

EFECTO DEL VOLTAJE SOBRE LA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE TiO_2 VÍA ANODIZADO ELECTROQUÍMICO

EFFECT OF VOLTAGE ON TiO_2 NANOSTRUCTURED BY ELECTROCHEMICAL ANODIZATION

Heiddy P. Quiroz[†], Anderson Dussan[†], Francisco Quintero[‡],
Pedro J. Arias[‡], Hugo R. Zea[‡]

[†]Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

[‡]Grupo de Investigación en Materiales, Catálisis y Medio Ambiente, Departamento Ingeniería Química y Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

(Recibido: Octubre/2014. Aceptado: Diciembre/2014)

Resumen

En este trabajo se fabricaron arreglos de nanotubos de TiO_2 por el método de anodizado electroquímico usando tanto para el ánodo como para el cátodo láminas de Ti y diferentes voltajes de anodización. Para la preparación de las muestras se usó una mezcla de agua y solución de etilenglicol a temperatura ambiente cambiando el tiempo de síntesis durante la reacción. Se realizaron procesos de recocido a todas las muestras en el rango entre 273 y 723 K, sin observarse cambios en las propiedades morfológicas del material. A partir de medidas de difracción de rayos X fueron identificadas las fases rutilo y anatasa en todas las muestras; cuando la temperatura de recocido superó los 723 K, se observó un cambio estructural de la fase anatasa a rutilo. A partir de medidas de SEM se observó que el tamaño del diámetro interno de los nanotubos varió entre 37 nm y 41 nm cuando el voltaje de anodización fue alternante y constante, respectivamente. Se observó que

un tamaño de $\sim 6 \mu\text{m}$ de longitud y 29,56 nm de espesor de la barrera del tubo están influenciados por el voltaje de anodización constante de 80 V; sin embargo nanotubos con forma de guadua se evidenciaron cuando se aplicó un voltaje alternante de 80 V y 20 V durante 1 minuto y 5 minutos respectivamente. Se presenta una correlación entre los parámetros de síntesis y las propiedades morfológicas.

Palabras clave: TiO_2 , Titanio, Nanotubos

Abstract

In this work TiO_2 nanotubes arrays were obtained by electrochemical anodization method using Ti foil, both anode and cathode, and under different anodization voltages. A mix of water and ethylene glycol as electrolyte was used at environment temperature for several times of reaction. Annealing process to TiO_2 samples were realized at temperature between 273 and 723 K without changes on morphological properties. Rutile and anatase phases were identified by X-ray diffraction measurements in all samples and a change of anatase to rutile phase was observed at biggest annealing temperature ($T=723$ k). From SEM measurements the inner diameter size for nanotubes were obtained, varying between 37 nm and 41 nm when anodizing voltage was alternant and constant, respectively. Nanotubes with $\sim 6 \mu\text{m}$ of length and 29.56 nm thickness of barrier layer were obtained as influence of the anodization voltage of 80 V fixed; however nanotubes with bamboo form were observed at alternant voltage of 80 and 20 V during 1 minute and 5 minutes, respectively. A correlation between deposition parameters and morphological properties is presented.

Keywords: TiO_2 , Titanium, Nanotubes

Introduction

Durante los últimos años, el dióxido de titanio o titania (TiO_2) ha sido el centro de atención de investigaciones por su amplia aplicación en la conversión de energía solar,[1] fotocatalisis,[2]

sensores de H_2 ,[3] aplicaciones biomédicas,[4] entre otras. Entre las técnicas más usadas para la síntesis de películas delgadas de TiO_2 se encuentra la deposición química en fase de vapor (CVD – Chemical Vapor Deposition),[5] magnetrón sputtering,[6] atomización pirolítica,[7] anodizado electroquímico,[8] etc, siendo ésta última la más usada por su fácil control de los parámetros de síntesis y de bajo costo en comparación con aquellas que requieren condiciones de vacío.

El interés de la investigación de nanotubos de TiO_2 formados por anodizado electroquímico ha aumentado progresivamente con un énfasis en el estudio de los parámetros de síntesis para la obtención de nanotubos con una alta alineación ordenada y la obtención de fases puras a temperatura ambiente;[9] lo anterior ha permitido el establecimiento de la influencia de la corriente de anodización sobre la formación de los nanotubos,[8] así como también la concentración en la solución, el tiempo de la reacción y el tipo de electrolito en la mezcla.[8, 10]

El TiO_2 , como un material semiconductor importante para el desarrollo de dispositivos, presenta cuatro fases características como son las fases TiO_2 , rutilo, anatasa y brookita;[8] entre las cuales la fase rutilo es la más estable termodinámicamente, mientras que las otras dos son consideradas fases metaestables y dependientes de la temperatura.[8, 11]

En este trabajo se presenta un estudio de la influencia del voltaje de anodización (V) como aporte fundamental en la fabricación de nanotubos a partir de las variaciones de V a diferencia de la consideración en cambios del parámetro referido a la corriente, como ha sido reportado hasta el momento en la literatura;[8] adicionalmente, se reporta de manera novedosa el uso del mismo material de Ti como ánodo y cátodo durante la preparación de las muestras. Se realizaron medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD) para el estudio de las propiedades morfológicas y estructurales, respectivamente.

Materiales y Métodos

Para este trabajo se fabricaron nanotubos de TiO_2 a partir de la anodización de láminas delgadas de titanio (Ti) de 2×4 cm, un espesor de $50 \mu\text{m}$ y 99.96 % de pureza, las cuales fueron sometidas a un proceso de limpieza con metano y secadas con aire. La solución en la cual se realizó la anodización de las láminas de Ti , contiene etilenglicol, agua destilada y fluoruro de amonio (NH_4F).

En la primera etapa de fabricación, se disuelve el agua destilada y el NH_4F en 126 ml de etilenglicol agitando a 120 rpm; posteriormente se introducen en la solución, de forma vertical y paralela, dos láminas de Ti que cumplen con la función de ánodo y cátodo a una distancia de 2 cm entre ellas y conectadas a una fuente DC, sin dejar de agitar la solución.

El perfil de voltaje aplicado fue de onda cuadrada, iniciando con 80 V durante 1 min alternado por un voltaje de 20 V por 5 min, por un periodo de 2 h. Con el fin de observar la dependencia de la morfología de los nanotubos con el voltaje aplicado, se realizó la preparación de las nanoestructuras a partir de valores constantes de voltaje: 20 V, 40 V, 80 V, durante 45 min para evitar alcanzar el electropulido.

Posterior al proceso de anodizado, se realizaron tratamientos térmicos que consistieron en recocidos de las muestras a 373K y 723K; en todos los casos las muestras fueron recocidas a presión atmosférica y durante 1 h cada una con el fin de analizar la estabilidad de las fases cristalinas, cambios en la morfología y su correlación con las propiedades estructurales.

Los nanotubos de TiO_2 fueron caracterizados a través de patrones de difracción de rayos X utilizando el difractorómetro Empyrean de PANalytical, equipado con una fuente de $Co-K\alpha$: 1.7890 \AA , a una diferencia de potencial de 40 kV, una corriente de 40 mA y un detector PIXcel^{3D} 2×2 . El software empleado para el cotejo de los resultados fue el X'Pert HighScore Plus por medio de refinamiento Rietveld y la simulación de las estructuras cristalinas complementado con el software Jmol.

El estudio de la topografía de los nanotubos de TiO_2 se realizó a partir de medidas de microscopia electrónica de barrido utilizando un microscopio VEGA3 SB con un filamento de tungsteno, un voltaje de aceleración de 4.89 kV, en condiciones de bajo vacío ($\sim 10^{-3}$ mbar) y con un detector XFlash Detector 410M.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presenta el patrón de XRD de las muestras con NH_4F a 0.5 wt % y 2 wt % de H_2O , denominada muestra 6 (donde wt % es el porcentaje en peso en la solución (Etilenglicol + H_2O + NH_4F)), con un perfil de voltaje aplicado de onda cuadrada, iniciando con 80 V durante 1 min alternado por un voltaje de 20 V por 5 min, por un periodo de 2 h. A través de refinamiento Rietveld se encontraron las fases presentes en los nanotubos de TiO_2 a partir de los patrones de XRD que se encuentran en la Figura 1.

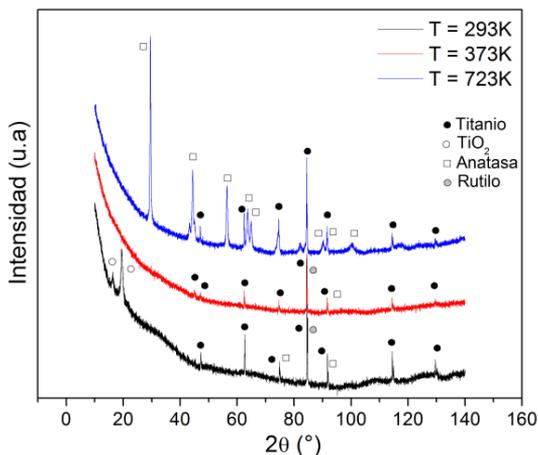


FIGURA 1. Patrones de XRD de los nanotubos de TiO_2 variando la temperatura de recocido en la muestra 6 (2 wt % de H_2O y 0.5 wt % de NH_4F).

A partir de la Figura 1 se puede observar que al aumentar la temperatura de 293 K a 373 K, desaparece la fase asociada al

polimorfo TiO_2 (PDF 01-082-1123) y no se observan variaciones considerables en las intensidades de los picos, siendo esto un indicativo de la no presencia de cambios importantes en la cristalinidad de la muestra. A 723 K se observa la aparición de picos asociados a la fase Anatasa (PDF 01-073-1764), la desaparición de la fase Rutilo (PDF 01-075-1748) y un aumento en la intensidad de los picos, así como también una disminución del halo amorfo y asociado esto al aumento en la fracción cristalina de los nanotubos. La contribución amorfa presente en las muestras se evidenció con la forma característica del patrón de difracción observado para la región de 2θ comprendida entre 10° y 40° . (ver Figura 1)

Las muestras preparadas por el método de anodizado electroquímico presentan un carácter amorfo y aumentan su cristalinidad con recocidos a alta temperatura alrededor de 700 K, lo cual se ha evidenciado en las muestras de TiO_2 a través de los espectros de XRD mostrados en la Figura 1. Lo anterior ha sido reportado en muestras de TiO_2 preparadas por otros métodos como sol-gel.[11]

En la Figura 2 se muestran las micrografías SEM de los nanotubos de TiO_2 después del proceso de recocido, de las muestras presentadas en la Figura 1.

Como se puede observar en la Figura 2 las superficies de las muestras se caracterizan por la formación homogénea de nanotubos, donde la morfología de la superficie no se ve alterada por los procesos de recocido ni las variaciones de las temperaturas, a diferencia de lo observado en la estructura cristalina (ver Figura 1). En la Figura 2a) se detalla claramente la formación de los nanotubos en la parte superior de la superficie de la lámina de Ti y los rastros dejados a manera de huellas por la capa sólida de Ti luego del desprendimiento de los nanotubos. La longitud de los nanotubos calculada se encontró alrededor de los $6.70 \pm 1.84 \mu m$ mientras que el tamaño del diámetro interno de los nanotubos fue de $41.75 \pm 0.83 nm$.

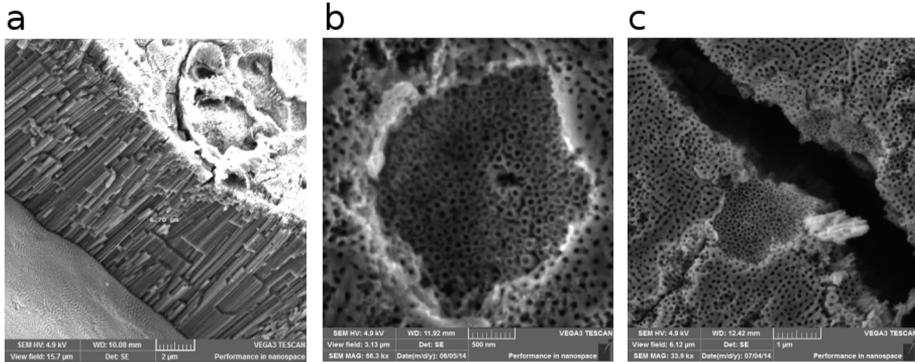


FIGURA 2. SEM muestra 6 (2 wt % de H_2O y 0.5 wt % de NH_4F), variando la temperatura: a) 273 K, b) 373 K, c) 723 K.

Por otro lado, para determinar la dependencia de la estructura cristalina de los nanotubos de TiO_2 y el efecto del voltaje sobre la morfología, se realizó la preparación de muestras a partir de voltaje constante de 20 V, 40 V y 80 V, durante 45 minutos manteniendo los otros parámetros de síntesis constantes (2 wt % de H_2O y 0.5 wt % de NH_4F). En la Figura 3 se presentan los patrones de XRD para éstas muestras.

A partir de la Figura 3 se puede observar que las muestra con voltaje a 20 V y 40 V presenta las fases estables de Anatasa y Rutilo para valores de 2θ de $74,80^\circ$ y $91,77^\circ$, y $84,55^\circ$, respectivamente; en el caso de la muestra en la que el voltaje fue de 80 V (muestra 6c), la única fase presente es la de Rutilo. La identificación de picos de Ti en los espectros XRD de la Figura 3 son asociados directamente a la lámina usada para la síntesis de las muestras.

Para la muestra 6c se realizaron recocidos a 723 K, para verificar la estabilidad de la fase encontrada y observar el cambio de la cristalinidad. En la Figura 4 se presenta el patrón de XRD de la muestra 6c y su respectivo refinamiento Rietveld.

En la Figura 4 se observa que las fases Anatasa y Rutilo se encuentran presentes cuando se realizaron procesos de recocido a

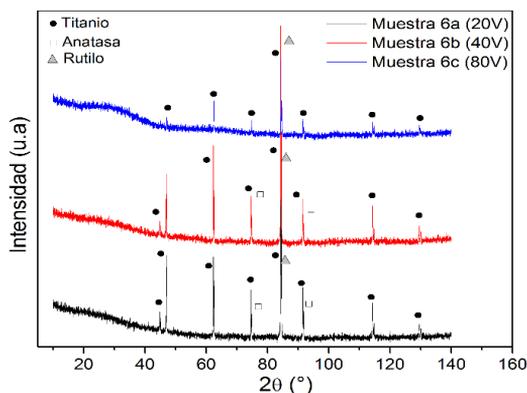


FIGURA 3. Patrones de XRD de nanotubos de TiO_2 a voltaje constante con 2 wt % de H_2O y 0.5 wt % de NH_4F .

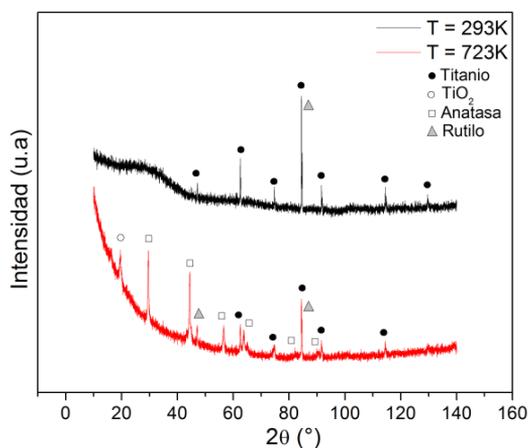


FIGURA 4. Espectros XRD de los nanotubos de TiO_2 variando la temperatura de recocido en la muestra 6c (2 wt % de H_2O y 0.5 wt % de NH_4F , a 80 V).

723 K con un claro aumento en la fracción amorfa del material y como consecuencia la disminución de la fracción cristalina; a diferencia de lo observado cuando se consideró un voltaje alternante (ver Figura 1).

En la Figura 5 se muestra las imágenes de SEM obtenidas para la muestra 6c sintetizada a voltaje constante de 80 V a temperatura ambiente y sometida a procesos de recocido de 723 K. A partir de estas medidas es posible evidenciar, nuevamente, la formación

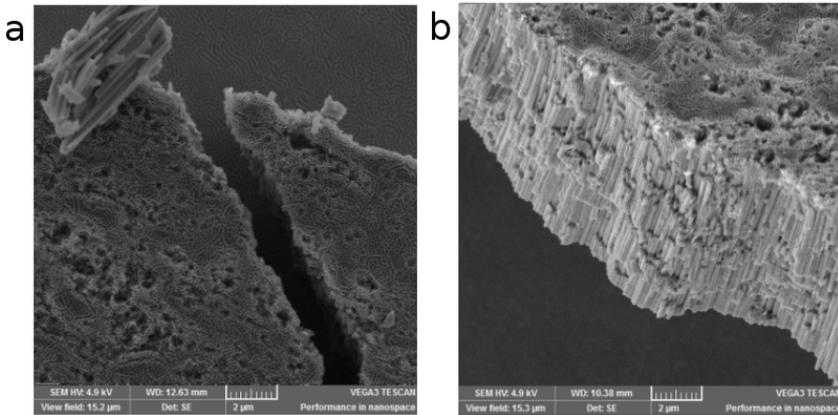


FIGURA 5. SEM muestra 6c (2 wt % de H_2O y 0.5 wt % de NH_4F), variando la temperatura: a) $T=293$ K, b) $T=723$ K.

homogénea de nanotubos de TiO_2 con arreglos bien definidos y caracterizados por una arquitectura bien definida sobre la lámina de Ti .

Por otra parte, al detallar la forma de los nanotubos sintetizados tanto por el perfil de voltaje aplicado iniciando con 80 V durante 1 min alternado por un voltaje de 20 V por 5 min, se observa claramente la formación de surcos, nodos o estrías a lo largo de los nanotubos asociadas a los cambios de voltaje sucedidos durante los procesos de síntesis (ver Figura 6a); en la Figura 6b) se observa que al aplicar un voltaje constante de 80 V, los nanotubos son caracterizados en su longitud por una superficie lisa definida por una región continua tubular interna con ausencia total de secciones cerradas, con una longitud de $6,58 \pm 0,74 \mu m$, un espesor de pared de 29,56 nm y un diámetro de $37,22 \pm 2,12$ nm.

Con base a lo anterior, se observó que los cambios en el voltaje afectan de manera significativa morfología de los nanotubos, abriendo una posibilidad en la consideración de este tipo de nanoestructuras de TiO_2 para el encapsulamiento y biofuncionalización de moléculas o nanopartículas en la fabricación de dispositivos con aplicaciones biomédicas.

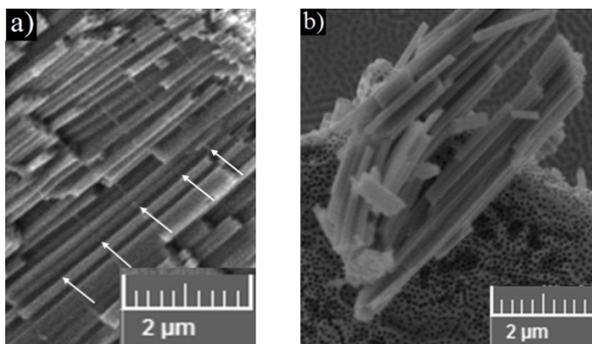


FIGURA 6. Imágenes de SEM de muestras de TiO_2 sintetizadas a) Voltaje alternante de 80 y 20 V (los nodos o surcos son indicados con flechas), b) Voltaje constante 80 V.

Conclusiones

Se estudió el efecto del voltaje sobre la formación de nanotubos de TiO_2 preparados por el método de anodizado electroquímico. A partir de los patrones de XRD utilizados para la caracterización estructural, se determinó que los nanotubos fabricados a voltaje alternante presentan gran variedad de polimorfos de dióxido de titanio como TiO_2 , Anatasa y Rutilo, mostrando un halo amorfo que disminuye con el aumento de la temperatura de recocido. Para el caso de un voltaje constante, se observó a temperatura ambiente una mayor cristalinidad de las muestras, y la estabilidad de la fase Rutilo ante el cambio de temperatura, a diferencia de lo observado en las muestras obtenidas a voltaje alternante donde el Rutilo desaparece a 723 K. A partir de las imágenes de SEM se evidenció la formación de nanotubos caracterizados con forma de guadua cuando en el proceso de síntesis se aplicaba un voltaje alternante, mientras que nanotubos lisos fueron obtenidos aplicando un voltaje constante.

Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por la Universidad Nacional de Colombia - DIB, con los proyectos Cod. Quipú No. 201010020493 y 201010020453.

Referencias

- [1] J. Yan and F. Zhou, *J. Mater. Chem.* **21**, 9406 (2011).
- [2] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, and A. Fujishima, *Electrochim. Acta* **84**, 103 (2012).
- [3] Y. Li, X. Yu, and Q. Yang, *J. Sens.* **2009**, 1 (2009).
- [4] C. Grimes and G. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications* (Springer US, 2009).
- [5] A. Ito, T. Sato, and T. Goto, *Thin Solid Films* **551**, 37 (2014).
- [6] Z.-A. Lin, W.-C. Lu, C.-Y. Wu, and K.-S. Chang, *Ceram. Int.* **40**, 15523 (2014).
- [7] P. Shinde, P. Patil, P. Bhosale, A. Brüger, G. Nauer, M. Neumann-Spallart, and C. Bhosale, *Appl. Catal.* **89**, 288 (2009).
- [8] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 2904 (2011).
- [9] J.-Y. Huang, K.-Q. Zhang, and Y.-K. Lai, *Int. J. Photoenergy* **2013**, 1 (2013).
- [10] C. Dumitriu and C. Pîrvu, *UPB Sci. Bull. Ser. B: Chem. Mater. Sci.* **2012**, 1 (2012).
- [11] L. Dolgov, V. Reedo, V. Kiisk, S. Pikker, I. Sildos, and J. Kikas, *Opt. Mater.* **32**, 1540 (2010).