

CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO OBTENIDO MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO Y ANODIZADO ELECTROQUÍMICO

ALBERTO MAIMONE ^{1,2}, SONIA CAMERO ¹, SERGIO BLANCO ²

¹ Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Departamento de Metalurgia Física. Caracas. Venezuela.
e-mail: amaimone@fii.gob.ve; soniacamero@gmail.com

² Centro de Tecnología de Materiales, Fundación Instituto de Ingeniería, Apartado 40.200 Caracas 1040-A, Venezuela.
e-mail: sblanco@fii.gob.ve.

Recibido: junio 2014

Recibido en forma final revisado: diciembre 2014

RESUMEN

El óxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor tipo *n* de gran interés por sus propiedades fotocatalíticas y fotoconductoras, asociado entre otros a las características morfológicas y estructurales de las fases que lo constituye. Este se caracteriza por presentar dos polimorfos principales: la anatasa, fase metaestable, que puede sufrir una transición de fase irreversible, y el rutilo, fase termodinámicamente estable. Por lo tanto, es de gran interés conocer la morfología y crecimiento de este óxido, considerando la presencia de estas fases cuando se someten a tratamientos físicos y químicos. En el presente trabajo se sintetizaron películas planas de TiO_2 sobre un sustrato de titanio-cp inducidas con la aplicación de tratamientos térmicos (TT) a diferentes temperaturas y tiempos, y mediante anodizado electroquímico con posterior tratamiento térmico (ATT). Las muestras fueron caracterizadas a través de microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con espectroscopia de rayos X por dispersión de la energía (EDS), para determinar los cambios microestructurales y morfológicos de la capa formada, considerando principalmente la difusión del oxígeno a través de esta. Además, se evaluó el comportamiento fotoelectroquímico de la película de TiO_2 obtenida, mediante métodos electroquímicos. La capa de TiO_2 en muestras TT presentó una morfología granular, uniforme, densa, creciendo por un proceso difusional directamente proporcional a las condiciones de tratamiento térmico. A 800 °C la capa presentó fragilidad y un desprendimiento parcial, producto de la dilatación térmica y la relación de volumen para el rutilo. La capa de óxido formada por anodizado electroquímico se presentó densa y uniforme, replicando la microestructura de la muestra y variando su espesor con el tratamiento térmico aplicado. La proporción de anatasa/rutilo alcanzada en muestras TT a 600 °C por 8 h, presentó el mayor flujo de fotocorriente, favorecido por la menor tasa de recombinación del par electrón-hueco. En las muestras TT la temperatura presentó la mayor incidencia en la tasa de crecimiento de la capa de TiO_2 por difusión, mientras que en las muestras anodizadas correspondió al potencial aplicado en la síntesis en la capa primaria.

Palabras clave: TiO_2 , Anatasa, Rutilo, Tratamiento térmico, Anodizado electroquímico.

CHARACTERIZATION OF TITANIUM OXIDE OBTAINED BY HEAT TREATMENT AND ELECTROCHEMICAL ANODIZED

ABSTRACT

The titanium oxide (TiO_2) is an *n*-type semiconductor of great interest for their photocatalytic properties and photoconductive, and others associated with the morphological and structural characteristics of the constituent phases. This is characterized by having two main polymorphs: anatase, metastable phase, which may suffer irreversible transition phase and rutile phase thermodynamically stable. Therefore, it is interesting to determine the morphology and growth of this oxide, considering the presence of these phases when subjected to physical and chemical treatments. In this paper, flat TiO_2 films on a titanium substrate - induced with the application of thermal treatments (TT) at different temperatures and times were synthesized by an electrochemical and rear anodized heat treatment (ATT). The samples were characterized by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) with X-ray spectroscopy by energy-dispersive (EDS), in order to determine the microstructural and morphological changes of the layer formed, considering mainly oxygen diffusion through it. Furthermore, the photoelectrochemical behavior of the TiO_2 film was obtained by electrochemical methods. The TiO_2 layer in specimens presented a granular morphology TT, uniform, dense, growing by a directly proportional to the heat

treatment conditions. At 800 ° C the layer showed fragility and a partial release, the product of the thermal expansion and the volume ratio for rutile. The oxide layer formed by anodizing electrochemical showed high density and uniformity, replicating the microstructure of the sample and its thickness varying with the heat treatment applied. The proportion of anatase / rutile samples TT reached 600 ° C for 8 h, showed the highest photocurrent flow, favored by the less rate of recombination of electron-hole pair. In the TT temperature samples had the highest impact on the growth rate of the TiO₂ layer by diffusion, while the anodized samples corresponded to the applied potential in synthesis is in the primary layer.

Keywords: TiO₂, Anatase, Rutile, Heat treated, Electrochemical anodized.

INTRODUCCION

El TiO₂ es de gran interés tecnológico, este óxido, alotrópico, se encuentra en diversas fases cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal), brookita (romboédrica). La anatasa y el rutilo se pueden describir como un arreglo TiO₆, como se ilustra en la figura 1, donde un átomo de Ti se encuentra rodeado por seis de oxígeno, formando un octaedro distorsionado (Beltran *et al.*, 2006; Muscat *et al.*, 2002; Harold *et al.*, 1989; Fernandez *et al.*, 2003).

En la tabla 1 (Fernández *et al.*, 2003) se resumen las principales propiedades físico-químicas que presenta el TiO₂. Entre las características de los óxidos de titanio, anatasa y rutilo destaca el ancho de banda prohibida (3,2 y 3,0 respectivamente), característica de interés científico y tecnológico en diferentes áreas, como la fabricación de celda solares (DSSCs), electrólisis de agua para la generación de hidrógeno, purificación de aire, tratamiento de agua, recubrimientos auto limpiantes, en la puerta de los transistores mosfet y en sensores para la detección de humedad y de gases (Peñalfiel *et al.*, 2011; Quijada *et al.*, 2010; González 2009; Lixia *et al.*, 2009; Tao *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2010).

En la mayoría de las posibles aplicaciones la implementación de este material radica en las fases cristalinas, estructura electrónica, las posiciones de los bordes de las bandas y el tiempo de vida de portadores excitados (Peñalfiel *et al.*, 2011). De ahí la importancia de conocer las condiciones y mecanismos que controlan la transformación espontánea e irreversible anatasa – rutilo, donde la energía libre del rutilo es menor que la que presenta la anatasa, pero la transformación es desfavorable cinéticamente a bajas temperaturas. A temperaturas cercanas a 600 °C comienza la transformación con la rotura de dos enlaces en la estructura cristalina de la anatasa, reacomodándose en la estructura correspondiente al rutilo, por lo que la transformación se considera un proceso de nucleación y crecimiento, ocasionando un incremento de la densidad respecto a la anatasa (Hanaor *et al.*, 2011).

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de la anatasa y el rutilo.

| Propiedad | Anatasa | Rutilo |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Estructura cristalina | Tetragonal | Tetragonal |
| Átomos por celda unitaria | 4 | 2 |
| Parámetro de red | a= 0,3785 Å c= 0,9514 Å | a= 0,4594 Å c= 0,2958 Å |
| Densidad (Kg/m ³) | 3894 | 4250 |
| Banda prohibida | ~3,2 | ~3,0 |
| Índice de refracción | 2,49 | 2,90 |

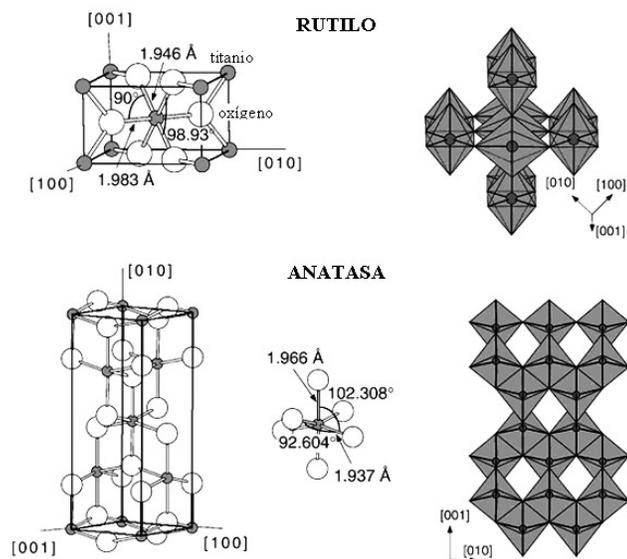


Figura 1. Estructura cristalina de la anatasa y el rutilo

En general, los óxidos de titanio presentan gran estabilidad termodinámica, con energías libres de formación muy negativas. Estos se forman en una gran variedad de medios oxidantes, como el oxígeno, el agua o moléculas orgánicas que contengan oxígeno. Siendo así, la difusión en estado sólido limita la formación de óxidos en el sistema Ti-O y este puede clasificarse como puntual, lineal, bidimensional o volumétrica, siendo el coeficiente de difusión en volumen, borde de grano, dislocaciones o superficie distinto según sea el caso (Corvalan *et al.*, 2006).

Tabla 2. Condición del tratamiento térmico (TTX).

| Muestra | Temperatura (°C) | Tiempo (h) |
|---------|------------------|------------|
| TT1 | 350 | 4 |
| TT2 | | 6 |
| TT3 | | 8 |
| TT4 | 400 | 4 |
| TT5 | | 6 |
| TT6 | | 8 |
| TT7 | 450 | 4 |
| TT8 | | 6 |
| TT9 | | 8 |
| TT10 | 600 | 4 |
| TT11 | | 6 |
| TT12 | | 8 |
| TT13 | | 16 |
| TT14 | 700 | 4 |
| TT15 | | 6 |
| TT16 | | 8 |
| TT17 | 800 | 4 |
| TT18 | | 6 |
| TT19 | | 8 |
| TT20 | 850 | 4 |
| TT21 | | 6 |
| TT22 | | 8 |

En el borde de grano se presenta una alta movilidad atómica, producto del desorden en la región y el menor grado de empaquetamiento. El borde de grano es la región de transición entre cristales adyacentes, en un material monofásico, solo se diferencia la orientación cristalográfica. El espesor del borde de grano (5 – 10 Å) es muy pequeño, considerándose como un defecto bidimensional, donde tanto el proceso disfuncional como la transformación anatartilto presenta diferencias con respecto al interior del grano (Corvalan *et al.*, 2007).

Las diferencias estructurales entre los bordes de grano y el interior de estos, tiene como consecuencia que a temperaturas en las cuales la difusión en volumen puede considerarse nula, en los bordes de grano puede desplazarse materia. La variación energética y el consecuente efecto en los procesos difusivos afectan directamente los fenómenos de transformación en estado sólido.

En el presente trabajo, se sintetizaron películas bidimensionales de TiO₂ sobre un sustrato de titanio inducidas por la aplicación de tratamientos térmicos a diferentes temperatura y tiempo, y mediante métodos electroquímicos con posterior tratamiento térmico a

las temperaturas y tiempos ensayados. Las muestras fueron caracterizadas a través de microscopia óptica (MO) y microscopia electrónica de barrido (MEB) con espectroscopia de rayos X por dispersión de la energía (EDS), para determinar la microestructura y morfología de la capa formada, y relacionarlas con la cinética de difusión del oxígeno, a través de esta. Además, se evaluó mediante técnicas electroquímicas (voltametría cíclica) la relación del comportamiento de los electrodos, en ausencia y presencia de luz UV-visible, para cada condición en estudio.

MATERIAL

Las películas de TiO₂ fueron sintetizadas sobre láminas de titanio (ALDRICH, 1,0 mm de espesor, 99,7% de pureza) mediante dos métodos: El primer grupo de muestras fue sometido solamente a tratamientos térmicos a condiciones de temperatura y tiempo, designadas como TTX, como se resume en la tabla 2.

El segundo grupo de muestras se obtuvo por métodos electroquímicos, utilizando un potenciostato Autolab modelo PGSTAT302N y como medio electrolítico NaH₂PO₄ 4% v/v, aplicando una diferencia de potencial de 3 V vs un electrodo de referencia Ag/AgCl durante un tiempo de 1000s. Estas muestras se sometieron posteriormente a un tratamiento térmico como se resume en la tabla 3, siguiendo la nomenclatura designada ATTX y considerando que los valores de temperatura y tiempo ensayados tienen una influencia importante en el crecimiento de la capa de TiO₂ y la transformación de fases cristalinas (Jamieson *et al.*, 1969; Rao, 1961).

Tabla 3. Condiciones de tratamiento térmico aplicado a láminas de titanio anodizadas y tratadas térmicamente.

| Muestra | Temperatura (°C) | Tiempo (h) |
|---------|------------------|------------|
| ATT1 | 450 | 4 |
| ATT2 | | 8 |
| ATT3 | 600 | 4 |
| ATT4 | | 8 |
| ATT6 | 800 | 4 |
| ATT7 | | 8 |

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MORFOLÓGICA

Las muestras designadas como TTX y ATTX fueron caracterizadas mediante microscopia óptica (MO), utilizando un equipo marca Nikon, Epiphot y microscopia electrónica de barrido (MEB) con espectroscopia de rayos X por dispersión de la energía (EDS), con un equipo marca Hitachi S-2400, para resolver detalles de morfología y

espesor de capa de TiO₂, bajo las diferentes condiciones de tratamientos térmicos aplicados.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Muestras TTX y ATX se sometieron a ensayos de voltametría cíclica, utilizando una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata/coloruro de plata (Ag/AgCl) y el electrodo auxiliar un alambre de platino. El electrolito utilizado fue NaOH 1M, con un barrido en la diferencia de potencial desde 0,2 a 2 (V vs Ag/ AgCl), sin y con iluminación con luz UV- visible (150 W), con el fin de evaluar las propiedades fotoelectroquímicas de la película de TiO₂ para cada condición en estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CINÉTICA DE DIFUSIÓN

La película de TiO₂ incrementa su espesor por la difusión de los átomos de oxígeno a través del titanio donde interactúan, de acuerdo a la ecuación 1:



Se plantea la difusión volumétrica uniforme en toda la superficie de la muestra, por lo que la distancia difundida por el oxígeno en todas las caras se asume que será X, considerando las evidencias obtenidas mediante la caracterización por MEB de las muestras en estudio. La difusión del oxígeno obedecerá la segunda ley de Fick, según la ecuación 2:

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erfc}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2)$$

Siendo C_(x,t) la concentración a una distancia X en un tiempo t, C₀ la concentración inicial en el titanio ~0,18% (ASM, 2014), la concentración de oxígeno en la atmósfera ~21%. Para el análisis realizado, se asume la máxima disolución de oxígeno en titanio corresponde a ~14,3% (Zabler, 2011). Los valores de los coeficientes de difusión volumétricos del oxígeno en titanio para las condiciones de tratamiento térmico aplicados en este estudio son presentados en la tabla 4 (Bregolin *et al.*, 2007; Broumas *et al.*, 2002).

En la figura 2 se observa el comportamiento teórico de la difusividad con respecto a la temperatura y el tiempo para el sistema establecido en la presente investigación, es decir, oxígeno en titanio. A partir de esta figura, se observa el efecto marcado que tiene la temperatura sobre la difusividad, incrementando en un orden de magnitud la distancia

difundida entre 450 °C y 800°C para el rango de tiempo ensayado, mientras que el incremento con el tiempo para una temperatura constante resultó ser menor. Sin embargo, el proceso difusivo para sistemas policristalinos es más complejo, involucrando no solo la difusión volumétrica de los átomos de oxígeno, que requiere una energía de activación mayor a otros mecanismos involucrados. La difusión a lo largo del borde de grano (bg) y la difusión a través del volumen (v) proveniente del bg tendrán mayor incidencia dependiendo principalmente de las condiciones del tratamiento térmico aplicado.

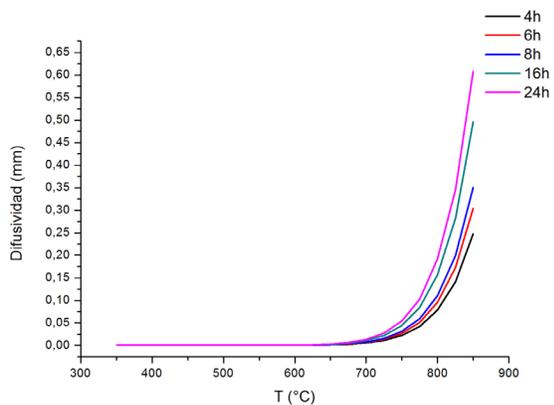
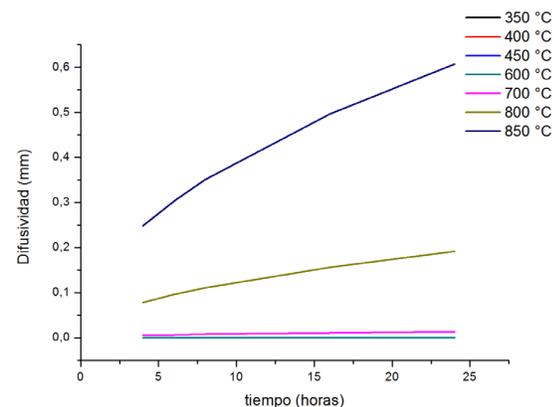


Figura 2. a) Difusividad de oxígeno en titanio vs tiempo y b) difusividad de oxígeno en titanio vs temperatura

La figura 3 muestra un modelo teórico de dicho fenómeno propuesto por Fisher, 1951. Una descripción del fenómeno de difusión exige el conocimiento de los coeficientes de difusión, parámetro que caracteriza el proceso y que alcanzaría valores mayores en los bordes de grano. Por otra parte, la clasificación en un policristal convencional planteada por Harrison, 1961, considera tres regímenes, designados como cinéticas A, B, y C. En el presente trabajo se considerará la representación de los patrones de difusión propuestos por Harrison de acuerdo a la cinética B y C.

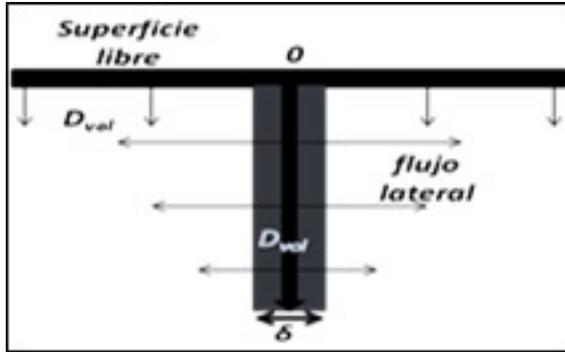


Figura 3. Representación esquemática del modelo de borde de grano aislado planteado por Fisher, J. C. (1951)

CINÉTICA TIPO B

Es bien conocido que de acuerdo a esta cinética B, la difusión se ve favorecida principalmente por el borde de grano y la difusión por volumen proveniente del bg. Fisher plantea que la distancia de difusión es mayor que el ancho del bg y mucho menor que el tamaño de grano. La penetración del oxígeno sería mucho más profunda por los bg que por difusión a través del volumen, proveniente directamente de la superficie y del flujo de un bg, por lo tanto se podría inferir que no se solapa con el flujo proveniente de otro bg, y se ajustaría al modelo de borde de grano aislado propuesto por Fisher. Para resolver el perfil se aplicaría la siguiente ecuación para un flujo constante:

$$\delta s D_{bg} = 1.322(D/t)^{(1/2)}(-dc/dy^{6/5})^{-5/3} \quad (3)$$

Donde δ es el ancho del borde de grano y s el factor de segregación, definiendo como el coeficiente de difusión aparente a $P_{bg} = \delta s D_{bg}$. Este modelo es ampliamente utilizado para las mediciones de difusión en borde de grano. En la figura 4 se ilustra una representación de los regímenes de difusión propuestos por Harrison, 1961, considerados en el presente trabajo, según la cinética B y C.

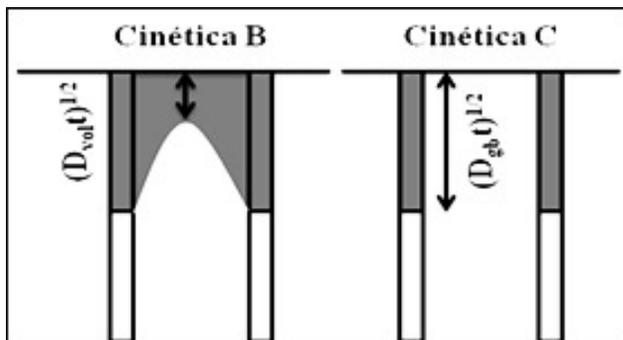


Figura 4. Representación de los regímenes de difusión propuestos por Harrison, L. G. (1961)

CINÉTICA TIPO C

El proceso elemental de mayor importancia en esta cinética C es la difusión por bg, considerando que las distancias de difusión por volumen son suficientemente pequeñas para asumir que no existe difusión lateral hacia el interior del grano. Por lo tanto, se podría asumir que todo el oxígeno migraría principalmente en una única estructura: la del borde de grano (figura 4, cinética C). El perfil de concentración puede ser por consiguiente una función Gaussiana (fuente instantánea) o una función error (fuente constante), trabajando directamente con el coeficiente de difusión en el borde de grano. En el presente trabajo se plantea la expresión de difusión en el borde de grano correspondiente a la solución de la función error:

$$C_{(x,t)} = 1 - \operatorname{erf}\left(-\frac{y}{2\sqrt{D_{gb}t}}\right) \quad (4)$$

VALORES EXPERIMENTALES MEDIDOS

La tabla 4 corresponde a los coeficientes de difusión volumétrico del oxígeno en titanio (Bregolin *et al.*, 2007), mientras que la tabla 5 resume los valores del coeficiente de difusión aparente P_{gb} obtenidos a las diferentes temperaturas del tratamiento térmico aplicado, considerando la cinética B y los coeficientes de difusión volumétrico del oxígeno en titanio expuestos en la tabla 4.

Tabla 4. Coeficientes de difusión volumétrico de oxígeno en titanio.

| T (°C/K) | D_{gb} [m ² /s] |
|----------|------------------------------|
| 450/723 | 1,3x10 ⁻²³ |
| 600/873 | 1,4x10 ⁻¹⁷ |
| 800/1073 | 9,76x10 ⁻¹⁵ |

Tabla 5. Coeficiente de difusión aparente en los bordes de grano considerando la cinética B.

| T (°C/K) | P_{gb} [m ³ /s] |
|----------|------------------------------|
| 600/873 | 4,97x10 ⁻¹⁷ |
| 700/973 | 9,14x10 ⁻¹⁶ |
| 800/1073 | 8,77x10 ⁻¹⁴ |
| 850/1123 | 5,17x10 ⁻¹² |

En la tabla 6 se presentan los valores del coeficiente de difusión en los bordes de grano para el caso de la cinética C, obtenidos directamente y despreciando el ancho del borde de grano y el factor de segregación.

Tabla 6. Coeficiente de difusión en bordes de grano (bg) según la cinética C.

| T (°C/K) | D_{gb} [m ² /s] |
|----------|------------------------------|
| 350/623 | 1,08x10 ⁻²⁰ |
| 400/673 | 2,95x10 ⁻²⁰ |
| 450/723 | 2,40x10 ⁻¹⁹ |

En la figura 5 se presenta un gráfico tipo Arrhenius con los valores de coeficiente de difusión aparente P_{gb} según la cinética B y los valores de coeficiente de difusión en los bordes de grano para el caso de la cinética C, donde se aprecia la influencia del factor de segregación. La comparación entre los coeficientes de difusión en los bordes de grano (bg) y en el volumen (v) a las mismas temperaturas presentan una relación en el orden desde 10 a 106, reflejando un incremento de los mismos con la disminución de la temperatura, asociado con la semejanza de las velocidades de difusión a temperaturas superiores a 600 °C, como se resume en la tabla 7.

Es bien conocido (Hanaor *et al.*, 2011) que la transformación anatasa-rutilo comienza a temperaturas cercanas a 600 °C al aire. Esta transformación reconstructiva obedece a un proceso de nucleación y crecimiento, lo cual implica una ruptura y reforma de los enlaces, incidiendo en una contracción del eje c y disminuyendo el volumen 8%, por lo que el rutilo presenta una mayor densidad (4,25 g/cm³) que la anatasa (3,89 g/cm³). A esta temperatura intervienen ambos mecanismos, la difusión de oxígeno en la subred de titanio a través de la superficie libre y en los límites de grano, con lo que se incrementa el volumen del TiO₂ y la transformación anatasa-rutilo que genera la contracción antes mencionada.

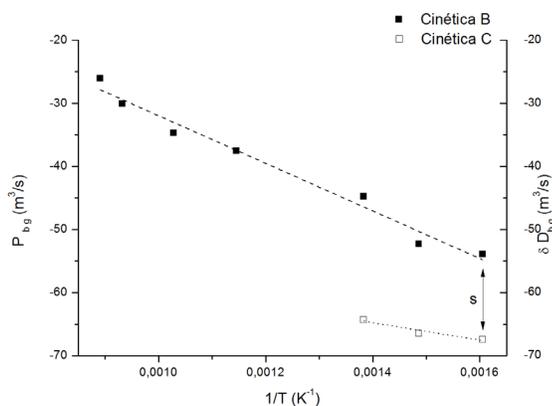


Figura 5. Gráfico tipo Arrhenius con los valores de coeficiente de difusión aparente P_{gb} según la cinética B y los valores de coeficiente de difusión en los bordes de grano por el ancho del bg (δD_{bg}) para el caso de la cinética C

Tabla 7. Relación entre coeficiente de difusión en borde de grano (bg) y volumétrico (v) en el sistema Ti-O.

| T (°C/K) | D_{gb}/D_{vol} |
|----------|-----------------------|
| 350/623 | 1,52x10 ⁸ |
| 400/673 | 5,48x10 ⁵ |
| 450/723 | 1,48x10 ⁴ |
| 600/873 | 5,65x10 |
| 700/973 | 1,50x10 ⁻¹ |
| 800/1073 | 7,03x10 ⁻² |
| 850/1123 | 4,14x10 ⁻¹ |

MUESTRAS TRATADAS TÉRMICAMENTE (TTX)

La caracterización microestructural de las muestras tratadas térmicamente - TTX (tabla 2), reveló una relación entre las condiciones del tratamiento térmico aplicado y la microestructura presente, siendo la temperatura la variable de mayor influencia en el crecimiento de grano. En la tabla 8 se resumen los valores del tamaño de grano promedio obtenidos de las micrografías de las muestras tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas y tiempos según la norma ASTM e 112, a partir de la cual se define un incremento del tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura, parámetro que, como era de esperarse, influye significativamente en la cinética de transformación de fase, así como el tamaño de partícula, atmósfera, volumen de la muestra, velocidad de calentamiento e impurezas presentes, entre otros. A 450°C, no se detectó aumento en el tamaño de grano asociado a la energía suministrada, mientras que a 600°C por 4 h, se determinó una ligera disminución, fenómeno que podría atribuirse a una etapa de recristalización (Dorian *et al.*, 2011), pues a esta temperatura los granos continúan una etapa de crecimiento, alcanzando entre 4 y 24 h un incremento de ~ 13,33 %. Se evidenció que manteniendo la temperatura constante se logra resaltar el efecto del tiempo sobre los cambios microestructurales. A 800 °C se detectó un incremento del ~ 35,70 % en el tamaño de grano con respecto a la muestra patrón, corroborando que la temperatura es la variable de tratamiento térmico que ejerce mayor influencia sobre el crecimiento del tamaño de grano.

Tabla 8. Tamaño de grano de muestras con tratamiento térmico.

| Temperatura °C/K | Tiempo (h) | Tamaño de grano (µm) |
|------------------|------------|----------------------|
| - | - | 44,90 |
| 450/723 | 4 | 44,90 |
| 600/873 | 4 | 41,78 |
| 600/873 | 24 | 47,35 |
| 800/1073 | 4 | 60,94 |

Las figuras 6 a 9 corresponden a micrografías obtenidas por MEB de las muestras con tratamientos térmicos designados como TT7, TT10, TT12 y TT16, respectivamente. La morfología de las muestras de TiO₂ con tratamiento térmico presenta diferencias apreciables para el rango de temperaturas ensayadas. La figura 6 corresponde a la muestra tratada a 450 °C durante 4 h (TT7), en cual se observa una superficie de apariencia uniforme de partículas finas y de acuerdo al microanálisis químico por EDS está constituida por Ti, sin detectarse la presencia de O. Sin embargo, es bien conocido que el Ti y sus aleaciones forman una película pasiva de pequeños espesores (2-7nm), constituida mayormente por TiO₂, (Vera *et al.*, 2008), por lo que la ausencia en el espectro se atribuye a estos finos espesores obtenidos, encontrándose fuera del alcance de detección del microanalizador por EDS.

La fase cristalina anatasa cristaliza primero que el rutilo, aun cuando el rutilo presenta una menor energía libre de Gibbs en todo el rango de temperatura a presiones positivas, siendo más estable que la anatasa (Smith *et al.*, 2009). Desde el punto de vista estructural, podría deberse a la mayor facilidad a corto alcance de ordenarse los octaedros de TiO₆ en la estructura correspondiente a la anatasa (Wang *et al.*, 2006). En la figura 7 se presenta la micrografía de la muestra TT10 con una superficie granular de TiO₂ que presenta una apariencia de mayor densidad y espesor, pudiendo detectarse la presencia de titanio y oxígeno a través del microanálisis químico por EDS. Este hecho refuerza lo antes descrito sobre los mecanismos de difusión, en estas condiciones de tratamiento térmico

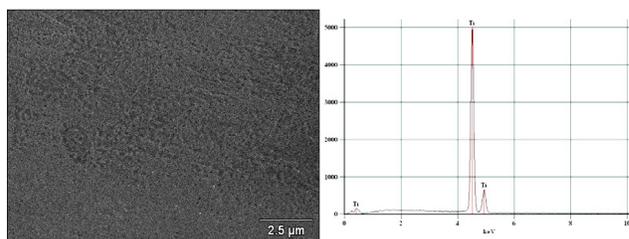


Figura 6. Micrografía por MEB de una muestra TT7 (450 °C / 723 K, 4h) con su respectivo microanálisis químico por EDS

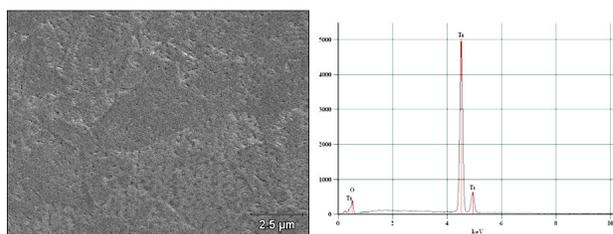


Figura 7. Micrografía por MEB de una muestra TT10 (600 °C / 873 K, 4h) con su respectivo microanálisis químico por EDS

se alcanza la energía de activación para la difusión en el volumen, aumentando el espesor de la capa de manera más uniforme que en la muestra TT7.

La figura 8 correspondiente a la micrografía de la muestra con TT12 evidencia el engrosamiento de la capa de TiO₂ en los límites de grano, pudiéndose asociar con la mayor movilidad de los átomos de oxígeno en estas zonas para la temperatura y el tiempo a las que fue expuesta.

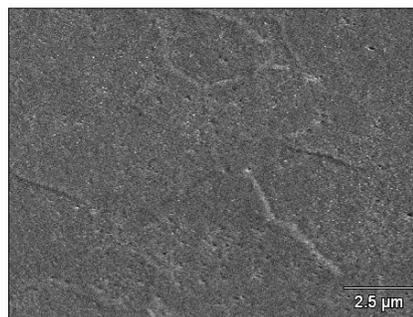


Figura 8. Micrografía por MEB de una muestra TT12 (600 °C / 873 K, 8h)

La figura 9, perteneciente a la muestra TT17, revela que para estas condiciones de tratamiento térmico, se formó una capa de TiO₂ que alcanzó espesores cercanos a 720 nm y de naturaleza frágil, llegando a desprenderse parcialmente. Se evidencia la formación de capas internas de menor espesor, correspondiendo con el mecanismo de formación por difusión de la película de TiO₂ indicados con flechas en la imagen, que ocurre hacia el sustrato. No se observan diferencias entre los bordes de grano y el volumen, atribuyéndose este comportamiento a la disminución en la relación entre los coeficientes de difusión de oxígeno en titanio entre los bordes de grano y el volumen, lo que significa que a 800°C las velocidades de difusión son semejantes.

A 800 °C la transformación en estado sólido anatasa-rutilo ya ha culminado, comenzando con la nucleación en los

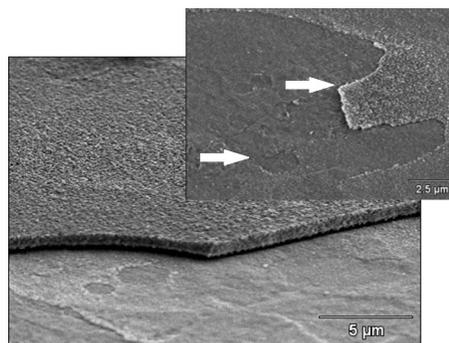


Figura 7. Micrografía por MEB de una muestra TT10 (600 °C / 873 K, 4h) con su respectivo microanálisis químico por EDS

límites de grano, sobre las superficies de las inclusiones o partículas de segunda fase, regiones que contienen energía retenida que facilitaría la rotura de la barrera energética (García *et al.*, 2007).

MUESTRAS ANODIZADAS Y TRATADAS TÉRMICAMENTE

En la figura 10 se muestran las cronoamperometrías, obtenidas aplicando una diferencia de potencial fijo igual a 3V contra el potencial de referencia, sobre muestras de titanio en una solución de NaH_2PO_4 (4% m/v). A partir de esta figura, se observa que la carga Q que atraviesa el electrodo es proporcional a la cantidad de reacción química en él. El número de moles producidos o consumidos se pueden determinar según las leyes de Faraday, según la ecuación 6, sabiendo que el paso de la corriente en la solución iónica va acompañado de transporte de materia:

$$n = \frac{Q}{Fv_c} \quad (6)$$

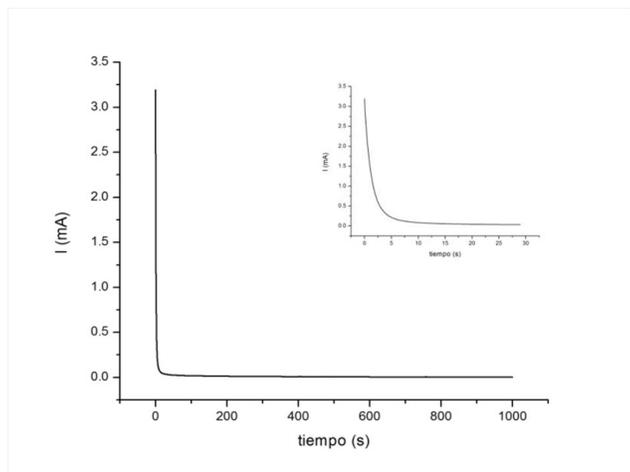


Figura 10. Respuesta cronoamperométrica del electrodo titanio en NaH_2PO_4 , 4% m/v, 3 V vs Ag/AgCl

La formación de una capa de TiO_2 producto del ataque electroquímico de una de las muestras ensayadas se evidencia en la figura 11, micrografía obtenida por MO, con un cambio de tonalidad, que es generado por la interferencia del paso de luz: el crecimiento de esta capa se genera producto de los procesos de difusión y migración de átomos de oxígeno en la red de titanio siguiendo la ecuación 1. La capa de TiO_2 alcanza espesores aproximados a 11 nm según los datos obtenidos a partir de la carga acumulada, observándose en la micrografía la estructura de grano del material en la zona anodizada a diferencia de la zona no anodizada, asociado a la diferencia en las velocidades de difusión de oxígeno, por lo que la capa de TiO_2 replica la

microestructura del titanio.

Las láminas anodizadas se sometieron posteriormente a tratamientos térmicos (tabla 3), a fin de determinar el comportamiento con la temperatura y el tiempo de la capa formada y crecida previamente.

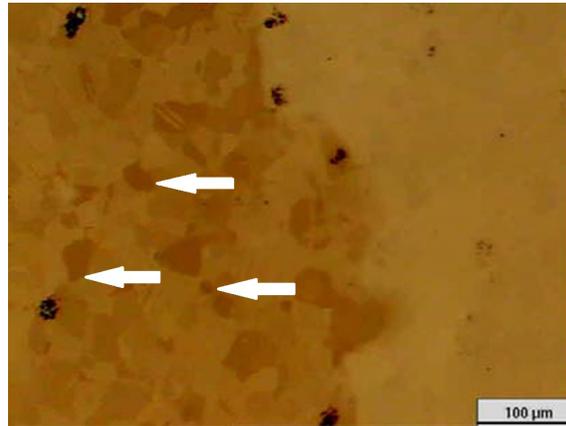


Figura 11. Micrografía por MO de la muestra ATT3 (600 °C, 4h) ensayada mediante voltametría cíclica en una solución NaH_2PO_4 al 4%, resaltando el límite de la zona de impacto del anodizado (1) y la zona no anodizada (2) (100X)

En la figura 12 se revela la microestructura de la muestra anodizada y tratada térmicamente ATT3, donde resalta diferencias en su tonalidad. En la zona 1 los límites de grano se observan de manera difusa y poco clara. El cambio de tonalidad registrada entre ambas zonas se atribuye a la existencia de una capa de óxido de mayor espesor, producto del anodizado previo, teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión del oxígeno en TiO_2 y titanio se encuentran dentro de los mismos órdenes de magnitud para las temperaturas en estudio (Van Orman *et al.*, 2010). Por su parte, en la zona 2, una capa de menor espesor estaría presente, interfiriendo en menor grado con el revelado de la microestructura. Estos resultados eran de esperarse, ya que al variar el espesor de la capa, se estaría originando una variación continua del espectro de reflexión en la muestra, que se traduce en una variación del color resultante de la capa.

CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

La aplicación del TiO_2 en diversas áreas tecnológicas obedece, entre otras, a sus propiedades fotocatalíticas. Cuando el TiO_2 es expuesto a la radiación superior a su banda prohibida, normalmente situada en la región de longitud de onda UV (290 – 380 nm), se forman los pares electrón – hueco (Tao *et al.*, 2008) cuando un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción,

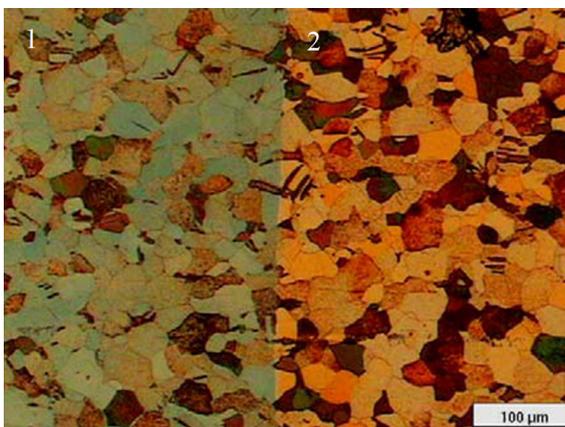


Figura 12. Micrografía por MO de la muestra ATT3 (600 °C, 4h) ensayada mediante voltametría cíclica en una solución NaH_2PO_4 al 4%, resaltando el limite de la zona de impacto del anodizado (1) y la zona no anodizada (2) (100X)

dejando en la primera un hueco (Guo *et al.*, 2011). Estos electrones de la banda de conducción facilitan la reducción de receptores de electrones mientras los huecos promueven la oxidación de donantes de electrones (Chen *et al.*, 2010).

Existen diferencias en las propiedades electroquímicas de ambos polimorfos, la anatasa presenta un ancho de banda prohibida $\sim 3,2\text{eV}$ mientras que la del rutilo corresponde a $\sim 3,0\text{eV}$ (Hirano *et al.*, 2003), aun cuando la anatasa presenta un mayor ancho de banda prohibida, por lo general presenta mejor comportamiento fotocatalítico que el rutilo. Según Sumita *et al.* (2002), esto se relaciona con la mayor densidad de estados localizados, presentando una menor recombinación de cargas y es así como la respuesta a la luz por parte de ambos polimorfos es distinta.

La figura 13 ilustra las curvas de densidad de corriente versus potencial (voltagramas) para un sistema iluminado con una potencia de 150W, a partir de la cuales se definen tres regiones diferentes: la región a, la más cercana a V_{fb} , donde no hay flujo de corriente a través de la interfaz, indicando una pérdida de portadores fotogenerados, producto de la recombinación electrón-hueco en la superficie del semiconductor.; la región b representa una región de transición entre dos situaciones extremas; y la región c, donde se observa un plato de fotocorriente a potenciales más positivos $\sim 0,75\text{ V}$. En esta región todo portador fotogenerado llega a la superficie del semiconductor, participando en una reacción de transferencia de carga. El electrodo TT9 presenta un incremento del flujo de corriente en la región C, cercano al 23% con respecto al electrodo TT7, cuyo comportamiento podría estar relacionado a una transformación incompleta del TiO_2 (amorfo) a TiO_2 (anatasa) para tiempos menores (TT7).

En la figura 14 se presentan los voltagramas para las muestras con TT10, TT12 y TT13, donde se identifica un plato estable a potenciales mayores a 0,75 V. En la región c se aprecia que para esta temperatura se alcanza el valor mayor de fotocorriente de $\sim 0,403\text{ mA/cm}^2$ para un tiempo de 8 h, teniendo en cuenta que a esta temperatura comienza la transformación anatasa-rutilo. Se puede inferir que a 4 h la transformación no alcanza relaciones de anatasa-rutilo que mejoren las propiedades fotocatalíticas, presentando un flujo de corriente estable cercano a $\sim 0,341\text{ mA/cm}^2$ (18,07 % menor). Para 16 h de tratamiento térmico se obtuvo el menor valor de fotocorriente generado a esta temperatura $\sim 0,264\text{ mA/cm}^2$ y considerando que la transformación polimórfica está presente en un mayor grado. Este hecho se correspondería con el empobrecimiento de las propiedades fotocatalíticas del rutilo frente a la fase anatasa (Ohno *et al.*, 2001).

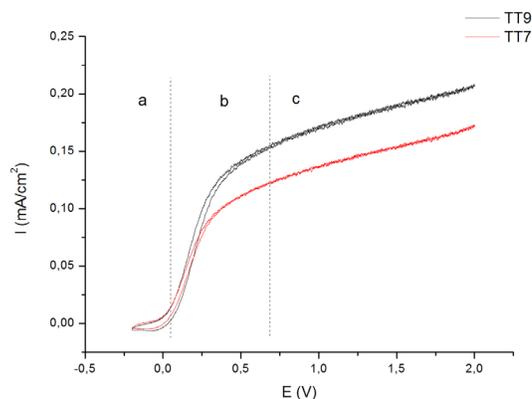


Figura 13. Voltograma de las muestras TT7 (450 °C / 723 K, 4h) y TT9 (450/ 723 °C/ °K, 8h). Velocidad de barrido: 0,01 V/s, T: 22 °C

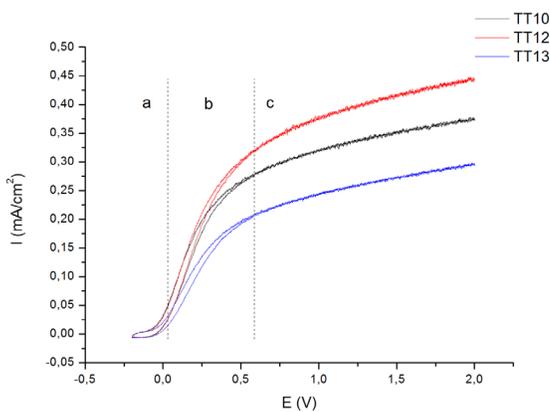


Figura 14. Voltograma de las muestras TT10 (600 °C / 873 K, 4h), TT12 (600 °C / 873 K, 8h) y TT13 (600 °C / 873 K, 16h) . Velocidad de barrido: 0,01 V/s, T: 22 °C

La figura 15 corresponde a voltagramas obtenidos para las muestras con TT9 (450 °C, 8h) y TT12 (600°C, 8h), a partir de los cuales se alcanza que a 600°C el flujo de corriente para el plato sea mayor en $\sim 0,219$ mA/cm² en comparación con TT9, lo cual representa un 119,27 %. A 450°C la fase cristalina presente sería la anatasa (González, 2009), de manera que los resultados obtenidos son coherentes con los presentados por Hanaor, D. et al (2011), refiriéndose a que una mezcla de anatasa-rutilo en cierta proporción presenta mejores propiedades fotocatalíticas que la fase anatasa.

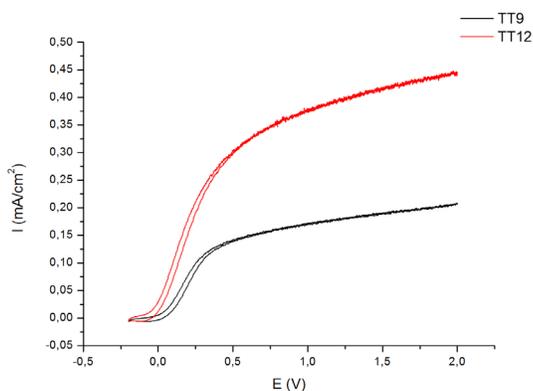


Figura 15. Voltagrama de las muestras TT9 (450 °C / 723 K, 8h) y TT12 (600 °C / 873 K, 8h). Velocidad de barrido: 0,01 V/s, T: 22 °C

En la figura 16 se presentan curvas segmentadas con un periodo de 5 seg entre oscuridad e iluminación para electrodos sintetizados por ambos métodos, donde se observa el salto en el plato de fotocorriente generada, alcanzando valores promedios del plato de $\sim 0,258$ mA/cm² para electrodos ATT4 (600 °C, 8h), siendo la diferencia con el electrodo TT12 (600 °C, 8h) igual a un 56 %. Esta diferencia se puede atribuir al mayor espesor que presenta la capa de TiO₂ en el electrodo ATT4, pudiendo promover en mayor grado la recombinación del par electrón – hueco.

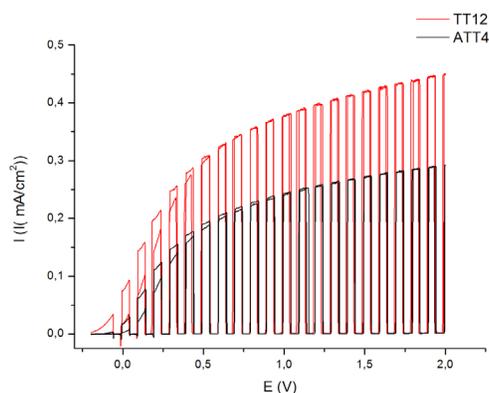


Figura 16. Voltagrama de las muestras ATT4 (600 °C / 873 K, 8h) y TT12 (600 °C / 873 K, 8h). Velocidad de barrido: 0,01 V/s, T: 22 °C

CONCLUSIONES

La caracterización de la capa de óxido en muestras tratadas térmicamente revelaron una morfología granular, uniforme y densa, creciendo en una relación directa con las condiciones de tratamiento térmico (temperatura y tiempo), por un proceso difusional en estado sólido, con engrosamiento en los límites de grano y precipitando adatomos equiaxiales y alargados, con mayor densidad en los bordes de grano a 600°C (873 K). El engrosamiento de los límites de grano se atribuye a la diferencia en las tasas de difusión en estado sólido entre los bordes de grano y la matriz, diferencia que aumenta con la disminución de la temperatura, producto de la energía de activación de la difusión del oxígeno en la red de titanio para las distintas temperaturas. A 800 °C la tasa de difusión en el borde de grano y en el volumen resultaron similares, generando una capa frágil de TiO₂ de espesor uniforme, producto de la dilatación térmica y la relación de volumen para el rutilo, ocasionando una fractura y desprendimiento parcial de la misma.

La capa de óxido formada por anodizado electroquímico con NaH₂PO₄ al 4% al potencial aplicado reveló una capa densa y uniforme, calcando la microestructura de la muestra y variando su espesor con el tratamiento térmico aplicado. La presencia de las diferentes fases cristalinas influye directamente en las propiedades fotocatalíticas. La proporción de anatasa/rutilo para 600 °C (873 K) durante 8 h presentó el mayor flujo de fotocorriente generada con respecto a muestras con presencia de fase anatasa a 450 °C (723 K).

En las muestras tratadas térmicamente, la temperatura presentó la mayor incidencia en la tasa de crecimiento de la capa de TiO₂ por difusión y en la evolución del tamaño de grano, mientras que en las muestras anodizadas correspondió al potencial aplicado en la síntesis. El espesor de la capa de TiO₂ influye sobre la tasa de recombinación del par electrón-hueco, presentando menor tasa de recombinación las muestras tratadas térmicamente (TTX), lo cual estaría asociado al menor espesor de capa presentado.

REFERENCIAS

- BELTRAN, A., GRACIA, L., ANDRES, J. (2006). Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs. *J. Phys. Chem., B* 110:23417.
- BREGOLIN, F. I., BEHAR, M., DYMENT, F. (2007). Diffusion study of O implanted into α -Ti using the nuclear

- resonance technique. *applied physics a- materials science and processing*, 86, 4, 481-484.
- BROUMAS, A. P., DEGNAN, N. M., MEIER, M. L. (2002). Oxygen diffusion into titanium. NASA Conference publication, 457-468.
- CHEN, J., LIN, J., CHEN, X. (2010). Self – Assembled TiO₂ nanotube arrays with U – shaped profile by controlling anodization temperature. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 2010, 4.
- CORVALÁN, C., DI LALLA, N., IRIBARREN, M., DYMENT, F. (2007). Difusión en bordes de grano y segregación de Cr en Zr- α . Congreso SAM/CONAMET, 1304-1309.
- CORVALÁN, C., IRIBARREN, M., DYMENT, F. (2006). Difusión de CO en bordes de grano de Zirconio- α . Congreso SAM/CONAMET. 27-32.
- FERNÁNDEZ, P., MOLINA, A. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Universidad de Granada, Departamento de Física Aplicada.
- FISHER, J. C. (1951). Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *Appl. Phys.*, 22,74.
- GARCÍA, J., ABELLÁN, G., CARRILLO, A., LINARES, N. (2007). Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. Laboratorio de Nanotecnología Molecular. www.ua.es/grupo/nanolab, Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante.
- GOATES J. AND WOODFIELD B. (2009). Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: analysis of phase stability. *Am. Mineral.* 94, 236–243.
- GONZÁLEZ, L. (2009). Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudios de sus propiedades optoelectrónicas. Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
- GUO, W., XU, C., ZHU, G., PAN, C., LIN, C., LIN, Z. (2001). Optical – fiber TiO₂ – nanowirearrays hybrid structures with tubular counterelectrode for dye – sensitized solar cells. *Nano Energy*, 1,1, 176-182.
- HANAOR, D. A., SORRELL, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci.*, 46,855-874.
- HAROLD, KH. (1989). *Transition metal oxides: surface chemistry and catalysis*. Elsevier, Oxford.
- HARRISON, L.G. (1961). Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Trans Faraday Soc.*, 57,1191.
- HIRANO, M., NAKAHARA, N., OTA, K., TANAIKE, O., INAGAKI, N. (2003). Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. *J. Solid State Chem.*, 170:39.
- JAMIESON, J., OLINGER, B. (1969). Pressure Temperature Studies of Anatase, Brookite, Rutile and TiO₂ II: A discussion. *Miner Notes*, 54:1477.
- ZABLER S. (2011). Intertitial oxygen diffusion hardening – A practical route for the surface protection of titanium. *Materials Characterization*, 62, 1205-1213.
- LIXIA, Y., SHENG LIAN, L., YUN, C., SHOUZHUO, Y. (2009). A review on TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, properties and sensing applications. *Chinese Science Bulletin*, 55, 4-5, 331-338.
- MUSCAT, J., SWAMY, V., HARRISON, NM. (2002). First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Phys. Rev. B*, 65:224112.
- OHNO, T., SARUKAWA, K., MATSUMURA, M. (2001). Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution. *J. Phys. Chem. B*, 105:2417.
- PEÑAFIEL J., QUINTERO, R. (2011). Versión nanoestructurada del óxido de titanio por anodizado. *Gaceta Juriquilla*, 15,12-13.
- QUIJADA, V., CONDE, M., VARGAS, R., BLANCO, S. (2010). Efecto de las condiciones de anodizado y tratamiento térmico sobre las características de nanotubos de TiO₂. XIV Congreso Venezolano de Microscopia y Microanálisis.
- RAO, CNR. (1961). Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile. *Can. J. Chem.*, 39:498.
- SUMITA, T., YAMAKI ,T., YAMAMOTO, S., MIYASHITA, A. (2002). Photo-induced surface charge separation of

- highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films. *Appl Surf. Sci.*, 200:21.
- TAO, J., ZHAO, J., WANG, X., KANG, Y., LI, Y. (2008). Fabrication of titania nanotube arrays on curved surface". *Electrochemistry Communications*, 10, 8,1161–1163.
- VAN ORMAN, J. A., CRISPIN, K. L. (2010). DIFFUSION IN OXIDES. *REVIEWS IN MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY*, 72,757-825.
- VERA, M.,ARES, A., LAMAS D., SCHVEZOV, C. (2008). Preparación y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4v. Universidad Naciones de Misiones-Argentina.
- WANG, H., LEWIS, J.P. (2006). Second-generation photocatalytic materials: anion-doped TiO₂. *J Phys. Condensed Matter*,18:421.