

OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS POROSOS DE TiO₂ POR OXIDACION ANODICA PARA APLICACIONES FOTOCATALITICAS

OBTENTION OF POROUS TITANIUM DIOXIDE COATINGS BY ANODIC OXIDATION FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

Hernán D. Traid^{1,2}, María L. Vera^{1,2}, Alicia E. Ares^{1,2}, Marta I. Litter^{3,4}

(1) Instituto de Materiales de Misiones, Universidad Nacional de Misiones - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Colón 1551, Posadas, Misiones - Argentina

(2) Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Félix de Azara 1552, Posadas, Misiones - Argentina

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

(4) Instituto de Investigación en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de General San Martín, Campus Miguelete, San Martín, Buenos Aires - Argentina
(e-mail: traidhernan@gmail.com)

Recibido: 19/11/2015 - Evaluado: 23/12/2015 - Aceptado: 07/01/2016

RESUMEN

El TiO₂ es uno de los materiales más utilizados en el proceso de fotocatalisis heterogénea debido a su bajo costo, baja toxicidad y elevada actividad fotocatalítica. En el presente trabajo se sintetizaron recubrimientos de TiO₂ por oxidación anódica, iniciando a densidad de corriente constante hasta un voltaje de 120 V, y continuando a potencial constante en condiciones de "spark discharge". Luego de la oxidación, los recubrimientos se trataron térmicamente. La variable del proceso fue la densidad de corriente inicial. Las curvas de densidad de corriente en función del tiempo mostraron fluctuaciones propias del fenómeno de "spark discharge". Las micrografías mostraron un diámetro de poro de aproximadamente 100 nm. Los difractogramas indicaron la presencia de las fases anatasa y rutilo del TiO₂, con un incremento en la fracción rutilo al aumentar la densidad de corriente. Los óxidos sintetizados presentaron características favorables como material de potencial aplicación en procesos de fotocatalisis heterogénea.

ABSTRACT

Titanium dioxide is one of the most used materials in heterogeneous photocatalysis process due its low cost, low toxicity and high photocatalytic activity. In the present work, porous TiO₂ coatings are obtained by anodic oxidation, starting at constant current density and continuing at constant potential of 120 V in spark discharge conditions. After the oxidation, the coatings received a thermal treatment. The studied variable was the current density. The curves of current density and potential showed characteristics fluctuations of spark discharge. Micrographs of the oxides showed an average pore diameter of 100 nm. Diffractograms showed, in all cases, the presence of the anatase and rutile phases of TiO₂, showing an increase of the rutile fraction when the current density was higher. The synthesized oxides showed favorable characteristics as potential materials for heterogeneous catalysis processes for water treatment.

Palabras clave: dióxido de titanio, tratamiento de aguas, ácido sulfúrico, fotocatalisis heterogénea
Keywords: titanium dioxide, water treatments, sulphuric acid, heterogeneous photocatalysis

INTRODUCCIÓN

El proceso de fotocátalisis heterogénea aplicado al tratamiento de aguas, tanto residuales como las destinadas al consumo humano, ha sido extensamente estudiado en las últimas décadas (Litter & Quici, 2010; Fujishima *et al.*, 2000). Durante este proceso, cuando un fotón con energía igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor alcanza su superficie, se produce la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando el par hueco-electrón, e induciendo reacciones de reducción y oxidación en el fluido que se encuentra en contacto con el semiconductor, promoviendo la generación de radicales. La elevada reactividad de los radicales, en particular del radical hidroxilo (HO^{\bullet}), produce cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, pudiendo llegar incluso a su mineralización (Malato *et al.*, 2009; Litter, 2005; de Lasa *et al.*, 2005).

De los semiconductores utilizados, el dióxido de titanio (TiO_2) es el más empleado debido a sus características que lo hacen un excelente fotocatalizador: bajo costo, elevada estabilidad química, producción de huecos fuertemente oxidantes y elevada actividad fotocatalítica, particularmente de la fase cristalina anatasa (Fujishima & Zhang, 2006). Las técnicas empleadas para la obtención del TiO_2 son muy variadas: pulverización por plasma, sinterizado, procesos sol-gel, oxidación anódica con corriente o potencial constante, oxidación térmica, implantación de iones, etc. (Mizukoshi & Masahashi, 2010). La oxidación anódica es uno de los métodos de obtención más sencillos y económicos (Dikici *et al.*, 2014). En este proceso, se hace circular corriente continua entre el ánodo y el cátodo, que se hallan inmersos en una solución de electrolito, lo cual induce reacciones de oxidación y de reducción, respectivamente. Los parámetros que más afectan las características del óxido formado en el ánodo, es decir, morfología, composición química y estructura cristalina, son: el electrolito utilizado (tipo, concentración, pH y temperatura), la diferencia de potencial aplicada entre el ánodo y el cátodo, el tiempo de anodización, y la densidad de corriente (Rudnev *et al.*, 2004; Kuromoto *et al.*, 2007; Jaeggi *et al.*, 2006). Dada la naturaleza superficial del proceso de fotocátalisis heterogénea, un modo de mejorar la actividad fotocatalítica del material es incrementando su área superficial (Su *et al.*, 2004).

Diversas investigaciones muestran que la utilización de potenciales elevados (>100 V) durante el proceso de oxidación anódica de Ti da lugar a la formación de óxidos porosos como resultado de la formación de arcos eléctricos (*sparks*), siendo ésta una variante de la técnica de oxidación anódica, denominada *anodic spark deposition* (Dikici *et al.*, 2014; Jaeggi *et al.*, 2006; Meyer *et al.*, 2004). El *spark* se inicia donde el óxido preexistente es débil y se produce una ruptura dieléctrica (*breakdown*) que permite que se establezcan arcos eléctricos entre diferentes puntos del recubrimiento, dando lugar a densidades de corriente y temperaturas locales elevadas (próximas a los 8000 °C). Estas condiciones permiten obtener recubrimientos porosos de elevada área superficial e inducen la formación de óxidos cristalinos (Diamanti & Pedferri, 2007; Song *et al.*, 2009).

El objetivo del presente trabajo fue la obtención de recubrimientos de TiO_2 porosos por medio de oxidación anódica, con la finalidad de su aplicación en procesos de fotocátalisis.

MATERIALES Y METODOS

Preparación superficial

Se utilizaron como sustrato probetas de titanio grado 2 (según ASTM B367) de $3 \times 2 \times 0,2$ cm, las cuales se incluyeron en acrílico autocurable para luego ser desbastadas manualmente con papeles abrasivos de SiC de granulometría creciente, desde #120 hasta #1500. Se pulieron con pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$ (Praxis) lubricada con etilenglicol (Cicarelli) en máquina pulidora a 250 rpm durante 1 hora. Luego las probetas se limpiaron con agua y detergente, se rociaron con alcohol y, finalmente, fueron secadas con aire caliente.

Tras ser separadas del acrílico, y con el objetivo de controlar el área de oxidación y proteger las conexiones del circuito, se colocó una barrera de acrílico en la parte superior de la probeta (Figura 1).



Fig. 1: Probeta con barrera de acrílico.

Oxidación anódica

La oxidación anódica de las probetas se inició a densidad de corriente constante hasta un voltaje de celda de 120 V, continuando luego a potencial constante en condiciones de *spark discharge*. Se emplearon como cátodo dos láminas de platino distanciadas a 5 cm del ánodo de titanio y ácido sulfúrico 1 M (Cicarelli) como electrolito. La variable del proceso fue la densidad de corriente de la fase galvanostática, aplicándose valores de 200, 500 y 1200 A/m², y obteniéndose así recubrimientos en tres condiciones diferentes. El tiempo total de oxidación fue de 5 minutos, y durante el proceso se registraron la corriente y el potencial de la celda.

Luego de la oxidación, las probetas se enjuagaron con agua, se rociaron con alcohol y se secaron con aire caliente. Finalmente, con el objeto de aumentar la cristalinidad de los óxidos sintetizados, las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 1 h a 450 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en un horno SIMCIC. El enfriamiento fue lento, dentro del horno.

La nomenclatura de las probetas indica la densidad de corriente empleada; por ejemplo, la probeta 500 corresponde a la probeta cuya densidad de corriente durante la fase galvanostática fue de 500 A/m².

Caracterización

Los óxidos obtenidos fueron observados en un microscopio electrónico de barrido (SEM, FEI, Quanta 200). Se analizaron las micrografías utilizando el programa Image J (Rasband, 2014). Se determinó el diámetro medio de los poros como el promedio de los diámetros de la totalidad de poros existentes en una superficie de recubrimiento de aproximadamente 12 μm². Se calculó además el desvío estándar de los valores de diámetro de poros a fin de determinar su dispersión. Se realizó difracción de rayos X, incidencia rasante de 1° (Panalytical, Empyrean, detector PIXCEL3D) para determinar las fases cristalinas presentes, calculando la fracción de la fase cristalina rutilo respecto a la fase cristalina anatasa según lo presentado por Mizukoshi y Masahashi (2010).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evolución del potencial y de la corriente

La Figura 2 muestra la evolución del potencial de celda (a) y la densidad de corriente durante la oxidación (b). En la etapa de crecimiento a densidad de corriente constante, la formación y el engrosamiento de la capa de óxido produce un aumento gradual en la resistencia al paso de la corriente, lo que da lugar a un aumento gradual en el potencial hasta el valor preestablecido de 120 V (probetas 500 y 1200, en Figura 2, a). A partir de ese momento se produce un descenso progresivo en la densidad de corriente (Figura 2, b) hasta un valor de equilibrio entre las reacciones de disolución y crecimiento de la película anódica (Zwilling *et al.*, 1999; Ammar & Kamal, 1971). Las fluctuaciones en los valores de potencial y densidad de corriente a tiempos para el cual el potencial de celda supera los 100 V serían resultado del ciclo sustrato desnudo-oxidación-ruptura propio del proceso de *spark* (Vera, 2013). Debido a la baja densidad de corriente, la probeta 200 no alcanzó el potencial de 120 V, razón por la cual el *spark* no logró establecerse y no se observan fluctuaciones en las gráficas.

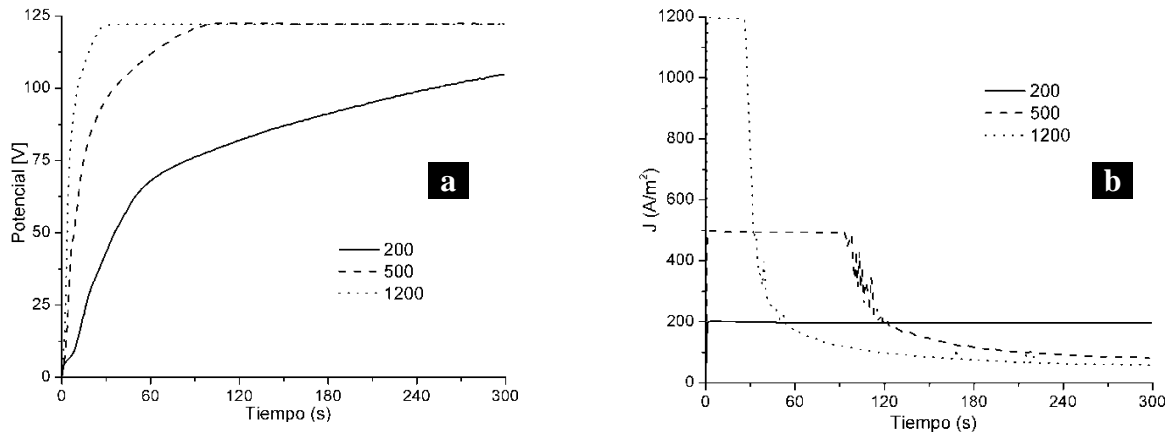


Fig. 2: a) Potencial de la celda durante la oxidación, b) Densidad de corriente durante la oxidación.

Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3 se muestran las micrografías de los recubrimientos sintetizados. En todas ellas, se observan poros (en gris más oscuro) distribuidos en toda la superficie con bordes elevados, tipo "cráter". Esto sería evidencia de que la formación de los mismos se debió a la evolución de un gas. Al respecto, Teh *et al.* (2003) plantean que la evolución de las burbujas de oxígeno son las responsables de la generación de los sitios de falla, entre las que posteriormente se establecen los arcos eléctricos. Una observación relacionada con este aspecto es que, en todos los experimentos, en el cátodo de Pt aparecieron burbujas producto de la evolución de hidrógeno durante todo el proceso y, en el ánodo, a medida que aumentaba el voltaje, comenzó a observarse un burbujeo constante de oxígeno sobre su superficie.

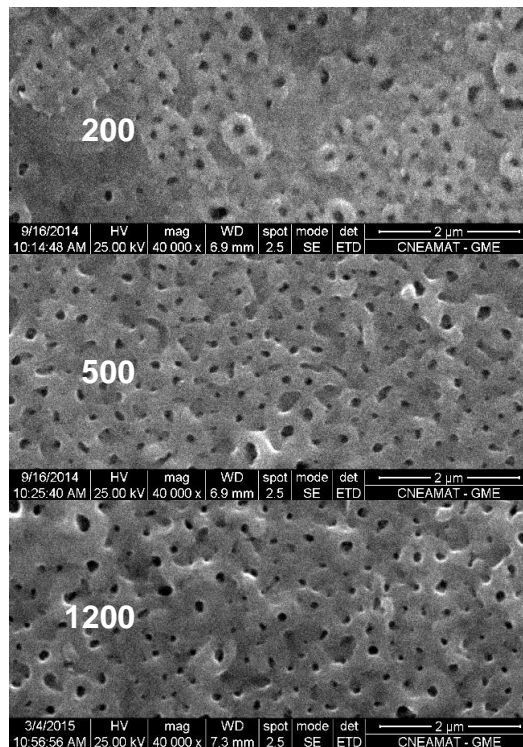


Fig. 3: Micrografías SEM de los óxidos sintetizados.

Tabla 1: Diámetro promedio de poros

Probeta	Diámetro promedio de poros (nm)	Desvío estándar (nm)
200	110	87
500	95	89
1200	101	82

La Tabla 1 muestra valores de diámetro promedio de poros en el orden de los 100 nm, sin evidenciar existencia de una relación con respecto al valor de densidad de corriente de la etapa galvanostática. Además, en todos los casos, se observa un desvío estándar del diámetro de poros en torno de los 85 nm, lo que indica una gran dispersión en el tamaño de los mismos.

En la micrografía correspondiente a la probeta 200 pueden apreciarse "valles", los cuales no presentan porosidad. Esto está en consonancia con el hecho de que dicha probeta no alcanzó el potencial de 120 V, y la evolución de oxígeno en su superficie fue menor.

Difracción de rayos X

En la Figura 4 se puede apreciar que el aumento en la densidad de corriente incrementa la fracción de la fase cristalina rutilo, con valores de 0,022, 0,068 y 0,120 para las probetas 200, 500 y 1200, respectivamente. Estos resultados son coherentes con los resultados de Mizukoshi y Masahashi (2010).

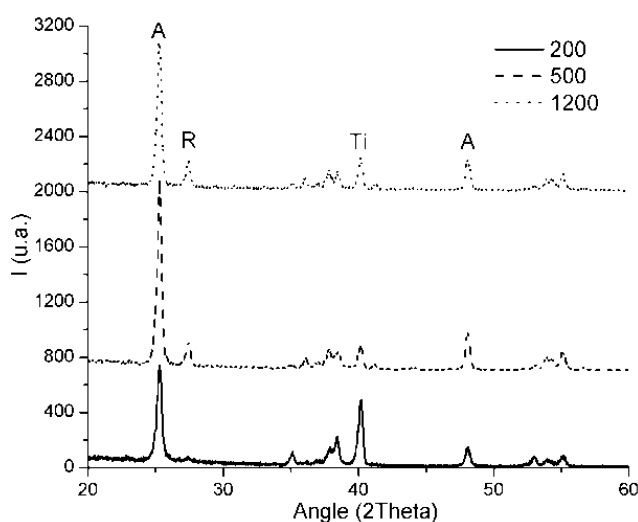


Fig. 4: Difractogramas de los óxidos sintetizados.

Por otra parte, se aprecia que un incremento de la densidad de corriente conlleva una disminución en la intensidad del pico del sustrato (Ti). Esto puede ser el resultado del incremento en el espesor de TiO_2 , tal como lo indicaron Diamanti *et al.* (2013).

CONCLUSIONES

Se sintetizaron recubrimientos de dióxido de titanio con poros del orden de los 100 nm y fase cristalina anatasa predominante. Estas características hacen a estos materiales útiles para una potencial aplicación en procesos de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de aguas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET y a la ANPCyT de Argentina. A Adriana Domínguez del Laboratorio de Microscopía (GM) y a Daniel Vega del Laboratorio de Difracción de Rayos X (DFMC-GIyA), ambos del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Argentina.

REFERENCIAS

1. Ammar, I.A. & Kamal, I. (1971). Kinetics of anodic oxide-film growth on titanium—I. Acid media. *Electrochimica Acta*, 16 (9), 1539-1553.
2. De Lasa, H.I., Serrano, B. & Salaices, M. (2005). *Photocatalytic reaction engineering* (p. 193). New York: Springer.
3. Diamanti, M.V. & Pedferri, M.P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, 49 (2), 939-948.
4. Diamanti, M.V., Spreafico, F.C. & Pedferri, M.P. (2013). Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization. *Physics Procedia*, 40, 30-37.
5. Dikici, T., Erol, M., Toparli, M. & Celik, E. (2014). Characterization and photocatalytic properties of nanoporous titanium dioxide layer fabricated on pure titanium substrates by the anodic oxidation process. *Ceramics International*, 40 (1), 1587-1591.
6. Fujishima, A., Rao, T.N. & Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (1), 1-21.
7. Fujishima, A. & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9 (5), 750-760.
8. Jaeggi, C., Kern, P., Michler, J., Patscheider, J., Tharian, J. & Munnik, F. (2006). Film formation and characterization of anodic oxides on titanium for biomedical applications. *Surface and interface analysis*, 38 (4), 182-185.
9. Kuromoto, N.K., Simão, R.A. & Soares, G.A. (2007). Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. *Materials Characterization*, 58 (2), 114-121.
10. Litter, M.I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In *Environmental Photochemistry Part II*. Springer Berlin Heidelberg.
11. Litter, M. & Quici, N. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4 (3), 217-241.
12. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (1), 1-59.
13. Meyer, S., Gorges, R. & Kreisel, G. (2004). Preparation and characterisation of titanium dioxide films for catalytic applications generated by anodic spark deposition. *Thin Solid Films*, 450 (2), 276-281.

14. Mizukoshi, Y. & Masahashi, N. (2010). Photocatalytic activities and crystal structures of titanium dioxide by anodization: their dependence upon current density. *Materials transactions*, 51 (8), 1443-1448.
15. Rasband W. (2014). ImageJ U.S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2014.
16. Rudnev, V.S., Vasil'eva, M.S., Lukiyanchuk, I.V. & Kuryavyi, V.G. (2004). On the surface structure of coatings formed by anodic spark method. *Protection of metals*, 40 (4), 352-357.
17. Song, H.J., Park, S.H., Jeong, S.H. & Park, Y.J. (2009). Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes. *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2), 864-870.
18. Su, C., Hong, B.Y. & Tseng, C.M. (2004). Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96 (3), 119-126.
19. Teh, T.H., Berkani, A., Mato, S., Skeldon, P., Thompson, G.E., Habazaki, H., *et al.* (2003). Initial stages of plasma electrolytic oxidation of titanium. *Corrosion Science*, 45 (12), 2757-2768.
21. Vera, M.L. (2013). *Obtención y caracterización de películas hemocompatibles de TiO₂*. Tesis de Doctorado en Ciencia y Tecnología, mención materiales. Instituto Sábató. CNEA-UNSAM. Cap. 6. <http://www.isabato.edu.ar/resumenDM.asp?pp=0&cod=IS/TD 71/13>
22. Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., David, D., Perrin, M.Y. & Aucouturier, M. (1999). Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy. *Surface and Interface Analysis*, 27(7), 629-637.

