitente (c).

B.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, ampliamente conocida por las siglas XPS (del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), está basada en el efecto fotoeléctrico y representa una de las herramientas más poderosas y utilizadas para la caracterización química de superficies [21].

Cuando un fotón, con energía suficiente, incide sobre un átomo en un sólido, la energía cinética del electrón eyectado (E_c) resulta según (Ec. B. 1):

$$h\nu = E_c + E_B + \varphi_W \quad (\text{Ec. B. 1})$$

en donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_B es la energía de ligadura y φ_W es la función trabajo del sólido, la cual varía acorde al material, además de su pureza y estado superficial. Así, conociendo la E_c , en conjunto con la energía del fotón incidente, es posible inferir la E_B . Por su dependencia con el número atómico y el nivel del cual se origina, sumado al efecto del entorno químico, la E_B contiene información química de gran interés.

Básicamente, la instrumentación implementada en esta técnica se encuentra representada en la **Figura B.10**. Mediante un cañón de electrones se emite un haz energético de electrones primarios, el cual se hace incidir sobre un ánodo, usualmente de Al o Mg [1,21]. A raíz de la interacción entre este y el haz de electrones, se produce la emisión de un haz policromático de rayos X, cuyas longitudes de onda responden a la naturaleza química del ánodo empleado. Así, el haz de rayos X resultante se hace incidir sobre un monocromador elipsoidal con el propósito de obtener un haz prácticamente monocromático y direccionado hacia la muestra. Conforme a esto, los fotones incidentes promueven la generación de fotoelectrones desde capas atómicas internas y con una energía cinética específica acorde a (Ec.B.1). En conjunto con estos fotoelectrones, también se produce la emisión de electrones Auger. Ambos tipos de electrones provienen de las capas más superficiales, esto es aproximadamente, dentro de los primeros 5 nm de profundidad. Así, los mismos son captados posteriormente por un analizador de energía en condiciones de ultra alto vacío ($\sim 10^{-7} - 10^{-9}$ Pa) [21].

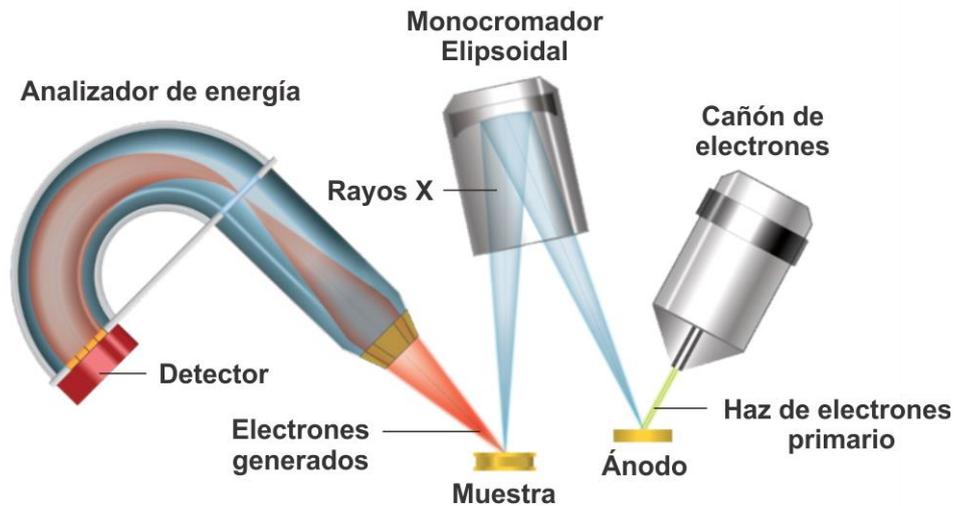


Figura B.10. Componentes básicos de un equipo de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

Afortunadamente, para el desarrollo de esta técnica no es necesario conocer φ_w , tal como lo sugiere la expresión (Ec. B. 1). Esto es posible conociendo la función trabajo del analizador (φ_{SP}) y a partir de la equiparación de los niveles de Fermi de la muestra y el analizador (**Figura B.11**), conectando ambos a tierra [1].

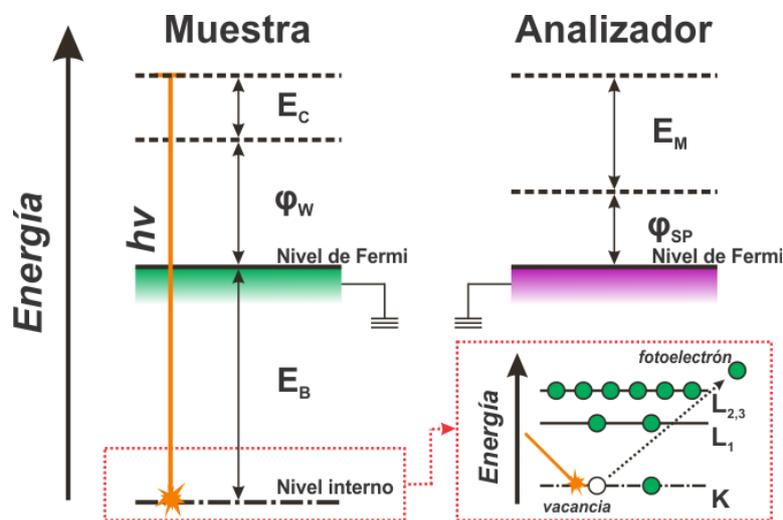


Figura B.11. Diagramas de energías de fotoelectrón durante medición por XPS.

Conforme a esto, la energía cinética a medir (E_M) respecto al nivel de Fermi y φ_{SP} resulta acorde a (Ec. B. 2).

$$E_C + \varphi_w = E_M + \varphi_{SP} \quad (\text{Ec. B. 2})$$

Finalmente, reemplazando (Ec. B. 2) en (Ec. B. 1), se obtiene la expresión (Ec. B. 3).

$$E_B = h\nu - E_M - \varphi_{SP} \quad (\text{Ec. B. 3})$$

La caracterización por XPS resulta en espectros que pueden ser globales, constituidos por una serie de señales de electrones Auger y fotoelectrones, o de alta resolución, los cuales posibilitan estudios detallados acerca de la naturaleza química. En el caso de espectros globales, la asignación de señales se puede realizar a través de numerosas bases de datos existentes. En el caso de los fotoelectrones generados, la nomenclatura se reduce directamente al nivel y al orbital desde el cual se origina el mismo (**Figura B.12a**). Por su parte, la nomenclatura para electrones Auger contempla los estados involucrados. Así para un electrón Auger $KL_1L_{2,3}$, la letra “K” representa el número cuántico principal donde se originó la vacancia, en este caso $n=1$, mientras que las subsiguientes letras “L” están asociadas al nivel donde se origina la transición para ocupar la vacancia y el electrón Auger ($n=2$), respectivamente. En adición, los subíndices “1” y “2,3” definen los orbitales involucrados y el eventual desdoblamiento spin – orbital, $2s$ y $(2p_{1/2}, 2p_{3/2})$, respectivamente (**Figura B.12b**).

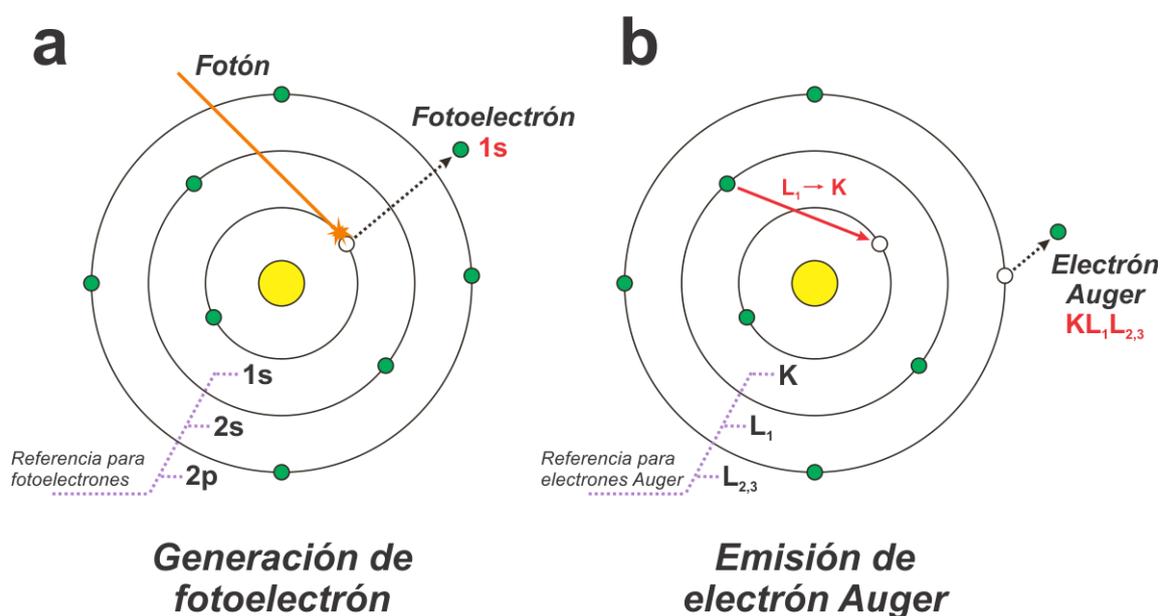


Figura B.12. Ilustración gráfica de la nomenclatura de fotoelectrones y electrones Auger.

Particularmente, para el análisis de espectros de alta resolución, las señales obtenidas pueden ser resultantes de una serie de contribuciones de distintas especies químicas de un mismo elemento. En este sentido, la corrección de línea de base y la

posterior deconvolución de señales conduce a los posibles análisis, tanto cualitativos como cuantitativos.

Si bien desde su origen la técnica de XPS está asociada a un análisis a nivel superficial, la mayoría de los equipos actuales contienen un módulo adicional para realizar decapados iónicos. Estos decapados se llevan a cabo por medio del bombardeo de la muestra con iones de alta energía (de hasta $\sim 10^3$ eV), principalmente de Ar [22,23]. Así, la adquisición de espectros en función de la cantidad de ciclos de decapado posibilita eventuales análisis en la profundidad del material. En esto es importante aclarar que la cantidad de material removido por cada ciclo de decapado depende, entre otras cosas, de la energía de los iones y de algunas características de la muestra tales como su densidad y dureza. Así, calibraciones con técnicas de microscopía pueden representar un importante complemento para un análisis de este tipo.

B.1.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva para la caracterización de modos vibracionales, fundamentada en la dispersión inelástica de fotones: **efecto Raman**. Una forma de interpretar el efecto Raman es considerando una molécula sobre la cual incide un haz monocromático de radiación electromagnética (**Figura B.13a**). A raíz de esta interacción, la molécula es excitada hacia un “estado virtual”, el cual no necesariamente es autofunción de la ecuación de Schrödinger (**Figura B.13b**) [24].

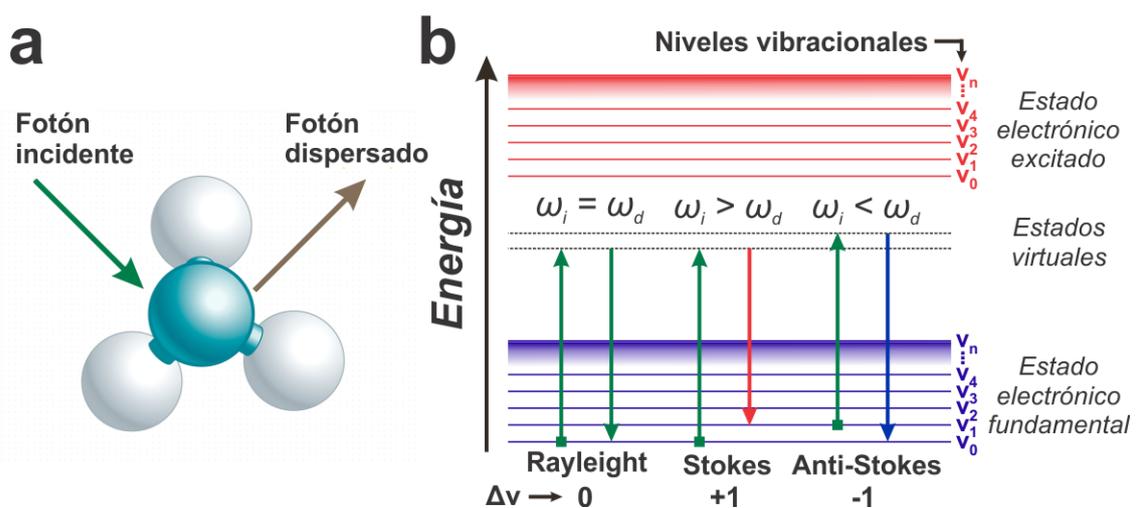


Figura B.13. Representación gráfica de la dispersión de fotón (a) y tipos de dispersiones en términos energéticos (b).

Así, tras una rápida relajación radiativa, la molécula puede alcanzar distintos niveles vibracionales. En general, la mayoría de estas relajaciones se dan hacia el mismo estado vibracional del cual se originó la transición ($\Delta v = 0$). En este caso, la dispersión es conocida como Rayleigh y la frecuencia del fotón dispersado (ω_d) es igual a la frecuencia del fotón incidente (ω_i). Contrariamente, cuando la molécula se relaja hacia un nivel vibracional distinto desde el cual se originó la transición, la dispersión es inelástica y consecuentemente la frecuencia de los fotones incidentes y dispersados difieren. Esta diferencia responde a la diferencia de energía entre los niveles vibracionales, siendo la esencia de la espectroscopia Raman. Específicamente, cuando la molécula se relaja hacia un nivel vibracional de mayor energía respecto del nivel desde el cual se originó ($\Delta v = +1$), la frecuencia del fotón dispersado es menor y la dispersión se denomina *Stokes*. Contrariamente, una dispersión *anti-Stokes* implica una transición hacia un estado vibracional de menor energía respecto del cual se originó ($\Delta v = -1$) y con un fotón dispersado de mayor frecuencia respecto del incidente.

En este punto es importante remarcar que, a pesar de que las dispersiones *Stokes* y *anti-Stokes* involucren el mismo módulo de diferencia de energía, la dispersión *Stokes* tiene una probabilidad significativamente mayor. Esto se debe a la población relativa del nivel de energía desde el cual se origina la transición *Stokes* respecto de aquella del cual se origina la *anti-Stokes* ($\frac{n_{Stokes}}{n_{anti-Stokes}}$). En este sentido, dado que por lo general la transición *Stokes* se produce desde el estado vibracional fundamental y la *anti-Stokes* desde el primer estado vibracional excitado, a partir de la distribución de Boltzmann se obtiene (Ec. B. 4).

$$\frac{n_{Stokes}}{n_{anti-Stokes}} = \frac{e^{\frac{-3h\nu_{vib}}{2kT}}}{e^{\frac{-h\nu_{vib}}{2kT}}} = e^{\frac{-h\nu_{vib}}{2kT}} \quad (\text{Ec. B. 4})$$

En esta expresión, se ha tratado la vibración como un oscilador armónico y en donde ν_{vib} es la frecuencia vibracional característica de la molécula, T es la temperatura, h es la constante de Planck y k es la constante de Boltzmann. Así, a partir de (Ec. B. 4), se desprende que, incluso a altas temperaturas (del orden de $10^2 - 10^3$ °C, por ejemplo), la probabilidad de transición *Stokes* predomina considerablemente, lo que se traduce en una mayor intensidad de las señales en un espectro [24]. Por lo tanto, al hablar de

espectroscopia Raman, en general, se hace referencia a espectros obtenidos con dispersiones de tipo *Stokes*.

Como ha sido mencionado, la esencia de la espectroscopia Raman está centrada en la diferencia de frecuencia entre el fotón incidente y el dispersado inelásticamente. Esta diferencia, tratada como número de onda, es conocida como **corrimiento Raman** y para cada modo vibracional se puede definir un valor específico de este. Así, en un espectro Raman se pueden distinguir señales atribuidas a modos vibracionales en función de su corrimiento Raman, similarmente a la espectroscopia infrarroja en donde se estudian los modos vibracionales a partir de la absorción de radiación en función de la frecuencia.

Del desarrollo teórico, disponible en bibliografía [24,25], se puede observar y concluir que para que los modos vibracionales sean activos en espectroscopia Raman, la polarizabilidad de la molécula debe variar conforme esta vibra. En este sentido, las espectroscopias Raman e infrarroja responden a principios físicos distintos, lo que se ve reflejado en el carácter complementario de estas técnicas, permitiendo analizar modos vibracionales que no son activos en una de las técnicas pero si en la otra.

Dentro de este contexto, la microscopia confocal Raman conjuga a la espectroscopia Raman con la microscopía confocal (**Sección B.1.2**) con la incorporación de un microscopio en su instrumentación (**Figura B.14**). De lo descrito anteriormente, se puede deducir que la frecuencia de la fuente utilizada en espectroscopia Raman no necesariamente debe coincidir con la frecuencia característica del modo vibracional. Esto le confiere una serie de ventajas, ya que posibilita la utilización de fuentes láser, siendo este uno de los aspectos más relevantes en su instrumentación. Considerando que la técnica está basada en interacciones inelásticas, estas tienen una probabilidad $\sim 10^6 - 10^7$ veces menor respecto a las interacciones elásticas. En este sentido, debido a la gran potencia característica de los sistemas láser, es posible la obtención de señales suficientemente intensas para la detección y/o cuantificación [24]. Conforme a esto, los equipos poseen un dispositivo de carga acoplada (CCD) como detector ultrasensible de fotones. Además, otro aspecto particular de la instrumentación confocal utilizada respecto a la de un microscopio confocal convencional, es que un microscopio confocal Raman incorpora dos tipos de filtros adicionales, uno de ellos para el haz láser y el otro, conocido como filtro Notch, para

limitar o impedir el alcance de la dispersión Rayleigh al detector [26]. En este sentido, ambos filtros permiten controlar la intensidad de radiación que llega al detector, protegiéndolo de haces de gran intensidad que puedan llegar a dañarlo.

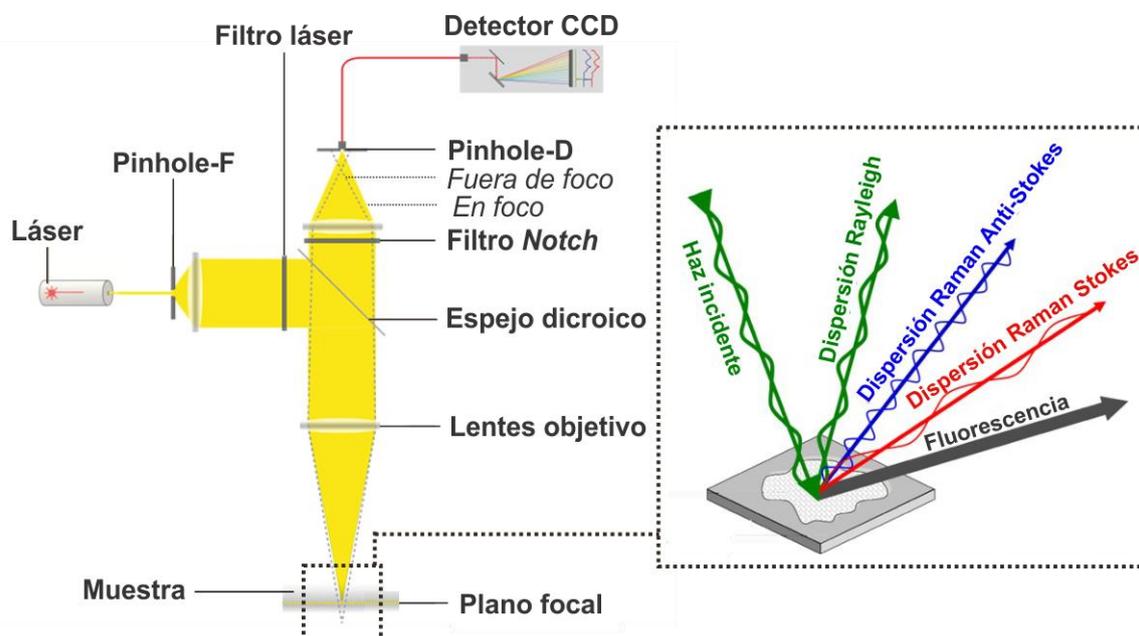


Figura B.14. Instrumentación básica de un microscopio confocal Raman. En recuadro se representan eventos radiativos tras la dispersión de fotones del haz incidente.

Adicionalmente, la posibilidad de modificar la longitud de onda de la radiación incidente permite explotar una serie de metodologías derivadas de la espectroscopia Raman, como la espectroscopia Raman resonante y la **espectroscopia Raman incrementada por superficie**, entre otras. La primera de ellas resulta de un caso particular de la espectroscopia Raman convencional, en la que la frecuencia del haz incidente es suficientemente energético como para producir una transición electrónica. Así, el estado virtual resulta en un estado real al cual la molécula accede y su polarizabilidad aumenta, lo que se traduce en un aumento en la intensidad de las señales en un factor $\sim 10^3 - 10^5$ [25]. A pesar de esta mayor sensibilidad, es importante destacar que eventuales emisiones por fluorescencia pueden complejizar y limitar la caracterización de la molécula de interés. Por su parte, la espectroscopia Raman incrementada por superficie fue presentada y descrita en la **Sección 1.1**, por ser de particular interés en la presente Tesis Doctoral.

B.1.6 Difracción de rayos X de polvos

La difracción de rayos X de polvos (DRX) es una técnica no destructiva ampliamente utilizada, entre otros propósitos, para la caracterización de la naturaleza cristalográfica de materiales. El estudio de la estructura cristalina de nanomateriales resulta de gran interés debido a su importante correlación con las propiedades fisicoquímicas del sistema [27].

Esta técnica está basada en las interacciones constructivas entre fotones dispersados por electrones de átomos en una red periódica. Cuando un haz de rayos X incide sobre un conjunto de átomos de la red de un sólido cristalino, cada átomo puede actuar como un punto de dispersión elástica, en donde la probabilidad de esta dispersión resulta proporcional al número de electrones alrededor de dicho átomo. Debido a que estos puntos de dispersión se encuentran en un arreglo periódico de familias de planos paralelos (**Figura B.15a**), la difracción de rayos X tiene lugar como resultado de las interacciones constructivas en ángulos específicos que cumplen con la ley de Bragg (Ec. B. 5):

$$n_B \lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (\text{Ec. B. 5})$$

en donde n_B es un número entero, λ es la longitud de onda, d_{hkl} la distancia entre planos de la red y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

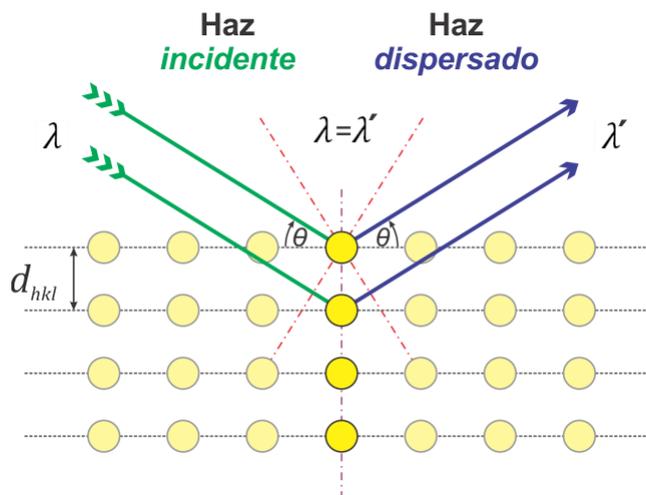


Figura B.15. Dispersión de un haz de rayos X por un arreglo periódico de átomos en un sólido.

Cualquier relación que no cumpla con (Ec. B. 5), da lugar a interacciones parcialmente constructivas o destructivas. Así, como resultado de todas las interacciones se produce un patrón de difracción que contiene información referida al orden del arreglo. En el caso de los sólidos cristalinos, estos se caracterizan por su organización en base a una celda unidad replicada de forma periódica en el espacio. Esta mínima unidad de organización presenta una geometría definida por aristas y ángulos específicos (**Figura B.16a**), tal que permite su clasificación entre distintos sistemas cristalinos [28]. A su vez, la organización espacial de los átomos dentro de cada celda unidad define distintas series de planos paralelos, identificados a través de los conocidos índices de Miller, hkl . Estos índices se corresponden con la recíproca de cada una de las fracciones de intersección de los planos con los ejes cristalográficos (**Figura B.16b**).

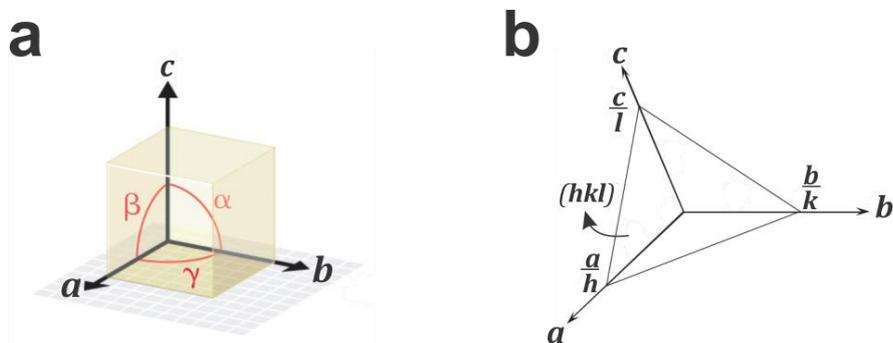


Figura B.16. Referencia gráfica de los parámetros de red de una celda unidad (a) y definición de planos a través de los índices de Miller (b).

Dentro de cada familia de planos, la separación interplanar, d_{hkl} , es función del sistema cristalino y de los correspondientes índices de Miller (**Figura B.17**) [28]. Así, cada familia de planos conduce a distintos ángulos de difracción según (Ec. B. 5).

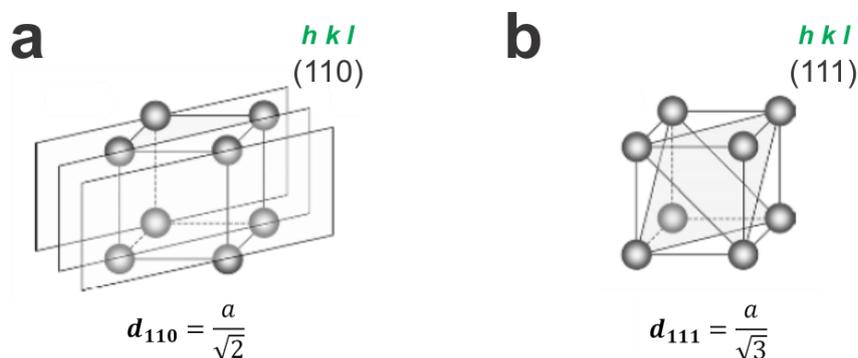


Figura B.17. Distancia interplanar y representación gráfica de planos con índices de Miller (110)(a) y (111)(b) en una celda unidad cúbica simple. Adaptado de Ref. [28].

En este sentido, cada fase cristalina presente en un sólido define un conjunto específico de señales en un patrón de difracción, mientras que para materiales “amorfos”, los cuales carecen de arreglos periódicos de largo alcance, la difracción no se observa debido a las infinitas posibles direcciones en las que son dispersados los rayos incidentes.

Básicamente, un difractómetro de polvos consta de tres elementos: una fuente de emisión de rayos X, un soporte para la muestra y un detector. Generalmente, los difractómetros presentan una geometría particular conocida como “Bragg–Brentano” (**Figura B.18**) [29].

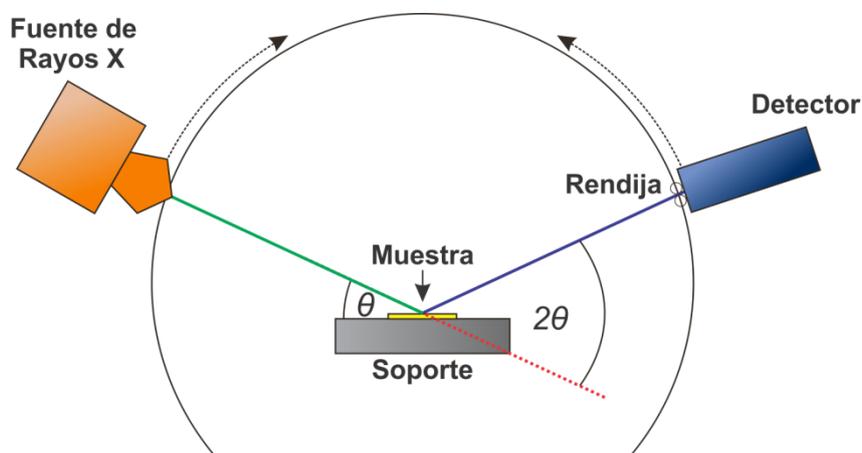


Figura B.18. Representación gráfica del arreglo básico de un difractómetro de rayos X para polvos con geometría Bragg–Brentano.

Durante la medición, un haz monocromático de rayos X es proyectado sobre la muestra con un ángulo de incidencia θ , el cual se barre dentro de un intervalo de interés. Para ello, se realiza la rotación conjunta de la fuente de rayos X y el detector, el cual se encuentra a un ángulo de 2θ respecto al haz incidente. Así, la radiación resultante de la difracción llega al detector, a través de una rendija o *slit*, registrando el correspondiente patrón de difracción.

En el caso de que la muestra presente suficiente grado de cristalinidad, el patrón de difracción presentará un conjunto de picos o señales a partir del cual es posible obtener información detallada y relacionada con la naturaleza cristalina, composición y tamaños de cristal [27,29,30]. Normalmente, la caracterización de la naturaleza cristalina es el principal propósito de implementación de esta técnica. Para ello, en la actualidad, la asignación de señales se realiza por medio de bases de datos. Entre ellas,

las tarjetas de la *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*²¹ (JCPDS) son comúnmente consideradas como referencia.

B.1.7 Espectrofotometría UV-Visible

La espectrofotometría UV-Visible es una técnica extensamente utilizada para diversos tipos de análisis que van desde determinaciones cualitativas y cuantitativas en soluciones hasta caracterización de propiedades ópticas de nanomateriales metálicos en dispersiones.

Esta metodología está basada en la absorción de radiación electromagnética, correspondiente al espectro UV-Visible, por parte de la materia. La instrumentación básica en un espectrofotómetro UV-Visible se encuentra representada en la **Figura B.19**. Esta consta de una fuente de emisión, correspondiente a este intervalo espectral, acoplada a un monocromador. De esta manera, se obtiene un haz monocromático, el cual se hace incidir sobre una celda contenedora de la muestra. Esta celda se caracteriza por tener pares de caras paralelas y dimensiones geométricas específicas, en donde la longitud de la cara paralela al eje de propagación del haz se lo conoce como paso óptico, b_{optico}). Durante la propagación del haz a lo largo de la muestra, la absorción de una parte de los fotones que conforman el haz puede tener lugar dependiendo la naturaleza del sistema. Así, la intensidad del haz transmitido en función de la longitud de onda es medida a través de un detector ubicado detrás de la muestra.

²¹ A pesar de que en 1978 fue renombrada como *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), en la actualidad es habitual y aceptado la referencia a estas tarjetas por las siglas JCPDS.

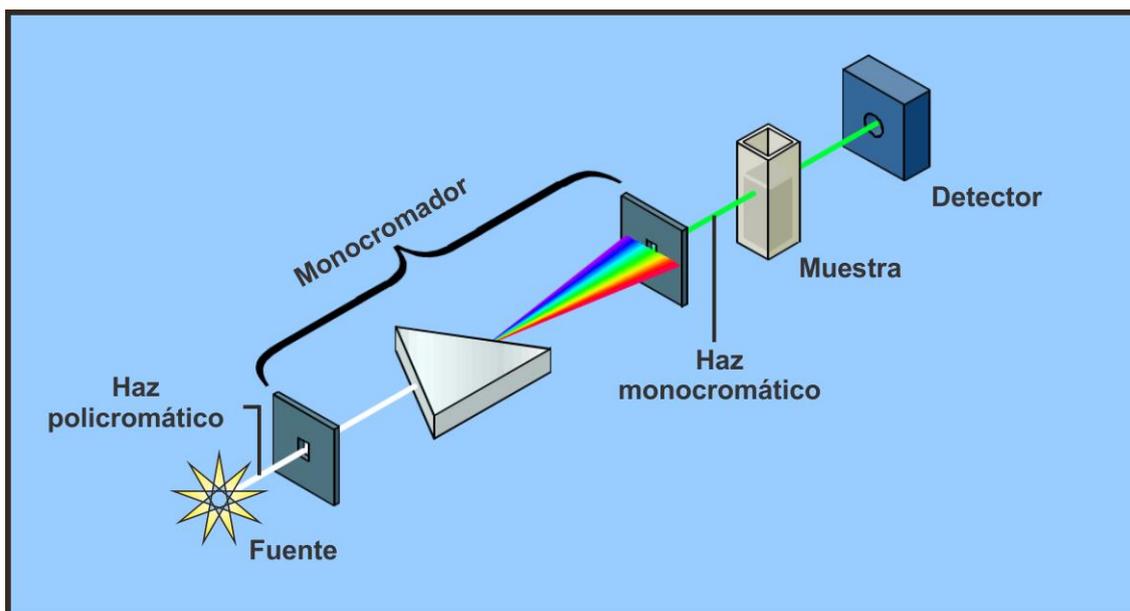


Figura B.19. Representación de los componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Visible.

En el caso de soluciones, los eventos de absorción conllevan a transiciones electrónicas entre orbitales moleculares, las cuales pueden ser: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ próximo a los 150 nm, $n \rightarrow \sigma^*$ en el rango de 150 a 200 nm, mientras que en el intervalo de 200 a 700 nm estas pueden ser tanto $n \rightarrow \pi^*$, como $\pi \rightarrow \pi^*$. En este sentido, la naturaleza química de la molécula involucrada puede ser identificada a partir de las señales presentes en el espectro resultante. Adicionalmente, la intensidad de estas responden a la concentración de la molécula, pudiendo establecer una correspondencia analítica entre la concentración, $[C]$, y la intensidad absorbida, I_{abs} , por medio de la ley de Lambert-Beer (Ec. B. 6), en un intervalo de condiciones determinado.

$$I_{abs} = \varepsilon(\lambda_v) b_{\text{optico}} [C] \quad (\text{Ec. B. 6})$$

En esta última expresión, ε es el coeficiente de absortividad molar y λ_v se corresponde con la longitud de onda utilizada. En base a esto, la cinética de diversas reacciones químicas puede ser seguida a partir de la medición en el tiempo.

Por otra parte, las propiedades ópticas de nanomateriales metálicos en suspensión pueden ser caracterizadas por medio de espectrofotometría UV-Visible. Específicamente, la excitación plasmónica puede ser medida de forma rápida y sencilla a partir de la extinción (dispersión + absorción) en aquellos casos donde esta se corresponda con el intervalo espectral de la técnica. En este sentido, tanto la forma, el

tamaño, como así también la naturaleza química de los nanomateriales, tienen una importante correlación con estas propiedades [31].

B.1.8 Reometría rotacional

La reometría es una rama interdisciplinaria que reúne diversas metodologías e instrumentaciones para la caracterización de parámetros de fluidos, como la viscosidad, elasticidad o viscoelasticidad, tixotropía, entre otros [32]. En particular, la reometría rotacional caracteriza el comportamiento del fluido mediante la implementación de dos placas paralelas, una móvil y la otra fija, entre las cuales se deposita el fluido en estudio. Mediante la rotación de la placa móvil, el sistema líquido se deforma por el movimiento relativo de esta respecto de la placa fija. Esta deformación puede ser interpretada por medio de la discretización del fluido en capas, en donde cada capa se desplaza en relación con las demás, en respuesta a una fuerza de cizallamiento (F_c) (**Figura B.20**).

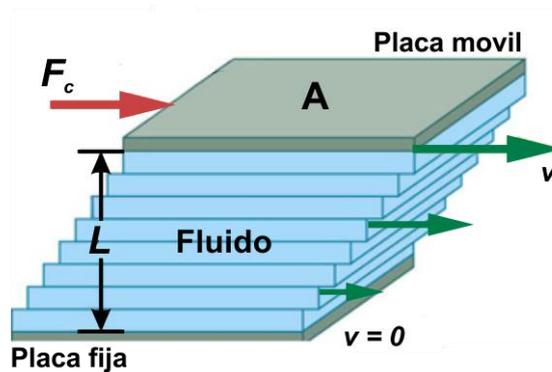


Figura B.20. Gradiente de velocidad a partir de una fuerza de cizallamiento.

Así, cada capa se desplaza con una velocidad tal que aquellas que se encuentran más alejadas de la placa móvil lo hacen a menor velocidad por la manifestación de la viscosidad. Como resultado se genera un gradiente de velocidad en todo el espesor de la muestra (L), denominado tasa de cizallamiento (τ). En este contexto, la viscosidad dinámica o viscosidad absoluta del fluido (η) queda definida a través de (Ec. B. 8):

$$\eta = \frac{\sigma}{\tau} \quad (\text{Ec. B. 8})$$

en donde σ es la tensión de cizallamiento, definida como la F_c por unidad de área (A). Particularmente, los fluidos que responden a esta ley son conocidos como fluidos newtonianos y su viscosidad es independiente del cizallamiento aplicado. A diferencia

de estos, los fluidos no newtonianos se caracterizan por ser sistemas de mayor complejidad (por la inclusión ya sea de partículas, polímeros, entre otros) y su comportamiento responde a la cantidad de cizallamiento aplicado. En este sentido, un ensayo por medio de un reómetro rotacional posibilita, entre otras cosas, la obtención de la curva de flujo que describe el comportamiento del fluido en función de la velocidad de cizalla.

En lo que respecta a la instrumentación, debido a la dependencia de la viscosidad con la temperatura, los reómetros modernos permiten un importante control de esta variable con sistemas termoelectrónicos por efecto Peltier. Adicionalmente, en reómetros rotacionales son utilizadas diversas geometrías de placas (**Figura B.21**). En este sentido, la geometría adecuada no sólo responde a las características del sistema en estudio, sino también a las condiciones en las que se debe llevar a cabo la medición (velocidad, cantidad de muestra, control de temperatura, etc.) [33,34].

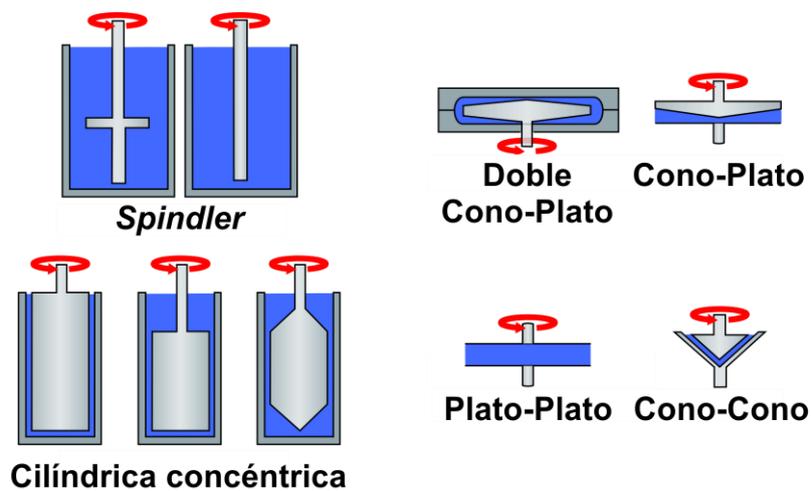


Figura B.21. Ejemplos de geometrías de placas comúnmente utilizadas en un reómetro rotacional.

B.1.9 Método de Wilhelmy

Este método, reconocido como tal por su inventor L. Wilhelmy, representa una alternativa clásica para la determinación de la tensión superficial en interfaces aire/líquido y eventualmente, también, en interfaces líquido/líquido.

En general, esta metodología involucra la implementación de una placa rectangular y de dimensiones perfectamente conocidas. En cuanto al material de la misma, lo más común es la utilización de placas rugosas de Pt, aunque placas de otros materiales como vidrio o papel de filtro se implementan con menor frecuencia. En el arreglo instrumental, esta placa se encuentra acoplada a una microbalanza a través de un alambre metálico y sobre el cual se sostiene la misma de forma perpendicular a la superficie del sistema líquido.

Durante la medición, mediante un sistema mecánico, la placa es sumergida parcialmente en el líquido con la consecuente formación de un menisco (**Figura B.22**). Posteriormente, esta se eleva de forma controlada de manera que el ángulo del menisco (θ_w) disminuye hasta un valor lo suficientemente pequeño ($\sim 0^\circ$).

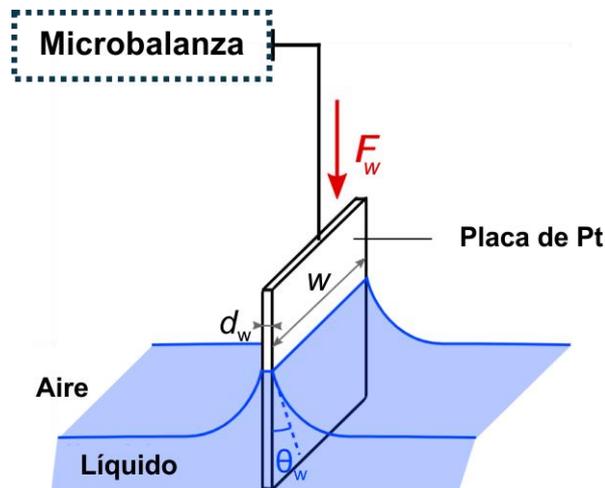


Figura B.22. Representación ilustrativa de medición de tensión superficial en interfaz aire/líquido (medio hidrofílico) por medio del método de Wilhelmy con placa de Pt.

De esta manera, la tensión superficial puede ser calculada a partir de la ecuación de Wilhelmy (Ec. B. 9):

$$\gamma = \frac{F_w}{2(w + d_w) \cos(\theta_w)} \quad (\text{Ec. B. 9})$$

en donde F_w es la fuerza de capilaridad experimentada por la placa, y medida a través de la microbalanza, mientras que d_w y w se corresponden con el espesor y el ancho de la placa, respectivamente.

B.2 Bibliografía del apéndice

- [1] Kulkarni, S. K. Analysis Techniques. En *Nanotechnology: Principles and Practices*; Springer, **2015**; pp 135-198.
- [2] Williams, D. B.; Carter, C. B. Lenses, Apertures, and Resolution. En *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Springer, **2009**; pp 85-104.
- [3] Gustafsson, M. G. L. Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy. *J. Microsc.* **2000**, *198* (2), 82-87.
- [4] Williams, D. B.; Carter, C. B. Pumps and Holders. En *Transmission Electron Microscopy*; Springer, **2009**; pp 127-140.
- [5] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Electron Beam—Specimen Interactions: Interaction Volume. En *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, **2018**; pp 1-14.
- [6] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Backscattered Electrons. En *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, **2018**; pp 15-28.
- [7] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Secondary Electrons. En *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, **2018**; pp 29-37.
- [8] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. X-Rays. En *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, **2018**; pp 39-63.
- [9] Williams, D. B.; Carter, C. B. Scattering and Diffraction. En *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Springer, **2009**; pp 23-38.
- [10] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Scanning Electron Microscope (SEM) Instrumentation. En *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, **2018**; pp 65-91.
- [11] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Energy Dispersive X-ray Spectrometry: Physical Principles and User-Selected Parameters; Springer, **2018**; pp 209-234.
- [12] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Quantitative Analysis: From k-ratio to Composition. En *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, **2018**; pp 289-307.

- [13] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. Compositional Mapping. En *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, **2018**; pp 413-439.
- [14] Williams, D. B.; Carter, C. B. Specimen Preparation. En *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Springer, **2009**; pp 173-193.
- [15] Bendersky, L. A.; Gayle, F. W. Electron Diffraction Using Transmission Electron Microscopy. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2001**, *106* (6), 997-1012.
- [16] Artigas, R. Imaging Confocal Microscopy. En *Optical Measurement of Surface Topography*; Springer, **2011**; pp 237-286.
- [17] Claxton, N. S.; Fellers, T. J.; Davidson, M. W. Laser Scanning Confocal Microscopy, *Olympus*, **2006**. Disponible en <http://www.olympusconfocal.com/theory/LSCMIntro.pdf>.
- [18] Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75* (3), 949-983.
- [19] Asmatulu, R.; Khan, W. S. Characterization of electrospun nanofibers. En *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers*; Elsevier, **2019**; pp 257-281.
- [20] Putman, C. A. J.; Van der Werf, K. O.; De Grooth, B. G.; Van Hulst, N. F.; Greve, J. Tapping mode atomic force microscopy in liquid. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64* (18), 2454-2456.
- [21] Flynn, N. T.; Lee, H.-L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. En *Handbook of Applied Spectroscopy*; Springer, **2006**; pp 485-507.
- [22] Khanuja, M.; Sharma, H.; Mehta, B. R.; Shivaprasad, S. M. XPS depth-profile of the suboxide distribution at the native oxide/Ta interface. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2009**, *169* (1), 41-45.
- [23] Lewin, E.; Gorgoi, M.; Schäfers, F.; Svensson, S.; Jansson, U. Influence of sputter damage on the XPS analysis of metastable nanocomposite coatings. *Surf. Coatings Technol.* **2009**, *204* (4), 455-462.
- [24] Engel, T. Vibrational and Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules. En *Quantum Chemistry and Spectroscopy*; Pearson, **2019**; pp 171-208.
- [25] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. Basic Theory. En *Introductory Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2003**; pp 1-94.
- [26] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. Instrumentation and Experimental Techniques. En *Introductory Raman Spectroscopy*; Elsevier, **2003**; pp 95-146.

- [27] Cervellino, A.; Frison, R.; Masciocchi, N.; Guagliardi, A. X-Ray Powder Diffraction Characterization of Nanomaterials. En *X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization*; Springer, **2016**; pp 546-602.
- [28] Birkholz, M. Principles of X-ray Diffraction. En *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*; Wiley-VCH, **2006**; pp 1-41.
- [29] Carter, B. C.; Norton, G. M. Characterizing Structure, Defects, and Chemistry. En *Ceramic Materials*; Springer, **2013**; pp 159-186.
- [30] Sharma, R.; Bisen, D. P.; Shukla, U.; Sharma, B. G. X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials. *Recent Res. Sci. Technol.* **2012**, 4 (8), 77-79.
- [31] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (3), 668-677.
- [32] Wang, Q.; Shi, A.; Shah, F. Rheology instruments for food quality evaluation. En *Evaluation Technologies for Food Quality*; Elsevier, **2019**; pp 465-490.
- [33] Malik, M. M.; Jeyakumar, M.; Hamed, M. S.; Walker, M. J.; Shankar, S. Rotational rheometry of liquid metal systems: Measurement geometry selection and flow curve analysis. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2010**, 165 (13-14), 733-742.
- [34] Zhang, Y.; Huang, M.; Kan, Y.; Liu, L.; Dai, X.; Zheng, G.; Zhang, Z. Influencing factors of viscosity measurement by rotational method. *Polym. Test.* **2018**, 70, 144-150.

Apéndice C

Raman Plus

C.1 Herramientas para el procesamiento de espectros Raman

La corrección de la línea de base en un espectro Raman y la posterior cuantificación del área correspondiente a una señal de interés, son dos etapas importantes en SERS. A los fines de llevar a cabo un análisis estadístico representativo, suelen ser requeridas numerosas mediciones y en distintos puntos de una muestra en estudio. En base a esto, resulta de interés contar con herramientas que faciliten y optimicen el tiempo de procesamiento.

En la actualidad, se encuentran disponibles distintos paquetes de software comerciales para el procesamiento de espectros Raman. Entre ellos, *LabSpec* es un software provisto por la empresa **HORIBA Ltd.**, fabricante de una amplia gama de instrumentación científica, entre ella microscopios Raman. Este software, entre otras herramientas, permite la obtención de posibles líneas de base de espectros Raman a partir de la identificación de puntos por los cuales traza la línea de base, ofreciendo también la posibilidad de modificar manualmente estos puntos. Posteriormente, ya sea por medio de un ajuste polinómico o bien por el trazado de segmentos a lo largo del espectro, se obtiene una posible línea de base, cuya consideración es evaluada por el usuario. La implementación de ambas modalidades depende exclusivamente de la complejidad del espectro, siendo la modalidad polinómica la más limitada en este sentido. Por su parte, el trazado de segmentos por medio de puntos permite la obtención de una línea de base generalmente aceptable. Sin embargo, esta modalidad presenta una mayor demanda de tiempo debido a que estos puntos deben ser seleccionados manualmente por el usuario.

Por otra parte, *OriginPro*, del grupo **Origin Lab Corporation**, es un software tradicionalmente utilizado para el análisis de datos y que cuenta, desde hace varios años, con una importante variedad de herramientas para la corrección de línea de base. Para ello, este software nuclea numerosos algoritmos y los dispone a elección del usuario

mediante una sencilla interfaz gráfica. Entre ellos, *Asymmetric Least Squares Smoothing* (ALSS) es un algoritmo cuyo desempeño ha sido validado para la obtención de líneas de base de espectros de diversas técnicas [1,2]. Particularmente, algunos autores han tomado este algoritmo como base y han introducido modificaciones en el mismo con el propósito de optimizar su funcionalidad en el tratamiento de espectros Raman [1]. Básicamente, y al igual que muchos otros algoritmos, ALSS elabora líneas de bases de forma iterativa. Para ello, este algoritmo se vale de un conjunto de parámetros propios y que deben ser definidos por el usuario. Si bien su rendimiento ha demostrado ser excelente, la automatización para el tratamiento de grandes conjuntos de datos se ve limitada por la sensibilidad del método a los parámetros del algoritmo. En este sentido, el usuario debe manipular estos parámetros para cada espectro a los fines de encontrar una combinación que conduzca a una línea de base aceptable. Adicionalmente, y al igual que *LabSpec*, *OriginPro* también ofrece la posibilidad de llevar a cabo una integración numérica a lo largo de un intervalo definido manualmente por el usuario, permitiendo eventuales análisis cuantitativos.

C.2 Raman Plus: Módulos de procesamiento

Raman Plus se origina como una alternativa para optimizar labores de procesamiento de espectros Raman, referidas a la corrección por línea de base e integración numérica de señales. Desarrollado por el autor de la presente Tesis Doctoral, *Raman Plus* es un software compatible con GNU/Linux escrito en los lenguajes **FORTRAN** y **BASH** para el tratamiento automatizado de espectros Raman.

Ante la gran diversidad de lenguajes de programación en la actualidad, FORTRAN, derivado de *Formula Translating System*, se destaca por ser uno de los más utilizados para el diseño de aplicaciones científicas y de ingeniería. Su origen se remonta a finales de la década del 50' por parte del equipo de **IBM** y su utilización permanece vigente, en gran parte, por ser un lenguaje de sintaxis sencilla y de fácil acceso. Su implementación en el desarrollo de *Raman Plus* se centró en la elaboración de *scripts*, entendiendo a estos como conjuntos de operaciones lógicas y ordenadas para la ejecución de tareas computacionales. Cada *scripts* define un módulo de procesamiento específico y los aspectos más importantes de estos se describen a continuación.

Módulo *BaseLineSpectra*

Este módulo está inspirado, principalmente, en la modalidad de trazado de segmentos de *LabSpec* y permite la generación de una línea de base para un espectro en cuestión. Para ello, este módulo realiza una serie de análisis punto a punto, identificando regiones de alta frecuencia de la señal ruido, entendiendo a esta última como oscilaciones de naturaleza aleatoria y de baja intensidad relativa. Adicionalmente, este módulo implementa en conjunto una serie de parámetros propios que definen los criterios para el trazado de la línea de base, de forma similar al algoritmo ALSS. Sin embargo y a diferencia de lo que ocurre con este último, estos parámetros han demostrado corresponderse de muy buena manera entre espectros de la misma naturaleza o de complejidad similar. Así, el módulo traza una serie de segmentos consecutivos entre los puntos identificados.

Adicionalmente, este módulo identifica eventuales señales Raman presentes en el espectro, definiendo para cada una de ellas el correspondiente intervalo de corrimiento Raman que comprenden.

Como archivos de salida, por cada espectro, este módulo genera un paquete de datos entre los cuales se encuentra la línea de base generada, el espectro corregido y una tarjeta de datos que permiten realizar eventuales procesamientos cuantitativos mediante el módulo *Integration*.

Módulo *Integration*

A partir del espectro corregido por línea de base y de la tarjeta de datos generados por *BaseLineSpectra*, el módulo *Integration* permite la integración numérica de una señal de interés, previamente definida por el usuario. En este punto, es suficiente con que el usuario indique el corrimiento Raman aproximado de la señal en cuestión, sin la necesidad de que este valor coincida exactamente con el máximo de la señal en el espectro obtenido. En este sentido, el módulo evalúa si el valor introducido por el usuario se corresponde con alguno de los intervalos asociados a las señales identificadas en el espectro. A partir de esta correspondencia, el módulo tiene incorporada la regla de Simpson $^{3/8}$ compuesta, la cual aproxima la integral definida de una función $f(x)$, según (Ec. C. 1):

$$\int_a^b f(x) \approx \frac{3}{8}h[f(a) + L + M + P + f(b)] \quad (\text{Ec. C. 1})$$

en donde a y b se corresponden con los límites de integración, mientras que h es el paso de integración definido como $h = \frac{b-a}{n}$, donde n es un entero múltiplo de 3. A su vez, cada uno de los términos L , M y P representa una sumatoria, las cuales están definidas por (Ec. C. 2 – 4).:

$$L = 3 \sum_{i=0}^{\frac{n}{3}-1} f(a + (3i + 1)h) \quad (\text{Ec. C. 2})$$

$$M = 3 \sum_{i=0}^{\frac{n}{3}-1} f(a + (3i + 2)h) \quad (\text{Ec. C. 3})$$

$$P = 2 \sum_{i=0}^{\frac{n}{3}-2} f(a + (3i + 3)h) \quad (\text{Ec. C. 4})$$

En base a esto, la integral numérica de una señal de interés puede calcularse a partir de (Ec. C. 1 – 4), en donde los límites de integración se corresponden con los límites del intervalo comprendido por la señal, mientras que el paso integración viene dado por la resolución espectral con la que se llevó a cabo la medición.

C.3 Raman Plus: Automatización de tareas

Una de las principales limitaciones del lenguaje FORTRAN, en el que están desarrollados los módulos de procesamiento, es la falta de automatización para el tratamiento de paquetes grandes de datos. Estos paquetes, frecuentemente están formados por numerosos archivos cuyos nombres, extensiones y cantidad de líneas pueden variar de unos a otros. Esto conlleva a que la edición y ejecución de *scripts* en lenguaje FORTRAN tengan que ser llevados a cabo manualmente por el usuario. Ante esto, *Raman Plus* incorpora un *script* BASH (Start.sh) como complemento a los módulos FORTRAN. Derivado de *Bourne Again Shell*, BASH es un interpretador de comandos y un lenguaje de programación de consola compatible con GNU/Linux. Este ofrece una gran versatilidad para llevar a cabo labores de edición de archivos, así como

también el manejo de datos y la ejecución secuencial de comandos de forma automática. Su implementación en *Raman Plus* permite una coordinación eficaz en cuanto a la ejecución de los módulos de procesamiento, así como también una administración ordenada de los paquetes de datos, logrando optimizar tiempos de procesamiento.

C.4 Desempeño de *Raman Plus*

Raman Plus demostró tener un correcto desempeño para el procesamiento de espectros Raman. Su implementación en el tratamiento de espectros de variada complejidad ofreció resultados comparables a los obtenidos con ALSS y el método de segmentos de *LabSpec* (ver ejemplos en **Figuras C.1 y 2**).

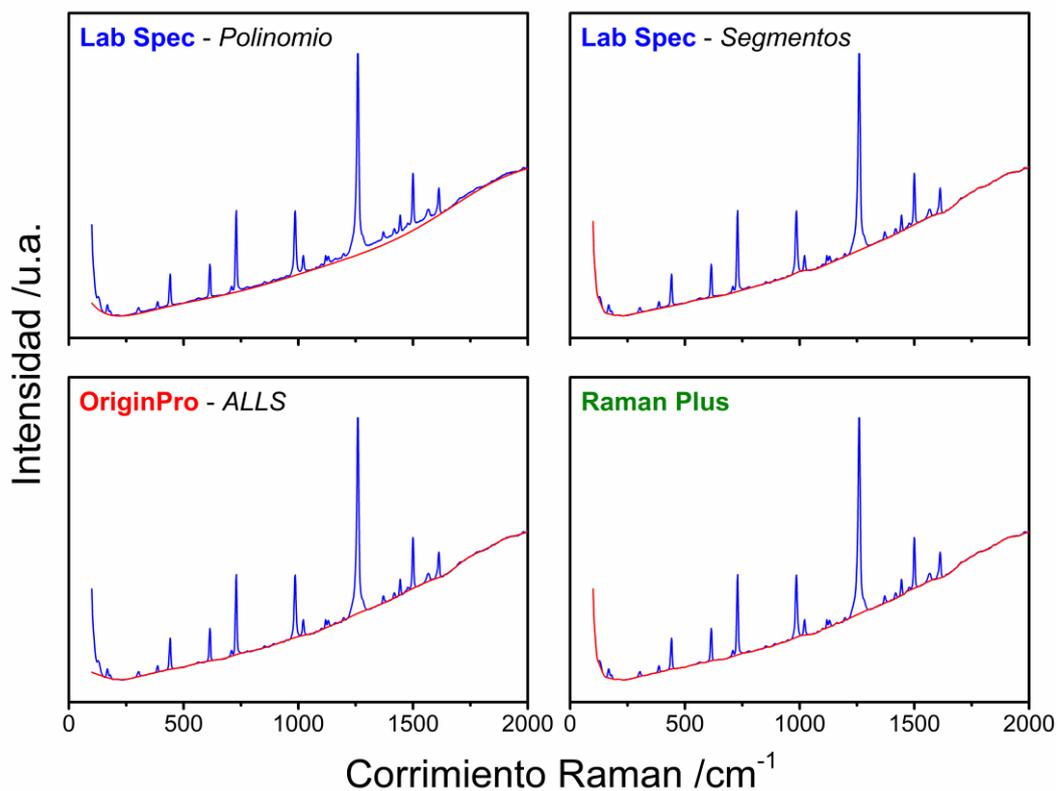


Figura C.1. Ejemplo A: Espectro Raman original (—) junto con la línea de base generada mediante distintas herramientas computacionales (—), para 2-MPy en estado sólido.

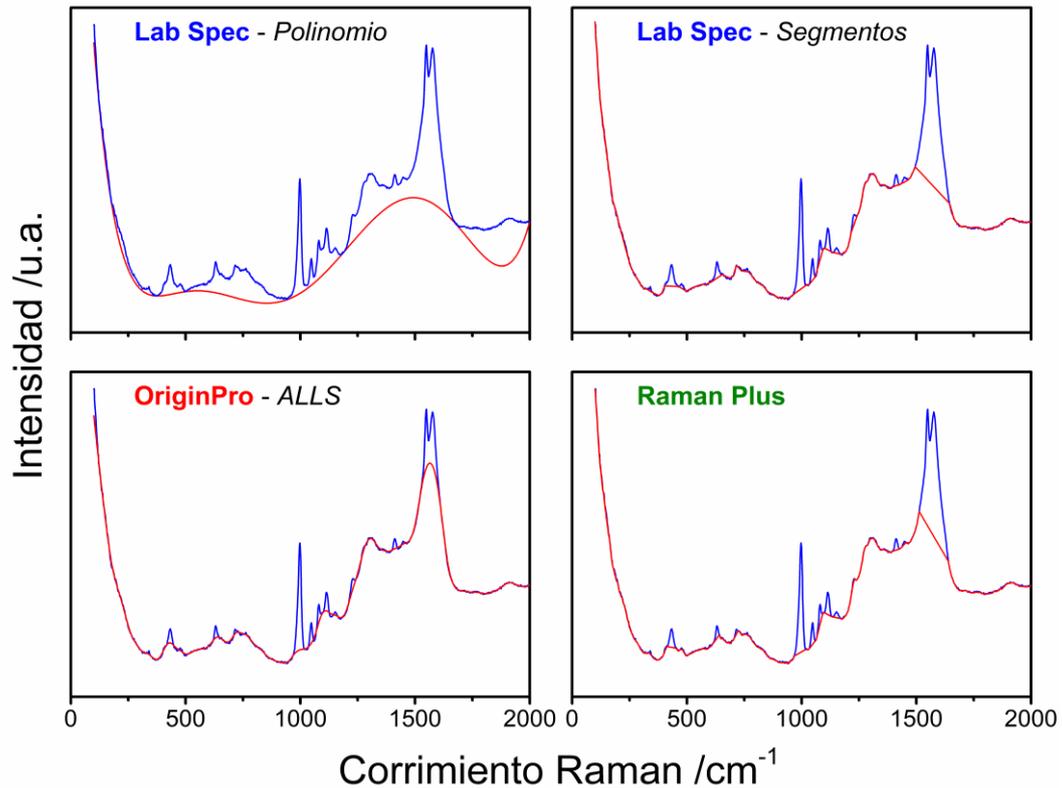


Figura C.2. Ejemplo B: Espectro Raman original (—) junto con la línea de base generada mediante distintas herramientas computacionales (—), para solución de 2MPy en contacto con película de NT-TiO₂ modificada con Ag.

Conforme al desempeño de *Raman Plus*, a partir del espectro original y la línea de base generada (**Figura C.3a**), la correspondiente sustracción aritmética permite obtener el espectro procesado o corregido por línea de base (**Figura C.3b**).

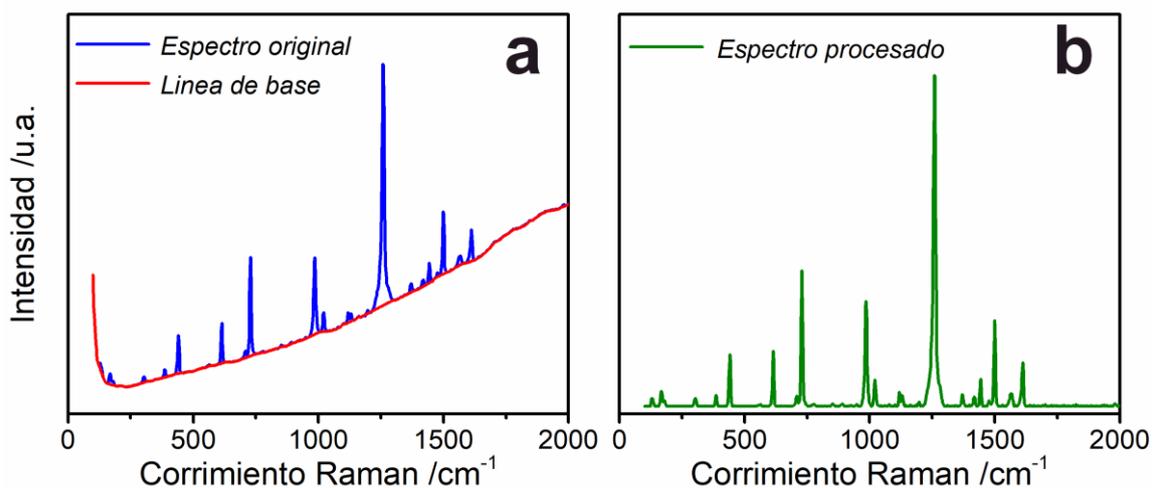


Figura C.3. Espectro Raman correspondiente 2-MPy en estado sólido: Original con la línea de base trazada mediante *Raman Plus* (a) y luego de la sustracción (b).

En cuanto al análisis cuantitativo de una señal de interés a partir de un espectro procesado (**Figura C.4**), la implementación de la Regla de Simpson $^{3/8}$ compuesta conduce a resultados estrechamente similares a los obtenidos por los demás programas disponibles (**Tabla C.1**).

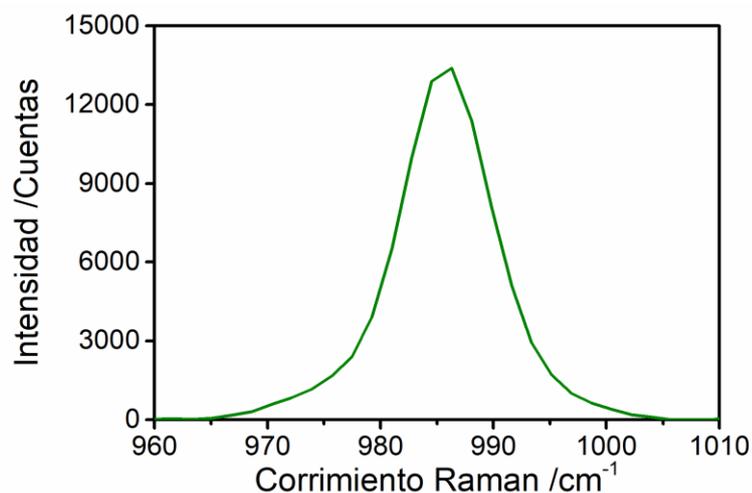


Figura C.4. Ampliación del espectro procesado de la **Figura C.3b** en torno a la señal a integrar numéricamente por la Regla de Simpson $^{3/8}$ compuesta.

Tabla C.1

Comparación de áreas entre 960 y 1007 cm^{-1} determinadas por distintos softwares.

Software	Área determinada /Cuentas cm^{-1}	Diferencia ^a
<i>Raman Plus</i>	151247	---
<i>LabSpec</i>	146435	-3,2%
<i>OriginPro</i>	151276	0,02%

^aRespecto del valor de área determinado por *Raman Plus*.

La capacidad de procesar conjuntos numerosos de espectros, no sólo reduce drásticamente los tiempos de procesamiento (**Figura C.5**), sino que además permite unificar los criterios de procesamiento y minimizar posibles errores introducidos por el operador.



```
martin@martin-X555LAB: ~/Escritorio/RamanPlus
Archivo Editar Ver Buscar Terminal Ayuda
martin@martin-X555LAB:~$ cd Escritorio/RamanPlus
martin@martin-X555LAB:~/Escritorio/RamanPlus$ time sh Start.sh
Raman Plus
[1] Línea de base
[2] Línea de base + Integrador
2
Ingrese el número de caracteres de terminación del archivo
2
Ingrese corrimiento Raman del máximo a integrar (cm^-1)
1000
65 archivos para procesar → Cantidad de archivos procesados
real    0m45,680s → Tiempo de procesamiento
user    0m28,539s
sys     0m6,718s
martin@martin-X555LAB:~/Escritorio/RamanPlus$
```

Figura C.5. Captura de pantalla de *Raman Plus* luego de la corrección por línea de base e integración numérica de un conjunto de 65 espectros en ~46 segundos.

C.5 Bibliografía del apéndice

- [1] He, S.; Zhang, W.; Liu, L.; Huang, Y.; He, J.; Xie, W.; Wu, P.; Du, C. Baseline correction for Raman spectra using an improved asymmetric least squares method. *Anal. Methods* **2014**, *6* (12), 4402-4407.
- [2] Peng, J.; Peng, S.; Jiang, A.; Wei, J.; Li, C.; Tan, J. Asymmetric least squares for multiple spectra baseline correction. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *683* (1), 63-68.

Apéndice D

Parámetros morfológicos y área electroactiva

D.1 Determinación de parámetros morfológicos

En el presente apéndice se describen las consideraciones que han sido tenidas en cuenta para la determinación de los distintos parámetros morfológicos reportados en esta Tesis Doctoral. La magnitud de cada parámetro se calculó como un valor promedio de un conjunto representativo de mediciones, mientras que el error asociado se estimó a partir de la desviación estándar y la debida propagación de errores. Además, se ilustra la metodología empleada para determinar el área electroactiva de películas de NT-TiO₂.

D.1.1 Caracterización morfológica por FE-SEM

Mediante imágenes FE-SEM de vista superior se caracterizó el diámetro interno de tubo y el tamaño de partícula en la superficie (*ver ejemplos Figuras D.1a,d*), así como también los correspondientes valores de densidad de tubos y de partículas por unidad de área.

Para la determinación del diámetro interno en la superficie, se enmascaró selectivamente cada una de las cavidades mediante el software *Gwyddion 2.5* (**Figura D.1b**). En particular, esto fue posible debido al suficiente contraste de intensidades en las imágenes. Así, por medio de este mismo software, se ajustaron con discos cada una de las regiones enmascaradas y se obtuvieron los correspondientes diámetros de cada uno de ellos, para luego llevar a cabo el análisis estadístico (**Figura D.1c**)

En cuanto a la determinación de los tamaños de partícula en la superficie, debido a que estas no exhibían contraste suficiente para ser enmascaradas selectivamente respecto de la película de NT-TiO₂, se midieron de forma manual a través del trazado de segmentos con el software *ImageJ 1.52q*. A modo ilustrativo se exhiben, acotados

con flechas amarillas, los tamaños de segmento considerados para cada una de las partículas tomadas como ejemplo (**Figura D.1d**). De esta manera, se aproximó la extensión de cada segmento al tamaño de las distintas partículas para el posterior análisis estadístico (**Figura D.1e**).

Los valores de densidad por unidad de área, tanto de tubos como de partículas en superficie, se calcularon a partir del conteo manual en las respectivas imágenes de vista superior.

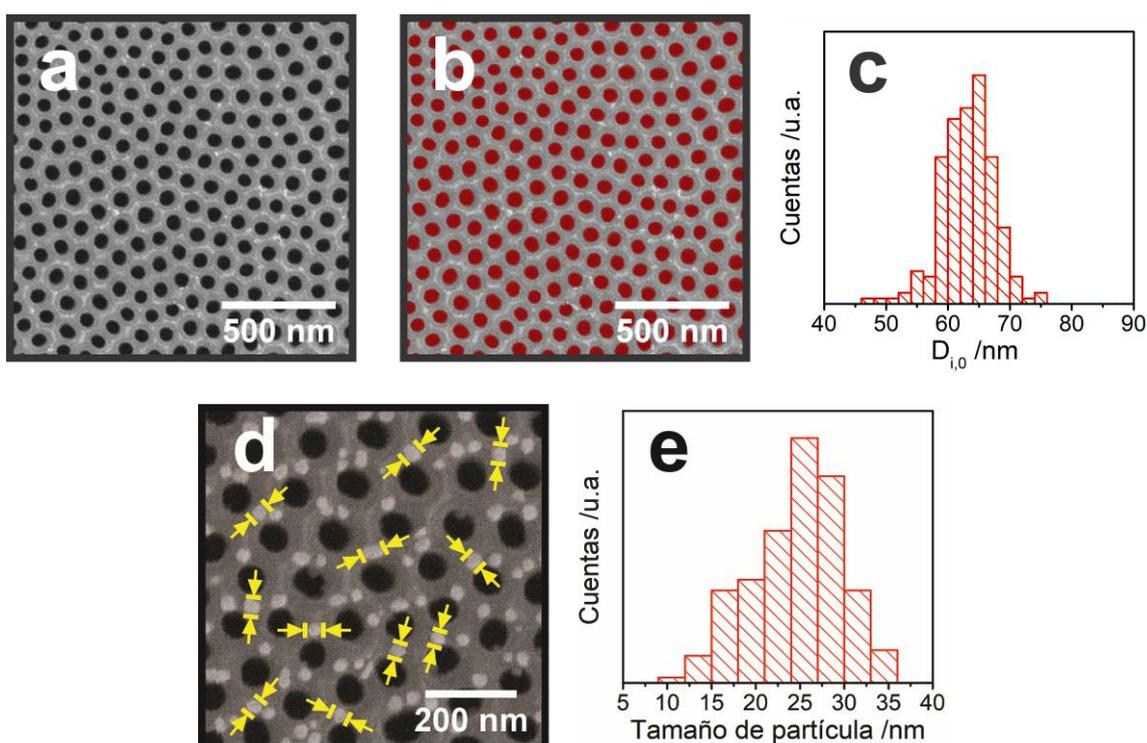


Figura D.1. Caracterizaciones por FE-SEM. Imagen original (a) y con cavidades enmascaradas (b) de vista superior de una película de NT-TiO₂. Imagen de vista superior de una película de NT-TiO₂ modificada con nanopartículas de Ag (*las flechas amarillas indican el tamaño de partícula considerado para cada caso tomado como ejemplo*) (d). Estadísticas obtenidas para el diámetro interno en la superficie (c) y para el tamaño de partícula (e).

D.1.2 Caracterización morfológica por TEM

El espesor de pared a lo largo del tubo, fueron determinados por imágenes TEM de distintos fragmentos de tubos mediante el software *ImageJ 1.52q*. Para ello, las imágenes de cada fragmento analizado se orientaron de modo tal que su eje se encontrara de forma vertical. Así, se trazaron múltiples segmentos perpendiculares al eje, en distintos puntos a lo largo del tubo, tal como se ejemplifica en la **Figura D.2**. La

extensión de cada segmento fue aproximado a los distintos valores de espesor de pared a lo largo del tubo, para luego llevar a cabo el análisis estadístico correspondiente.

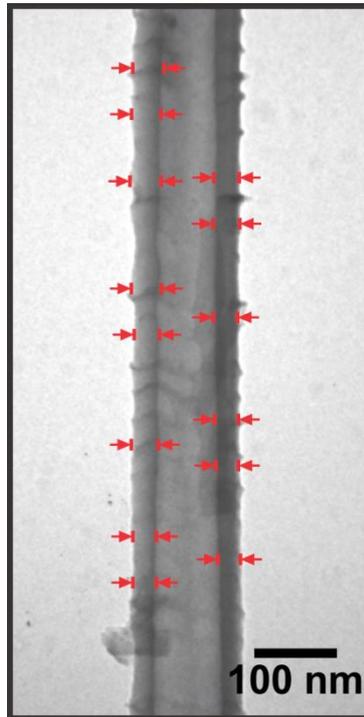


Figura D.2. Caracterización por TEM. Imagen de fragmento de nanotubo de TiO_2 orientado verticalmente. Las flechas rojas ilustran, a modo de ejemplo, la extensión de segmentos considerados para la determinación del espesor de pared a lo largo del tubo en distintos puntos del fragmento.

D.1.3 Caracterización morfológica por MC-3D

Mediante MC-3D y el software *Gwyddion 2.5* se determinó la longitud de tubo. Para ello se tomaron imágenes confocales en la región límite de películas de NT- TiO_2 con titanio expuesto tras remoción mecánica (**Figura 2.9**). De cada imagen de nivel (ver ejemplo **Figura D.3a**) se obtuvo una curva de distribución de alturas, definida por la densidad de píxeles, ρ , en función de la altura. Estas curvas se caracterizaron por presentar dos poblaciones. Una de ellas centrada a un valor de altura en torno a $0 \mu\text{m}$, la cual se corresponde con la región de titanio expuesto, y la otra a un valor mayor, asociada a la altura en la que se encuentra la superficie de la película de NT- TiO_2 (**Figura D.3c**). Ambas poblaciones pueden ser fácilmente identificadas en una representación tridimensional (**Figura D.3b**). Conforme a esto, la diferencia entre los valores a los cuales se encuentran centradas cada una de las poblaciones se corresponde

con el valor promedio del espesor de la película de óxido. Así, este espesor de película de óxido se aproximó a la longitud de tubo.

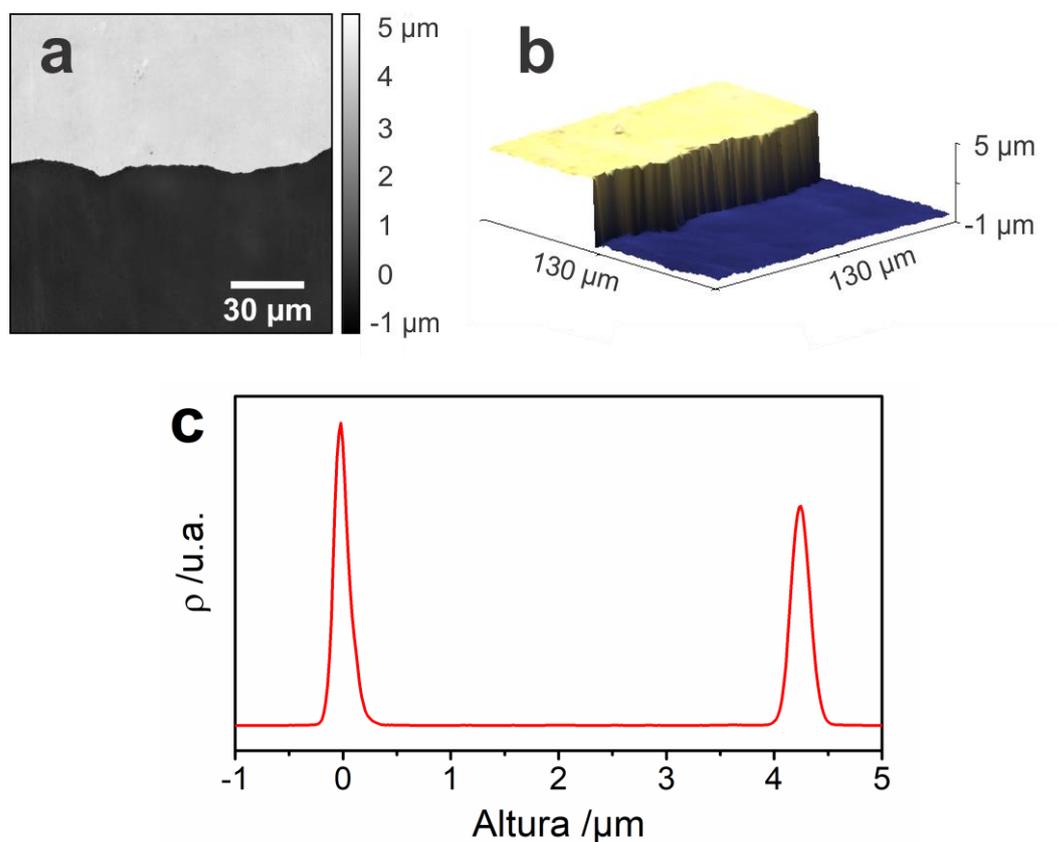


Figura D.3. Caracterización por MC-3D. Imagen de nivel obtenida en la región límite entre la película de NT-TiO₂ (*región clara*) y titanio expuesto (*región oscura*) (a), representación tridimensional (b) y curva de distribución de alturas (c).

Recientemente ha sido demostrado, por parte del grupo de investigación en el que se desarrolló esta Tesis Doctoral, que esta metodología permite una caracterización representativa y sencilla de la longitud de tubo [1], resultando una alternativa interesante a la comúnmente utilizada FE-SEM.

D.2 Determinación de área geométrica electroactiva

Tal como se introdujo en la **Sección 2.2.2.3**, para la modificación por electrodeposición se aisló eléctricamente una región de las muestras empleando resina epoxi y dejando expuesta un área de la película de NT-TiO₂, así como también una región del sustrato de Ti a partir del cual se lleva a cabo el contacto eléctrico (*ver ejemplo Figura D.4*). Para la determinación precisa del área geométrica electroactiva, se tomaron fotografías de las muestras junto a un calibre, como referencia, y las mismas se procesaron mediante el software *ImageJ 1.52q*.

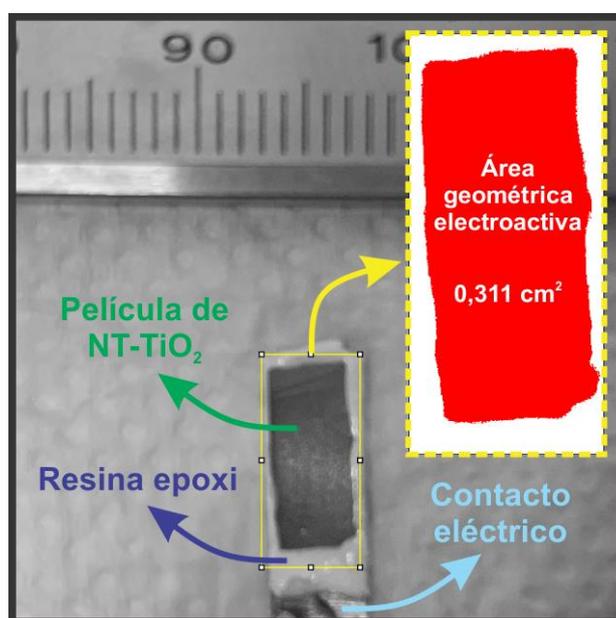


Figura D.4. Determinación del área geométrica electroactiva, tras aislar eléctricamente con resina epoxi regiones de la muestra, para la modificación por electrodeposición.

D.3 Bibliografía del apéndice

- [1] 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.

Apéndice E

Crecimiento de películas de óxido por anodizado electroquímico

En este apéndice se desarrollan los aspectos más relevantes de los modelos para películas de NT-TiO₂ mencionados en el **Capítulo 3: Modelo de Disolución Asistida por Campo (FADM) y Modelo de Molde de Burbuja de Oxígeno (OBMM)**. Originalmente propuestos para la síntesis de películas de nanoporos de Al₂O₃ (NP-Al₂O₃), estos fueron adaptados para la interpretación del mecanismo involucrado en la síntesis anódica de películas de NT-TiO₂. Si bien estos modelos presentan algunas importantes diferencias [1], ambos comparten un aspecto elemental: el crecimiento de una película de óxido sobre la superficie del sustrato metálico por la aplicación de un potencial eléctrico. Por este motivo, se comienza describiendo a grandes rasgos la teoría de crecimiento anódico por **Modelo de Campo Alto (HFM)**, comúnmente considerada en los modelos desarrollados para películas de NT-TiO₂.

E.1 Modelo de Campo Alto (HFM): Generalidades de la teoría

Propuesto por N. F. Mott y N. Cabrera en 1949 [2], este modelo fue desarrollado originalmente para describir el crecimiento anódico de **películas de óxido compactas**. El modelo cinético de crecimiento por campo alto, o de migración iónica, postula que la película de óxido compacta o barrera crece debido a la presencia de un campo eléctrico alto que produce la migración de los iones dentro de la red óxido, tras haber sido inyectados a través de las interfaces metal/óxido y óxido/electrolito. Esto conlleva a que el crecimiento del óxido en cada interfaz resulte en una proporción que se aproxima a la relación entre los números de transporte de cada uno de los iones involucrados en la reacción [3].

Considerando al crecimiento como un proceso activado por el campo, el HFM postula que la relación entre la densidad de corriente iónica (j_{ion}) con el campo eléctrico (E) viene dada por (Ec. E. 1) [4]:

$$j_{ion} = \alpha e^{\beta E} \quad (\text{Ec. E. 1})$$

en donde α y β se corresponden con parámetros cinéticos relacionados con las propiedades microscópicas de la fase óxido y la temperatura. Conforme a (Ec. E. 1), la respuesta de corriente en función del tiempo para el crecimiento de una película compacta, en condiciones potencioestáticas, presenta un comportamiento característico dado por una caída exponencial, tal como se muestra en la **Figura 3.2**. Este comportamiento responde a la variación del campo eléctrico con el espesor de la película de óxido ($MO_{n/2}$). Al inicio, los metales de transición presentan una delgada capa de óxido (de unos pocos nanómetros, 3 – 7 nm en el caso de Ti [5,6]), conocida como **película de óxido nativa** y la cual resulta de la oxidación espontánea del metal (M) por contacto con el oxígeno ambiental (**Figura E.1a**). Así, este delgado espesor, d_i , de la película de óxido nativa da lugar a un campo eléctrico al inicio del anodizado, E_i , sumamente elevado y consecuentemente a grandes valores de corriente según (Ec. E. 1). A medida que el óxido crece a potencial constante, el espesor de la película aumenta (d_x) y el campo eléctrico, responsable de promover la migración de iones a través de ella, disminuye (E_x) (**Figura E.1b**). Así, conforme se extiende el anodizado, el campo disminuye continuamente hasta que la velocidad de crecimiento del óxido se vuelve despreciable. Debido a esto, las películas compactas de óxido presentan un espesor que por lo general no supera las centenas de nanómetros [7].

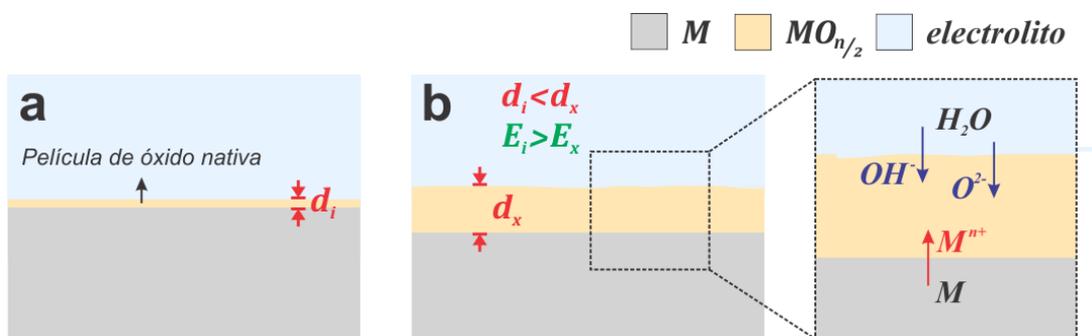
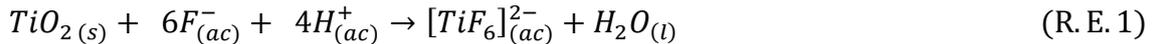


Figura E.1. Película de óxido nativa, con espesor d_i , al momento de iniciar el anodizado (a) y película compacta de óxido, con espesor d_x , después de un cierto tiempo de haber comenzado el anodizado (b). En la ampliación se exhibe la inyección y el sentido de migración de iones.

E.2 Modelo de Disolución Asistida por Campo (FADM)

Siendo uno de los primeros modelos propuestos y con gran trascendencia hasta la actualidad, el FADM centra su interpretación fenomenológica en un proceso de disolución química, principalmente localizada, del TiO_2 . Específicamente, el modelo propone que la disolución química es promovida por especies fluoruro que conducen a la formación de $[TiF_6]^{2-}$ (R. E. 1) [8], un complejo altamente soluble en agua.



Según el FADM, durante los primeros estadios del anodizado, un proceso de nucleación de poros tiene lugar sobre la superficie de una película de TiO_2 compacta, paralelamente a su crecimiento por HFM (**Figura E.2**).

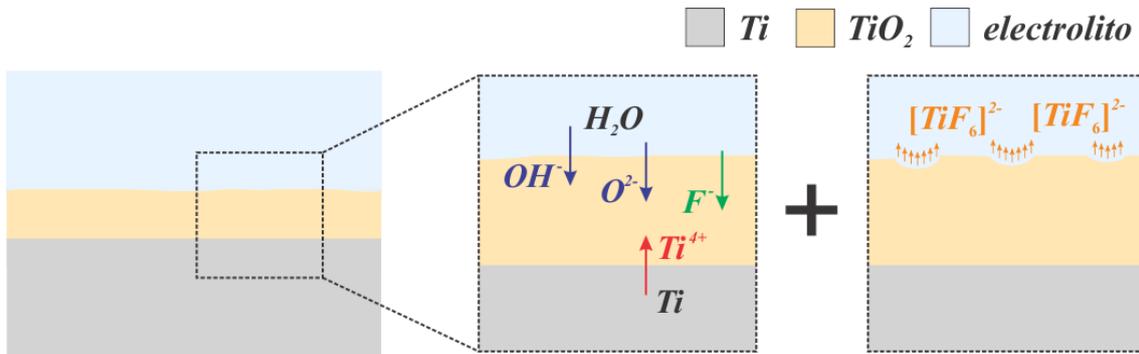


Figura E.2. Crecimiento de una película compacta de TiO_2 , con inyección y migración de iones, en paralelo con la nucleación de poros por disolución química localizada en la superficie.

En particular, se ha propuesto que la nucleación se da preferentemente en irregularidades de la superficie del óxido por **disolución química asistida por campo** (definida en la **Sección 3.2.1**). En términos de la energía libre de Gibbs de formación (ΔG_T°), es importante tener en cuenta que:

$$|\Delta G_{298K}^\circ([TiF_6]^{2-}) = -2218,4 \text{ kJ mol}^{-1}| > |\Delta G_{298K}^\circ(TiO_2) = -821,3 \text{ kJ mol}^{-1}|^{22}$$

por lo que la disolución química, según (R. E. 1), no requiere de la acción de un campo eléctrico para tener lugar [9]. En este sentido, el campo eléctrico es responsable del grado de localización de la disolución química y no de su espontaneidad. Así, una vez nucleados los poros, el mayor campo eléctrico sobre la base de estos (por su mayor

²² Datos termodinámicos extraídos de Ref. [9]

proximidad a la interfaz Ti/TiO₂) favorece la disolución química en esta región, tornándose cada vez más localizada con el crecimiento de la película (**Figura E.3**).

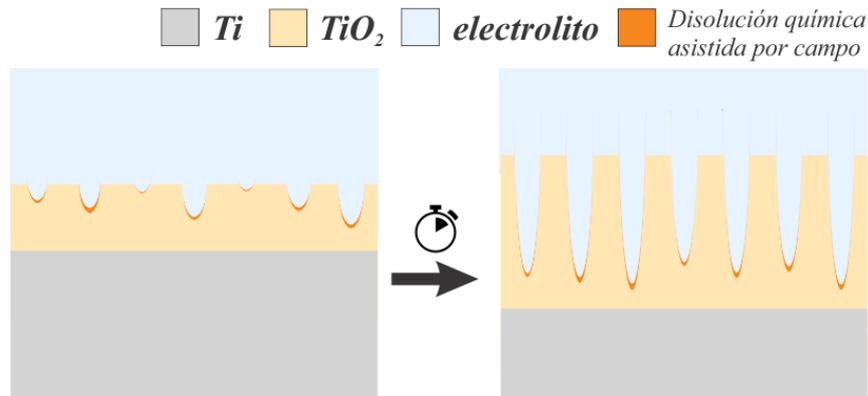


Figura E.3. Evolución temporal de películas porosas de TiO₂ por disolución química asistida por campo en las bases de los poros.

Sumado a esto, el desarrollo hacia una morfología tubular en lugar de la obtención de una estructura enteramente porosa, como la observada en membranas anódicas de Al₂O₃, ha sido atribuido a efectos de disolución química. En referencia a esto último, se ha planteado que durante el anodizado de Ti se produce la acumulación de iones fluoruro en una región interporo, la cual resulta susceptible a efectos de disolución química para la diferenciación de poros a tubos [10]. Sin embargo, este modelo, por sí sólo, no explica el origen de esta acumulación de iones fluoruro [9]. Asimismo, el momento en el cual se produce esta diferenciación aún no está claro, aunque es ampliamente aceptado que el contenido de agua en el baño electrolítico tiene un rol determinante en este proceso [9,11].

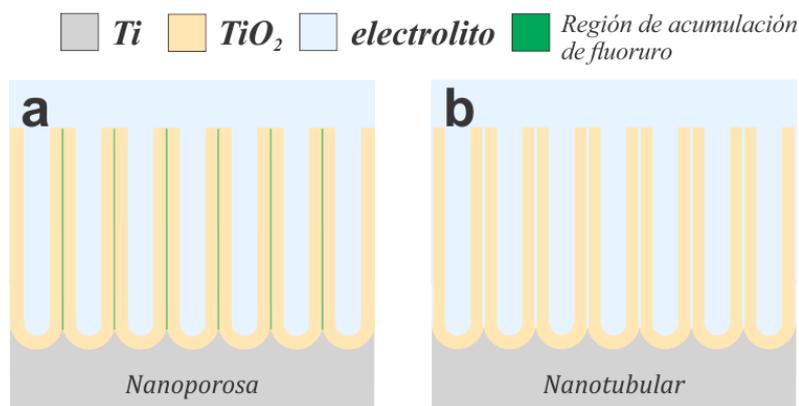


Figura E.4. Proceso de diferenciación desde una estructura nanoporosa con acumulación de fluoruro en regiones interporo (a) hacia una estructura nanotubular (b) por disolución química.

Tal como fue mencionado, el HFM contempla que el crecimiento del óxido puede darse tanto en la interfaz metal/óxido, como en la interfaz óxido/electrolito [12]. Según el FADM, esto no es extensivo a películas nanoporosas y/o nanotubulares, sobretodo en el estadio de nucleación, ya que las cavidades tenderían a ser llenadas/cubiertas por óxido en caso de que su crecimiento sea posible en la interfaz óxido/electrolito [9]. En virtud de esto, al momento de la nucleación, algunos autores consideran que el crecimiento del óxido en las dos interfaces, según el HFM, debe cambiar de forma tal que este se manifieste solo en la interfaz metal/óxido [1]. Aún así, no hay evidencia suficiente como para suponer que el crecimiento tenga que darse en ambas interfaces desde el inicio del anodizado, por lo que algunas consideraciones respecto del HFM original han de ser tenidas en cuenta para su adaptación a modelos para películas nanotubulares/nanoporosas [9].

En este contexto, la presencia de iones F^- en el medio tendría un rol importante en la inhibición del crecimiento en la interfaz óxido/electrolito. Por un lado, como ya se ha mencionado, estos aniones conducen a la disolución química del óxido en la interfaz óxido/electrolito según (R. E. 1), mientras que por otro lado, estos también promueven un proceso conocido como **eyección asistida por campo** (del inglés *field-assisted ejection*) [7,9,13]. En este, los iones Ti^{4+} que migran a lo largo de toda la película y alcanzan la interfaz óxido/electrolito, son eyectados de la fase óxido hacia el electrolito con el acomplejamiento mediante las especies F^- (R. E. 2).



Conforme a esto, la **eyección asistida por campo** puede manifestarse desde el comienzo del anodizado, sin la necesidad de considerar un crecimiento en las dos interfaces desde el inicio del anodizado.

Adicionalmente, se ha propuesto que los procesos asistidos por campo, como la disolución química (R. E. 1) y la eyección de iones (R. E. 2), mantienen un espesor en la base de los tubos/poros suficientemente delgado como para propiciar el transporte de iones a través de estos (**Figura 1.21**), lo que favorece el crecimiento de la película hasta que efectos de transporte de especies (específicamente la difusión de F^- y/o $[TiF_6]^{2-}$ hacia la base y/o la boca de los tubos, respectivamente) comienzan pesar sobre la cinética [14].

Finalmente, la disolución química en medios ácidos preparados con HF ha sido considerada como la principal limitante de la longitud de las películas obtenidas. En este sentido, se ha propuesto que las condiciones de acidez son suficientemente agresivas como para restringir el crecimiento de las películas a valores que normalmente no llegan a superar 1 μm [8]. Conforme a esto, la implementación de medios orgánicos contenedores de agua y especies fluoradas, como NH_4F , ralentizan el proceso de disolución química por efecto de la viscosidad del medio, logrando obtener películas de nanotubos con mayor longitud [7,9].

E.3 Modelo de Molde de Burbuja de Oxígeno (OBMM)

Propuesto en la última década [1], el OBMM enfatiza su discusión en torno a reacciones de evolución de oxígeno que tiene lugar, tanto en la fase óxido como en la interfaz óxido/electrolito, y a diferencia del modelo FADM, no le confiere demasiada relevancia a la disolución química.

En particular, este modelo nuclea una serie de procesos de mayor complejidad a los considerados por el FADM. Uno de estos procesos, conocido como **avalancha electrónica** (AB – del inglés *Avalanche Breakdown*) [15–17], implica un flujo amplificado de electrones a través de una fase óxido, el cual es observado durante el anodizado de metales en determinadas condiciones experimentales. Es decir que, sumado al flujo de iones (j_{ion-} densidad de corriente iónica) que promueven el crecimiento de la película de óxido, existe una contribución a la densidad de corriente total de anodizado, j , debido al flujo de electrones (j_{e-} densidad de corriente electrónica) a través del óxido. Para explicar el origen de la **avalancha electrónica**, se ha propuesto que las especies químicas presentes en el electrolito son incorporadas a la película durante el anodizado y, eventualmente, son ionizadas por acción del campo eléctrico [16,17]. Como consecuencia, los electrones generados son inyectados a la banda de conducción del óxido, del mismo modo que los electrones resultantes de la reacción de evolución de oxígeno en la interfaz óxido/electrolito (R. E. 3), cuando el sobrepotencial es suficientemente alto.



Conforme a esto, los **electrones semilla**²³ son acelerados por el campo eléctrico en dirección hacia la interfaz metal/óxido. Esta aceleración puede ser suficientemente energética como para que se produzcan nuevas ionizaciones durante eventuales colisiones con otros iones presentes en la película [15]. Así, estos eventos pueden replicarse a lo largo del recorrido de los electrones hacia la interfaz metal/óxido, produciéndose la amplificación de la corriente electrónica (**avalancha electrónica o de electrones**).

²³ El término **electrones semilla** ha sido introducido para hacer referencia a aquellos electrones inyectados a la banda de conducción del óxido por la ionización de especies químicas incorporadas en la película de óxido y/o por la reacción de evolución de oxígeno en la interfaz óxido/electrolito.

Conforme a esto, la densidad de corriente electrónica (j_e) depende sensiblemente del espesor de la película (d), según (Ec. E. 2).

$$j_e = j_{e0} e^{\theta d} \quad (\text{Ec. E. 2})$$

En esta última expresión, j_{e0} es una densidad de corriente electrónica primaria definida por el flujo de electrones semilla y θ es un coeficiente de ionización por colisión. Esta relación puede ser entendida a partir de la mayor probabilidad de amplificación de la j_e con la distancia, respecto a la interfaz metal/óxido, desde la cual se generan los electrones semilla. En este sentido, el mecanismo de AB es considerado activo cuando la película alcanza un valor de espesor crítico, $d_{\text{crítico}}$ [1,15].

Si bien desde sus orígenes, a mediados de la década de 1980, el mecanismo de avalancha electrónica ha sido asociado con la formación de poros en películas de óxido [18], sorprendentemente tuvieron que pasar muchos años hasta que fuera incorporado en modelos fenomenológicos de formación y crecimiento de películas de NT-TiO₂. Una de las razones que ha llevado a su consideración, fue la observación de cavidades huecas dentro de películas de TiO₂ obtenidas por anodizado a potenciales mayores a ~7,5 V en electrolitos de pentaborato de amonio [19]. Referido a esto, se ha propuesto que la formación de estas cavidades tiene lugar en condiciones de conducción tanto iónica como electrónica a través del óxido, es decir, de migración de iones por el HFM y de electrones por la AB. Así, los iones O^{2-} , que se encuentran migrando a través de la película, pueden perder sus electrones por efecto de la AB, produciéndose la formación de O_2 dentro de la película, acorde a (R. E. 4) [20].



En base a lo descrito y retomando los enfoques del OBMM, este modelo plantea que durante el crecimiento de la película compacta, al inicio del anodizado, se produce la contaminación del óxido con especies presentes en el electrolito, entre ellas aniones F^- , en una región próxima a la interfaz óxido/electrolito (**Figura E.5**) [1]. Así, al alcanzar un valor de $d_{\text{crítico}}$, se activa la avalancha electrónica con la consecuente formación de burbujas de oxígeno en el interior de la película de TiO₂.

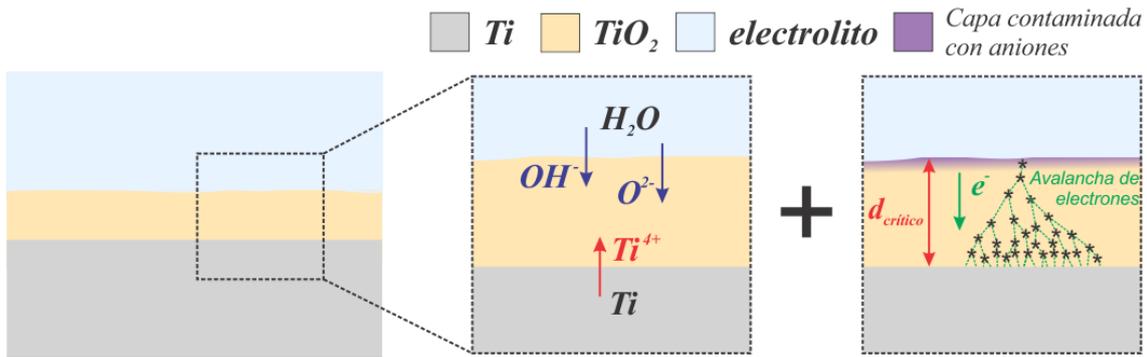


Figura E.5. Crecimiento de una película compacta de TiO_2 , con inyección y migración de iones, en simultáneo con la avalancha electrónica activada cuando la película alcanza un espesor crítico, $d_{\text{crítico}}$. Se han representado los eventos de ionización (*) conforme los electrones son acelerados hacia la interfaz Ti/TiO_2 .

Existe evidencia contundente referida a la formación interna de burbujas de O_2 en películas de TiO_2 , así como también en películas de óxidos de metales como Al [21], W [22] y Hf [23]. Debido a que la presencia de estas burbujas representa un obstáculo para los iones durante su migración dentro de la película, los mismos se transportan con una trayectoria que rodea a estas (**Figura E.6**). En este sentido, la migración localizada de iones en películas de óxido ha sido asociada a efectos de plasticidad por parte del material [22]. Conforme a esto, y debido a la gran presión que ejercen estas burbujas, las mismas se expanden, teniendo la posibilidad de coalescer y también de escapar de la fase óxido con el tiempo.

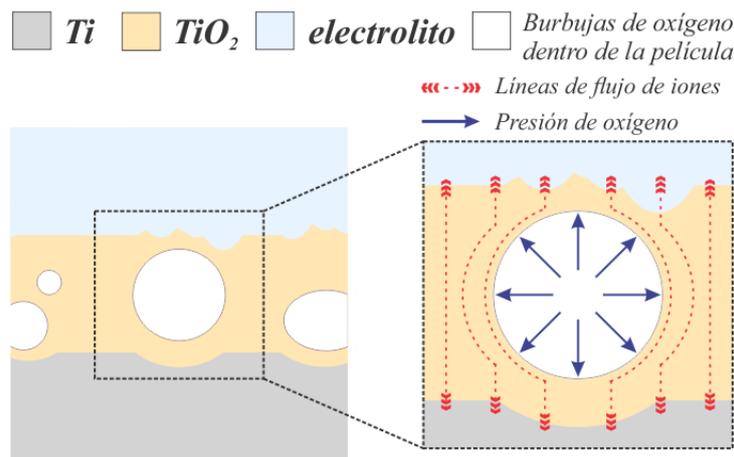


Figura E.6. Formación de burbujas de oxígeno dentro de la película de óxido por efectos de la avalancha electrónica. En la ampliación se representan las líneas de flujo de iones por la presencia de la burbuja y la presión que ejerce el O_2 sobre las paredes de esta.

En base a estas consideraciones, el OBMM plantea que tras la formación y el crecimiento de las burbujas, por efectos de disolución química en distintos puntos de la superficie, se produce la apertura de las cavidades que las contienen (**Figura E.7**). Esto conduce a la liberación del O_2 confinado y al llenado de la cavidad por el ingreso de electrolito. Así, se establecen nuevas regiones de la película con menor espesor ($d_{II} < d_I$) (**Figura E.7 - ampliación**), a través de las cuales se presume que el transporte de especies tendrá lugar [1].

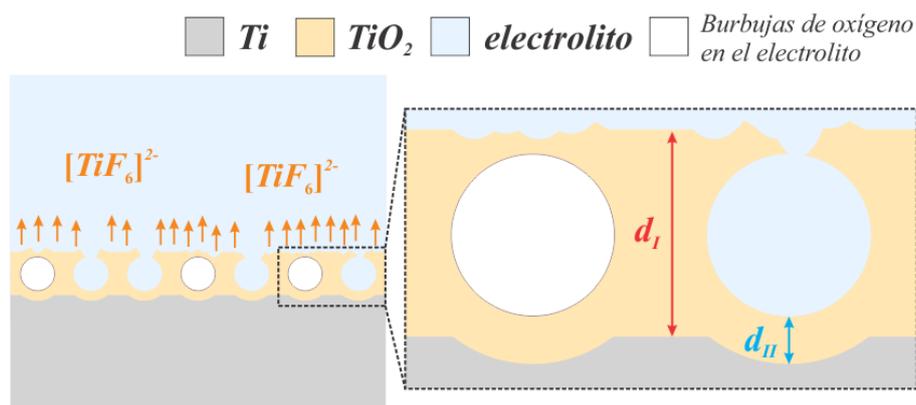


Figura E.7. Apertura de burbujas de oxígeno, formadas dentro de la película, por disolución química de la región más superficial del óxido. En la ampliación se exhiben a modo comparativo las distancias de transporte de las especies en distintos puntos de la película.

Tras la apertura, la evolución de oxígeno continúa en la interfaz óxido/electrolito en la base de la cavidad, según (R.E.3). Simultáneamente, la migración de iones promueve el crecimiento del óxido en las dos interfaces: Ti/TiO_2 y TiO_2 /electrolito. Sin embargo, a diferencia del crecimiento habitualmente observado según el HFM, el óxido formado es continuamente desplazado hacia los contornos de la cavidad, a través del mecanismo conocido como **flujo plástico** (**Figura E.8**). Referido a esto, se ha reportado importante evidencia experimental, basada en marcadores, que avalan el concepto de crecimiento por **flujo plástico** en películas anódicas de $NP-Al_2O_3$ [24–26] y de $NT-TiO_2$ [3]. Cabe mencionar, que si bien el mecanismo de flujo plástico ha sido introducido en esta oportunidad para el OBMM, algunos autores lo han incorporado al FADM en su interpretación fenomenológica [7,13].

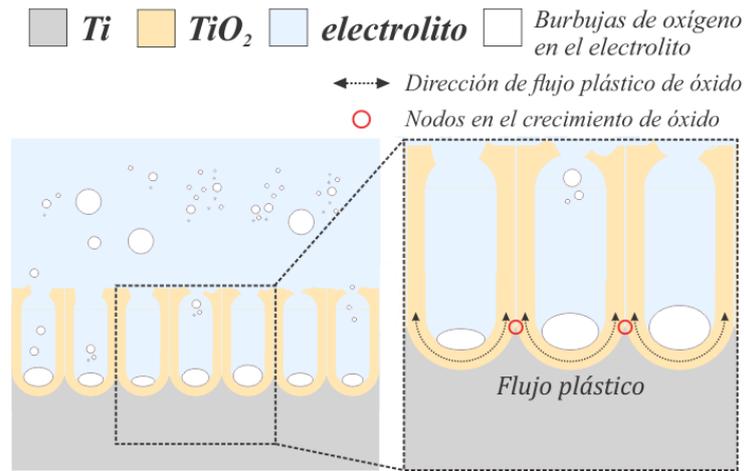


Figura E.8. Crecimiento de la película nanotubular de TiO₂ con la continua evolución de oxígeno en la base de los tubos. En la ampliación se exhibe el flujo plástico continuo de óxido hacia los laterales de los tubos y los nodos en donde se presume que el crecimiento axial del óxido está inhibido.

Finalmente, las películas nanoporosas y/o nanotubulares se caracterizan por presentar una base con terminaciones cóncavas/semiesféricas (**Figura 3.1**). Según el OBMM, esto es producto de la gran presión que ejercen las burbujas de O₂ durante su formación y crecimiento (**Figura E.6**) [1,23]. Conforme a esto, el OBMM plantea que la formación de nanotubos diferenciados, en lugar de nanoporos, se debe a la supresión del crecimiento del óxido en puntos adyacentes (aquí llamados **nodos**) a tubos vecinos. Específicamente, el modelo plantea que, en función de la concavidad de la interfaz metal/óxido, el campo eléctrico promueve la migración iones hacia alguno de los dos tubos y no sobre el eje de crecimiento de la película.

E.4 Bibliografía del apéndice

- [1] 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 (32), 12474-12481.
- [2] Cabrera, N.; Mott, N. F. Theory of the oxidation of metals. *Reports Prog. Phys.* **1949**, 12 (1), 163-184.
- [3] 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 (9), 487.

- [4] Dignam, M. J. The Kinetics of the Growth of Oxides. En *Electrochemical Materials Science*; Springer, **1981**; pp 247-306.
- [5] Liu, X.; Chu, P. K.; Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2004**, *47* (3-4), 49-121.
- [6] Fadl-allah, S. A.; Mohsen, Q. Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256* (20), 5849-5855.
- [7] Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (13), 2904-2939.
- [8] Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Mukherjee, N.; Grimes, C. A. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *J. Mater. Res.* **2003**, *18* (11), 2588-2593.
- [9] 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* (12), 377-406.
- [10] Berger, S.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P. Transition from Nanopores to Nanotubes : Self-Ordered Anodic Oxide Structures on Titanium-Aluminides. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (10), 3245-3247.
- [11] 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* (9), 1184-1186.
- [12] Khalil, N.; Leach, J. S. L. The anodic oxidation of valve metals—I. Determination of ionic transport numbers by α -spectrometry. *Electrochim. Acta* **1986**, *31* (10), 1279-1285.
- [13] Albu, S. P.; Taccardi, N.; Paramasivam, I.; Hebert, K. R.; Schmuki, P. Oxide Growth Efficiencies and Self-Organization of TiO₂ Nanotubes . *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (8), 697-703.
- [14] Macak, J. M.; Hildebrand, H.; Marten-Jahns, U.; Schmuki, P. Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *621* (2), 254-266.
- [15] Albella, J. M.; Montero, I.; Martínez-Duart, J. M. A theory of avalanche breakdown during anodic oxidation. *Electrochim. Acta* **1987**, *32* (2), 255-258.
- [16] Albella, J. M.; Montero, I.; Martínez-Duart, J. M. Electron Injection and Avalanche during the Anodic Oxidation of Tantalum. *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131* (5), 1101-1104.
- [17] Montero, I.; Albella, J. M.; Martínez-Duart, J. M. Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta₂O₅ Films. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132* (4), 814-818.

- [18] Fernandez, M.; Albella, J. M. Pore formation during the breakdown process in anodic Ta₂O₅ films. *Electrochem. Acta.* **1987**, 32 (1), 171-174.
- [19] Habazaki, H.; Uozumi, M.; Konno, H.; Shimizu, K.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corros. Sci.* **2003**, 45 (9), 2063-2073.
- [20] Mazzarolo, A.; Curioni, M.; Vicenzo, A.; Skeldon, P.; Thompson, G. E. Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. *Electrochim. Acta* **2012**, 75, 288-295.
- [21] Zhu, X.; Liu, L.; Song, Y.; Jia, H.; Yu, H.; Xiao, X.; Yang, X. Oxygen bubble mould effect: serrated nanopore formation and porous alumina growth. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2008**, 139 (9), 999-1003.
- [22] Chen, W.-H.; Lai, M.-Y.; Tsai, K.-T.; Liu, C.-Y.; Wang, Y.-L. Spontaneous Formation of Ordered Nanobubbles in Anodic Tungsten Oxide during Anodization. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (38), 18406-18411.
- [23] Qiu, X.; Howe, J. Y.; Cardoso, M. B.; Polat, O.; Heller, W. T.; Parans Paranthaman, M. Size control of highly ordered HfO₂ nanotube arrays and a possible growth mechanism. *Nanotechnology* **2009**, 20 (45), 455601.
- [24] Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Garcia-Vergara, S. J.; Iglesias-Rubianes, L.; Blanco-Pinzon, C. E. A Tracer Study of Porous Anodic Alumina. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9 (11), 47.
- [25] Baron-Wiecheć, A.; Burke, M. G.; Hashimoto, T.; Liu, H.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H.; Ganem, J. J.; Vickridge, I. C. Tracer study of pore initiation in anodic alumina formed in phosphoric acid. *Electrochim. Acta* **2013**, 113, 302-312.
- [26] Garcia-Vergara, S. J.; Skeldon, P.; Thompson, G. E.; Habazaki, H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochim. Acta* **2006**, 52 (2), 681-687.