



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICA Y MATEMÁTICAS  
ESCUELA DE POSTGRADO

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DEL ION FLUORURO SOBRE LA  
FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE CIRCONIA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MENCION CIENCIA DE LOS MATERIALES

JACQUELINE PATRICIA HIDALGO RIVERA

PROFESOR GUÍA:  
TOMÁS VARGAS VALERO  
PROFESOR CO-GUÍA:  
VÍCTOR FUENZALIDA ESCOBAR

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
HUMBERTO GÓMEZ MEIER  
LUIS CIFUENTES SEVES  
LUIS CÁCERES VILLANUEVA  
PAULO ARAYA FIGUEROA

SANTIAGO DE CHILE  
NOVIEMBRE 2017

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE:** Doctor en ciencias de la ingeniería mención materiales.

**POR:** Jacqueline Hidalgo Rivera

**FECHA:** 3/11/2017

**PROFESOR GUIA:** Tomás Vargas Valero

**“ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL EFECTO DEL ION FLUORURO SOBRE LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE CIRCONIA”**

Se presentan los resultados de un estudio experimental sobre la formación de películas de circonia mediante anodización de circonio en una solución 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el rango de concentraciones de 0,40 -1,2 g/L, efectuado a 30°C. El estudio se realizó basado en el uso de metodologías electroquímicas, principalmente voltametría cíclica y cronoamperometría de uno a varios pulsos, complementado los resultados con la caracterización de la morfología y estructura de las películas de circonia, mediante SEM. El estudio experimental se efectuó en bajo rango de potenciales, hasta +1,00 V vs Ag/AgCl, muy por debajo del rango usual utilizado para la nanoestructuración de este material (+20 - +50 V). Este enfoque permitió caracterizar por primera vez en detalle los mecanismos subyacentes del proceso mediante las técnicas electroquímicas.

Los resultados de este estudio muestran que la naturaleza del mecanismo de acción del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre la formación de películas de circonia cambia radicalmente según el rango del potencial anódico aplicado: a) En el rango -0,20 a +0,60 V vs Ag/AgCl la corriente de anodización aumenta principalmente ligado al efecto disolvente del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre la circonia, lo que resulta en la porificación de este material; b) A potenciales sobre +0,60 V vs Ag/AgCl si bien continua la porificación, la corriente aumenta adicionalmente de manera más intensa como producto del inicio de la oxidación del agua. Se postula que el inicio de esta reacción es gatillada por la incorporación de iones flúor en la circonia, lo que induce propiedades de conducción eléctrica del tipo de semiconductor tipo n en el material.

El efecto disolvente del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre películas de circonia, que resulta en la porificación de este material, aumenta fuertemente con la concentración de este reactivo en el rango 0,4-1,2 g/L, y con el potencial aplicado en el rango +0,60 - +1,00 V vs Ag/AgCl. La acción química de porificación del  $\text{NH}_4\text{F}$ , sin aplicación de potencial, es prácticamente despreciable.

En el rango de potenciales en que se gatilla la oxidación del agua se inicia también la nanoestructuración de la circonia, iniciándose como formaciones dendríticas a +0,70 V vs Ag/AgCl y resultando en la formación una estructura de nanohilos de circonia a +1,00 V vs Ag/AgCl. Este es el primer trabajo que reporta nanoestructuración de la circonia en un rango de potenciales tan bajo, muy alejado de las condiciones convencionales.

La estructura de la circonia nanoestructurada obtenida a +1,00 V vs Ag/AgCl muestra presencia de alta porosidad y zonas vacías elongadas en el sentido del campo eléctrico al interior de la circonia, lo que sugiere que el fenómeno de evolución de oxígeno está de alguna manera involucrado en el mecanismo de nanoestructuración. Esta es una novedosa hipótesis producto de este trabajo, que requiere ser investigada con mayor detalle.

**SUMMARY OF THE THESIS TO OBTAIN  
THE DEGREE OF:** PhD in engineering  
sciences mention materials.  
**BY:** Jacqueline Hidalgo Rivera  
**DATE:** 03/11/2017  
**PROFESSOR GUIDE:** Tomás Vargas Valero

" ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE EFFECT OF FLUORIDE ION ON  
THE FORMATION OF CIRCONIA FILMS"

Results of an experimental study on the formation of circonia films at 30°C by anodization of circonium in a 1M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution containing NH<sub>4</sub>F in the range 0.40 – 1.2 g/L, at 30°C are presented. The study was based on the use of electrochemical techniques, mainly cyclic voltammetry and chronoamperometry, complemented with SEM/TEM characterization of the morphology and structure of the formed circonia films. The experimental study was conducted in a low range of potentials, up to + 1.0 V vs Ag/AgCl, which is well below the range normally use to form nanostructured circonia (+20 to +50 V). This approach enabled to characterize for the first time the underlying mechanism of the process using electrochemical techniques.

Results from this study showed that the mechanism of action of NH<sub>4</sub>F on the formation of circonia films changes drastically with the value of the applied potential: a) In the range -0.20 to +0.60 V vs Ag/AgCl the anodic current increases mainly due to the dissolving action of NH<sub>4</sub>F on circonia, which results in surface area increase by pore formation; b) At potentials over + 0.60 V vs Ag/AgCl pore formation still continues, but current starts to increase much more rapidly as a result of the starting of water oxidation. This reaction is apparently triggered by the incorporation of fluor ions into circonia structure, which induces electrical n-type conduction on this material.

The rate of pore formation in circonia resulting from the dissolving effect of NH<sub>4</sub>F strongly increases with NH<sub>4</sub>F concentration increase in the range 0.4 – 1.2 g/L and with an increase of the applied potential in the range +0.60 to +1.0 V vs Ag/Ag Cl. However, the sole chemical action of NH<sub>4</sub>F on pore formation, without applied potential, is practically negligible.

In the potential range where water oxidation starts to occur, nanostructuring of circonia is also triggered, starting first as dendritic formations at + 0.7 V vs Ag/AgCl and then continuing as nano wires formation at + 1.0 V vs Ag/AgCl. This is the first work that reports nanostructuratin of circonia in such a low potential range, well below the conventional applied conditions.

The structure of the nanostructured circonia films obtained at + 1.0 v VS Ag/AgCl showed high porosity and void spaces elongated in the direction of the applied electric field inside circonia. This observation suggests that oxygen evolution is somehow involved in the mechanism of nanostructuring. This is a novel hypothesis coming from this work which requires to be further investigated.

# Agradecimientos

Me gustaría agradecer a CONICYT por el apoyo económico brindado para mis estudios de doctorado. Agradecer al laboratorio de Hidrometalurgia del departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile y a quienes lo conforman, especialmente al profesor Tomás Vargas por su apoyo incondicional, el cual siempre me tendió su mano cuando la necesité. Así como también haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme.

Agradecer también al profesor Victor Fuenzalida y a la profesora Melanie Colet de la Universidad de Chile por su valiosa colaboración para el desarrollo de este trabajo. A todos los profesores que estuvieron a mi lado durante todo este tiempo tanto en el pregrado como postgrado, las gracias por las ganas de transmitir su conocimiento y capacidad.

A mis compañeros y amigos, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante estos años estuvieron a mi lado apoyándome y logrando que este sueño se haga realidad. En especial a los compañeros del laboratorio de Bioelectrometalurgia por estar presente en esta etapa tan importante de mi vida que en un principio pareció una tarea titánica e interminable, pero que con su apoyo hemos llegado hasta aquí.

A mis padres, porque ellos siempre estuvieron a mi lado brindándome su apoyo, paciencia y consejos para ser mejor de mí mejor persona. A mis hermanas, por sus palabras y compañía, también a mis sobrinos que llenan de alegría mi vida. A toda mi familia quienes me acompañaron durante todo este esfuerzo, para arribar a la meta.

## Tabla de contenido

1.-Introducción. ....	1
2.-Antecedentes generales. ....	2
2.1 Nanoestructuras (nanotubos) de circonia. ....	2
3. Hipótesis. ....	28
4. Objetivos. ....	29
4.1 Objetivos generales. ....	29
4.2 Objetivos específicos. ....	29
5. Metodología. ....	30
5.1 Preparación del electrodo de trabajo. ....	30
5.2 Pruebas electroquímicas. ....	30
5.3 Preparación de soluciones. ....	32
5.4 Técnicas a utilizar ....	32
5.4.1 Voltametría Cíclica ....	32
5.4.2 Cronoamperometría. ....	33
5.4.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB). ....	34
6. Resultados. ....	35
6.1 Voltametría Cíclica ....	35
6.2 Análisis Cronoamperometricos. ....	41
6.2.1 Análisis de transientes: Modelo de crecimiento de circonia. ....	41
6.2.2 Análisis de transientes: Estudio de la cinética de formación de circonia. ....	46
6.2.3 Análisis de transientes: Efecto del potencial. ....	52
6.2.4 Análisis de transientes: Efecto de la concentración de ion flúor. ....	57
6.2.5 Análisis de transientes: Efecto de la inmersión de circonia en $\text{NH}_4\text{F}$ . ....	60
6.2.6 Análisis de transientes: Estudio de la carga obtenida. ....	62
6.3 Caracterización superficial de circonia: formación de nanoestructuras. ....	64
6.3.1 Circonia anodizada en dos etapas. ....	64
6.3.2 Circonia anodizada en una etapa. ....	67
7. Discusión. ....	69
8. Conclusiones. ....	72
9. Bibliografía. ....	73

## Índice de Tablas

Tabla I: Comparación de la densidad de corriente, durante anodización de circonio en glicerol adicionando $\text{NH}_4\text{F}$ a una concentración 0,35M.....	16
Tabla II. Electrolitos utilizados por Vacandio para la anodización de circonio aplicando +20V durante 20 minutos.....	16
Tabla III. Modelo de crecimiento para óxido .....	44

## Índice de Figuras

Figura 1. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M adicionando 0,1 % de NH <sub>4</sub> F en peso a diferentes potenciales.....	2
Figura 2. Imagen SEM de circonia formada a diferentes potenciales: a) +10 V b) +20 V; c) +30 V; d) +40 V. ....	3
Figura 3. Curvas corriente versus tiempo para el Zr anodizado en una solución 1M de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a diferentes concentraciones de NH <sub>4</sub> F aplicando +20V, luego de haber realizado un barrido desde el potencial a circuito abierto hasta +20 V con una velocidad de barrido. ....	5
Figura 4. Imagen SEM de poros de circonia obtenidos en solución de glicerol con un contenido de 1% en volumen de agua y NH <sub>4</sub> F 0,35 M .....	6
Figura 5. Curva corriente versus tiempo para circonia aplicando un potencial de +60 V.....	7
Figura 6. Imagen SEM de nanotubos de circonia: a) sin pre-tratamiento obtenidos en solución de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M con 0,15 M de NH <sub>4</sub> F aplicando + 20 V durante 60 minutos; b) sin pre-tratamiento obtenidos en solución de etilenglicol – glicerol (50:50) con 0,3 M de NH <sub>4</sub> F y 4 % en volumen de H <sub>2</sub> O c) nanotubos obtenidos en dos etapas en solución de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M con 0,15 M de NH <sub>4</sub> F d) nanotubos obtenidos en dos etapas en solución de etilenglicol – glicerol (50:50) con 0,3 M de NH <sub>4</sub> F y 4 % en vol. de H <sub>2</sub> O. ....	9
Figura 7. Espesor versus tiempo de tubos producidos a un voltaje de +20 V utilizando como electrolito: a) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a una concentración 1M adicionando 0,15 M NH <sub>4</sub> F; b) mezcla etilenglicol-glicerol (50:50), con 4% vol H <sub>2</sub> O y 0,3M NH <sub>4</sub> F .....	10
Figura 8. Curva corriente versus tiempo de circonio anodizado en la mezcla formamida glicerol aplicando +20 V durante 5 horas, a distintas concentraciones de HCl. ....	11
Figura 9. Curva corriente versus tiempo de circonio anodizado a +20 V con una velocidad de barrido de +1 V/s en solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH 3 y 0,5% en peso de NH <sub>4</sub> F. ....	13
Figura 10. Morfología de electrodo de circonio anodizado en solución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con adición de 0,5% p/p de NH <sub>4</sub> F aplicando un voltaje de +50 V. a) Imagen FESEM; b) Propuesta de esquema formación de nanotubos en el óxido (i) formación nanotubo (ii) disolución de la capa barrera (iii) nanotubos .....	15
Figura 11. Imagen SEM de circonia producía en diferentes electrolitos: a) solución 1, b) solución 2, c) solución 3, d) solución 4. ....	17
Figura 12. Imagen SEM de circonio anodizado a +40 V en glicerol: a) sin tratamiento térmico, b) Con tratamiento térmico.....	18
Figura 13. a) Curva de crecimiento de los nanotubos de circonia fabricados a 30 V en glicerol; b) Comparación del espesor y diámetro de los nanotubos a diferentes voltajes tras 24 horas de anodización.....	19
Figura 14. Imagen SEM de nanotubos de circonia en etilenglicol y 17,5 % en peso de NH <sub>4</sub> F aplicando +30 V a) Primera etapa de anodización; b) Segunda etapa de anodización.....	21
Figura 15. Imagen FESEM de nanotubos de circonia: a) Morfología de nanotubos de ZrO <sub>2</sub> , sin tratamiento térmico b) Morfología nanotubos circonia después de tratamiento térmico.....	22
Figura 16. Curva corriente-tiempo durante el proceso de anodización de muestras de circonio: negro sin tratamiento; rojo con tratamiento mecánico y verde con tratamiento mecánico y térmico.....	23
Figura 17. Imágenes SEM de nanotubos de circonia obtenidos aplicando un voltaje de +20 V .....	24

Figura 18. Imágenes SEM de nanotubos de circonia obtenidos aplicando un voltaje de +50 V en electrolito de glicerol y formamida a diferentes temperaturas: a) 0°C y b) 30°C .....	25
Figura 19. Representación del modelo de evolución de la morfología de los nanotubos de ZrO <sub>2</sub> durante la anodización de Zr en una mezcla de formamida y glicerol [49].....	26
Figura 20. Imagen SEM de circonio anodizado en glicerol 5% vol. H <sub>2</sub> O con a) 0,1 mol/L, b) 0,5 mol/ L, c) 0,7 mol/L y d) 1,1 mol /L de NH <sub>4</sub> F a +80 V durante 30 minutos. ....	27
Figura 21. Montaje celda electroquímica. ....	31
Figura 22. (a) Señal triangular de potencial; (b) Voltamograma resultante .....	33
Figura 23. Transiente de corriente/tiempo.....	34
Figura 24. Imagen SEM nanotubos de circonia .....	35
Figura 25. Diagrama de Pourbaix de circonio.....	36
Figura 26. Voltametría Cíclica de circonio en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	37
Figura 27. Voltametría cíclica de circonio: 1) en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 2) en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,65 g/L de NH <sub>4</sub> F.....	39
Figura 28. Magnificación de voltametría cíclica de circonio de la Figura 27: 1) en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 2) en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,65 g/L de NH <sub>4</sub> F.....	40
Figura 29. Transiente de corriente de anodización del circonio aplicando +0,80 V en un electrolito 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	42
Figura 30. Imagen SEM de circonia obtenida aplicando +0,80 V en una solución 1M de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
Figura 31. Logaritmo de corriente versus logaritmo de tiempo para el transiente de circonio anodizado en (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M y +0,80 V.....	45
Figura 32. Esquema del mecanismo de formación de circonia en un electrolito de 1 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	46
Figura 33. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a diferentes potenciales, en Volts versus Ag/AgCl: 1) -0,20 V; 2) +0,20 V; 3) +0,40 V; 4) +0,60 V 5) +0,80 V. ....	47
Figura 34. Curvas de densidad de corriente versus potencial de circonio según las cronoamperometrías de la Figura 33: a) lineal b) semi-logarítmica.....	48
Figura 35. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,65 g/L de NH <sub>4</sub> F a diferentes potenciales versus Ag/AgCl 1) -0,20 V; 2) +0,20 V; 3) +0,40 V; 4) +0,60 V 5) +0,80 V. ....	49
Figura 36. Curvas de densidad de corriente versus potencial de circonio según las cronoamperometrías de la Figura 35 para un electrolito conteniendo 0,65 g/L de NH <sub>4</sub> F: a) Corriente; b) Logaritmo natural de la corriente.....	50
Figura 37. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 1,2 g/L de NH <sub>4</sub> F a diferentes potenciales versus Ag/AgCl 1) -0,20 V; 2) +0,20 V; 3) +0,40 V; 4) +0,60 V 5) +0,80 V. ....	51
Figura 38. Curvas de corriente versus potencial de circonio según las cronoamperometrías de la Figura 37 para 1,2 g/L de NH <sub>4</sub> F a) densidad de corriente; b) logaritmo natural de la corriente.....	52
Figura 39. Curva corriente versus tiempo de circonia depositada sobre el electrodo de circonio anodizada aplicando un potencial de +0,80 V en un electrolito 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,65 g/L de NH <sub>4</sub> F.....	53
Figura 40. Curvas de corriente versus tiempo para circonia anodizada en 0,65 g/L de NH <sub>4</sub> F a diferentes potenciales versus Ag/AgCl: 1)+0,60 V; 2) +0,70 V; 3) +0,80 V; 4) +0,90 V; 5) +1,00 V. ....	55



Figura 41. Imagen SEM de circonia anodizada a 0,65 g/L de $\text{NH}_4\text{F}$ y a diferentes potenciales.....	57
Figura 42. Curvas corriente versus tiempo aplicando +0,70 V a diferentes concentraciones de $\text{NH}_4\text{F}$ 1) 0,40 g/L; 2) 0,65 g/L; 3) 1,2 g/L. ....	58
Figura 43. Curvas corriente versus tiempo aplicando +0,70 V a) diferentes concentraciones de $\text{NH}_4\text{F}$ 1) 0,40 g/L; 2) 0,65 g/L. ....	59
Figura 44. Imagen SEM de circonia a diferentes concentraciones de $\text{NH}_4\text{F}$ a) 0,40 g/L; b) 0,65 g/L y c) 1,2 g/L.....	60
Figura 45. Curvas corriente versus tiempo aplicando +0,80 V 1) anodización en un electrolito 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2) anodización en electrolito 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ luego de estar sumergida durante 1 hora en $\text{NH}_4\text{F}$ 0,65 g/L.....	61
Figura 46. Imagen SEM a) obtención de circonia en 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; b) circonia sumergida durante 1 hora en $\text{NH}_4\text{F}$ 0,65 g/L sin aplicar potencial y luego aplicando +0,8 V (Ag/AgCl) en una solución 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .....	62
Figura 47. Gráfico carga versus voltaje para circonia sumergida en 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y $\text{NH}_4\text{F}$ 0,65 g/L .....	63
Figura 48. Imagen SEM de circonia anodizada en 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ adicionando 0,65 g/L de $\text{NH}_4\text{F}$ aplicando +0,80 V a diferentes magnificaciones.....	64
Figura 49. Imagen SEM de circonia anodizada en 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ adicionando 0,65 g/L de $\text{NH}_4\text{F}$ a +0,9 V a diferentes magnificación.....	65
Figura 50. Imagen SEM de circonia anodizada en 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ adicionando 0,65 g/L de $\text{NH}_4\text{F}$ a +1,00 V a diferentes magnificación.....	65
Figura 51. Imagen de circonia obtenida luego de anodización en dos etapas a +1,0 V a) SEM; b) TEM a 200 nm; c) TEM a 100 nm.....	67
Figura 52. Imagen SEM de la superficie de circonio anodizada en una etapa aplicando +1,00 V.....	68
Figura 53. Esquema de formación de circonia en un electrolito de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en presencia del $\text{NH}_4\text{F}$ y aplicando un potencial $\leq +1,00$ V. ....	71

# 1.-Introducción.

En el último tiempo se ha investigado la formación de estructuras a escala nanométrica de diferentes compuestos tales como el óxido de titanio [1-5], óxido de circonio [13-21], etc, debido a la alta relación superficie - volumen y las nuevas propiedades que se producen debido a este tamaño lo cual hace atrayente el estudio a esta escala.

El óxido de circonio (circonia) posee diversas propiedades destacándose entre ellas la resistencia a la corrosión [6-8], resistencia al choque térmico [9-10], baja conductividad térmica [11-12], etc. Debido a esto se realizan estudios con el propósito de establecer o mejorar sus propiedades en una escala nanométrica. En esta búsqueda de nuevas formas, aparecen las nanoestructuras de circonia, que presentan cambios en propiedades tales como: bactericida, conductividad eléctrica, aumento del área superficial, etc. lo cual expande la posibilidad de más aplicaciones tecnológicas por parte del óxido de circonio.

Existen diferentes técnicas para producir nanoestructuras de circonia, entre ellas se destacan: el método hidrotermal [13-16], el método sol-gel [17-19], y otros. En general estos métodos requieren largos tiempos de tratamiento y algunas veces altas temperaturas. La técnica electroquímica produce nanoestructuras en menor tiempo y a temperatura ambiente. La síntesis electroquímica hasta el momento ha sido realizada y estudiada utilizando diferentes electrolitos como:  $H_2SO_4$  [20-21],  $(NH_4)_2SO_4$  [22-24], electrolitos orgánicos [24-25], electrolitos inorgánicos [26-27], etc; utilizando preferentemente el ión  $F^-$  en el electrolito para estimular la formación de nanoestructuras.

En general, las nanoestructuras de circonia se obtienen aplicando altos voltajes ( $\geq +10V$ ) en los diferentes electrolitos utilizados. Hasta ahora no se ha establecido claramente el mecanismo de formación de estas nanoestructuras. Usualmente para formular los diferentes “mecanismos”, por vía electroquímica se utilizan los transientes de corriente, obtenidos durante la anodización y las imágenes SEM de la morfología de la superficie. Sin embargo, durante la anodización a altos voltajes ( $\geq +10 V$ ) es posible que los valores de corriente obtenidos se deban a la superposición de varias reacciones que se producen simultáneamente durante la anodización, un ejemplo es la formación de oxígeno por descomposición del agua, lo que se produce por encima de los +1,0 V. Por lo tanto, no es posible proponer un mecanismo de formación de nanoestructuras de manera muy rigurosa sin tener en cuenta cómo influyen las reacciones alternas producidas durante la anodización. Es por este motivo que es atractivo estudiar el fenómeno de formación de circonia a un bajo rango de potencial, de tal manera de, asegurarse que la reacción de evolución de oxígeno no interfiera en el mecanismo. Sólo en estas condiciones es posible inferir un esquema para la formación de las nanoestructuras de circonia en base a los transientes de corriente anódica.

## 2.-Antecedentes generales.

### 2.1 Nanoestructuras (nanotubos) de circonia.

Las nanoestructuras (nanotubos) de circonia fueron sintetizadas de forma electroquímica por parte de Tsuchiya y Schmuki en el año 2004, utilizando como electrolito una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M con 0,1% en peso de  $\text{NH}_4\text{F}$  aplicando potenciales entre los +10 V y +40 V durante 5 horas. Como resultado de este estudio durante la anodización se obtuvieron las curvas de transiente de corriente versus tiempo, demostrando que a medida que el potencial aplicado aumentó, la corriente obtenida se incrementó. Se observó además en la curva que la corriente disminuye rápidamente durante los primeros segundos de la anodización, para luego llegar a una zona donde tiende a ser estable Figura 1 [20].

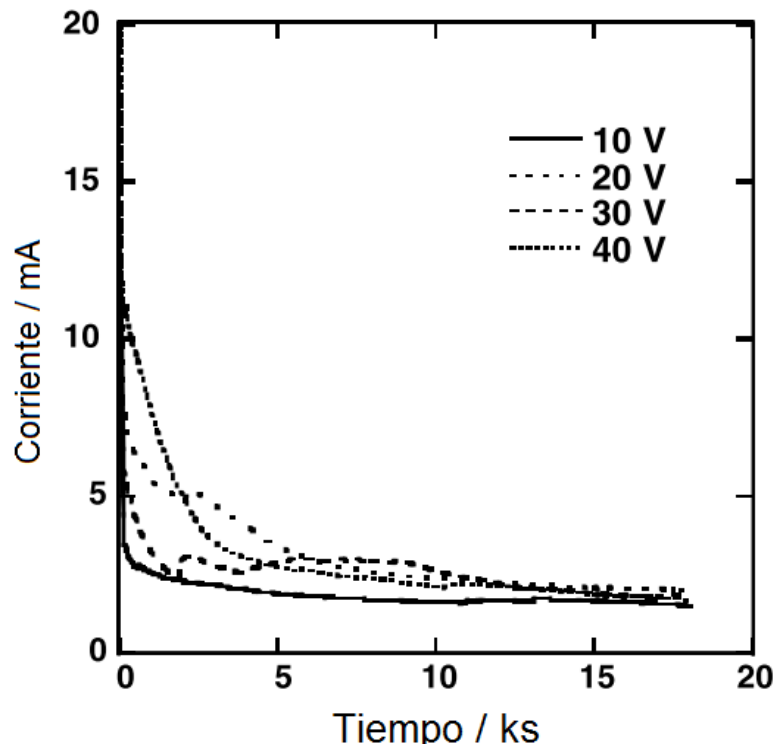


Figura 1. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M adicionando 0,1 % de  $\text{NH}_4\text{F}$  en peso a diferentes potenciales [20].

Al examinar por SEM a la superficie del electrodo de circonia que se obtuvo durante la anodización a +10 V, se encontró que esta presentaba poros de forma no homogénea y de diferentes tamaños, distribuidos sólo en algunas zonas de la superficie del electrodo. Al aumentar el voltaje a +20 V la superficie presentó mayor número de poros e igualmente de diferentes tamaños, distribuidos en toda la superficie. A +30 V los poros se vuelven de tamaños más

homogéneos distribuidos en toda la superficie. Por último, a +40 V, las estructuras de los poros obtenidos en la superficie son más regulares con un diámetro promedio de 10 nm distribuidos homogéneamente en el electrodo de circonia (Figura 2). Esto indica que durante la anodización en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito a medida que aumenta el potencial aplicado, la superficie del electrodo se vuelve más porosa, con nanoestructuras distribuidas de forma homogénea en la superficie y de tamaños de poros más regulares. Claramente este estudio señalo que el potencial aplicado posee un efecto directo en la homogeneidad de las nanoestructuras obtenidas en la superficie del electrodo durante la anodización.

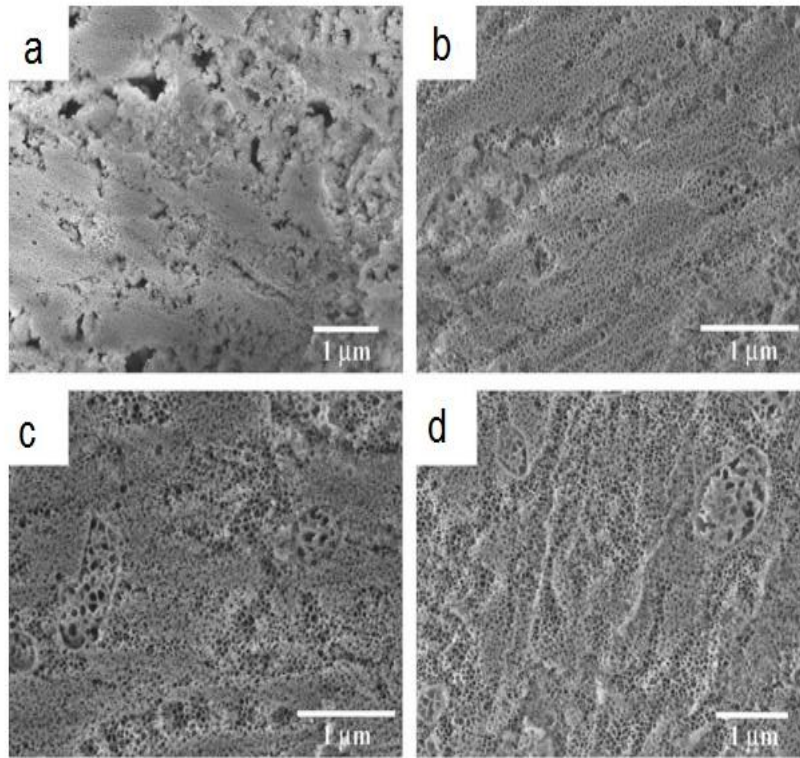


Figura 2. Imagen SEM de circonia formada a diferentes potenciales: a) +10 V; b) +20 V; c) +30 V; d) +40 V [20].

A través de las imágenes SEM es posible formular supuestos que explicarían la formación de las nanoestructuras en la superficie. Según lo observado durante la anodización en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se produjo una competencia entre la disolución del óxido (inducida por el ion fluoruro) y el crecimiento del óxido provocado por el potencial aplicado. Según la interpretación dada en la referencia [20] el efecto del potencial aplicado en la morfología de la circonia se manifiesta a través de dos factores:

1.- Se produjo una disolución activa localizada durante la anodización en la superficie del electrodo, lo que contribuyó a pre-definir una estructura en forma de poro.

2.- El potencial aplicado afectó el proceso de migración del ion  $\text{F}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ , acelerando la tasa de migración de estos dos iones hacia la circonia cuando aumentó el potencial.

En las primeras investigaciones el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue considerado como el electrolito soporte para la formación de nanoestructuras (nanotubos) de circonia. La información entregada por el uso de este electrolito fue la base de futuros experimentos de anodización del electrodo de circonio y así obtener las nanoestructuras. En particular, al usar el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito, los estudios indican que durante la anodización se produce un óxido de circonio compacto en la superficie que servirá de base para la formación de los nanotubos; el largo del nanotubo obtenido depende del tiempo de anodización; la morfología resulta fuertemente afectada por parámetros electroquímicos (voltaje, corriente) durante la anodización; a mayor voltaje las nanoestructuras se vuelven de tamaños más regulares [20-21, 28].

Otras observaciones fueron: a medida que el espesor del óxido ( $\text{ZrO}_2$ ) aumentó, el transporte a través de la circonia de los iones de  $\text{F}^-$  y  $\text{O}^{2-}$  se vio dificultado por la formación del óxido que se comporta como barrera; por otra parte, un aumento de la velocidad de barrido durante la anodización produjo un incremento de las corrientes, estimulando además que el proceso de disolución se vuelva relativamente más rápido. Se observó además un incremento en el diámetro del nanotubo debido al aumento en la velocidad de barrido de potencial durante la anodización, por ejemplo: un diámetro de 40 nm para +200 mV/s y 20 nm para +20 mV/s. En general, el estudio determinó que los nanotubos formados durante la anodización de circonio en el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se localizaron al azar en la superficie [28].

Con el fin de optimizar la obtención de los nanotubos de circonia, en especial para obtener mayor homogeneidad en la morfología del electrodo, el grupo de Tsuchiya *et al* desarrolló estudios de anodización de circonio en electrolito neutro como:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ . En  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  la densidad de corriente disminuyó a medida que aumentó el tiempo durante la anodización, además al aumentar la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito incrementó la densidad de corriente (Figura 3). Se atribuyó según estos estudios que la disolución del óxido a la presencia del ión  $\text{F}^-$  formando complejos solubles entre el circonio y flúor, los cuales serían responsables de la obtención de poros en la superficie del electrodo. Durante la anodización del circonio a distintas concentraciones de ion  $\text{F}^-$  las cronoamperometrías que fueron obtenidas inicialmente presentaron valores similares para las corrientes presentadas a las distintas concentraciones del ion fluoruro utilizadas, luego comienzan a disminuir hasta llegar a una zona de estabilidad, donde se observaron algunas diferencias en los valores de la corriente. Se observó en la Figura 3 para este estudio un incremento en el valor de la densidad de corriente al aumentar la concentración del ion flúor. No se observó un drástico aumento de la corriente a pesar que se aumentó al doble la concentración de ion fluoruro en solución tendiendo a valores muy similares [29].

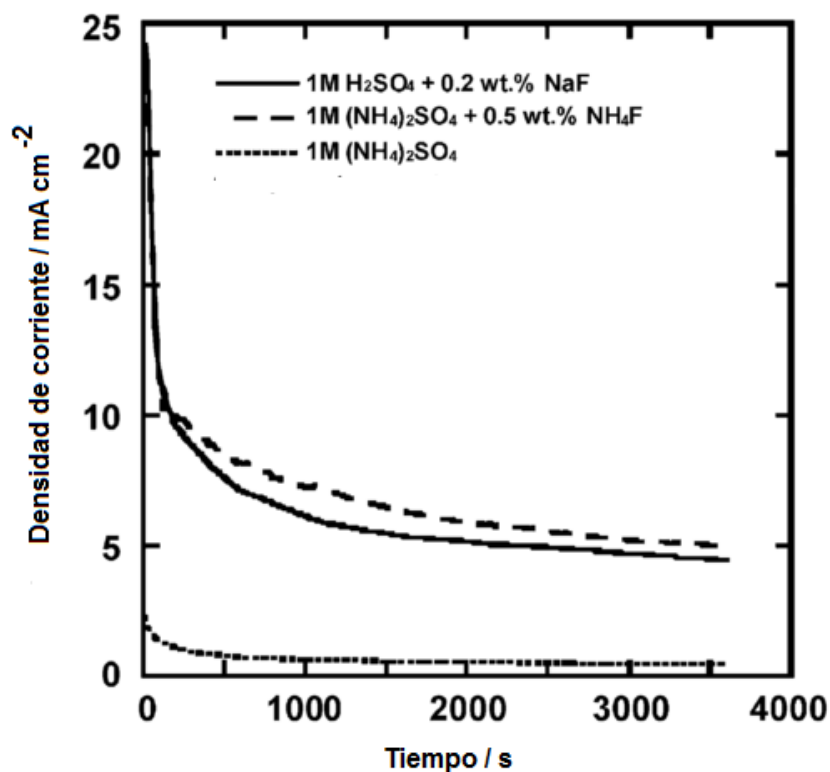


Figura 3. Curvas corriente versus tiempo para el Zr anodizado en una solución 1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  aplicando +20 V, luego de haber realizado un barrido desde el potencial a circuito abierto hasta +20 V con una velocidad de barrido [29].

Por otra parte, otros investigadores realizaron estudios en soluciones como en HF aplicando un voltaje de +10 V durante 10 minutos, posteriormente se efectuaron tratamientos térmicos a 100 °C, 300 °C y 800 °C. Los nanotubos obtenidos presentaron diámetro de 20 nm y 5 nm, distribuidos en forma uniforme en la superficie. A través de DRX se observó que los nanotubos que se obtuvieron durante la anodización eran amorfos. Luego, aplicando un tratamiento térmico la circonia amorfa se transformó en una mezcla de badeleyita monoclínica ( $\text{ZrO}_2$ ) y circonia tetragonal ( $\text{ZrO}_2$ ) [30], lo que indicó que un tratamiento térmico provocó que el óxido de circonia tenga características cristalinas.

Con estos pocos estudios quedó claro que el electrolito presente durante la anodización afecta la superficie obtenida durante la anodización del circonio, por ejemplo incrementa la homogeneidad de las nanoestructuras, es por ello que comenzaron a realizarse distintos trabajos con el fin de estudiar la anodización en diferentes electrolitos. Entre estos podemos mencionar de forma general los electrolitos orgánicos, como ejemplo: la anodización de circonio a +60 V durante 1 hora utilizando glicerol como electrolito, adicionándole 0,35 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  y 1% en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ . En este estudio a la concentración de 0,35 M  $\text{NH}_4\text{F}$  se obtuvo nanotubos con alto grado de orden, con diámetro de 30 nm y distancia entre los poros de 95 nm (Figura 4) [31].

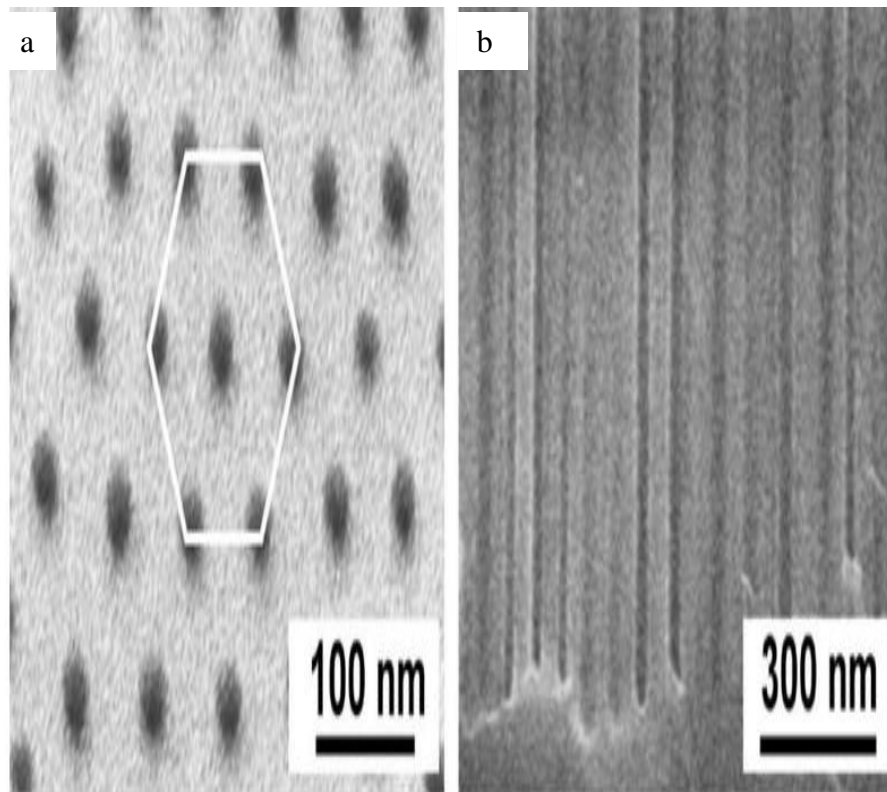


Figura 4. Imagen SEM de poros de circonia obtenidos en solución de glicerol con un contenido de 1% en volumen de agua y  $\text{NH}_4\text{F}$  0,35 M [31].

Las curvas corriente versus tiempo obtenidas durante la investigación de la anodización de circonio en un electrolito orgánico como glicerol a diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  y agua (Figura 5), mostraron que la corriente decae drásticamente los primeros segundos por la formación rápida de circonia. Luego los valores de corriente comienzan a disminuir y finalmente presentan pequeña variación, ya que la circonia formada en la superficie reduce la tasa de oxidación. Esta disminución se debe, a que la circonia en la superficie funciona como una barrera que impide que los iones  $\text{O}^{2-}$  migren rápidamente hacia el interior en dirección circonio y por lo tanto oxide al metal. Además, se observó que la densidad de corriente aumentó con el incremento de agua y de fluoruro presente en el electrolito orgánico.

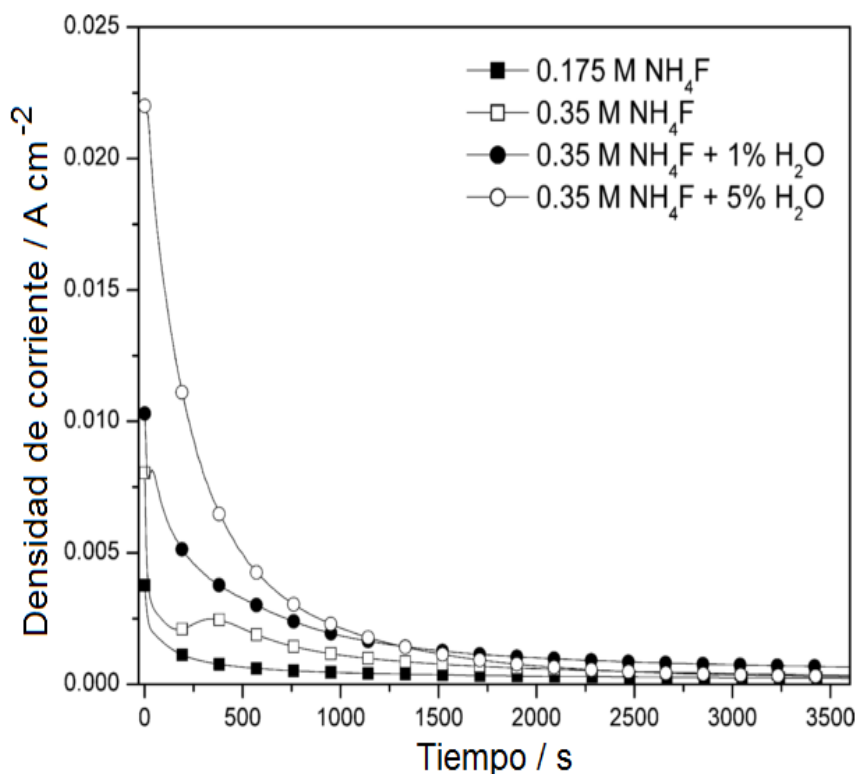


Figura 5. Curva corriente versus tiempo para circonia aplicando un potencial de +60 V [31].

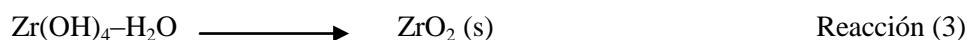
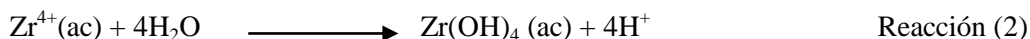
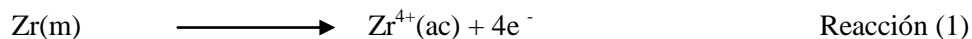
Este estudio indicó que el aumento de la densidad de corriente durante la anodización en el electrolito orgánico se debió a la incorporación de agua, produciendo la disminución de la resistividad del electrolito, así se incrementa la conductividad de éste permitiendo que los iones  $F^-$  y  $O^{2-}$  migren más rápidamente en dirección del electrodo. Por otra parte, se observó que a mayor contenido de agua en el electrolito, la estructura formada durante la anodización posee apariencia más tubular. Las nanoestructuras además se volvieron más desordenadas a bajos contenidos de agua y el número de nanoestructuras en la superficie aumenta con el contenido de agua [31].

Durante la anodización del circonio, la investigación indicó que el crecimiento del óxido formado depende de la migración del anión, preferentemente del  $O^{2-}$  que es suministrado por la reacción del agua presente en el electrolito. En el caso de la anodización de circonio para la formación de los nanotubos de circonia, durante la anodización los aniones  $F^-$  y  $O^{2-}$  migran hacia el circonio, proceso en el que el anión fluoruro compite con el anión  $O^{2-}$  durante el crecimiento de la circonia. El contenido de agua en el medio afecta la razón  $F^-/O^{2-}$  en el electrolito debido a la solubilidad y velocidad de migración, alterando así la composición del óxido formado. Es necesario, además, que el fluoruro de amonio tenga una alta solubilidad en el electrolito, para producir el ataque a los diversos sitios del óxido y así produciría los nanotubos [31].

Por otra parte, el grupo de Zhao *et al* fue uno de los primeros en proponer reacciones que estarían involucradas en la síntesis de nanotubos de circonia durante la anodización del circonio. Para ello, consideró dos diferentes electrolitos: un electrolito orgánico de glicerol al cual se adicionó 3% p/p de agua y 1% p/p de  $NH_4F$  y un electrolito inorgánico de  $(NH_4)_2SO_4$  a



una concentración 1M, con 0,5 % p/p NH<sub>4</sub>F. Las curvas corriente versus tiempo en ambos electrolitos utilizados presentaron un comportamiento similar donde la densidad de corriente decreció rápidamente los primeros segundos atribuyendo este descenso a la formación de una capa barrera de circonia y luego parece relativamente constante. Las reacciones inicialmente involucradas en ambos electrolitos durante la anodización, serían las siguientes [32-33]:



Según las reacciones propuestas se puede decir en forma general que, primero se oxida el circonio, en una segunda etapa se formaría un hidróxido y finalmente por pérdida de agua se forma el óxido de circonio. Luego se produciría una disolución del óxido, provocada por el ion flúor presente en el electrolito induciendo así la formación de los nanotubos según la siguiente reacción:



Adicionalmente existe la posibilidad que el ion Zr<sup>4+</sup> reaccione directamente con el ion F<sup>-</sup> formando el complejo [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> que difunde a la solución. A potenciales bajos (< +10 V) la razón de generación de Zr<sup>4+</sup> es posiblemente baja, por lo tanto, la velocidad de la reacción y la razón de transferencia de masa son bajas para el Zr<sup>4+</sup>, indicando que la oxidación del circonio sería muy baja. Además, según el estudio para tener en cuenta si la reacción 2 se produce, se considera que la razón de migración del ion OH<sup>-</sup> es menor en comparación con el ion F<sup>-</sup>, ya que el ion OH<sup>-</sup> posee un volumen mayor y por lo tanto difunde más lentamente por lo cual se formaría una capa de hidróxido con ion F<sup>-</sup> en la matriz del óxido [33].

Los estudios anteriores mencionados anodizan el circonio en una sola etapa, tanto en el caso de electrolitos orgánicos como inorgánicos. Luego con el fin de obtener nanoestructuras más homogéneas en la superficie un estudio consideró realizar anodización en dos etapas. La primera etapa consistió en una anodización de circonio utilizando 1M de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 0,75 M de NH<sub>4</sub>F a +20 V durante 30 minutos, posteriormente el producto formado en la superficie es eliminado. La primera anodización produjo hoyuelos en la superficie del electrodo los que servirían de molde para la segunda anodización. La segunda etapa de anodización se realizó en dos electrolitos diferentes con el fin de comparar la superficie obtenida en cada caso. Uno de los electrolitos es (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una concentración 1M que contiene 0,15 M de NH<sub>4</sub>F y como segundo electrolito una mezcla 50:50 de etilenglicol/glicerol que contiene 0,3 M de NH<sub>4</sub>F y 4% vol H<sub>2</sub>O, a ambas soluciones se le aplicó un voltaje de +20 V durante 1 hora (Figura 6). Al comparar la superficie obtenida durante la anodización de una etapa versus dos para ambos electrolitos, la superficie presentó nanoestructuras en forma de nanotubos, los que en el caso de una etapa se ubican al azar y de forma poco homogénea e incluso hay zonas donde se presentan nanotubos colapsados en especial para las nanoestructuras obtenidas en el electrolito de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Según el estudio el proceso en dos etapas produjo nanotubos de circonia de dimensiones más regulares con superficie del electrodo más homogénea en general en ambos electrolitos si lo comparamos con la anodización en una etapa. En el caso del electrolito de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> los nanotubos tienen dimensiones más regulares, donde las separaciones entre las nanoestructuras son más claras, con

una superficie mucho más regular del electrodo en comparación con la muestra obtenida en el electrolito de etilenglicol/glicerol [34].

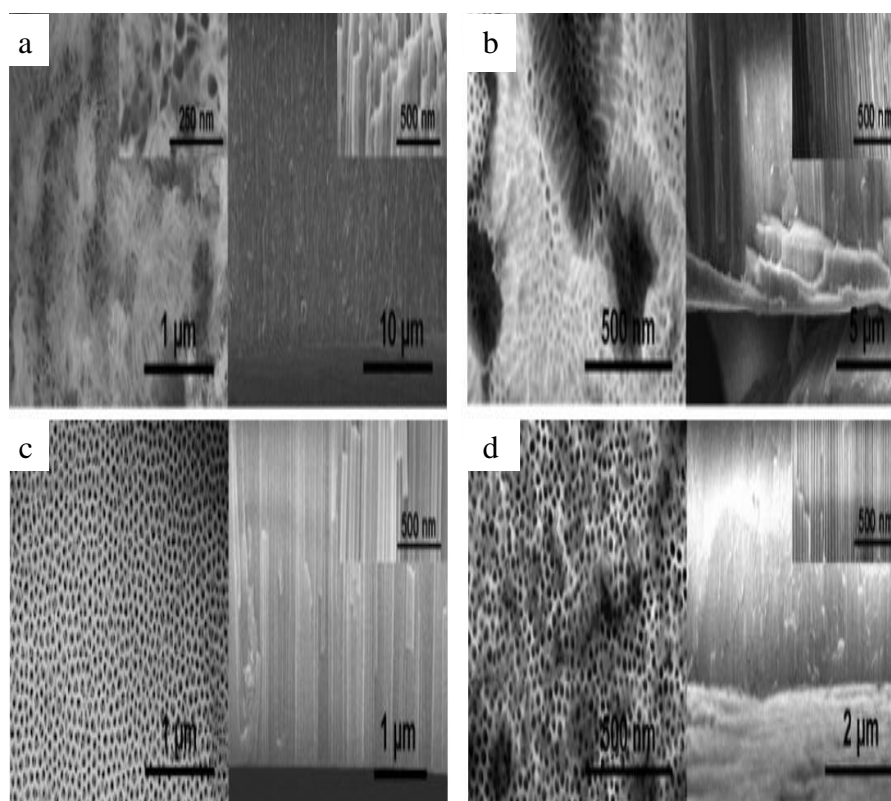


Figura 6. Imagen SEM de nanotubos de circonia: a) sin pre-tratamiento obtenidos en solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M con 0,15 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  aplicando +20 V durante 60 minutos; b) sin pre-tratamiento obtenidos en solución de etilenglicol – glicerol (50:50) con 0,3 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  y 4 % en volumen de  $\text{H}_2\text{O}$  c) nanotubos obtenidos en dos etapas en solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M con 0,15 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  d) nanotubos obtenidos en dos etapas en solución de etilenglicol – glicerol (50:50) con 0,3 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  y 4 % en vol. de  $\text{H}_2\text{O}$  [34].

Por otra parte, este estudio indicó que el espesor alcanzado para las anodizaciones en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y etilenglicol/glicerol presentó diferentes valores dependiendo del electrolito utilizado (Figura 7). Al comparar los valores del espesor de las nanoestructuras, estas presentaron un valor menor en electrolitos orgánicos que en los electrolitos inorgánicos, situación que puede deberse a una menor conductividad del electrolito que afecta la tasa de migración de los iones  $\text{O}^{2-}$  hacia el electrodo. De este modo la tasa de oxidación en el electrolito orgánico es menor, observándose además que la homogeneidad en la superficie por parte de las nanoestructuras es menor en el electrolito orgánico frente al electrolito inorgánico. El espesor máximo de  $40\mu\text{m}$  obtenido durante la anodización fue en un tiempo de 5 horas para muestras en el electrolito de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  comparado con las 24 horas en el electrolito orgánico, lo que indicó claramente que velocidad de oxidación del electrodo en un electrolito orgánico es menor en comparación con un electrolito inorgánico.

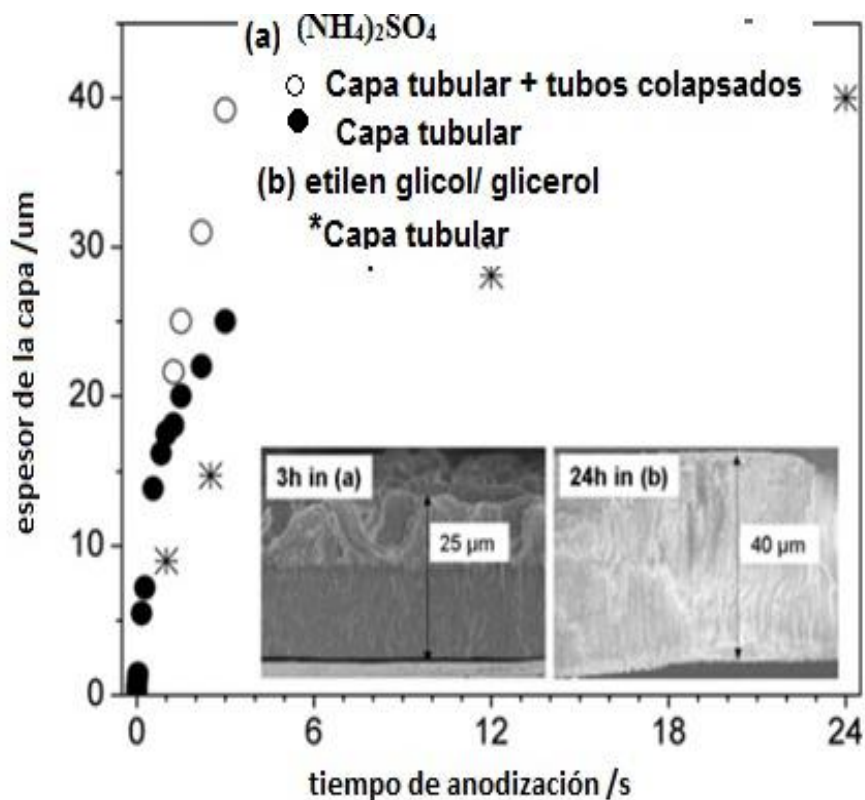


Figura 7. Espesor versus tiempo de tubos producidos a un voltaje de +20 V utilizando como electrolito: a)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a una concentración 1M adicionando 0,15 M  $\text{NH}_4\text{F}$ ; b) mezcla etilenglicol-glicerol (50:50), con 4% vol  $\text{H}_2\text{O}$  y 0,3M  $\text{NH}_4\text{F}$  [34].

Teniendo en cuenta que los nanotubos sintetizados hasta ese momento eran producidos por la presencia del ion fluoruro en el electrolito que es un ion del grupo de los haluros, el grupo compuesto por Guo *et al*, propuso sintetizar nanotubos de circonia usando otro tipo de haluro, como el ion  $\text{Cl}^-$  para la formación de nanoestructuras. Utilizó durante la anodización como electrolito soporte, una mezcla orgánica de formamida-glicerol en una relación 1:1, adicionándole 3,5 % en peso de agua y  $\text{HCl}$  a diferentes concentraciones las que variaron entre los 0,5-5 % en peso para el ácido, donde se aplicó una velocidad de barrido de +0,1 V/s desde el potencial a circuito abierto hasta +20 V, manteniendo finalmente el potencial de +20 V durante 5 horas. Las curvas indicaron que a medida que se producía un aumento del porcentaje en peso de  $\text{HCl}$  presente en el electrolito, la densidad de corriente experimentaba un incremento (Figura 8). En la superficie del electrodo, luego de la anodización, se presentó un aumento en la densidad de nanoestructuras correlacionando con el aumento de la concentración de  $\text{Cl}^-$  en el electrolito. El incremento en la concentración del ion  $\text{Cl}^-$  además produciría un aumento en la tasa disolución de la circonia y aumento en la conductividad del electrolito orgánico debido a la concentración de  $\text{HCl}$  presente [35].

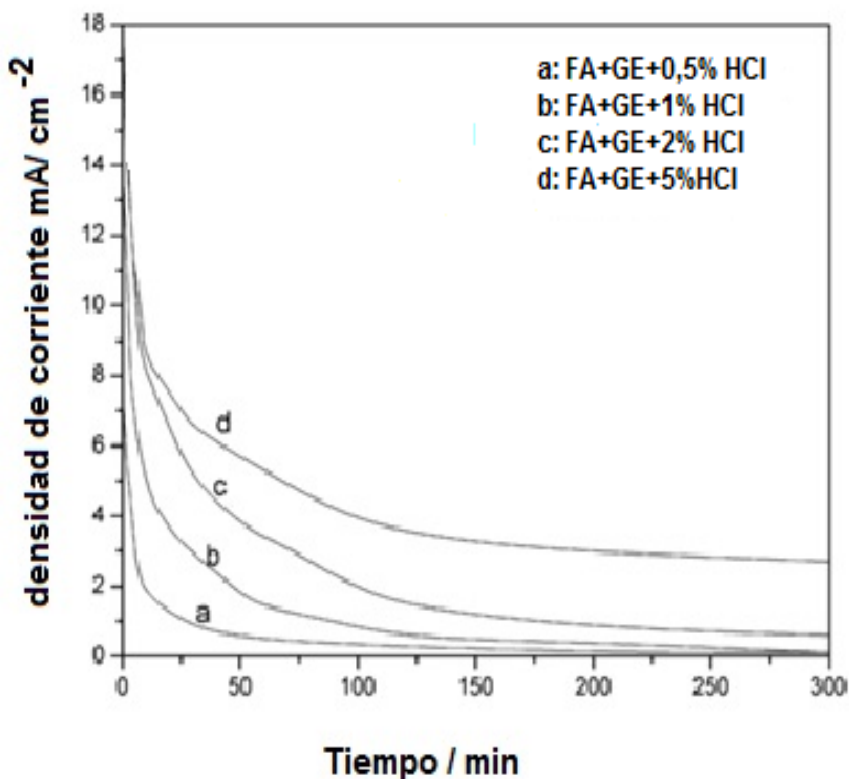
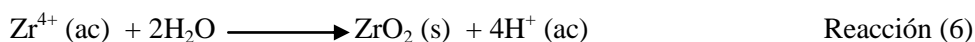
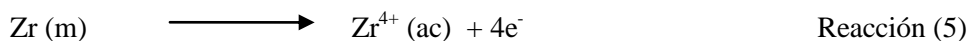


Figura 8. Curva corriente versus tiempo de circonio anodizado en la mezcla formamida-glicerol aplicando +20 V durante 5 horas, a distintas concentraciones de HCl [35].

A través de las curvas corriente/tiempo junto con las observaciones SEM obtenidas durante la síntesis de nanotubos de circonia en HCl, el grupo compuesto por Guo *et al* estableció tres posible etapas para la formación de los nanotubos:

1.-Formación del  $ZrO_2$ : el crecimiento del óxido se produce por la interacción entre el catión  $Zr^{4+}$  con los aniones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  provenientes del agua. Durante la anodización inicialmente se presentó altas corrientes, las que luego decrecen a medida que transcurre el tiempo. El decrecimiento en el valor de la densidad de corriente se debe al crecimiento del óxido. Según estas observaciones se propuso, las siguientes reacciones para esta etapa:



2.- Disolución del óxido: debido al ion cloruro presente en el electrolito se produjo una disolución química del óxido formando un complejo soluble, se forma en especial en la zona de interfaz óxido/electrolito. Además, durante la generación del  $ZrO_2$  se produce un cambio de volumen en el óxido debido a la incorporación de iones a éste, provocando un aumento de la energía interna del óxido, la que se libera a través de la formación de microgrietas que surgen en la interfaz óxido/electrolito. La formación de estas microgrietas llevaría a la formación de poros

en el  $\text{ZrO}_2$  que son atacados por el ión  $\text{Cl}^-$ , induciendo una mayor disolución del  $\text{ZrO}_2$  según la siguiente reacción.



3.- Profundización de los poros: al interior del poro es posible que se establezca un campo eléctrico provocando que los iones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{OH}^-$  migren más rápidamente hacia el interior del óxido y en especial en dirección del poro, produciendo una mayor tasa de oxidación en ésta zona. Por otra parte, es posible que al interior se concentren iones  $\text{Cl}^-$  provocando una mayor disolución al interior del poro y produciendo la profundización de éste.

En general, se propuso que si la razón entre la disolución química y electroquímica es alta o baja, comparada con la razón de formación del óxido durante la anodización, existe la posibilidad que no se produzca la formación de poros en la superficie debido a que no existen las condiciones necesarias para ello. Estas dos condiciones posiblemente serían: se produce tanta disolución de la capa de  $\text{ZrO}_2$  provocando que adquiera un espesor muy pequeño por lo cual en la superficie no se forman poros y la segunda, se produce una elevada tasa de oxidación del electrodo, por lo que los poros que se forman son rápidamente cubiertos con nuevo óxido que se va formando durante la anodización, cualquiera de estas dos razones provocaría que los nanotubos no evolucionen [35].

El grupo compuesto por Ismail *et al*, es otro que ha realizado propuestas sobre la formación de nanotubos, todo ello en base a la curva corriente/ tiempo e imagen SEM obtenida de la superficie final del electrodo durante la anodización, indicando que la formación de los nanotubos de circonia se debe a tres etapas (Figura 9 a y b) [36]:

1.- Anodización (zona I): un campo eléctrico alto produce la oxidación del Zr y la migración de  $\text{O}^{2-}$ , la migración del ion  $\text{O}^{2-}$  es en dirección hacia la interfaz metal/óxido induciendo desde allí el crecimiento de una capa de óxido. El aumento del espesor de la capa provocaría un decaimiento en la densidad de corriente durante la anodización debido a que se vuelve una capa barrera para la oxidación del electrodo de circonio, por lo cual la velocidad de oxidación del metal disminuye.

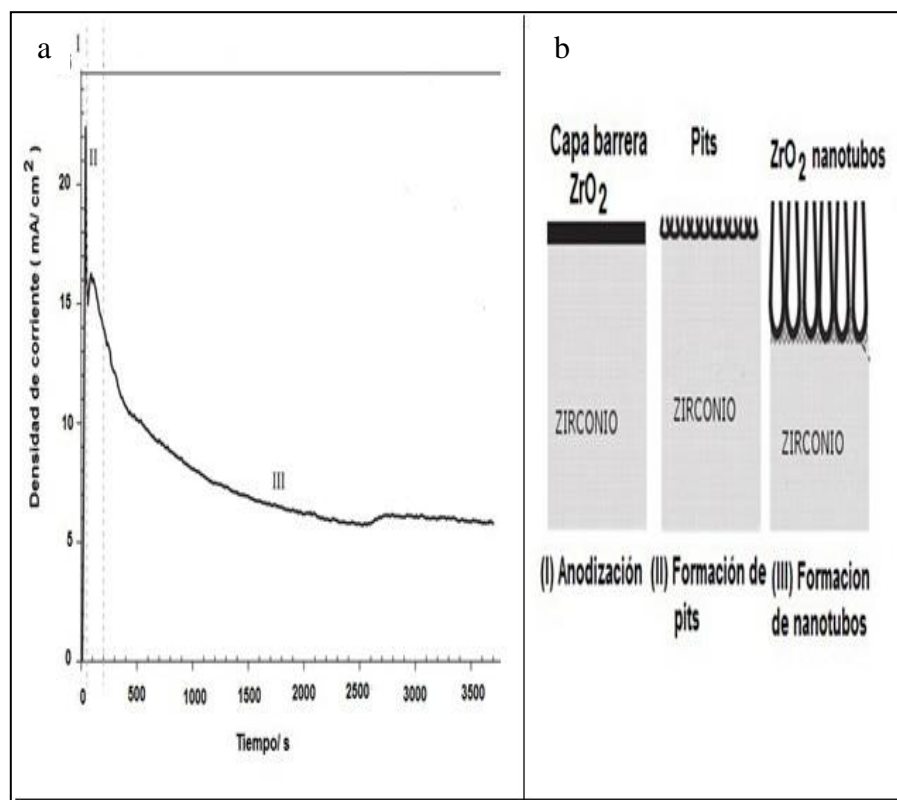
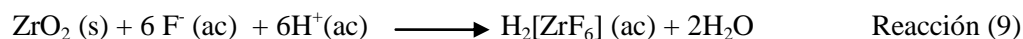
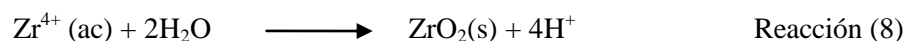


Figura 9. a) Curva corriente versus tiempo de circonio anodizado a +20 V con una velocidad de barrido de +1 V/s en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 3 y 0,5% en peso de NH<sub>4</sub>F. b) etapas de formación de nanotubos de circonia [35].

2.- Formación de *pits* (zona II): en el óxido existe la posibilidad que se produzca una disolución debido a un campo eléctrico existente en el óxido, la disolución se localiza en algunas zonas del óxido formando poros en la superficie, los cuales son susceptibles de ser atacados por el ion F<sup>-</sup> presente en solución, induciendo una mayor razón de disolución del poro, provocando un alargamiento. El ataque químico podría incrementar el valor de la corriente levemente como se observa en la zona II de la Figura 9.

3.- Propagación de poros y formación de nanotubos (zona III): el circonio durante la anodización se sometería a sucesivas oxidaciones del metal y disoluciones del óxido produciendo los nanotubos en la superficie debido a las etapas descrita en la zona I y II. Las reacciones involucradas en este proceso serían las 8 y 9. En algunos casos, puede producirse que el potencial en una sección del óxido pueda ser muy elevado provocando quizás la disolución completa de este en esa sección del óxido [36].



Según la reacción 8, durante la formación del óxido de circonio se formarían iones  $H^+$  en el electrolito, el incremento en su concentración provocaría una disminución del pH, en especial en la zona localizada al interior del poro. Durante el proceso de disolución química se formarían complejos solubles entre el flúor y el circonio en presencia del ion hidronio de acuerdo a la reacción 9, según este estudio la formación de los complejos jugaría un factor clave en la formación de poros en el óxido de circonio.

Anteriormente en las investigaciones hasta en ese momento realizadas se mencionó que es posible que exista un potencial eléctrico de disolución y una disolución química que provocaría el alargamiento y profundización del poro. Durante la anodización del circonio se establecería un equilibrio entre la razón de disolución (química y electroquímica) y crecimiento del óxido que induciría a que se produzca una estructura nanotubular. Un voltaje apropiado durante la anodización jugaría un rol importante para determinar las dimensiones de los nanotubos.

Por lo tanto, otra investigación considera que durante la anodización, la migración del ion  $Zr^{4+}$  es lenta y por ende casi nula, no incidiendo en la formación del óxido. El crecimiento del  $ZrO_2$  ocurre más comúnmente en la interfaz metal/óxido, debido al transporte del  $O^{2-}$  hacia la superficie del metal desde el electrolito. Mientras transcurre la anodización del circonio, la incorporación de aniones, en este caso del ion  $F^-$  en una sección del óxido, provocaría un cambio en las características de éste (Figura 10 b-i). La presencia del ion  $F^-$  junto con un alto voltaje produciría un incremento en el ataque para la disolución al  $ZrO_2$  provocando que se vayan profundizando los cimientos de los tubos (Figura 10 b-ii). Si existe un aumento en la razón de migración del  $O^{2-}$ , este produce un incremento de la tasa de oxidación del circonio. En este caso, para la formación de nanoestructuras existe un voltaje apropiado, donde es posible que se establezca un balance entre la disolución química, el potencial de disolución y oxidación del metal, produciendo así el crecimiento de las nanoestructuras de forma constante (Figura 10 b-iii) [36].

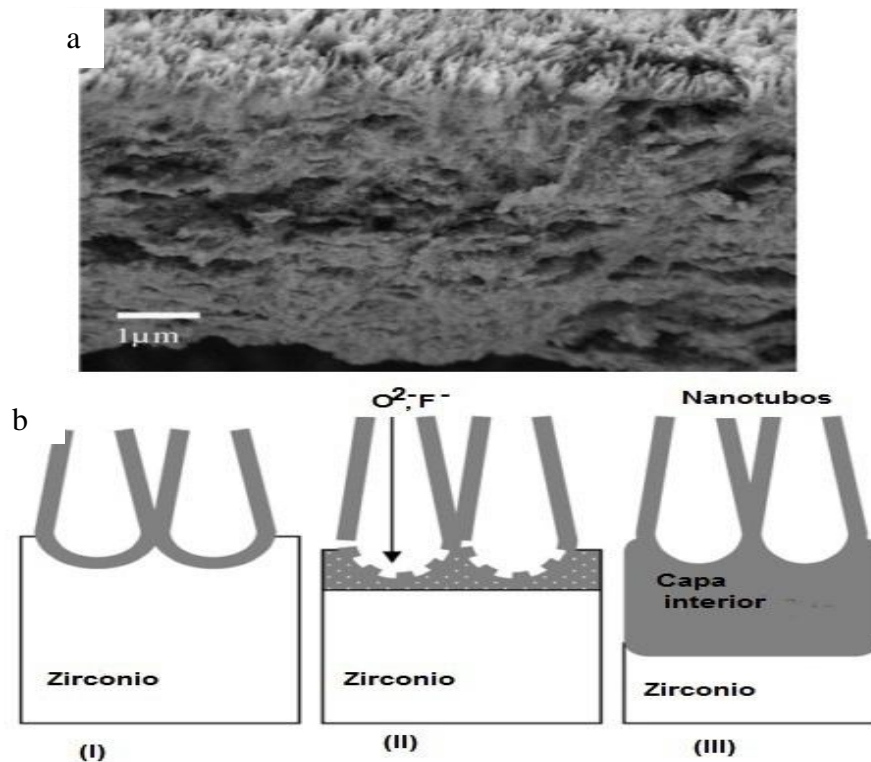


Figura 10. Morfología de electrodo de circonio anodizado en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con adición de 0,5% p/p de  $\text{NH}_4\text{F}$  aplicando un voltaje de +50 V. a) Imagen FESEM; b) Propuesta de esquema formación de nanotubos en el óxido (i) formación nanotubo (ii) disolución de la capa barrera (iii) nanotubos [36].

A mayor concentración del ion  $\text{F}^-$ , según la reacción 9 la circonia se disolvería más rápidamente, por lo tanto, la zona de la interfaz óxido/electrolito sería excesivamente atacada por este ion. Por otra parte, es posible además que se establezca un ataque (disolución) preferentemente en la zona superior de los nanotubos, debido al contacto directo de la zona con el fluoruro presente en el electrolito, provocaría un acortamiento de ellos.

El grupo integrado por Muratore *et al.* anodizó circonio en un electrolito de glicerol, añadiéndoles 0,35 M de  $\text{NH}_4\text{F}$  adicionando además diferentes porcentajes de agua y aplicando diferentes voltajes. Se determinó que a medida que la cantidad de agua en el electrolito aumentó la densidad de corriente se incrementó en un factor de 1,5 a 3,0. Sin embargo, las dimensiones de los nanotubos obtenidos fueron similares por ejemplo: cuando el electrolito contenía 1% y 5% en volumen de agua, estableciéndose un diámetro interno de 15 nm y externo de 28 nm. A medida que se incrementó el potencial y el contenido de agua, la densidad de corriente sufrió un aumento drástico, produciéndose además un incremento en el contenido de oxígeno en el electrolito debido al aumento en la cantidad de agua presente en el medio (Tabla I) [37-38].

En base a estas observaciones, se dedujo que las moléculas de agua promueven la presencia del ión  $\text{O}^{2-}$  en el electrolito considerando que puede jugar un rol importante para la base de los nanotubos durante la anodización. La película de circonia durante la anodización resultó



algunas veces ser poco adherente al electrodo de circonio, por lo tanto al lavarse puede ser removida parcial o completamente con el chorro de agua adecuado.

Tabla I: Comparación de la densidad de corriente, durante anodización de circonio en glicerol adicionando  $\text{NH}_4\text{F}$  a una concentración 0,35 M [37].

Porcentaje de agua	i / mA cm <sup>-2</sup>	
	+ 20 V	+40 V
0	0,2	0,3
1	1,6	2,4
5	3,4	10,0

La composición de la película obtenida variaría en diferentes zonas de la superficie del electrodo, debido a que existirían diferentes razones de migración en el óxido por las especies que se incorporan en la película de acuerdo a la zona donde se dirijan. Es así como existe la posibilidad de encontrar en el óxido de circonio pequeñas concentraciones de nitrógeno debido a la adsorción de ion  $\text{NH}_4$  sobre la película [37-38].

El grupo constituido por Vacandio *et al*, por otra parte, estudió la anodización del circonio en diferentes electrolitos, ver Tabla II. Durante la anodización se aplicó un voltaje de +20 V durante 20 minutos, encontrando que la densidad de corriente en todos los medios utilizados como electrolito disminuía a medida que transcurría el tiempo de anodización. La morfología presentó diferentes estructuras para los distintos electrolitos usados (Figura 11). En muestras anodizadas en ausencia de ion flúor no se observó nanoestructuras en la superficie, pero si se observó la formación de un óxido compacto con algunos cráteres. La presencia del ion flúor en el electrolito provocó la formación de nanoestructuras. Por otra parte usando un mismo electrolito con diferentes porcentajes de agua, se observó en la superficie un aumento en el diámetro de los poros formados [39].

Tabla II. Electrolitos utilizados por Vacandio para la anodización de circonio aplicando +20V durante 20 minutos [39].

Ejemplo	Electrolito	pH
1	NaOH 1M, $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1M	3
2	NaOH 1M, $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1M, 0,1% HF	2
3	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , $\text{NH}_4\text{F}$ 0,35 M, 2% $\text{H}_2\text{O}$	5-6
4	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , $\text{NH}_4\text{F}$ 0,35 N, 5% $\text{H}_2\text{O}$	5-6

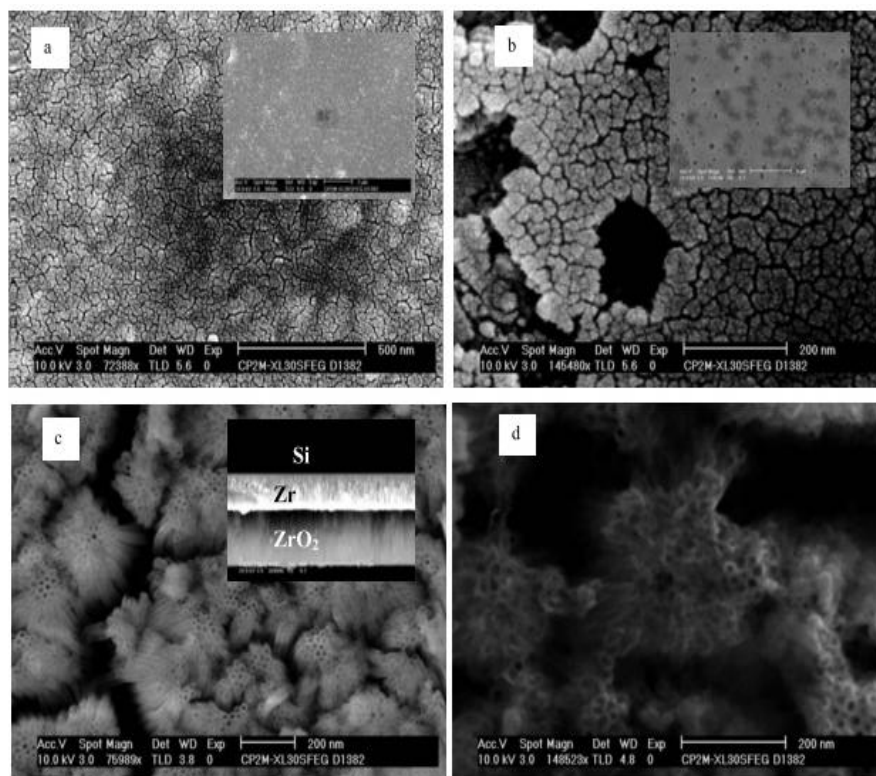
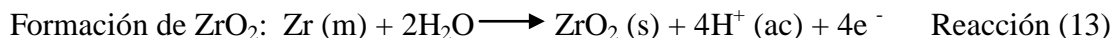
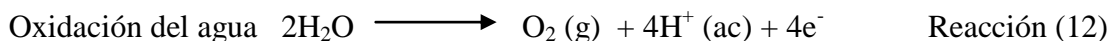
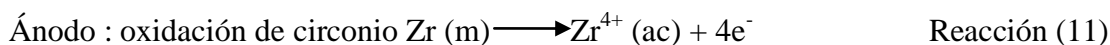
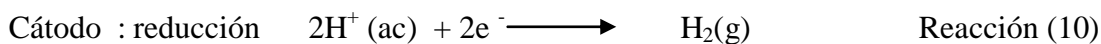


Figura 11. Imagen SEM de circonia producía en diferentes electrolitos: a) solución 1, b) solución 2, c) solución 3, d) solución 4 [39].

Según este estudio las reacciones posiblemente involucradas en el proceso de anodización de circonio son:



Por otra parte, este grupo además anodizó circonio a +40 V utilizando glicerol como electrolito, adicionando 0,35 M de  $\text{NH}_4\text{F}$ , 5% en peso de agua. El estudio consistió en realizar un tratamiento térmico después de la anodización a 450 °C y comparar las muestras obtenidas con las no sometidas al tratamiento térmico. Las imágenes SEM (Figura 12) mostraron una morfología ordenada de los nanotubos, con diámetro entre 25-30 nm y largo de 5 nm en ambas muestra [40].

Por otro lado, a través de los análisis EDAX realizados a las muestras, se detectó la presencia de flúor en el óxido en las muestras sin tratamiento térmico mientras que no se observa flúor en muestras con dicho tratamiento. La incorporación del flúor al óxido ocurriría según las siguientes alternativas:

I. Debido a un mal lavado final de la muestra.

II. Una sustitución de átomos de oxígeno en el óxido por parte del ion flúor.

III. Otra posibilidad es de encontrar el compuesto  $ZrF_4$  en la superficie externa del tubo. Estos compuestos al ser solubles tendrán la posibilidad de convertirse y evaporarse por el tratamiento térmico formando HF.

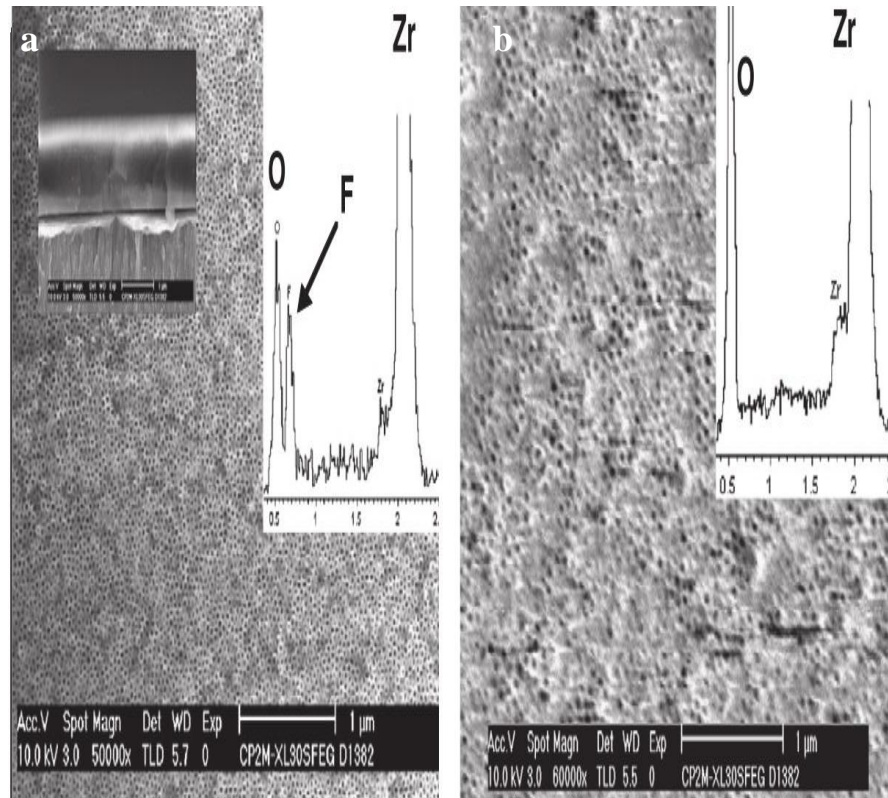
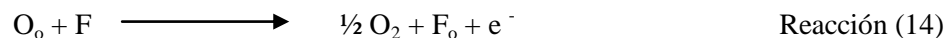


Figura 12. Imagen SEM de circonio anodizado a +40 V en glicerol: a) sin tratamiento térmico, b) Con tratamiento térmico [40].

Por otra parte, en este mismo estudio se investigó las propiedades eléctricas de los nanotubos. La propiedad eléctrica sería producto de la naturaleza semiconductor de los nanotubos. Una explicación posible, es que los átomos de oxígeno presente en sitios de oxígeno ( $O_o$ ), debido a la presencia de átomos de flúor en el óxido producirían oxígeno molecular y los átomos de flúor ocuparían los sitios del oxígeno ( $F_o$ ) provocando un exceso de electrones, adquiriendo así un carácter de semiconductor tipo n para el óxido, todo esto sería según la siguiente reacción:



Para comprobar esta explicación, ellos determinaron la conductividad eléctrica de los nanotubos con y sin tratamiento térmico. Luego del tratamiento térmico a los nanotubos de  $ZrO_2$ ,

se encontró que la conductividad decrece drásticamente al ser removido el ion flúor del  $ZrO_2$ . Este estudio se convirtió en la primera evidencia del efecto directo del ion flúor sobre las propiedades eléctricas de los nanotubos [40].

Por otro lado, este grupo encontró además que en electrolitos orgánicos se estableció un alto grado de orden anodizando el circonio en glicerina con 0,35 M de  $NH_4F$  y 5% en peso de agua. Los nanotubos presentaron 50 nm de diámetro, un tamaño de pared de 10 nm y un largo de 12  $\mu m$ . Las imágenes SEM demostraron además una relación entre el espesor del tubo y el tiempo de anodización (Figura 13a). En el gráfico de espesor versus tiempo, se observó dos zonas claramente identificadas [41-43].

Zona I: el crecimiento del óxido y de los nanotubos ocurrió de forma rápida dentro de las primeras 10 horas.

Zona II: la velocidad de crecimiento de los nanotubos se volvió relativamente constante hasta llegar alcanzar un largo máximo.

El voltaje aplicado también afecta la morfología de los nanotubos de circonia. El espesor de la circonia aumenta al incrementar el voltaje, mientras que el diámetro del poro es más bien independiente del potencial (Figura 13). El aumento del espesor se atribuye al aumento de la tasa de oxidación del Zr [41].

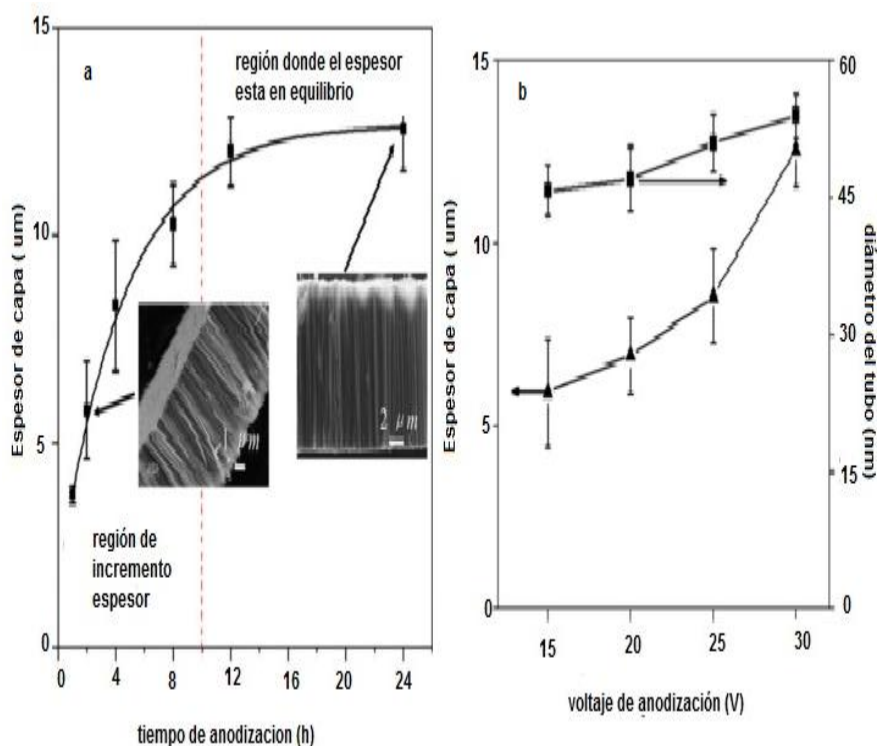
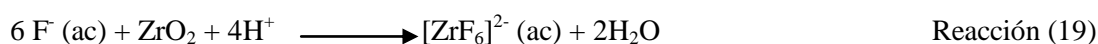
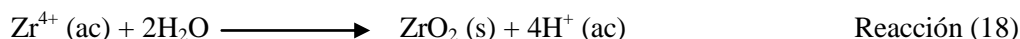
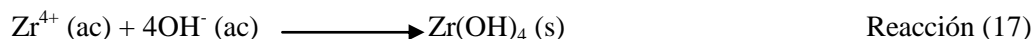
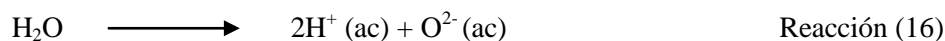
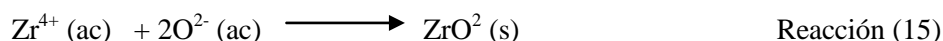


Figura 13. a) Curva de crecimiento de los nanotubos de circonia fabricados a +30 V en glicerol; b) Comparación del espesor y diámetro de los nanotubos a diferentes voltajes tras 24 horas de anodización [41].

El grupo constituido por Li *et al*, por otra parte propuso que el mecanismo de formación nanotubular de ZrO<sub>2</sub> sería el resultado de tres procesos simultáneos: (I) la presencia de un campo eléctrico que produce la oxidación de Zr, formando ZrO<sub>2</sub>; (II) un campo eléctrico de disolución del ZrO<sub>2</sub>; (III) disolución química del ZrO<sub>2</sub> [44-45].

Todo este proceso fue expresado a través de las reacciones siguientes:



Para entender el crecimiento y la formación de los nanotubos, ellos proponen tres etapas:

- I. la formación de una capa inicial de óxido.
- II. la formación de nanoporos los que se distribuyen uniformemente.
- III. separación de los poros interconectados y formación de los nanotubos [44].

La mayoría de los estudios con respecto a la formación de nanotubos de circonia se había realizado anodizando el circonio en una etapa. El grupo de Li *et al* anodizó circonio en dos etapas. En la primera etapa de anodización se utilizó etilenglicol como electrolito y 17,5 % en peso de NH<sub>4</sub>F, usando una velocidad de barrido 1 Vs<sup>-1</sup> desde 0 V hasta +30 V, manteniendo finalmente un voltaje de +30 V por 30 minutos. Posteriormente la capa formada fue removida, y se anodizó nuevamente usando las condiciones anteriormente descritas pero durante un tiempo de 5 minutos. Para observar si anodizar dos veces tenía algún efecto se comparó las imágenes SEM de la muestra obtenida con la primera etapa con la sometida a dos etapas. La superficie de la circonia obtenida en una etapa presentó una condición desordenada e irregular provocando el colapso de los nanotubos. Al ser removida la primera anodización, la superficie presentó hoyuelos que se convierten en una guía para la segunda etapa obteniéndose en esta etapa nanotubos más ordenados [44].

Como ya se mencionó, los procesos químicos y electroquímicos durante la primera anodización del circonio fueron insuficientes para obtener nanotubos ordenados y uniformes. Por el contrario; tras una segunda etapa de anodización los nanotubos presentaron una estructura ordenada, donde cada nanotubo de circonia estaba rodeado por 6 vecinos más cercanos formando una especie de hexágono (Figura 14).

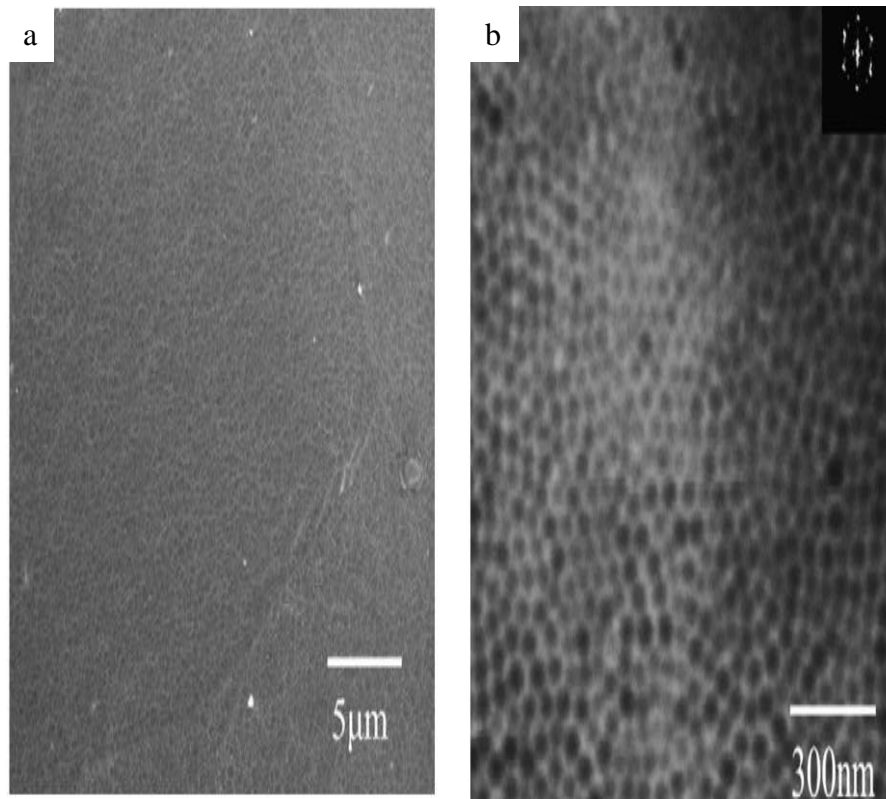


Figura 14. Imagen SEM de nanotubos de circonia en etilenglicol y 17,5 % en peso de  $\text{NH}_4\text{F}$  aplicando +30 V a) Primera etapa de anodización; b) Segunda etapa de anodización [44].

El grupo integrado por Zhang *et al*, por otra parte obtuvo nanotubos de circonia en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , adicionando 0,15 M  $\text{NH}_4\text{F}$  y aplicando un voltaje de +20 V durante 1 hora con agitación constante. Luego comparó los nanotubos obtenidos antes y después de un tratamiento térmico realizado por 3 horas a  $450^\circ\text{C}$  (Figura 15). Se observó que las dimensiones de los nanotubos eran similares independientemente del tratamiento térmico, pero el grado de orden aumentó en las muestras con tratamiento térmico [46-47].

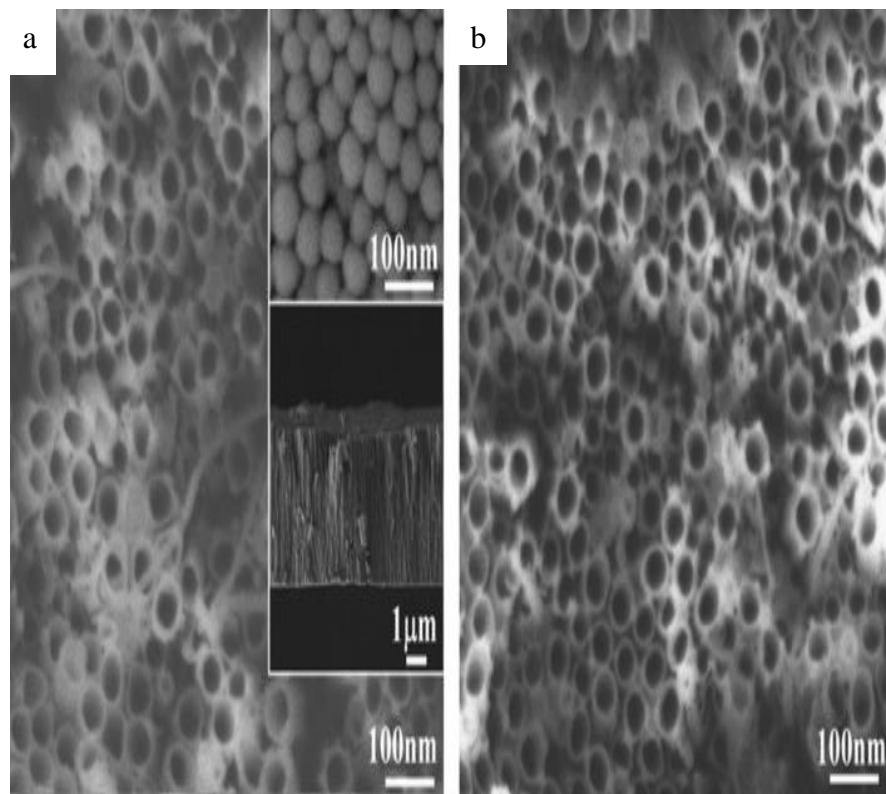


Figura 15. Imagen FESEM de nanotubos de circonia: a) Morfología de nanotubos de  $ZrO_2$ , sin tratamiento térmico b) Morfología nanotubos circonia después de tratamiento térmico [46].

Otra posibilidad que se ha informado para obtener nanotubos de circonia, con un alto grado de orden, es a través de desgaste mecánico de la superficie del circonio inicial. Para ello se comparó tres tipos de tratamiento para el electrodo: muestra sin tratamiento mecánico de la superficie, muestra con tratamiento mecánico que consistió impactar la superficie con bolas, provocando la formación poro y una muestra con tratamiento mecánico más un tratamiento térmico de 3 horas a  $450^{\circ}C$ .

La anodización de este estudio se realizó en  $(NH_4)_2SO_4$  1M, con 0,15 M de  $NH_4F$  y aplicando +20 V durante 2 horas con agitación constante. Las curvas corriente/tiempo (Figura 16), informaron que la densidad de corriente disminuía rápidamente los primeros segundos, luego los valores de corriente disminuían de forma menos drástica y por último la densidad de corriente termina manteniéndose relativamente constante. La disminución de la densidad de corriente se debió a la formación del óxido que forma una especie de barrera en la superficie, elevando la resistencia del circonio a la oxidación. El circonio sometido a tratamiento mecánico presentó una densidad de corriente levemente mayor comparada con la muestra sin tratamiento, incremento inducido posiblemente provocado quizás por el aumento de la superficie del electrodo debido a los poros generados por el tratamiento mecánico.

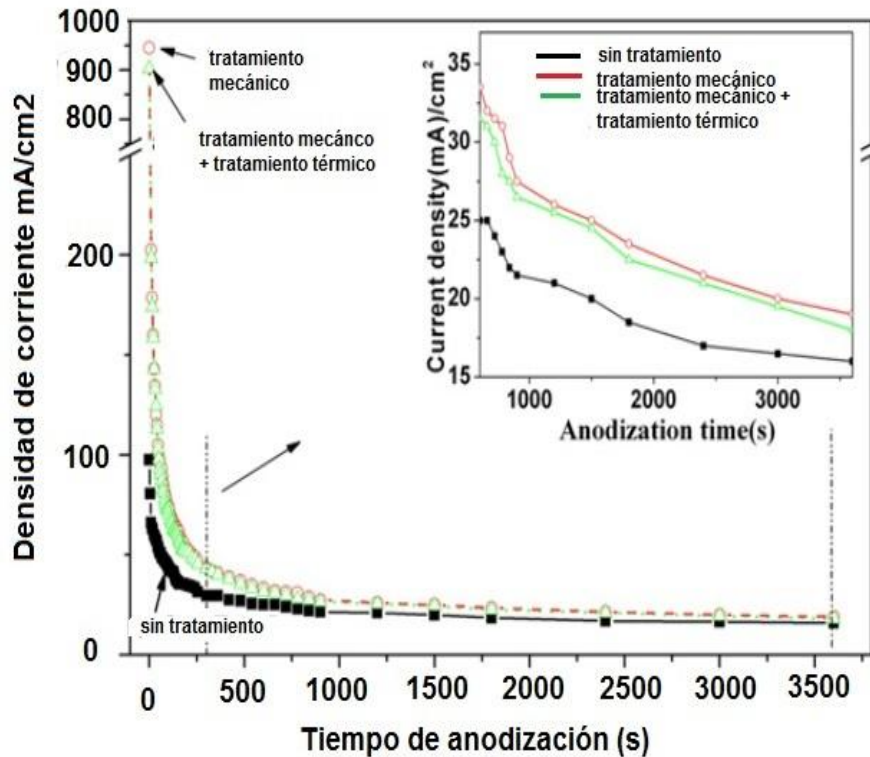


Figura 16. Curva corriente-tiempo durante el proceso de anodización de muestras de circonio: negro sin tratamiento; rojo con tratamiento mecánico y verde con tratamiento mecánico y térmico [47].

Las imágenes SEM de las muestras anteriormente descritas se presentan en la Figura 17, en general se obtuvo un diámetro promedio de 100 nm. En ausencia del tratamiento mecánico se observó la presencia de dislocaciones en la superficie de los nanotubos. Por otra parte, la muestra sometida al tratamiento mecánico la superficie presentó una alta densidad de dislocaciones, en especial en la zona de los bordes de grano, en cambio la muestra sometida al tratamiento mecánico y luego tratamiento térmico presentó menor número de dislocaciones en la superficie comparada con las otras dos muestras [47].



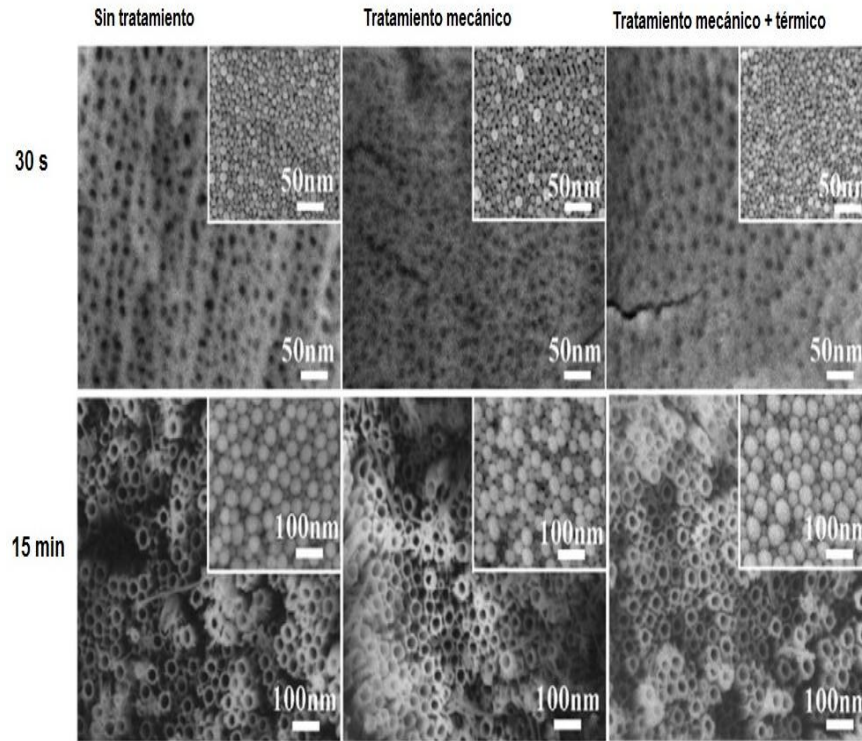
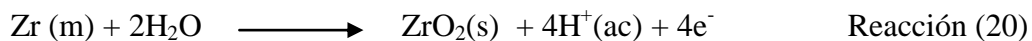


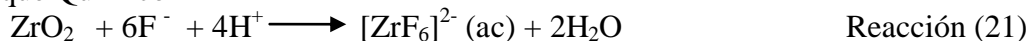
Figura 17. Imágenes SEM de nanotubos de circonia obtenidos aplicando un voltaje de +20V [47].

Hasta ahora todas las reacciones involucradas durante la anodización de circonia consideraron que el  $ZrO_2$  sufrió un ataque químico por la presencia del ion flúor, y que en este caso el ion  $F^-$  migró en dirección del óxido. Los iones  $F^-$  serían responsables del crecimiento de los nanotubos de  $ZrO_2$  según Zhang a través de las siguientes reacciones [48]:

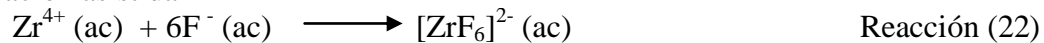
Oxidación



Ataque Químico



Migración asistida



Hasta el momento no se ha considerado de qué forma la temperatura podría actuar sobre la morfología de los nanotubos de circonia. Así, el grupo de Fang *et al* anodizó circonio utilizando como electrolito una mezcla de glicerol y formamida, con 1% peso de agua y 1% en peso de  $NH_4F$  aplicando +50 V y utilizando dos diferentes temperaturas 0 y 30 °C. A una temperatura de 0°C los nanotubos presentaron una superficie rugosa, con diámetro del tubo de 130 nm y además pequeñas partículas en sus paredes, en cambio las muestras preparadas a 30°C presentaron nanotubos con diámetro de 105 nm, con superficie más lisa y compacta (Figura 18) [49].

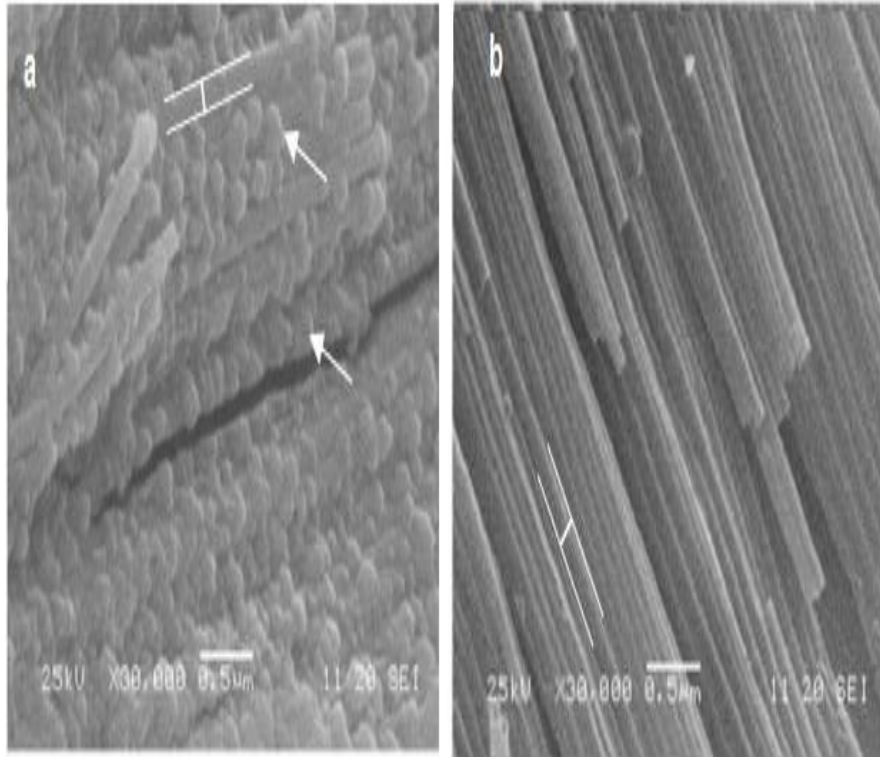


Figura 18. Imágenes SEM de nanotubos de circonia obtenidos aplicando un voltaje de +50 V en electrolito de glicerol y formamida a diferentes temperaturas: a) 0°C y b) 30°C [49].

Todos los modelos hasta ahora presentados para la formación de nanotubos, se basaron en observaciones SEM obtenidas de la superficie del electrodo luego de la anodización. Así, el grupo integrado por Fang *et al*, presentó un modelo donde esquematizó la evolución de la morfología de los nanotubos de circonia. Para formular la propuesta se basó en la anodización de circonio, la que se realizó en una mezcla de glicerol y formamida, con 1% en peso de  $\text{NH}_4\text{F}$  y 1% en peso de agua (Figura 19). El modelo de evolución de nanotubos consideró lo siguiente [49]:

- 1.- Después de una hora de anodización: se formó una película de circonia que presentó una zona rica en flúor ubicada en la zona inferior del tubo.
- 2.- Después de tres horas de anodización: la capa rica en flúor desapareció y se formó una capa uniforme en la base de circonio.
- 3.- Después de dieciocho horas de anodización: la capa en la zona intermedia del tubo se volvió al azar en la base del sustrato de circonio.
- 4.- Después de veinticuatro horas de anodización: la capa tubular desaparece obteniéndose una capa totalmente al azar, y especialmente con defectos estructurales [49].

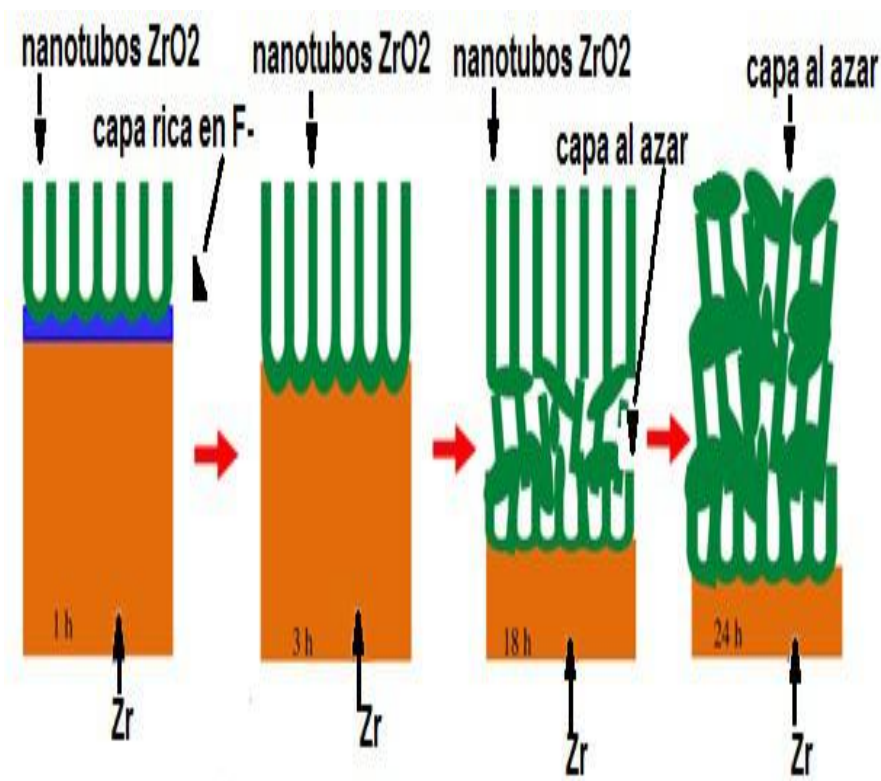


Figura 19. Representación del modelo de evolución de la morfología de los nanotubos de  $ZrO_2$  durante la anodización de Zr en una mezcla de formamida y glicerol [49].

Fang *et al.*, para formular este modelo consideró la presencia de tres aniones ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ) en el electrolito. La razón de migración de los iones implicados dependió de la concentración, tamaño y carga. En este caso el ion fluoruro posee la mayor velocidad de migración, debido a su pequeño radio, como consecuencia, los iones flúor se acumularon en la interfaz entre el óxido y el circonio. Durante el proceso de anodización los iones  $OH^-$  y  $O^{2-}$  comienzan a emigrar y a competir con el ion  $F^-$ , logrando eliminar la capa formada debido al ion  $F^-$ . Para un tiempo adecuado de anodización, el contenido de  $F^-$  no es capaz de disolver la circonia, por lo cual, se forman capas al azar con muchos defectos [49].

Por otra parte, se ha estudiado además la síntesis de nanotubos de circonia utilizando diferentes concentraciones de  $NH_4F$ . En este caso la anodización se realizó en glicerol como electrolito soporte, con 5% volumen de  $H_2O$  y a diferentes concentraciones de  $NH_4F$  las cuales varían entre 0,1 a 1,1 mol/L. Según los análisis SEM se presentó un incremento del diámetro del poro con respecto al aumento de  $NH_4F$  en el electrolito, Figura 20. Por ejemplo, a una concentración de 0,1 mol/l de  $NH_4F$  el diámetro del poro es 90 nm (Figura 20a), en cambio a una concentración de 0,7 mol/l de  $NH_4F$  el diámetro es 130 nm (Figura 20c). Este estudio demostró que la concentración de  $F^-$  tiene influencia directa sobre el diámetro del poro.

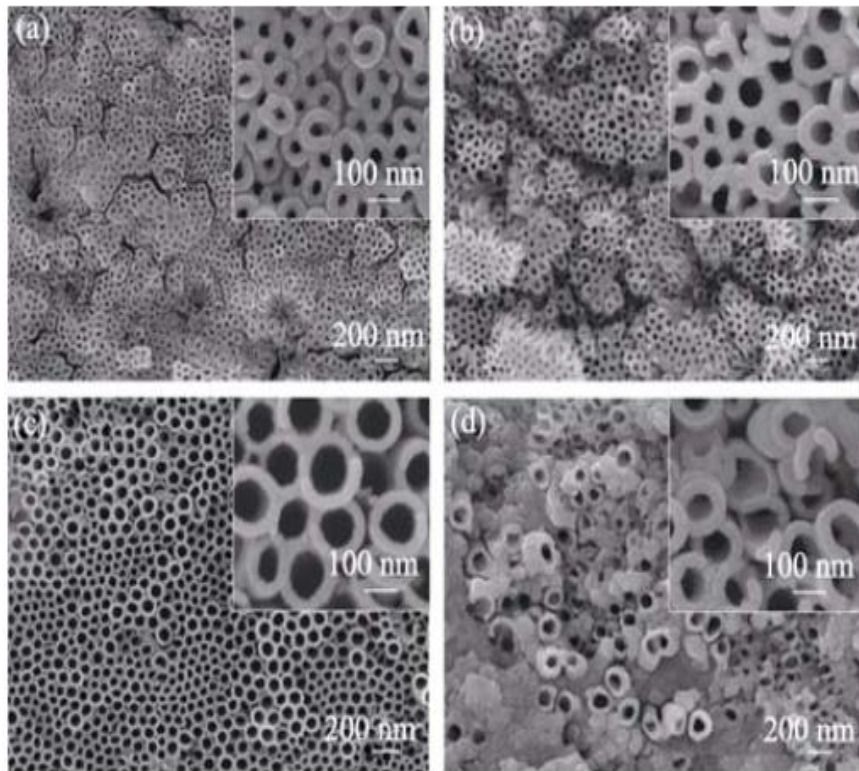


Figura 20. Imagen SEM de circonio anodizado en glicerol 5% vol. H<sub>2</sub>O con a) 0,1 mol/L, b) 0,5 mol/ L, c) 0,7 mol/L y d) 1,1 mol /L de NH<sub>4</sub>F a +80 V durante 30 minutos [50].

### 3. Hipótesis.

A partir de los antecedentes ya mencionados, es claro que hasta el momento los nanotubos de circonia han sido sintetizados experimentando con diferentes condiciones de anodización tales como: tipo de electrolito, magnitud del voltaje, tiempo de formación, concentración de haluros, temperatura, etc. Sin embargo, no existen estudios que permitan clarificar al mecanismo de formación de los nanotubos de circonia, e incluso no existen análisis de las curvas corriente versus tiempo obtenidas durante la anodización.

Es necesario, por lo tanto, realizar estudios más acabados que permitan analizar las curvas corriente versus tiempo. Para ello, se propone trabajar a bajos voltajes, a fin de generar transientes de densidad de corriente en un rango en que se puedan relacionar exclusivamente con la oxidación de circonio y la formación de nanoestructuras de circonia, evitando así el efecto distorsionador de la oxidación del agua. De este modo, se puede formular la siguiente hipótesis:

“Al sintetizar nanotubos de circonia a altos potenciales ( $\geq +10$  V) no es posible dilucidar su mecanismo de formación, debido a que los transientes de densidad de corriente corresponden a la superposición de dos procesos, en este caso, oxidación de circonia y oxidación del agua. Por esta razón, se propone el estudio de la síntesis de nanoestructuras de circonia a bajos potenciales ( $< +2,00$  V), en los cuales los transientes de densidad de corriente deberían estar asociados exclusivamente al proceso de oxidación de circonio y al efecto del ión fluoruro sobre la formación de las nanoestructuras de circonia. En este rango de potenciales se podrá determinar con mayor claridad el mecanismo de reacción y el rol del inicio de la evolución de oxígeno en el proceso”.

## 4. Objetivos.

### *4.1 Objetivo general.*

Estudiar el efecto del sobrepotencial y el ion fluoruro ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) en el mecanismo de formación de circonia sobre circonio inmerso en un electrolito de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  al operar en una escala de bajos potenciales ( $< +2,00$  V vs ENH) mediante la combinación de métodos electroquímicos y de caracterización de materiales.

### *4.2 Objetivos específicos.*

- Caracterizar de forma electroquímica, a través de técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, el efecto del ión fluoruro en la formación de circonia.
- Determinar las condiciones electroquímicas óptimas para la formación de circonia sin la presencia de reacciones paralelas.
- Obtener película de circonia mediante técnicas electroquímicas a bajos potenciales.
- Determinar el efecto del ion fluoruro en la formación de película de circonia a bajos potenciales.
- Determinar el efecto del potencial aplicado y la concentración de ion fluoruro sobre la morfología de las películas de circonia formadas.
- Identificar si el efecto del ion fluoruro sobre la morfología de las películas de circonia formadas corresponde a un fenómeno puramente químico, electro-químico o por una mezcla de ambos.
- Identificar la relación de la evolución de oxígeno con el fenómeno de formación de nanoestructuras de circonia.

## 5. Metodología.

### *5.1 Preparación del electrodo de trabajo.*

Se montó una placa metálica de circonio en una resina epóxica y se procedió a pulirla inicialmente utilizando papel de carburo de silicio grano 2500. Posteriormente, el electrodo se pulió con pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$  durante un tiempo de 5 minutos y lavando con etanol en baño ultrasónico para eliminar la pasta remanente. Se procedió a un segundo pulido con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  durante 5 minutos, luego se lavó nuevamente la muestra con etanol para eliminar la pasta de diamante remanente. Finalmente, se limpió el electrodo en un baño ultrasónico durante un tiempo de 5 minutos y se secó con nitrógeno. Después de la preparación de cada electrodo se procedió a medir el área del electrodo a través del uso de un calibre (pie de metro).

### *5.2 Pruebas electroquímicas.*

Las pruebas electroquímicas se efectuaron en una celda electroquímica de tres electrodos: electrodo de trabajo de circonio, contraelectrodo de platino y electrodo de referencia Ag/AgCl (sat) montado en un capilar de Luggin utilizando un puente salino de geldrite-KCl. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 30°C, Figura 21.

Los estudios de voltametría cíclica se realizaron barriendo entre los -0,90 V y +1,20 V versus Ag/AgCl usando una velocidad de barrido de +20 mV/s, en dos electrolitos diferentes uno de 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y el otro de 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , con 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Las curvas de corriente - potencial se registraron con un potenciostato modelo BAS 100.

Las pruebas de cronoamperometría se efectuaron en dos electrolitos diferentes, ambos con 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y añadiéndole  $\text{NH}_4\text{F}$  en dos concentraciones: 0,65 y 1,2 g/L desde un inicio. Se trabajó a 5 potenciales diferentes -0,20 V; +0,20 V; +0,40 V; +0,60 V y +0,80 V, aplicando éstos durante 30 segundos con el fin de analizar las curvas y obtener parámetros cinéticos para las diferentes condiciones.

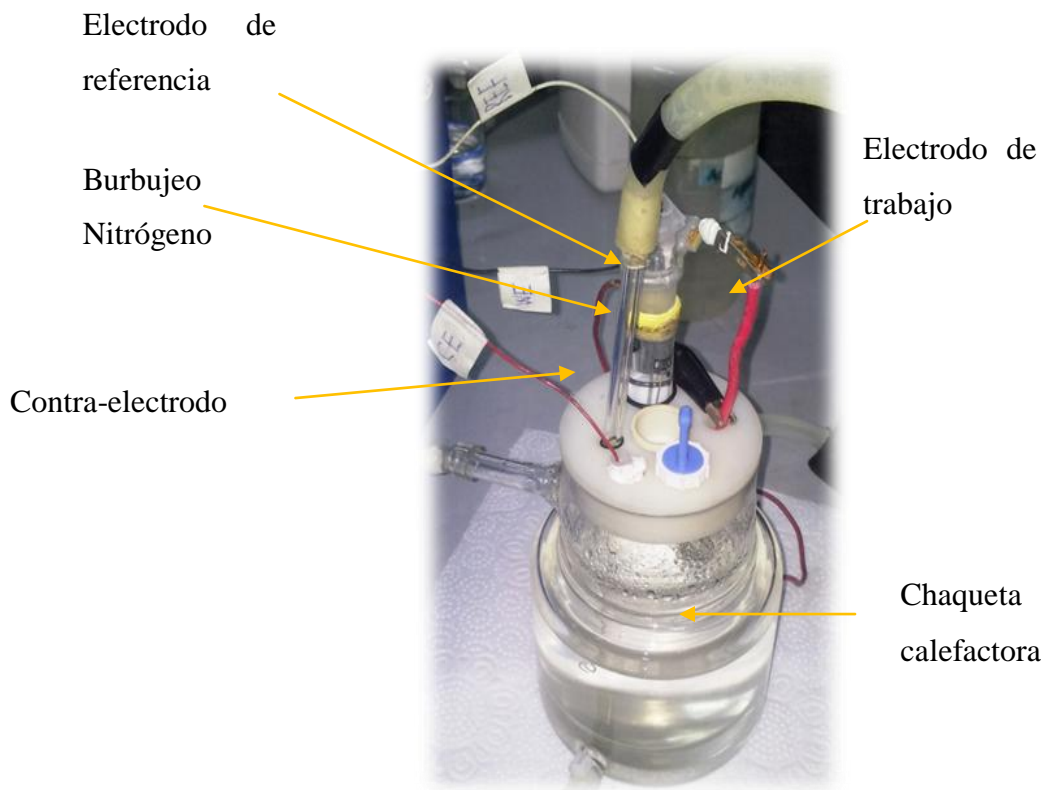


Figura 21. Montaje celda electroquímica.

Luego se trabajó en anodizaciones de dos etapas: la primera etapa consistió en anodizar el circonio para obtener una capa de circonia, para ello se trabajó en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aplicando +0,80 V durante 1 hora. Como segunda etapa, se trabajó a dos diferentes condiciones: I) a una misma concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  pero a distintos potenciales; II) a un mismo voltaje y diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Condición I: Después de la primera anodización en solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sin  $\text{NH}_4\text{F}$ , se añadió  $\text{NH}_4\text{F}$  alcanzando una concentración de 0,65 g/L y se homogeneizó durante 1 minuto, volviendo a anodizar aplicando potenciales que varían entre +0,60 V y +1,00 V versus Ag/AgCl.

Condición II: Se añadió  $\text{NH}_4\text{F}$  al electrolito  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  alcanzando tres concentraciones 0,40 g/L, 0,65 g/L y 1,2 g/L, anodizando a un voltaje fijo de +0,70 V. Además se obtuvieron muestras con el fin de observar el efecto de la duración de la anodización sobre la morfología de la película de óxido. Para ello, se anodizó la circonia a un potencial de +0,80 V en un electrolito que contenía  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  luego, se obtuvieron imágenes por SEM.

Para observar si el efecto del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre la circonia se produce química o electroquímicamente, o ambas, se procedió de la siguiente forma: se anodizó el circonio en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aplicando +0,80 V durante 1 hora, obteniéndose una capa de circonia, la cual se sumergió durante 1 hora en una solución de 1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Pasado este



tiempo la muestra se lavó con agua desionizada y nuevamente se anodizó ahora en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aplicando +0,80 V.

Además, se realizó anodización del electrodo de circonio según el siguiente procedimiento: se aplicó al electrodo un voltaje de 1V durante 1 hora en una solución de 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  que poseía 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Todas las muestras anodizadas fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido FESEM utilizando un microscopio Inspect F-50, además de TEM.

### ***5.3 Preparación de soluciones.***

La solución usada en este trabajo se preparó por disolución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  grado analítico (Merck) en agua destilada alcanzando una concentración 1M. A la solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  se le agregó una solución de  $\text{NH}_4\text{F}$  que se encuentra al 40% en peso obteniéndose distintas concentraciones de acuerdo al ensayo electroquímico a realizar.

### ***5.4 Técnicas a utilizar***

#### ***5.4.1 Voltametría Cíclica***

La voltametría cíclica consiste en aplicar una señal triangular, para ello se barre desde un potencial inicial  $E_i$ , hasta un valor máximo de potencial  $E_f$ , y luego invertir el sentido para volver al mismo potencial inicial  $E_i$  (Figura 22)

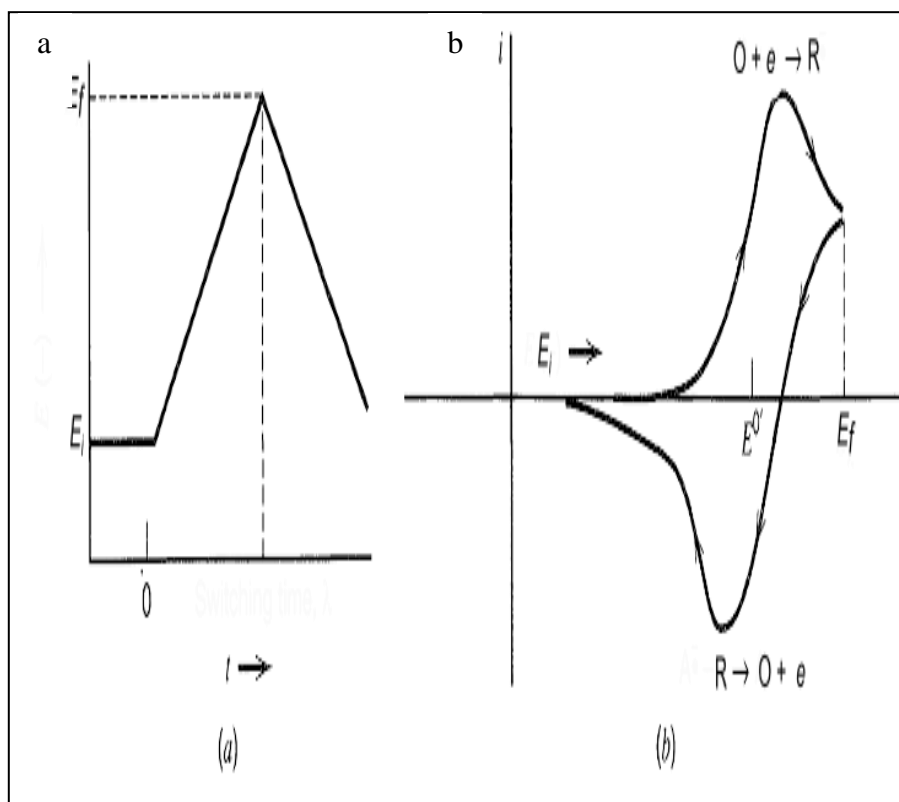


Figura 22. (a) Señal triangular de potencial; (b) Voltamograma resultante [51].

A través de la voltametría cíclica se determina la variación en la corriente durante el barrido de potencial. Cuando se realiza el barrido de “regreso” la corriente presenta diferencia con respecto al barrido de “ida”, ya que depende de varios factores como los flujos de difusión, modificación de la capa, reacciones redox, etc. La gran ventaja que posee esta técnica es que permite en principio identificar las reacciones electroquímicas activas en el rango de potencial examinando el barrido [51].

#### 5.4.2 Cronoamperometría.

La cronoamperometría consiste en aplicar un potencial constante durante un tiempo determinado obteniendo como resultado un gráfico que representa los transientes de corriente en el tiempo (Figura 23)

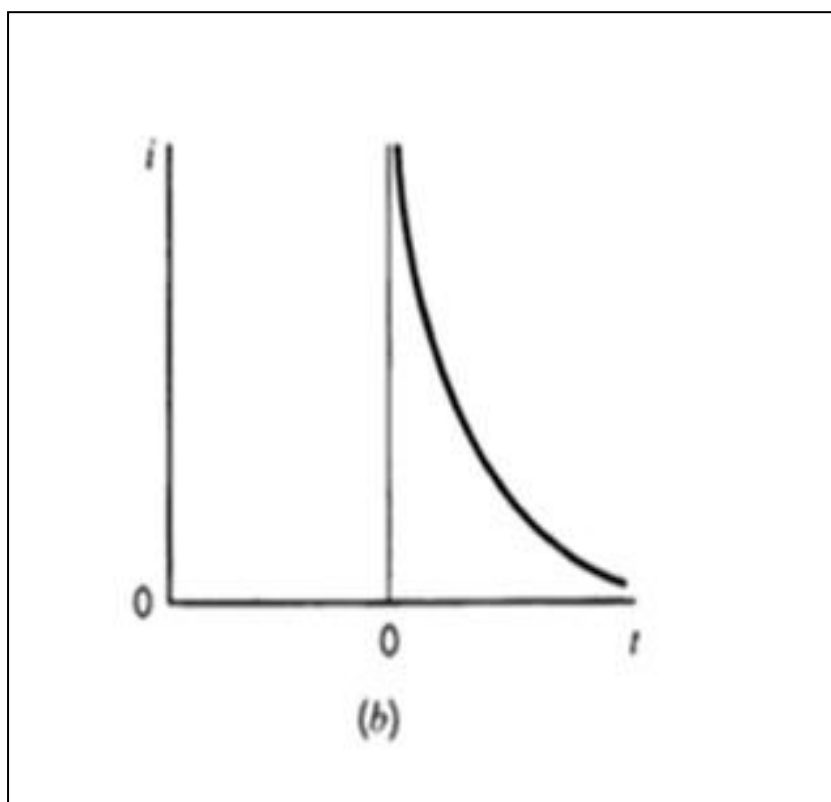


Figura 23. Transiente de corriente/tiempo [51].

A través de esta técnica es posible de realizar un seguimiento de la variación de corriente cuando se aplica un potencial constante. Con ello, también es posible obtener la carga que se produce durante el proceso que está presente a ese potencial. Además se puede determinar la masa que se produce durante el proceso, el espesor de la capa, etc. Esta técnica es útil para caracterizar el posible mecanismo de reacción a través de un análisis matemático del transiente de corriente obtenido durante el pulso [51].

#### **5.4.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Mediante ésta técnica, se realiza un escaneo de una muestra a través de un haz de electrones, los que interactúan con los átomos de la muestra, produciendo diferentes señales que son detectadas y analizadas. Las señales obtenidas pueden contener información de la topografía y composición de la muestra a analizar (Figura 24).

Esta técnica permite alcanzar una resolución de hasta 1 nm en microscopios de alta resolución. La información topográfica de la muestra es convertida en una imagen. Por medio de la información obtenida se obtiene una imagen de la muestra para así analizar e identificar los fenómenos que se hayan producido en la superficie de la muestra que se ha examinado [52].

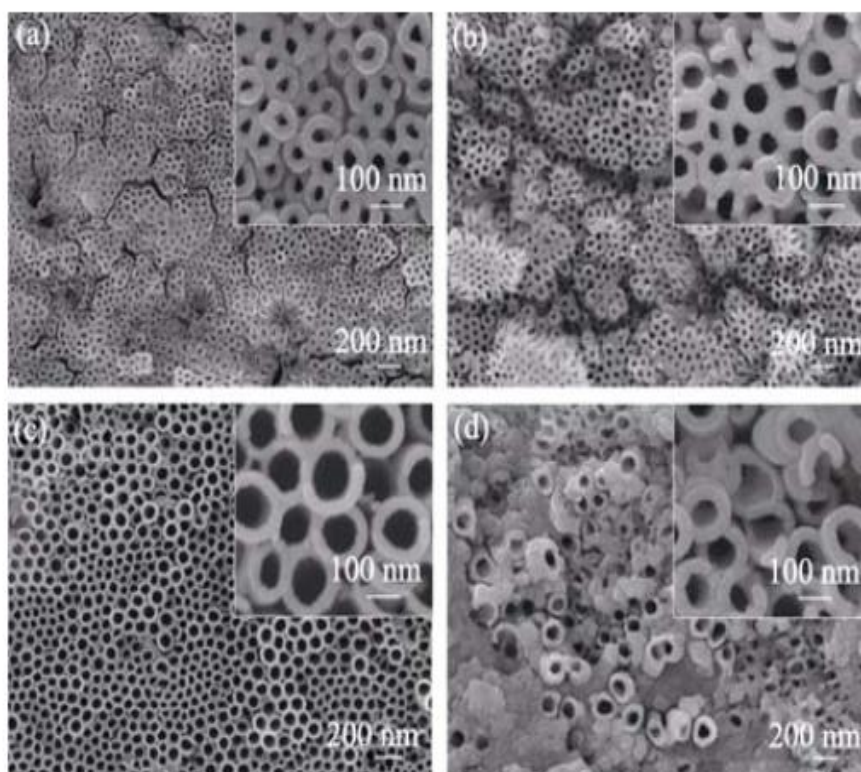


Figura 24. Imagen SEM nanotubos de circonia [50].

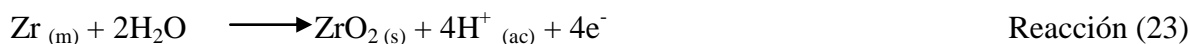
## 6. Resultados.

### 6.1 Voltametría Cíclica

Antes de realizar un ensayo electroquímico para un sistema, es importante conocer las características termodinámicas de éste. El diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del equilibrio de las diferentes reacciones involucradas en un sistema en función del pH y del Eh. Se elabora teniendo en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos, a partir de la ecuación de Nernst y constantes de equilibrio de los distintos compuestos del metal.

En la Figura 25 se presenta el diagrama de Pourbaix del circonio, donde se identifican claramente dos zonas: la zona de inmunidad del metal (color amarillo) y la formación de  $ZrO_2$ . Estableciendo un pH 6,5 en la solución (línea morada) y teniendo en cuenta la reacción de oxidación de circonio (reacción 23) se determinó que el potencial de equilibrio a través de la ecuación de Nernst (ecuación 1) para esta reacción es -1,84 V (línea celeste). Esto indica que a este pH y sobre -1,84 V/ ENH el circonio se oxida para formar la circonia. Además según el diagrama, se establece que sobre los +0,80 V/ENH (línea verde) debe evolucionar el oxígeno

debido a la electrolisis del agua. Por otra parte, a potenciales bajo -0,40 V/EHN (línea roja) debe evolucionar hidrógeno por la reducción del protón del agua. Así, a través del diagrama de Pourbaix se puede identificar claramente el rango de potencial donde se realizará el ensayo de voltametría cíclica.



$$E = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{ZrO}_2] [\text{H}^+]^4}{[\text{Zr}] [\text{H}_2\text{O}]^2} = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \log [\text{H}^+]^4 \quad \text{Ecuación (1)}$$

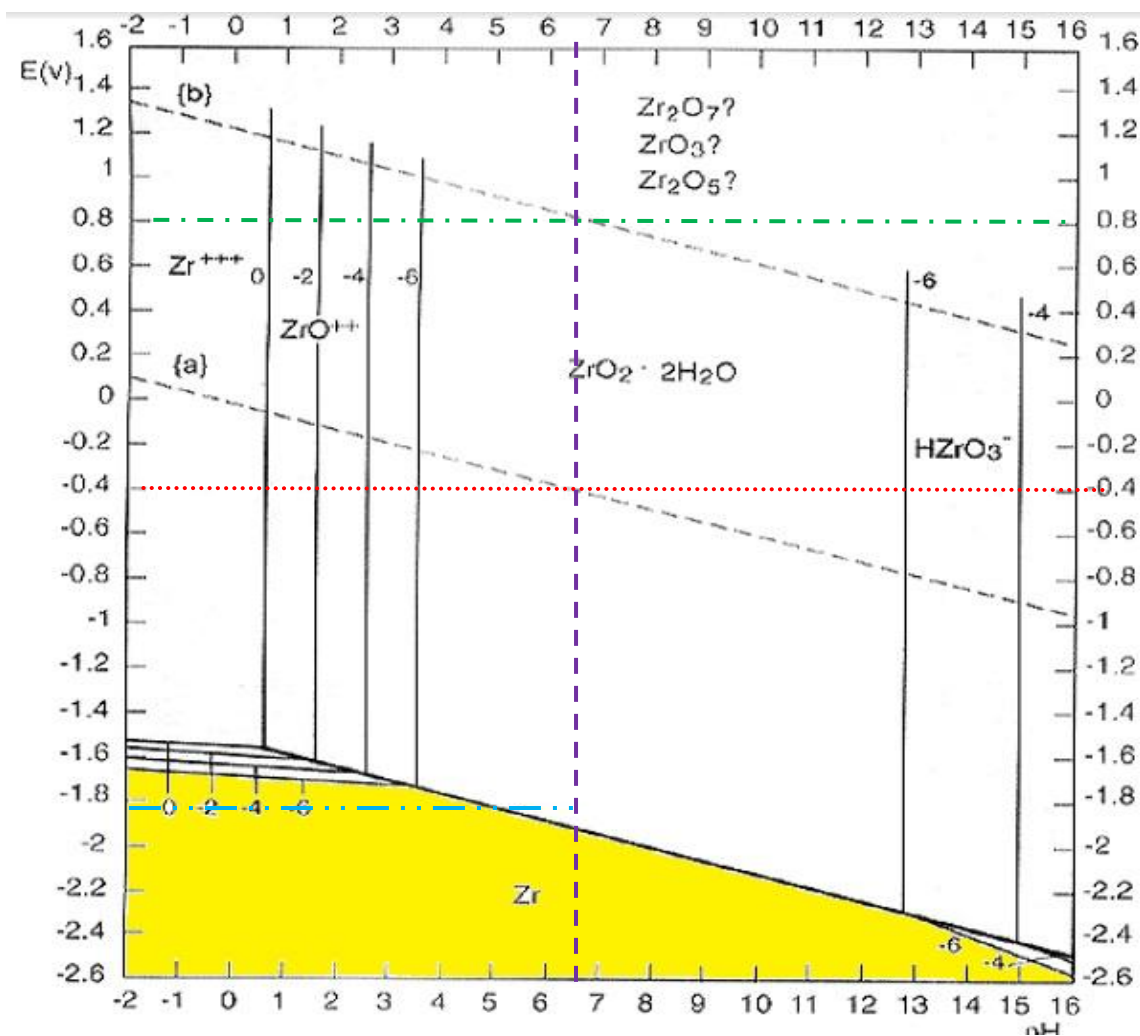


Figura 25. Diagrama de Pourbaix de circonio [53].

La Figura 26 muestra la voltametría cíclica del circonio en una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1 M. Inicialmente, a potenciales de  $-0,90$  V (versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ ) la densidad de corriente es alta, ya que, en esta zona existe una fuerte contribución de la corriente catódica asociada a la evolución de hidrógeno. Por esta razón, no se puede ver explícitamente la corriente anódica asociada a la oxidación del circonio. A medida que el potencial se desplaza hacia valores más anódicos la contribución por parte del hidrógeno en la corriente disminuye. Según Pourbaix, la evolución de hidrógeno (línea roja) cesa a  $-0,20$  V (versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ ), desde ese potencial el valor de corriente es sólo anódico y corresponde a la oxidación del circonio. A medida que aumenta el potencial la corriente anódica aumenta de forma constante, indicando un aumento del espesor de la capa de circonia. A  $+0,85$  V (versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) la corriente anódica comienza a aumentar de manera más rápida, debido a que se inicia la evolución de oxígeno por parte del agua (línea verde), reacción que contribuye al valor total de la corriente.

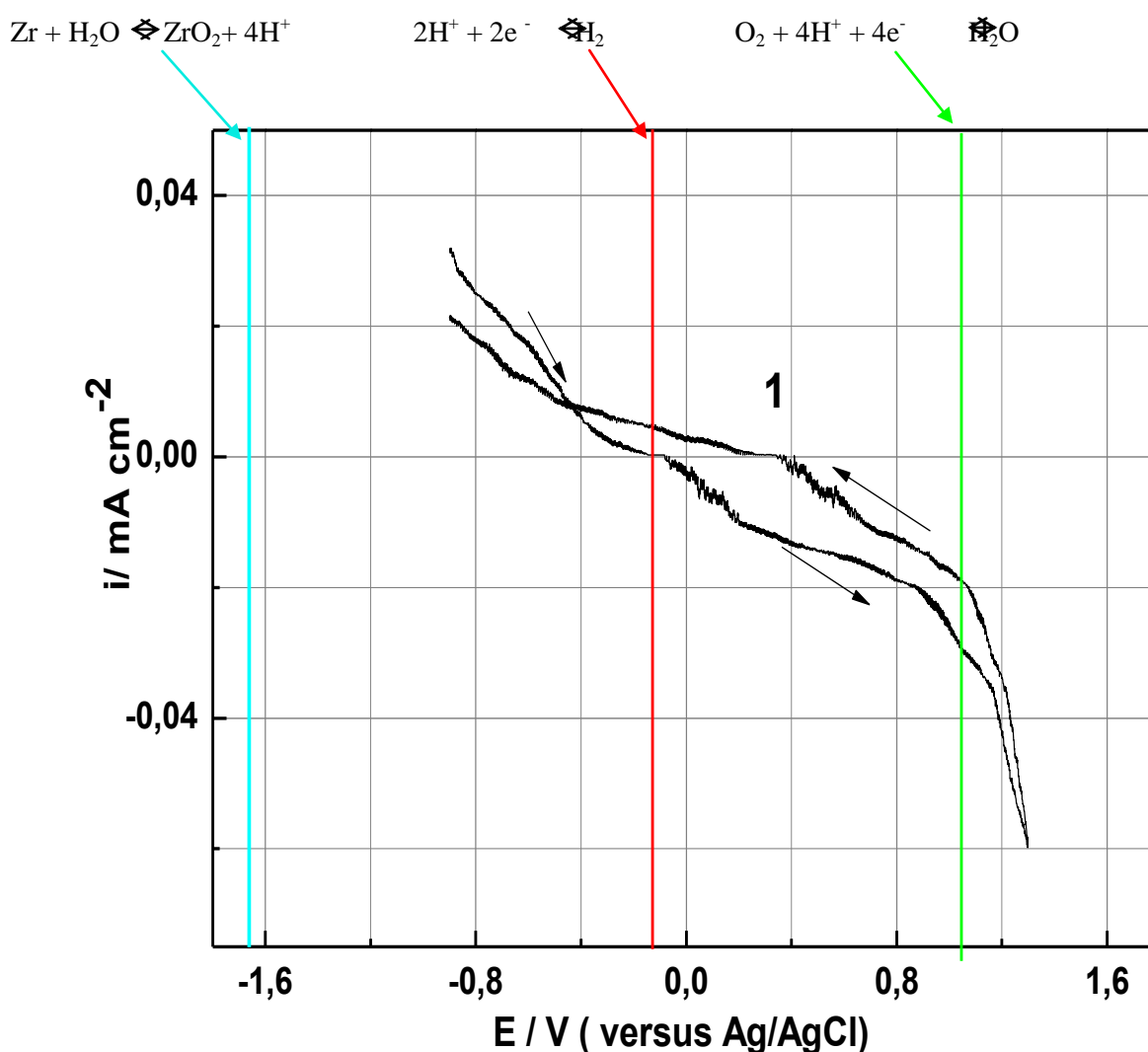


Figura 26. Voltametría Cíclica de circonio en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

En el ciclo catódico el comportamiento sigue el sentido inverso. El valor de la corriente anódica es alto a +1,20 V debido a la anodización del circonio y evolución de oxígeno, la cual contribuye fuertemente al valor de la corriente producida y esta corriente va decayendo a medida que el potencial anódico va disminuyendo. La contribución asociada a la evolución de oxígeno es cada vez menor, luego bajo +1,00 V la evolución de oxígeno cesa.

En el rango entre +1,20 V y + 0,38 V, el valor de la densidad de corriente anódica es menor en comparación con el ciclo anódico, debido a la inhibición introducida por la presencia de la película de circonia en la superficie. A potenciales bajo +0,38 V, la corriente anódica cesa y comienza a predominar la corriente catódica, indicando el inicio de la disolución de la película de circonia formada. A potenciales bajo -0,52 V, el crecimiento del valor de la densidad de corriente catódica se ve acelerado debido a la generación del hidrógeno.

En la Figura 27 se observa la voltametría cíclica realizada al circonio (curva azul) en un rango de -0,90 V hasta +1,30 V efectuada en una solución 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adicionando  $\text{NH}_4\text{F}$  a una concentración de 0,65 g/L. Además, se presenta en forma de comparación la voltametría cíclica de circonio realizada en ausencia del ion flúor que anteriormente fue descrita (curva negra). En el rango -0,90 V y -0,50 V los valores de las densidades de corrientes para ambas voltametrías en presencia y ausencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  son similares. Los valores alcanzados fluctúan entre los  $0,03 \text{ mA cm}^{-2}$  y los  $0,003 \text{ mA cm}^{-2}$  en el rango de potencial ya descrito. En esta zona inicialmente la corriente presenta valores catódicos altos, debido a que contribuye en gran parte la reacción catódica de evolución del hidrógeno.

Entre los -0,90 V y -0,20 V a medida que el potencial aumenta el valor de la corriente disminuye, ya que, la influencia por parte de la reacción de generación de hidrógeno es cada vez menor. Hasta los -0,20 V (versus Ag/AgCl), todavía la reacción catódica de evolución de hidrógeno contribuye en los valores de la densidad de corriente. Luego, sobre este potencial la reacción catódica de evolución de hidrógeno cesa y la corriente se vuelve anódica que corresponde solo a la anodización de circonio.

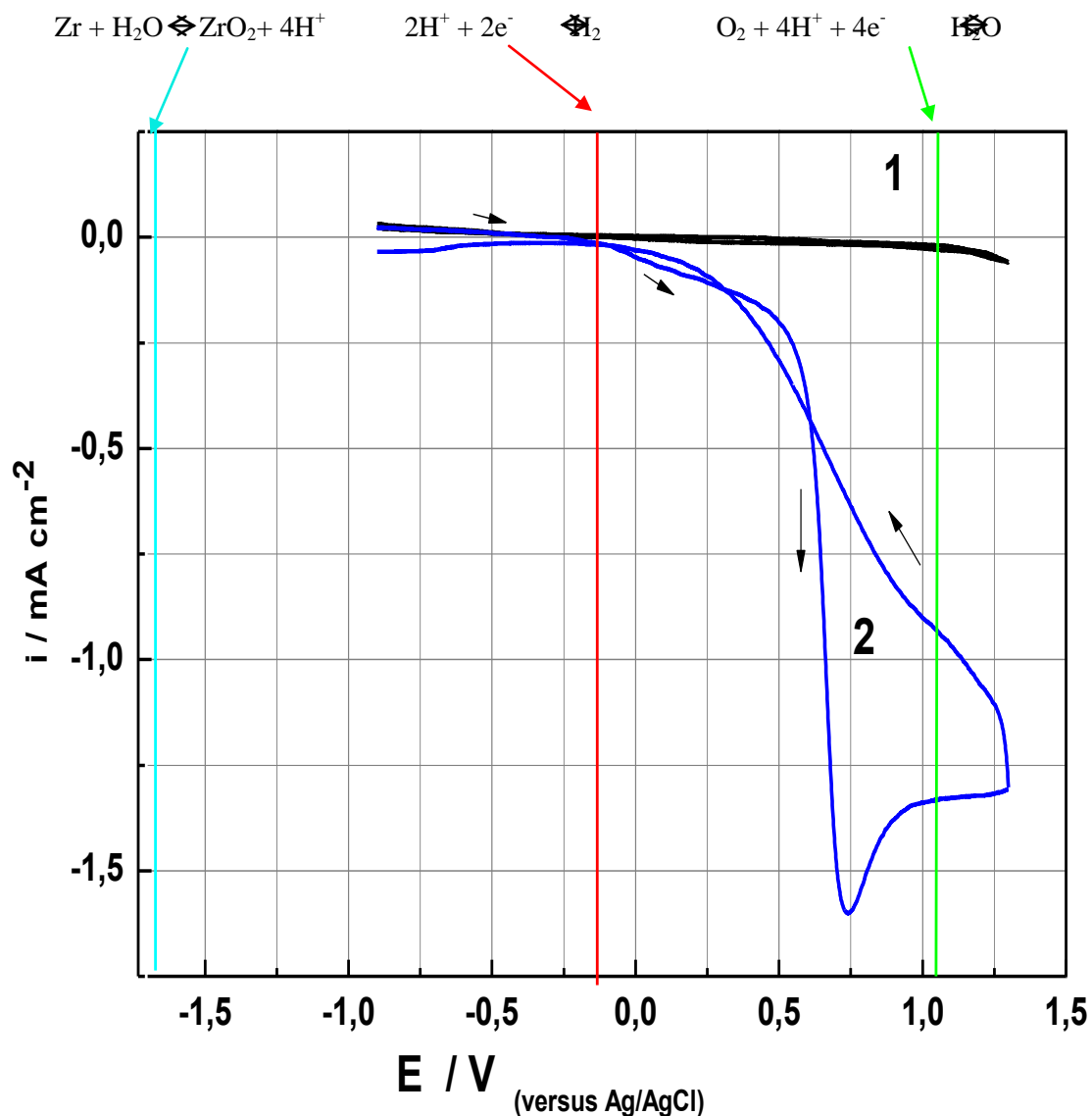


Figura 27. Voltametría cíclica de circonio: 1) en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 2) en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Al hacer una vista aumentada de la zona entre -0,40 y -0,20 V (Figura 28), justo antes de que termine de dominar la reacción catódica del hidrógeno se aprecia que los valores de corriente son muy similares, indicando que en esta zona no existió contribución por parte del ion fluoruro. En cambio, cuando el potencial se incrementa levemente sobre los -0,20 V, la corriente en el electrolito con flúor se torna anódica y comienza a tener valores levemente superiores en comparación con el electrolito sin ion flúor. Este es un primer indicio de la influencia de este anión sobre la cinética de formación de la circonia. Entre los potenciales de -0,20 V y +0,50 V el valor de la corriente anódica en el sistema con fluoruro se incrementa de manera constante a medida que aumenta el potencial, mostrando valores claramente superiores al sistema sin fluoruro (figura 27).



Al alcanzar +0,50 V se produce un drástico incremento en el valor de corriente anódica, lo que parece estar asociado al inicio de la reacción anódica de evolución de oxígeno, la cual se ve favorecida por la presencia del ion flúor en el electrolito. A +0,70 V la corriente alcanza un máximo y luego comienza a decaer, presumiblemente debido a la formación de una capa inicial continua de circonia.

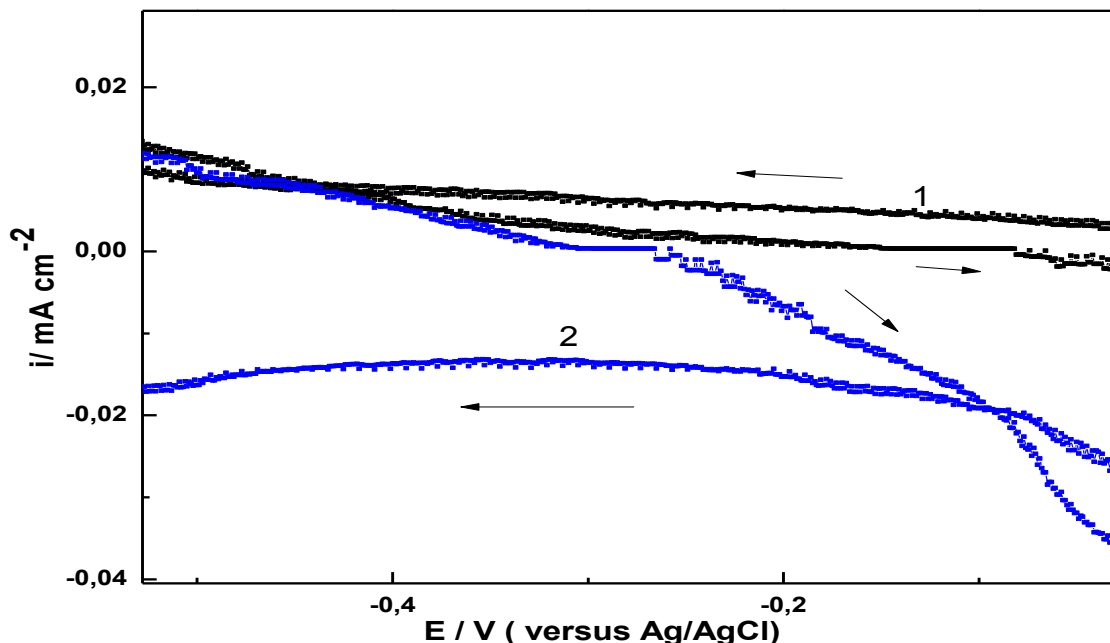


Figura 28. Magnificación de voltametría cíclica de circonio de la Figura 27: 1) en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 2) en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

En el sentido catódico desde +1,20 V el valor de la corriente anódica continuamente disminuye consistente con una disminución de la velocidad de formación de oxígeno y de oxidación del circonio. A +1,00 V el oxígeno deja de evolucionar, y a partir de esta zona el valor de corriente anódica que se obtiene corresponde sólo a la anodización de circonio. A partir de los -0,20 V se comienza a producir la reacción catódica del hidrógeno y la corriente observada corresponde a la suma de la corriente catódica del hidrógeno y anódica del circonio. Sobre -0,30 V, la corriente anódica del circonio cesa y predomina sólo la corriente catódica de evolución de hidrógeno.

En resumen, en el rango entre -0,20 V y +0,50 V, el ion flúor influyó sobre la corriente anódica ligada a la oxidación del circonio y, por ende, a la formación de circonia, provocando un aumento en el valor de corriente. Lo más destacable es que, a potenciales anódicos sobre los +0,50 V, la presencia del ion flúor contribuyó fuertemente a la corriente anódica ligada a la electrólisis del agua formando oxígeno y anodizando el circonio durante la voltametría cíclica. Esta es la primera evidencia experimental que se reporta sobre el involucramiento del fenómeno de evolución de oxígeno durante la formación de circonia a partir de la oxidación de circonio. Es probable que la evolución de oxígeno juegue un papel importante en la formación de nanoestructuras de circonia, aspecto que se desarrolla con más detalle más adelante de esta tesis. Es interesante notar que según los resultados en la figura 27 la formación de oxígeno surge a un

potencial de aproximadamente +0,50 V (versus Ag/AgCl). La ecuación de Nernst para esta reacción es la siguiente:

$$E_{O_2/H_2O} = 1,22 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log pO_2 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log [H^+]^4 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Considerando que se está operando a un pH= 6,5 y suponiendo que el pO<sub>2</sub> es 1 atm, el potencial al cual debería iniciarse la evolución de oxígeno es:

$$E_{O_2/H_2O} = 1,22 + 2,303 \frac{RT}{4F} \log 1 - 2,303 \frac{RT}{4F} 4pH = 0,830 \text{ V}$$

Donde los valores de las constante serían las siguientes: R=8,314 J mol K<sup>-1</sup>; T= 303 K y F: 96500 C mol<sup>-1</sup>. La desviación entre este valor y el observado experimentalmente puede explicarse mediante un menor valor de la presión de oxígeno o un mayor valor de pH en la película superficial de circonia donde se gatilla la evolución de oxígeno.

## **6.2 Análisis Cronoamperométricos.**

### **6.2.1 Análisis de transientes: Modelo de crecimiento de circonia.**

La Figura 29 muestra la cronoamperometría del circonio realizada durante 1 hora en electrolito de 1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sin presencia de fluoruro, cuando se aplica un potencial de +0,80 V. La densidad de corriente decae rápidamente los primeros segundos, luego la pendiente del decaimiento es menos pronunciada a medida que transcurre el tiempo de anodización. El decaimiento de la corriente observada se puede asociar en un principio a la formación de una capa de circonia (óxido de circonio), sobre la superficie del electrodo. La circonia formada actúa como barrera que, en la medida que aumenta su espesor, opone una mayor resistencia a la difusión del ión O<sup>2-</sup> desde la interfaz electrolito/circonia hasta la interfaz circonia/circonio.

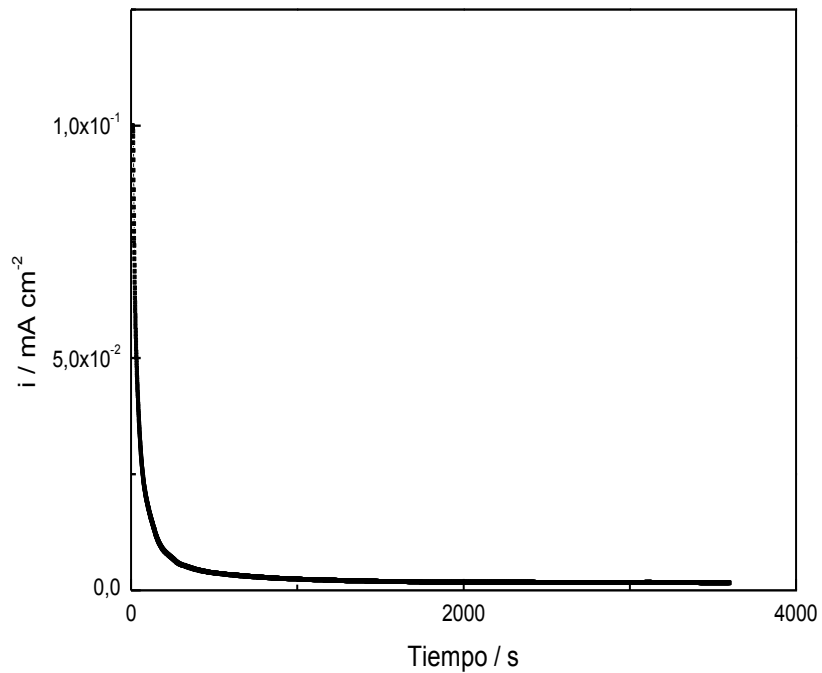


Figura 29. Transiente de corriente de anodización del circonio aplicando +0,80 V en un electrolito 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

La Figura 30 muestra la imagen SEM del circonio anodizado en sulfato de amonio durante una hora aplicando +0,80 V en ausencia del ion flúor. Se observó que la superficie presenta una capa homogénea y compacta de óxido con algunas pequeñas imperfecciones de diferentes formas y tamaños. Las imperfecciones en la capa, en su mayoría corresponden a poros, además de algunas pequeñas aglomeraciones. El espesor del óxido debe ser muy pequeño, ya que se observan líneas que podrían ser reflejo del pulido inicial.

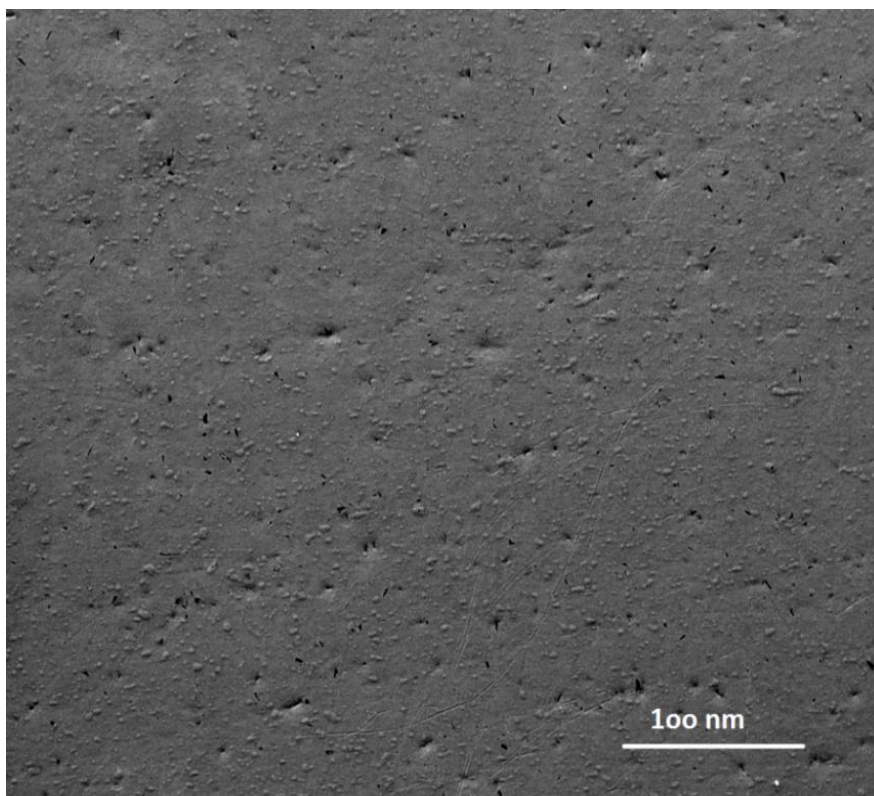


Figura 30. Imagen SEM de circonia obtenida aplicando +0,80 V en una solución 1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

En la Tabla III se muestra las características de los distintos modelos de crecimiento de películas de óxido. Según Schultze y Lohrengel [54], a partir de los datos electroquímicos obtenidos es posible relacionar el modelo de crecimiento del óxido y el tipo de nucleación que se produce durante la anodización. Para ello, una forma es determinar la pendiente que se obtiene a través del gráfico de forma logarítmica de la corriente y comparar su valor con el  $i_{\text{ox}}$  (corriente de oxidación) [54].

Tabla III. Modelo de crecimiento para óxido [54].

Modelo de crecimiento	Nucleación	$i_{ox}$	Q	$A_{ox}$	$C_{ox}$	C	$b = \frac{dy}{d \log i}$
3 Dimensión de núcleo (crecimiento isotrópico)	Progresiva Instantánea	$t^3$ $t^2$	$t^4$ $t^3$	$Q^{3/4}$ $Q^{2/3}$	$Q^{3/4}$ $Q^{2/3}$	$=C_M + (2C_{ox} - C_M)KiQ^{2/3}$	$= \frac{2,3 RT}{azF}$
1 Dimensión de núcleo (sólo crecimiento normal)	Progresiva Instantánea	t $t^0$	$t^2$ t	Q Q	Q Q	$=C_M + C_{ox}K_2Q$	$\frac{2,3 RT}{azF}$
2 Dimensión de núcleos (sólo crecimiento lateral)	Progresiva	$t^2$ t	$t^3$ $t^2$	Q	Q	$=C_M + (C_{ox} - C_M)K_3Q$	$\frac{2,3 RT}{azF}$
Capa inestable		$t^0$	T				$\frac{2,3 RT}{azF}$
Capa homogénea	Baja difusión Alto campo. Mott Alto campo empírico	$t^{-1/2}$  $t^{-1}$	$t^{1/2}$ $= \frac{1}{Q_0 - Q_1gt}$ $= Q_0 - Q_1gt$	$Q^0$ $Q^0$	$Q^0$ $Q^{-1}$		$\frac{\infty}{azF}$ $= \frac{2,3 RTd}{azFd_0}$ $= \frac{2,3 RTd}{azFd_0}$

La Figura 31 muestra el gráfico que se obtiene al graficar en forma logarítmica la corriente y el tiempo obtenido en la figura 29 anteriormente descrita, la pendiente se puede relacionar con el modelo de crecimiento del óxido. Al hacer el gráfico y determinar la pendiente se obtiene un valor de -0,5. Según la Tabla III, la oxidación del circonio presenta un crecimiento del óxido en forma homogénea. También indica que la cinética del óxido que se va formando está controlada por la difusión de iones. En este caso, correspondería a difusión de  $O^{2-}$  en la película de circonia [54].

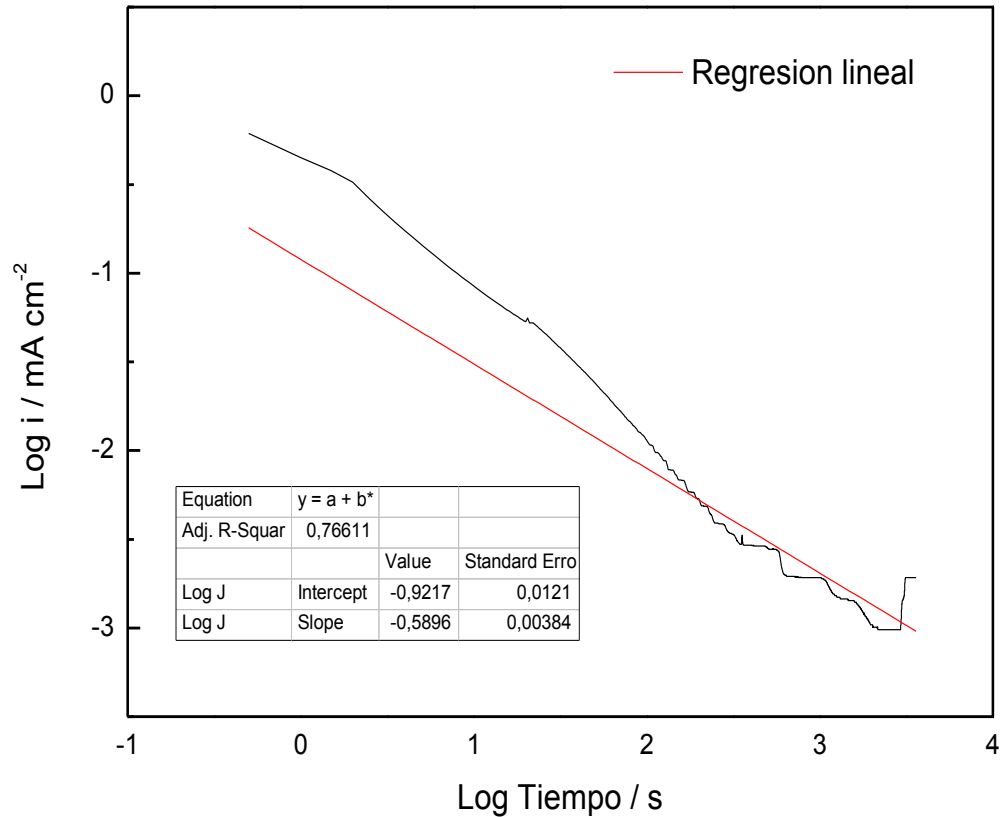


Figura 31. Logaritmo de corriente versus logaritmo de tiempo para el transiente de circonio anodizado en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1M y +0,80 V.

La Figura 32 presenta una propuesta de modelo de crecimiento para la circonia durante el proceso de anodización. Inicialmente se produce la oxidación del circonio, e instantáneamente el ion  $\text{O}^{2-}$  proveniente del agua difunde hacia la superficie del electrodo de circonio. Al encontrarse el  $\text{O}^{2-}$  con el  $\text{Zr}^{4+}$ , se forma una capa de óxido de circonio en la superficie. La capa de óxido se convierte en barrera impidiendo la rápida difusión de los iones. A medida que transcurre el tiempo de anodización, la capa de óxido adquiere mayor espesor.

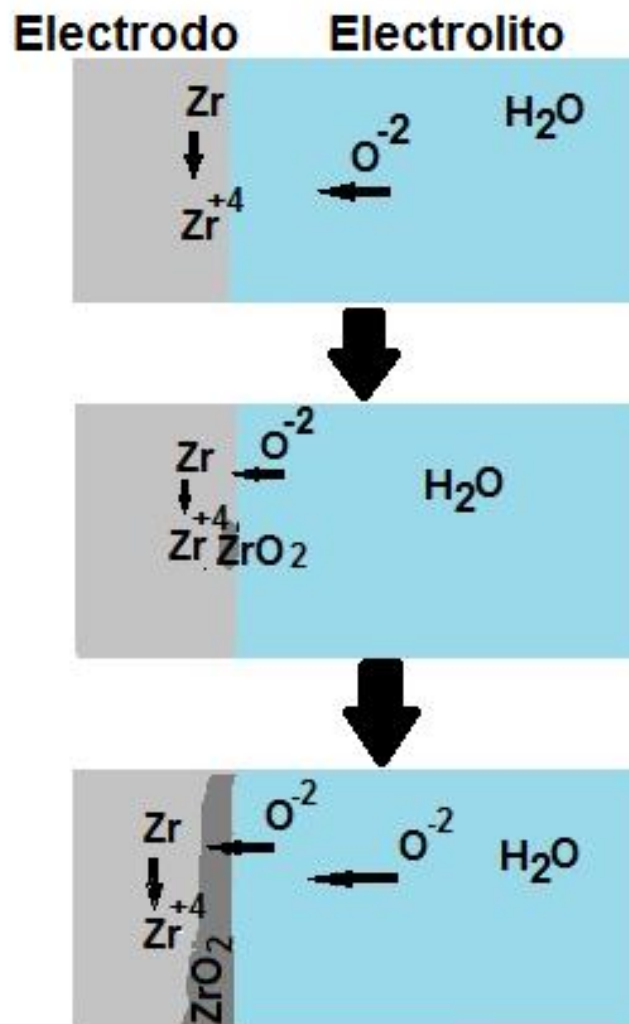


Figura 32. Esquema del mecanismo de formación de circonia en un electrolito de 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Resumiendo, la anodización de circonio en un electrolito de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  produce una capa de óxido, que se convierte en una barrera que controla la velocidad de oxidación del metal. El efecto barrera se detecta a través del valor de la densidad de corriente, la cual disminuye con el tiempo de anodización. Esto indica una disminución en la tasa de oxidación del circonio. El óxido formado se produce a través de la difusión de iones y la capa formada en la superficie debería cubrir al electrodo de forma homogénea según lo propuesto por Schultze and Lohrengel aunque no se determinó su espesor [54].

### 6.2.2 Análisis de transientes: Estudio de la cinética de formación de circonia.

En la Figura 33 se muestra las curvas de corriente versus tiempo en ausencia de ion flúor para el circonio anodizado en un electrolito de 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a diferentes potenciales: -0,20 V, +0,20 V, +0,40 V, +0,60 V y +0,80 V versus Ag/AgCl. Se observa que mientras transcurre el

tiempo de anodización la densidad de corriente decae, debido a la formación de óxido sobre la superficie del electrodo. El óxido formado, como se mencionó, se comporta como barrera provocando una disminución de la tasa de oxidación e impidiendo la migración de iones hacia el metal. A medida que el potencial aplicado aumenta, la densidad de corriente también se incrementa.

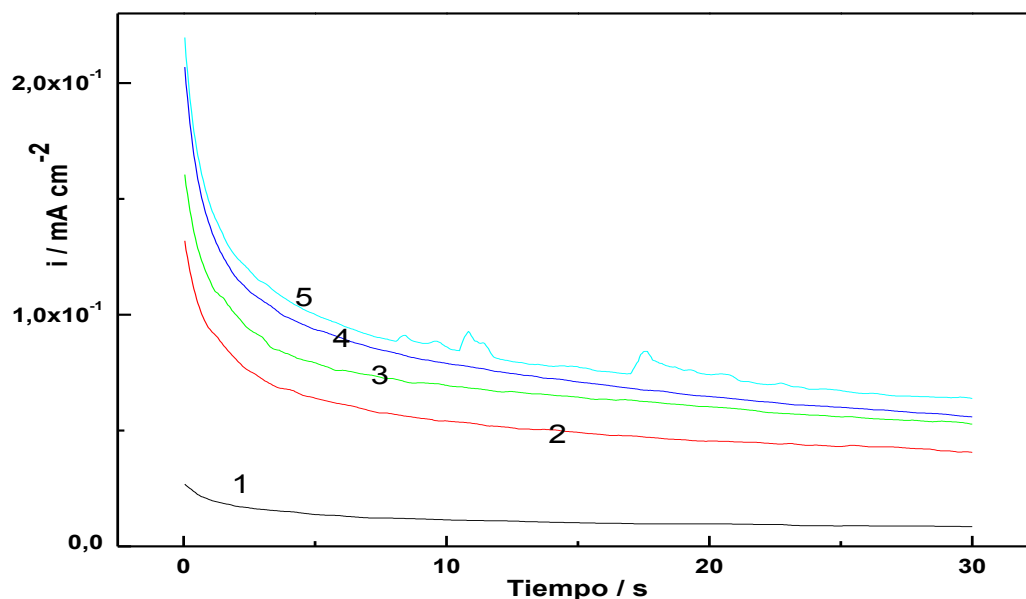


Figura 33. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a diferentes potenciales, en Volts versus Ag/AgCl: 1) -0,20 V; 2) +0,20 V; 3) +0,40 V; 4) +0,60 V 5) +0,80 V.

La Figura 34a representa la relación entre la densidad de corriente y el potencial aplicado a partir de la información entregada por los transientes en la Figura 32. Para ello, se tomaron valores de pares (corriente, potencial) para un mismo tiempo en los diferentes transientes de la figura 33. Se observa que, a medida que aumenta el potencial aplicado, la densidad de corriente aumenta inicialmente de forma rápida y luego tiende a formar un plateau. Con estos mismos datos es posible obtener un gráfico en donde se representan los valores del logaritmo natural de la corriente versus el potencial, lo cual se muestra en la figura 34b. Según la forma que presente la curva, en este caso es posible determinar el o los controles cinéticos involucrados durante la anodización. Se observa que el logaritmo de la corriente aumenta inicialmente en forma lineal con el aumento de potencial llegando a una zona donde tiende a estabilizarse. Esto indica que inicialmente predomina en control por transferencia de carga y luego un control por transferencia de masa, ya que tiende a establecerse una corriente límite. Por lo tanto, en el rango de potenciales estudiados se llegaría a una situación en que el crecimiento de la película de circonia estaría controlado por la difusión de iones a través de la película ya formada.



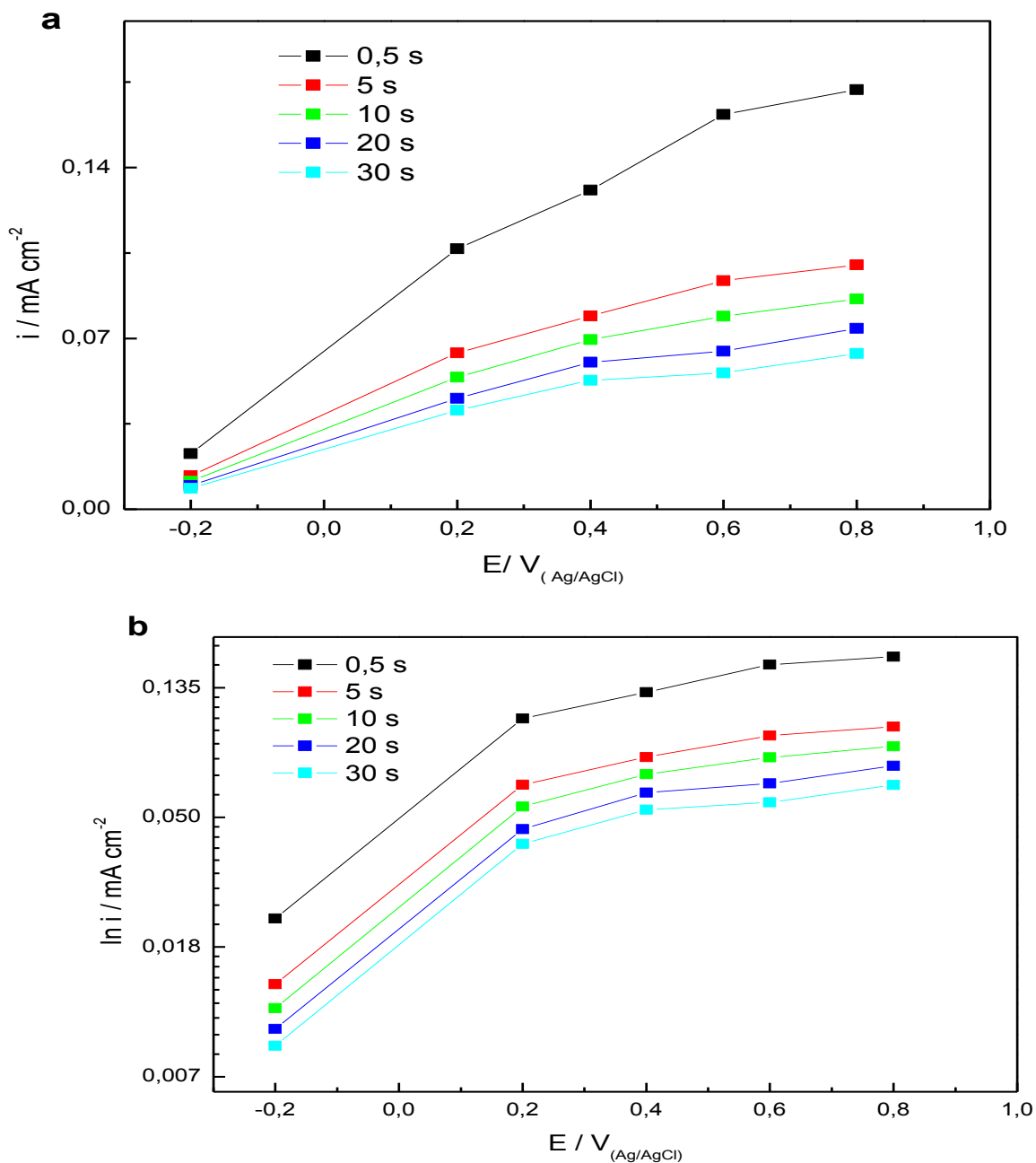


Figura 34. Curvas de densidad de corriente versus potencial de circonio según las cronoamperometrías de la Figura 33: a) lineal b) semi-logarítmica.

En la Figura 35 se muestran las curvas corriente versus tiempo para el circonio anodizado en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adicionando 0,65 g/L  $\text{NH}_4\text{F}$  a distintos potenciales aplicados. Se observa que la densidad de corriente es alta inicialmente y a medida que el tiempo transcurre el valor de ésta disminuye. Se observa además que las densidades de corriente presentan valores mayores en comparación con la gráfica en ausencia del ion flúor. A un potencial de +0,80 V se observó el valor de corriente inicial más alto. Además se obtuvo una curva más ruidosa comparada el caso sin flúor, lo cual se puede atribuir en principio al efecto disolvente el ion fluoruro sobre la formación de circonia en la superficie del electrodo.

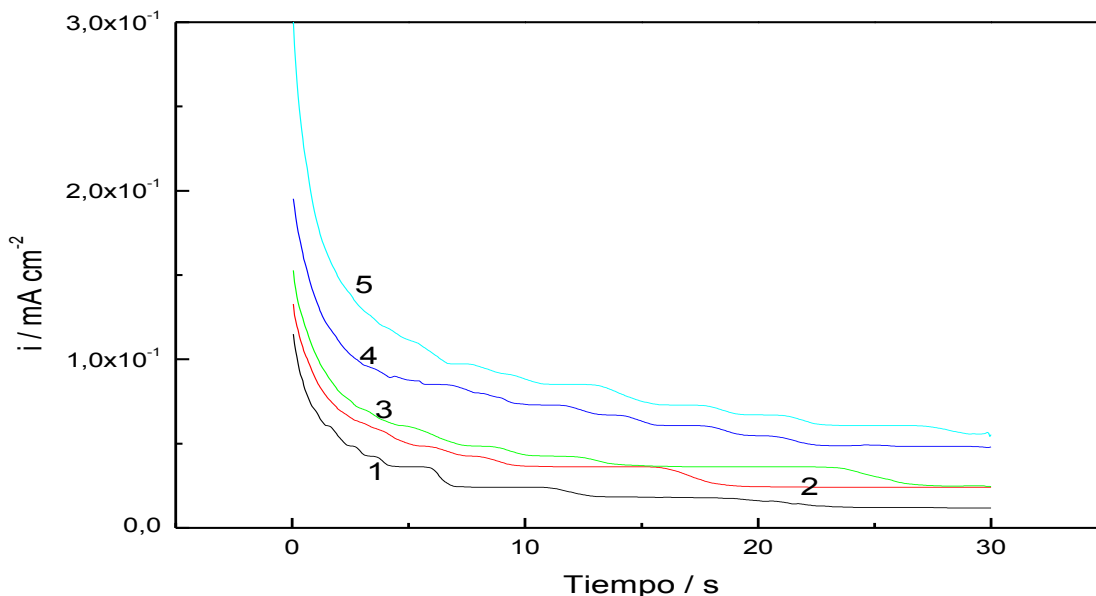


Figura 35. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  a diferentes potenciales versus Ag/AgCl 1) -0,20 V; 2) +0,20 V; 3) +0,40 V; 4) +0,60 V 5) +0,80 V.

La Figura 36a presenta la curva de corriente versus potencial para la circonia obtenida en el electrolito con 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . En esta figura se indica con una línea vertical donde la reacción de electrolisis del agua produce la evolución de oxígeno. Se observa que el valor de densidad de corriente aumenta a medida que se incrementa el potencial aplicado. Además, es interesante destacar que el valor de la corriente se incrementa de forma más drástica a partir del potencial que señala el inicio de la reacción anódica del agua. A medida que aumenta el tiempo de anodización, el incremento de corriente es menos drástico en comparación con la curva obtenida a 0,5 segundos. La Figura 36b muestra la corriente (semi-logarítmica) versus el potencial de la Figura 36a, donde es posible establecer el tipo control que rige en el rango de estudio. En presencia de ion flúor, la curva logarítmica presentó un incremento de carácter lineal con el potencial, lo que se puede asociar en un principio al establecimiento de un control de transferencia de carga. Como se mencionó en base a los estudios de voltametría cíclica (Figura 27), la presencia de ion flúor promueve la aparición de forma anticipada de la reacción anódica del oxígeno. En este caso, el fenómeno quedó evidenciado por el cambio de pendiente obtenido al cruzar el potencial de evolución de oxígeno. El que se mantenga la tendencia de la dependencia indicaría la iniciación de una segunda reacción electroquímica también controlada por transferencia de carga.

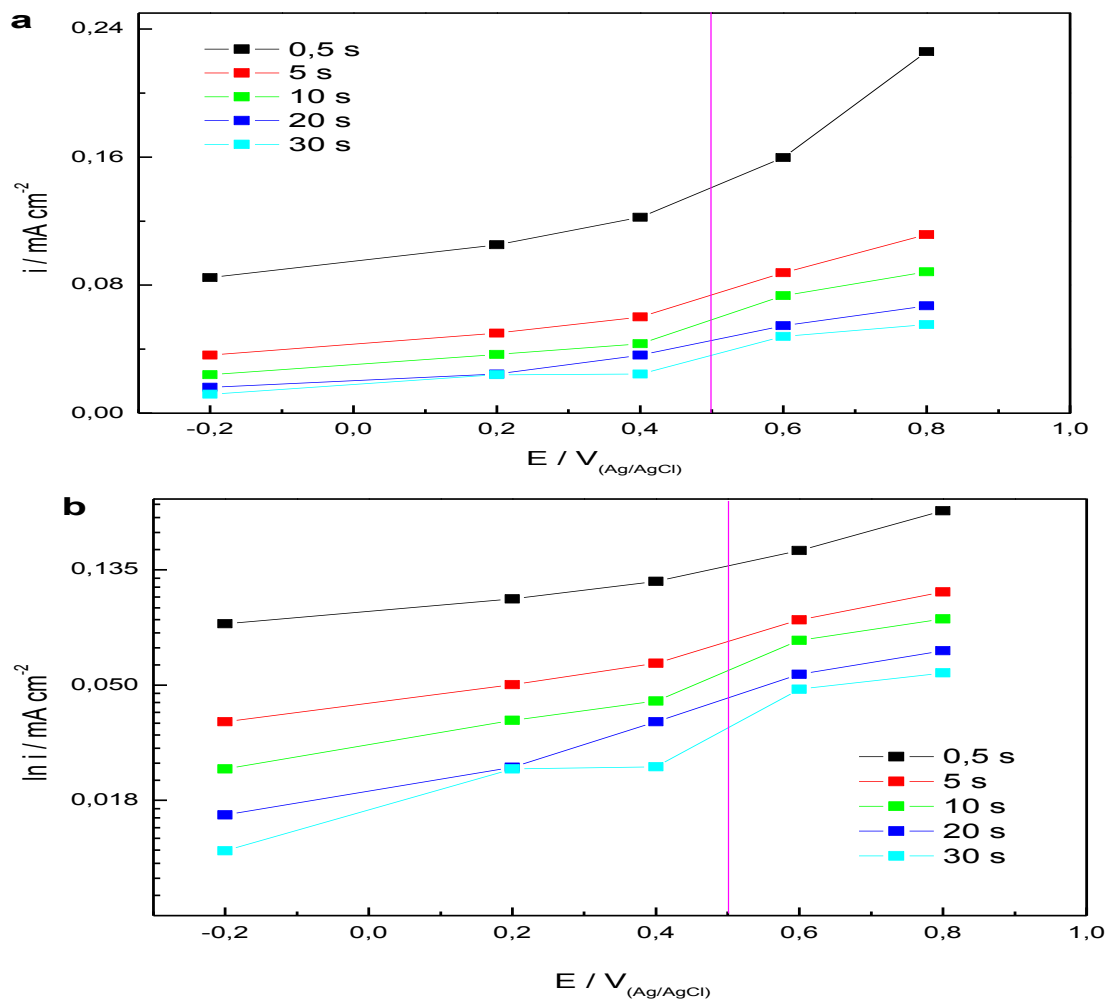


Figura 36. Curvas de densidad de corriente versus potencial de circonio según las cronoamperometrías de la Figura 35 para un electrolito conteniendo 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ : a) Corriente; b) Logaritmo natural de la corriente.

La Figura 37 presenta las curvas de corriente versus tiempo a diferentes potenciales en un electrolito con una concentración de 1,2 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . En esta figura se observa que la densidad de corriente presenta valores superiores en comparación con las respectivas curvas de corriente obtenidas a diferentes potenciales a 0,65 g/L  $\text{NH}_4\text{F}$ .

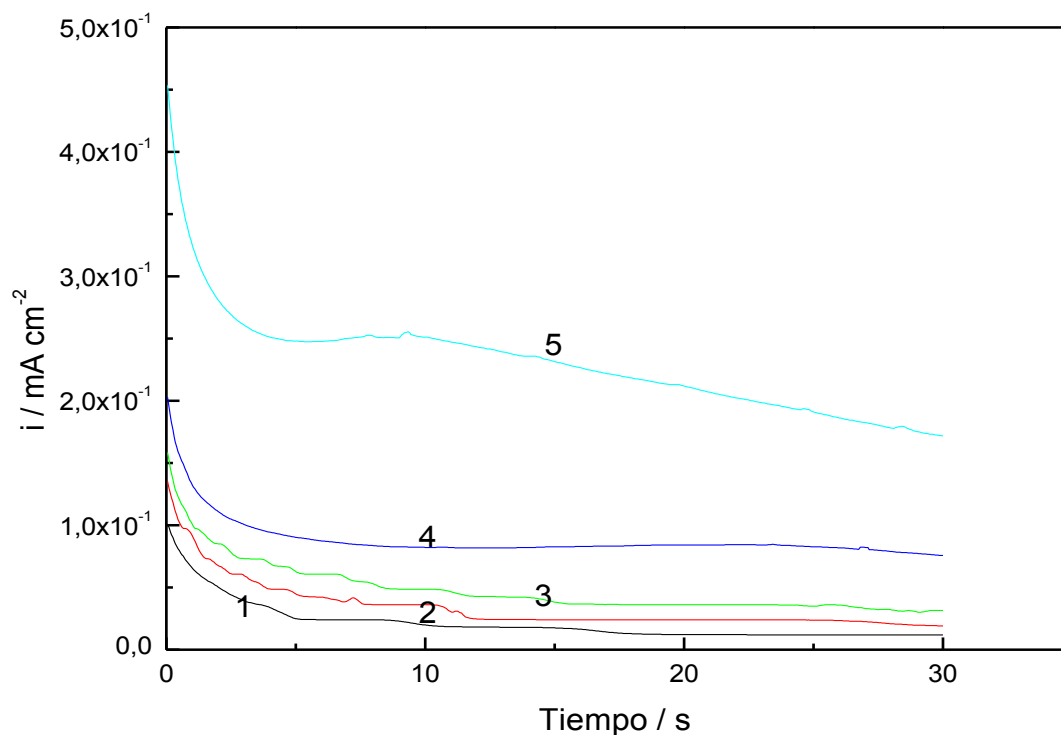


Figura 37. Curva corriente versus tiempo para circonio anodizado en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 1,2 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  a diferentes potenciales versus Ag/AgCl 1) -0,20 V; 2) +0,20 V; 3) +0,40 V; 4) +0,60 V 5) +0,80 V.

En la Figura 38a se observa la gráfica corriente versus potencial para el electrolito con una concentración de 1,2 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Inicialmente la corriente presenta pequeña variación con respecto a la variación del potencial. Luego, sobre el potencial de electrolisis del agua, la corriente se incrementa en forma drástica. El incremento en la corriente está asociado a que, a partir del potencial +0,50 V versus Ag/AgCl, coexisten la oxidación de circonio y la evolución de oxígeno. La Figura 38b presenta el gráfico (en forma logarítmica) de la corriente versus el potencial. Se observa un comportamiento similar al observado en estas curvas en el electrolito con 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ , indicando que en la presencia de flúor en solución la oxidación de circonio y la evolución de oxígeno están controladas por transferencia de carga. Sin embargo, a esta mayor concentración de flúor el cambio de pendiente cuando se gatilla la evolución es mucho más acentuado que a 0,65 g/L.

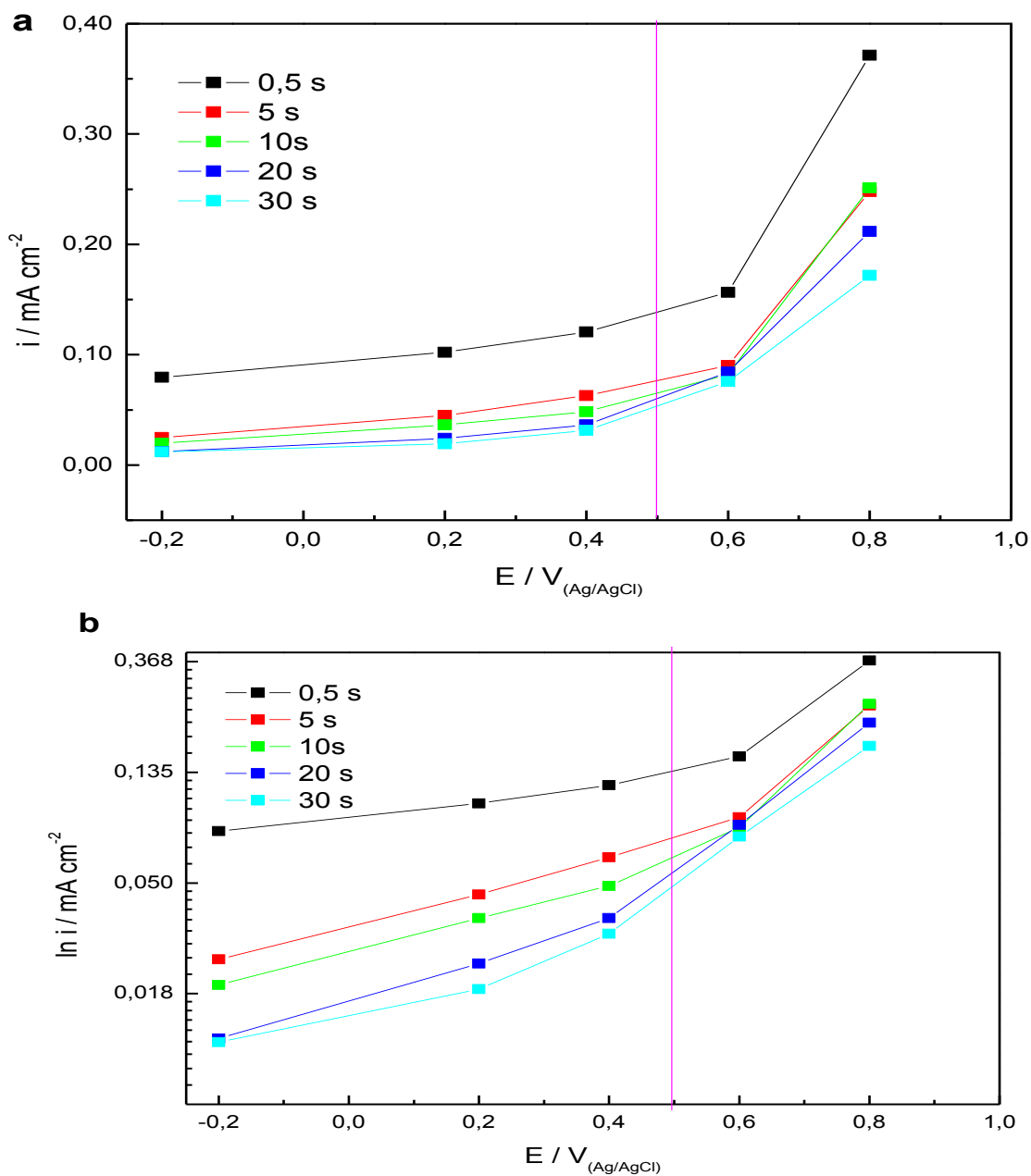


Figura 38. Curvas de corriente versus potencial de circonio según las cronoamperometrías de la Figura 37 para 1,2 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  a) densidad de corriente; b) logaritmo natural de la corriente.

### 6.2.3 Análisis de transientes: Efecto del potencial.

Para comprender mejor el efecto del ion fluoruro sobre el proceso de formación de una película de circonia se optó por trabajar anodizando el circonio en dos etapas. En la primera etapa se realizó una anodización en el electrolito de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aplicando +0,80 V durante 1 hora, con el fin de formar una capa inicial homogénea de circonia en la superficie del electrodo. En una

segunda etapa, el electrodo de circonia obtenido en la primera etapa se introdujo en un electrolito que posee 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  donde nuevamente se le aplicó un potencial de +0,80 V, pero ahora durante 20 minutos.

El transiente de corriente obtenido durante una etapa de anodización en el electrolito sin  $\text{NH}_4\text{F}$  corresponde al ya mostrado en la Figura 29. La Figura 39 muestra la curva de corriente versus tiempo obtenida durante la segunda etapa de anodización en presencia de 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Se pueden observar una etapa inicial en que la densidad de corriente disminuye rápidamente en los primeros 50 segundos. Esto indica que al aplicar el potencial se continúa formando la capa de circonia en la superficie, provocando que el valor de la densidad de corriente disminuya en los primeros segundos. Las corrientes en esta zona son del orden de  $10^{-3}$  mA  $\text{cm}^{-2}$ , mucho menores que las reportadas en la Figura 29, consistente con el hecho de que inicialmente ya existía previamente una capa de óxido en la superficie. Después de los primeros 50 segundos, la densidad de corriente comienza a aumentar de forma continua durante el resto del tiempo de anodización. Esto indica que se está produciendo un aumento del área en la superficie del electrodo durante la anodización lo que se puede asociar en un principio a la formación de picados en la superficie del electrodo de circonia.

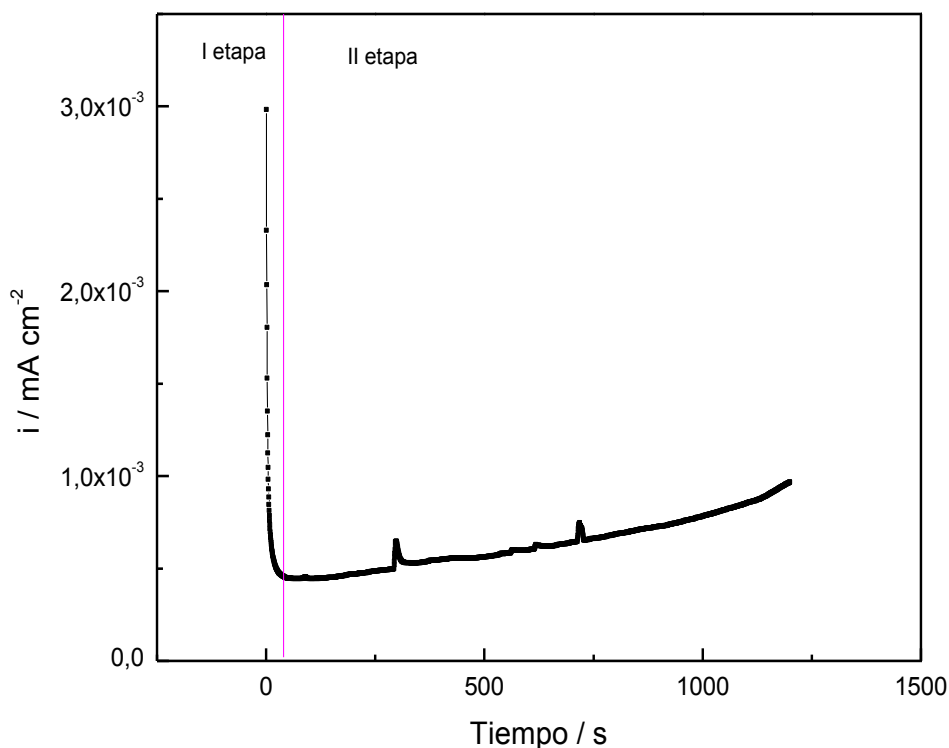


Figura 39. Curva corriente versus tiempo de circonia depositada sobre el electrodo de circonio anodizada aplicando un potencial de +0,80 V en un electrolito 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Para estudiar con mayor detalle el efecto observado en la figura 39, se procedió a efectuar la segunda etapa de anodización en presencia de 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  ahora a diferentes potenciales (+0,60, +0,70, +0,80, +0,90 y +1,00 V vs Ag/AgCl) y durante un periodo mayor de 1 hora 30 minutos.

La Figura 40 muestra los transientes de corriente obtenidos en la segunda etapa de anodización en presencia de 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . A un potencial de +0,60 V se observó que el valor de la densidad de corriente permanece relativamente estable hasta los 2300 segundos, luego a partir de este momento comienza a incrementarse la corriente de forma constante. A un potencial de +0,70 V la curva presenta un comportamiento similar con respecto a la densidad de corriente al obtenido a un potencial de +0,60 V en los primeros 2000 segundos. Luego de los 2000 segundos el valor de la densidad de corriente sufre un incremento de forma constante hasta los 3000 segundos. Sobre los 3000 segundos la densidad de corriente presenta una oscilación. Es importante destacar que el aumento del potencial provocó que el incremento de la corriente fuera más rápido. A +0,80 V la densidad de corriente comenzó a incrementarse a partir de los 1200 segundos de una manera rápida. A partir de 2000 segundos la corriente comenzó a oscilar obteniendo como valor promedio  $8,0 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$ . A +0,90 V, a partir de los 600 segundos se produce un drástico incremento en la densidad de corriente, posteriormente sobre los 800 segundos el valor de la corriente se mantiene oscilante. Por último, para un potencial de +1,00 V la densidad de corriente comenzó a aumentar de forma drástica a partir de los 30 segundos hasta los 400 segundos. Sobre los 400 segundos la densidad de corriente comenzó a oscilar alcanzando un valor promedio de  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ .

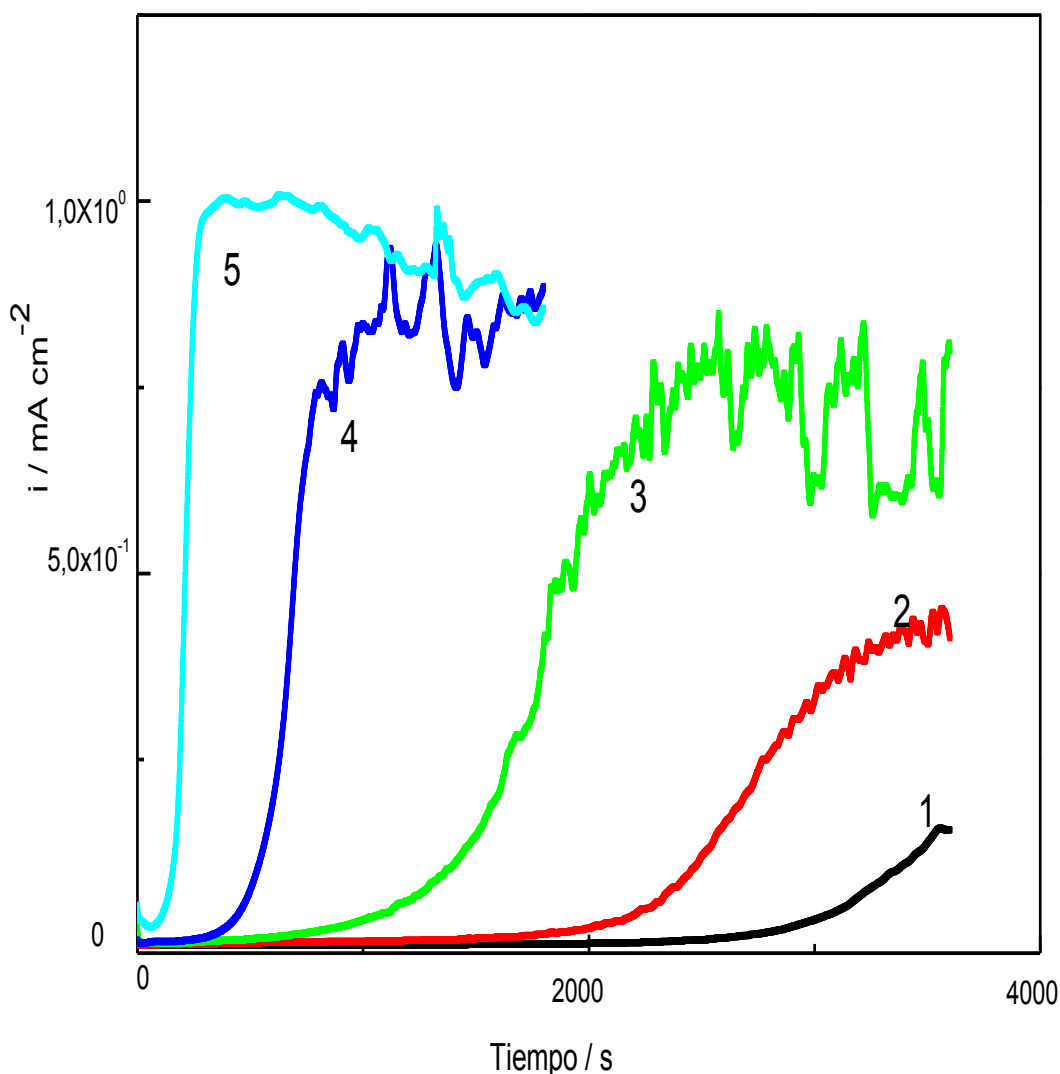


Figura 40. Curvas de corriente versus tiempo para circonia anodizada en 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  a diferentes potenciales versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ : 1)+0,60 V; 2) +0,70 V; 3) +0,80 V; 4) +0,90 V; 5) +1,00 V.

De acuerdo al comportamiento de los transientes de corriente en la Figura 40 es posible observar que a medida que se incrementa el potencial aplicado, se produce un incremento en el valor de la densidad de corriente obtenida durante la anodización de circonia en presencia de ion fluoruro. Además, a medida que el potencial aumenta, el incremento en el valor de la densidad de corriente se produce en un menor tiempo de anodización.

El aumento en el valor de densidad de corriente es consistente con un incremento del área que se está anodizando. Esto sugiere la presencia de un fenómeno de picado de la película superficial de circonia, lo cual fue corroborado mediante observaciones de la superficie de los electrodos mediante SEM al final finalizar la segunda etapa de anodización. La Figura 41 muestra la morfología superficial de la circonia anodizada en soluciones de 0,65 g/L a diferentes potenciales. A +0,70 V es posible apreciar una pequeña cantidad de poros en la superficie, los cuales se encuentran distribuidos al azar. Además, la capa de circonia debe ser de pequeño



espesor, ya que, se observan aún las rayas del pulido. A +0,80 V se aprecia la formación de poros distribuidos en la superficie de forma homogénea y de diferente tamaño. A +0,90 V el número de poros encontrados en la superficie es levemente mayor, y aunque existen muchos poros de dimensión más pequeña, las rayas del pulido ya no son apreciables. Por último a +1,00 V el número de poros es notablemente alto cubriendo toda la superficie, siendo además de tamaño más homogéneos.

De las imágenes SEM se puede concluir que el ion flúor junto con la aplicación de potencial resulta en la aparición de poros en la superficie. El aumento del potencial de anodización aplicado incrementa el número de poros en la superficie, lo que es consistente con el aumento de corriente observado con el potencial aplicado. Se mencionó que un aumento de la corriente es el resultado de un aumento del área de la superficie anodizada, situación que se corrobora a través de las imágenes de SEM por el aumento de fracción de poros observada en los electrodos. Finalmente, la zona donde la densidad de corriente comienza a oscilar puede ser interpretada como la etapa de estabilidad durante la anodización provocada por la formación del óxido y el aumento del área.

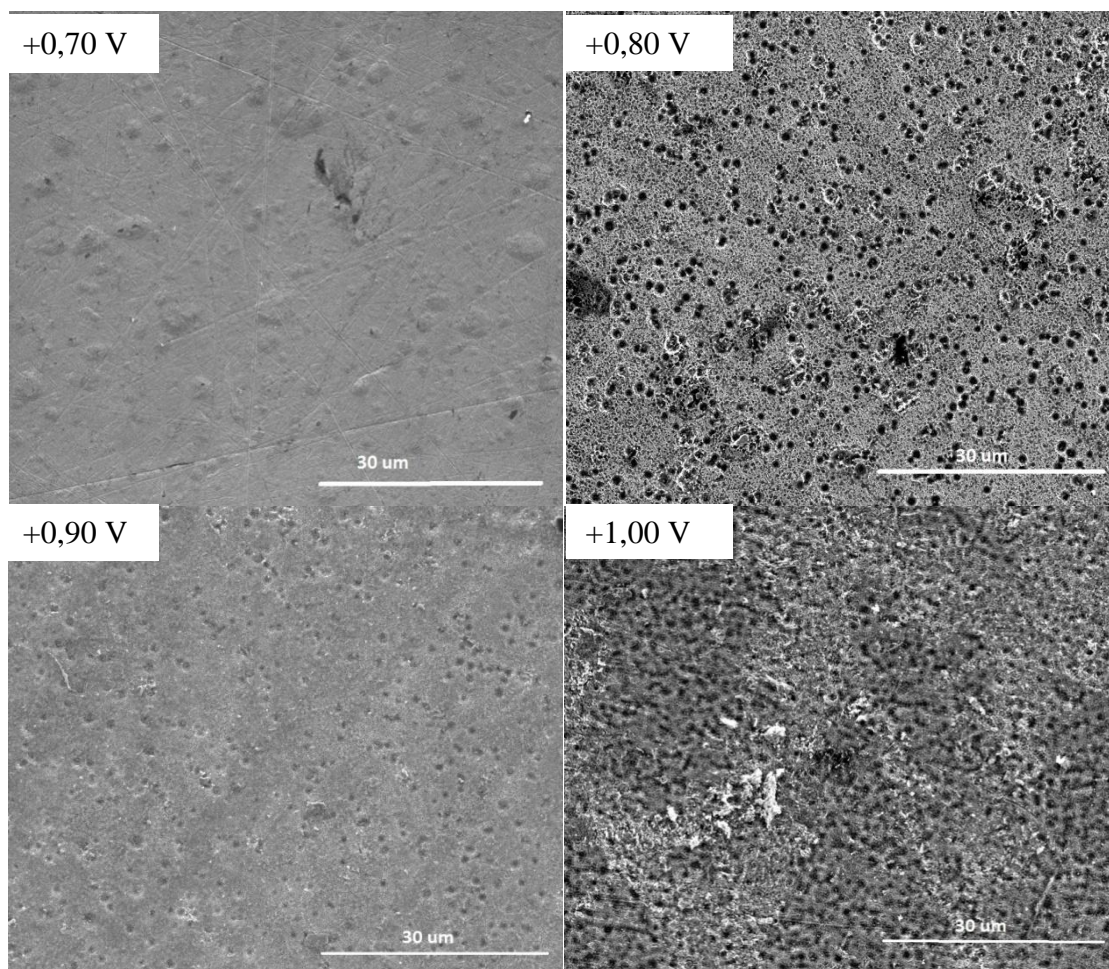


Figura 41. Imagen SEM de circonia anodizada a 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  y a diferentes potenciales.

#### ***6.2.4 Análisis de transientes: Efecto de la concentración de ion flúor.***

Para lograr comprender mejor el efecto de la concentración del ion flúor se trabajó al igual que el efecto del potencial, es decir en dos etapas: la primera etapa se realizó en electrolito de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aplicando +0,8 V durante 1 hora, con el fin de formar circonia en la superficie del electrodo. En una segunda etapa, el electrodo de circonia se sumergió en tres concentraciones distintas de ion flúor, y se le aplicó un potencial de +0,70 V durante una hora a las concentraciones de 0,40 y 0,65 g/L y durante 40 minutos para la concentración 1,2 g/L.

Las Figura 42 y 43 muestran los transientes de corriente obtenidos durante la anodización de la circonia a las diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  utilizadas. Los resultados se presentan en 2 figuras ya que el aumento de corriente inducido por el agregado de  $\text{NH}_4\text{F}$  es grande como para poder observar en detalle las variaciones en una sola escala de corrientes.

La Figura 42 muestra que a una concentración de 1,2 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  (curva verde) el valor de la corriente obtenidas es notablemente mayor que el valor obtenido a las otras dos concentraciones menores, que en la escala de ese gráfico es casi poco medible. La densidad de corriente a esta concentración aumenta inicialmente de manera suave hasta aproximadamente los 1800 segundos, momento en que comienza a acelerar su crecimiento. Luego sobre los 2300 segundos la densidad de corriente presenta un incremento drástico en su valor, llegando a alcanzar los  $7,1 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$ .

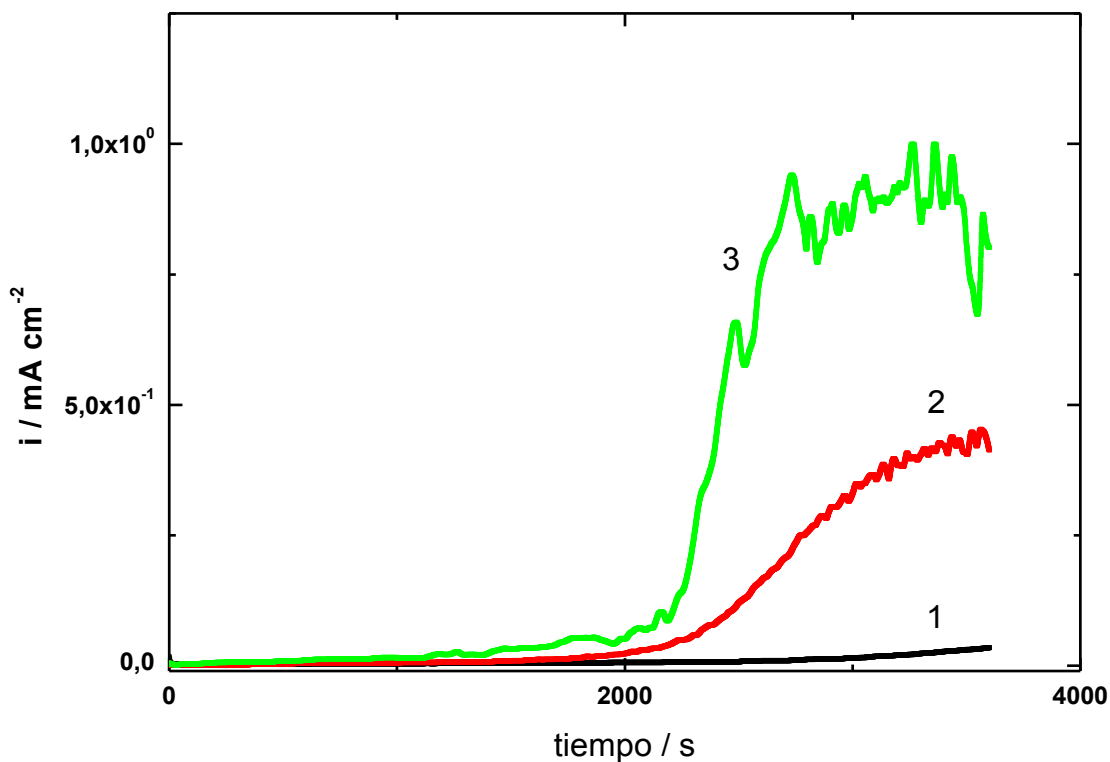


Figura 42. Curvas corriente versus tiempo aplicando +0,70 V a diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  1) 0,40 g/L; 2) 0,65 g/L; 3) 1,2 g/L.

La Figura 43 muestra detalladamente los transientes de corriente obtenidos a concentraciones de 0,65 g/L y 0,40 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . A 0,65 g/L (curva roja), la densidad de corriente comienza a sufrir un incremento a partir de los 1600 segundos, luego a los 2300 segundos el aumento es drástico, alcanzando el valor de  $4,0 \times 10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$ . En cambio, para 0,40 g/L el incremento no es tan drástico, sino que es más estable hasta llegar a alcanzar el valor de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$  a los 4000 segundos.

Los resultados de las anteriores cronoamperometrías muestran que hay un incremento en los valores de la densidad de corriente con el aumento en la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Por otra parte, el incremento en el valor de la corriente se produce cada vez en menor tiempo durante la anodización, en la medida que aumenta la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

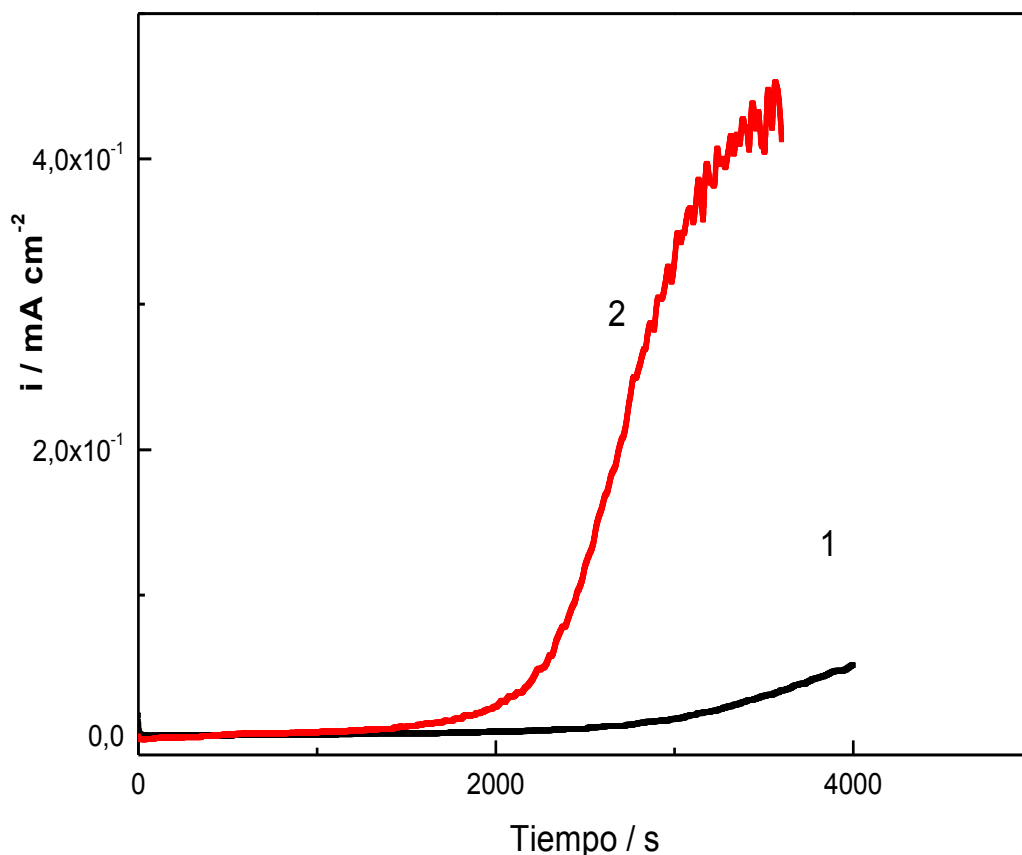


Figura 43. Curvas corriente versus tiempo aplicando +0,70 V a) diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  1) 0,40 g/L; 2) 0,65 g/L.

Las microfotografías electrónicas en la Figura 44 muestran el efecto del aumento de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre la superficie de los electrodos de circonia anodizados a +0,70 V. A una concentración de 0,40 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ , la superficie de circonia presenta poros de diferentes tamaños y dimensiones distribuidos al azar (Figura 44a). A 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  en la superficie presenta un mayor número de poros que el observado a 0,4 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  (Figura 44b). En la Figura 44c se observa la morfología superficial para una concentración de 1,2 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . En este caso la superficie presenta mayor rugosidad con un alto número de imperfecciones en forma de poro. Es decir, se comprueba que a medida que aumenta la concentración de ion flúor, se incrementa la fracción de poros en la superficie de la circonia. Esto es consistente con el aumento observado en la densidad de corriente cuando aumenta la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

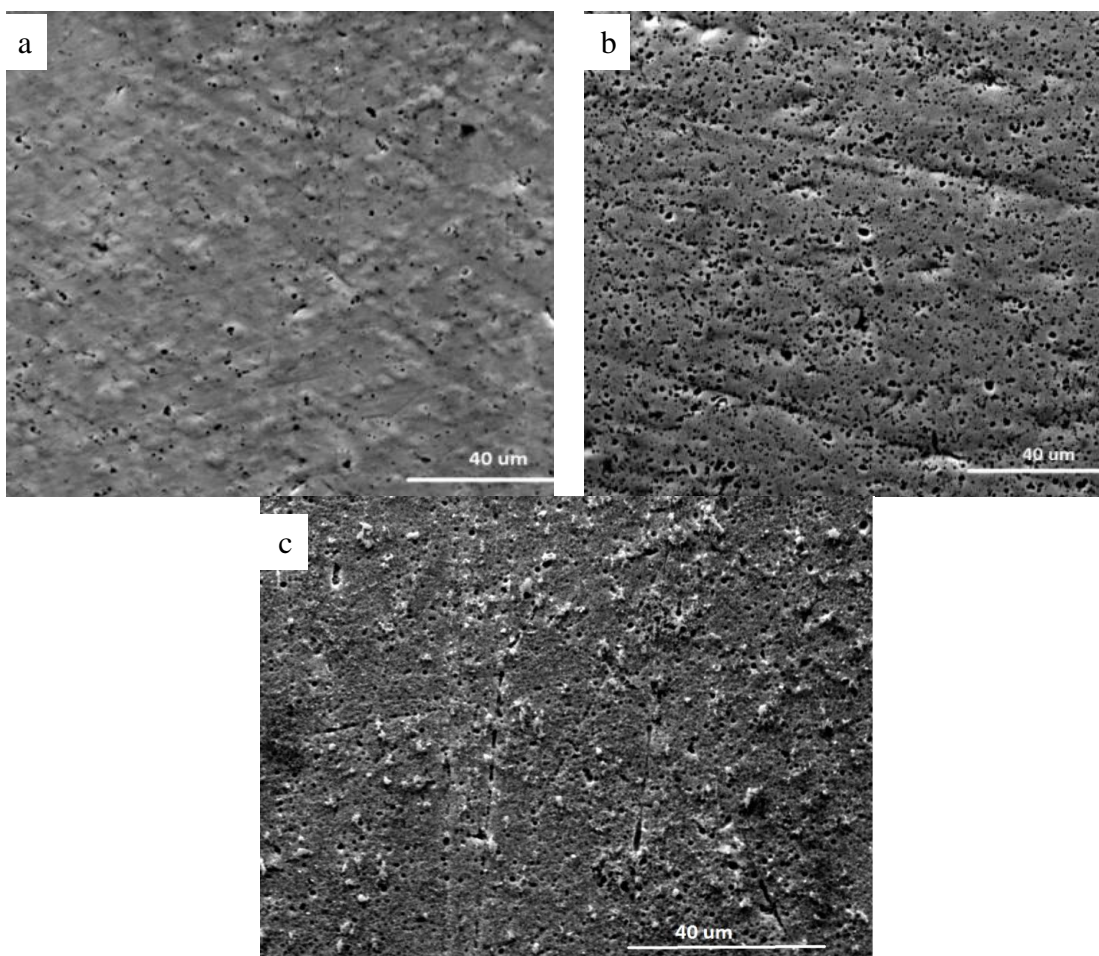


Figura 44. Imagen SEM de circonia a diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$  a) 0,40 g/L; b) 0,65 g/L y c) 1,2 g/L.

En consecuencia, se puede decir que el aumento de la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$  en el electrolito incrementa en un intervalo de tiempo menor la densidad de corriente que se obtiene durante la anodización. El aumento de la concentración provoca una mayor densidad de poros en superficie de la circonia, además la incorporación de aglomeraciones en dicha superficie.

### ***6.2.5 Análisis de transientes: Efecto de la inmersión de circonia en $\text{NH}_4\text{F}$***

Con el fin de esclarecer si el fenómeno que se produce por la presencia de ion flúor es químico, electroquímico o combinación de ambos procesos sobre la circonia durante anodización se trabajó de la siguiente manera: Se anodiza el electrodo de circonio en una solución 1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  durante 1 hora, luego el electrodo de circonia obtenido es sumergido en una solución de 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  durante 1 hora sin aplicar un potencial, pasado el tiempo la muestra se lavó con agua destilada y se procedió a anodizar nuevamente en una solución 1M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  durante 1 hora. La Figura 45 muestra los transientes obtenidos para las dos anodizaciones realizadas al electrodo, en ella se observa que en ambos transientes la densidad de corriente disminuye a medida que transcurre la anodización, por lo cual se indica la formación de una capa en la superficie del electrodo. Por otra parte, los valores de la densidad de corriente en la segunda

etapa de anodización eran menores en comparación con la primera etapa debido a la constante formación del óxido en la superficie.

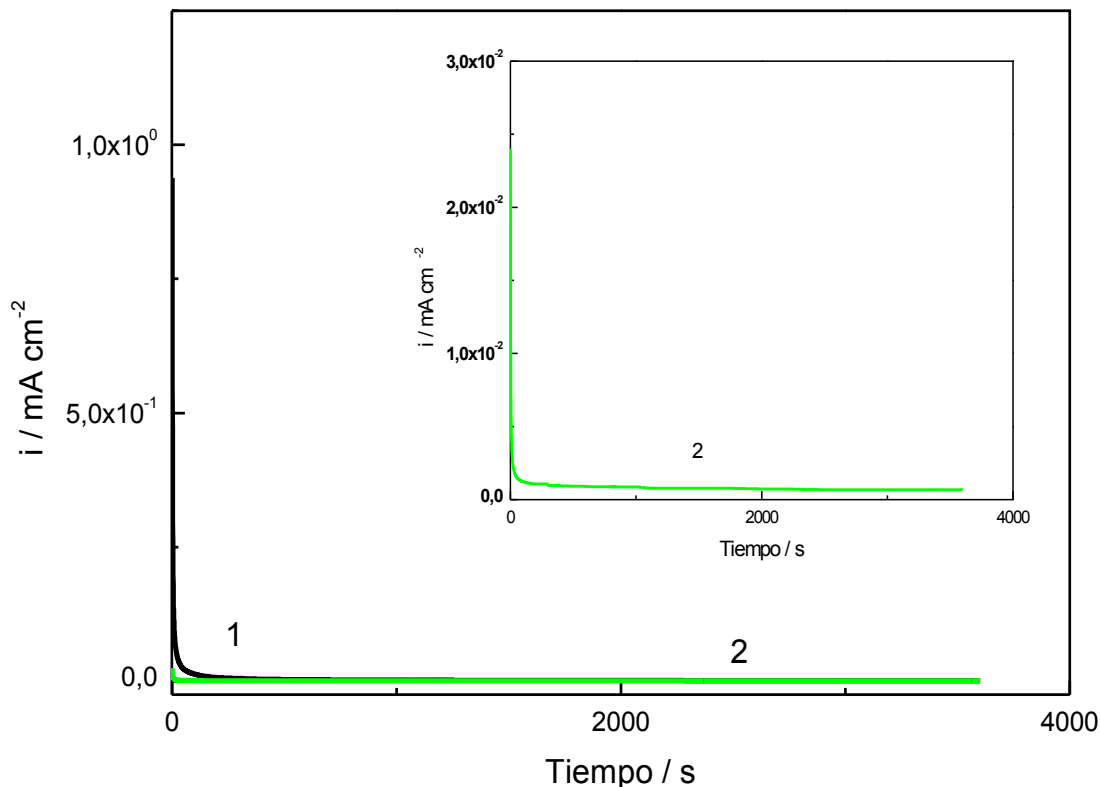


Figura 45. Curvas corriente versus tiempo aplicando  $+0,80 \text{ V}$  1) anodización en un electrolito  $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2) anodización en electrolito  $1 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  luego de estar sumergida durante 1 hora en  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,65 \text{ g/L}$ .

Los transientes de corriente indican que no existe ningún efecto sobre la circonia debido a la inmersión en  $\text{NH}_4\text{F}$ . Para corroborar este supuesto se tomaron imágenes SEM de la superficie de ambos electrodos. En la Figura 46a se observa el depósito de circonia obtenido para la circonia anodizada en electrolito  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  el cual ya fue descrito en la Figura 30. En la Figura 46b se observa la muestra obtenida en una segunda anodización en  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  luego de estar sumergida durante 1 hora en  $\text{NH}_4\text{F}$ , en ella se aprecian más imperfecciones en la superficie. Las imperfecciones poseen diferentes formas, entre ellas surcos alargados profundos que se ubican en gran parte de la superficie, además de poros de diferentes tamaños distribuidos al azar en la superficie.

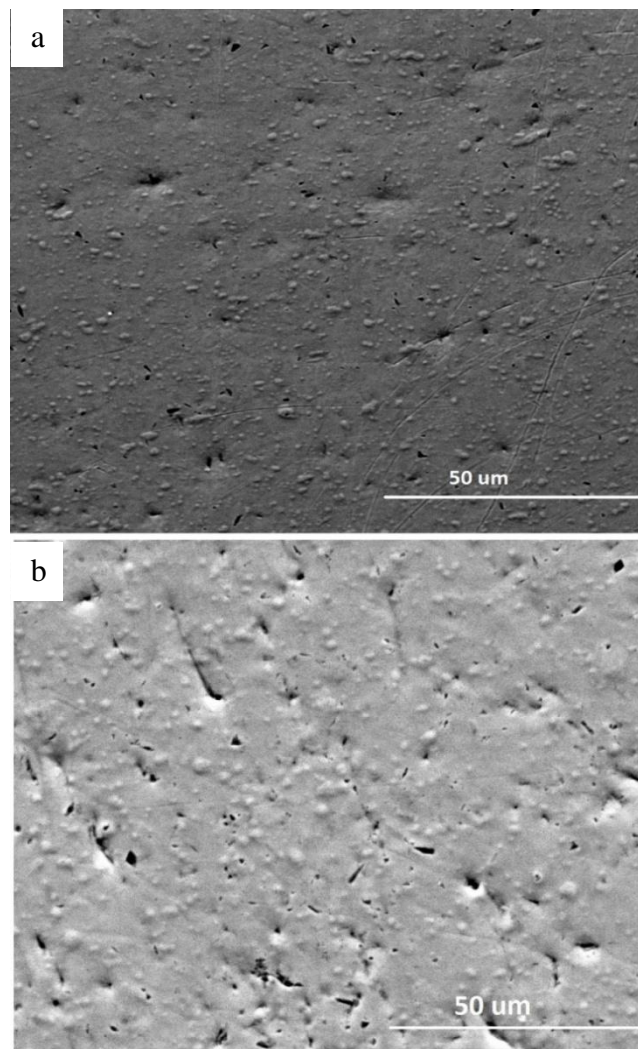


Figura 46. Imagen SEM a) obtención de circonia en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; b) circonia sumergida durante 1 hora en  $\text{NH}_4\text{F}$  0,65 g/L sin aplicar potencial y luego aplicando +0,80 V (Ag/AgCl) en una solución 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

A modo de resumen se puede decir que la inmersión de la circonia en una solución que posea  $\text{NH}_4\text{F}$  sin la aplicación de voltaje no afecta el depósito. El efecto del ion flúor sobre el depósito de circonia formando poros se manifiesta siempre y cuando se aplique un potencial.

### ***6.2.6 Análisis de transientes: Estudio de la carga obtenida.***

Si se aplica un potencial a un electrodo, éste induce una corriente debido al proceso que ocurre en el electrodo, lo que se traduce en una carga coulombica que se obtienen mediante la integración de la corriente según la siguiente ecuación:

$$Q = \int_0^t i \, dt \quad \text{Ecuación (4)}$$

En el proceso de anodización de la circonia, en la medida que se aplican distintos potenciales durante diferentes tiempos, la densidad de corriente que se produce en este electrodo varía y, por lo tanto, varía también la cantidad de carga que fluye a través del electrodo. La Figura 47 muestra el gráfico de la carga durante la anodización de circonio pre-oxidado durante 1800 segundos en una solución 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , a diferentes potenciales en soluciones que contienen 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Estos resultados provienen de la cuantificación de la carga asociada a los transientes mostrados en la Figura 40. Como se puede observar hasta los +0,80 V (versus Ag/AgCl) la carga permanece relativamente estable; luego, a partir de ese potencial, el valor de la carga se incrementa de forma drástica. El aumento de la carga se puede asociar a un incremento de la densidad de corriente debido a la formación de oxígeno a partir de la electrolisis del agua. La ocurrencia de este fenómeno ya había sido sugerido por los resultados de la voltametría cíclica (Figura 27) y de la cronoamperometría, expresado como el aumento de pendiente en la curva  $\ln i$  versus E mostrado en la Figura 36b.

Hay que señalar que aunque si bien la información electroquímica indica que sobre cierto valor de potencial se llega a gatillar la oxidación del agua con formación de oxígeno, no se logró detectar por observación visual directa la formación de burbujas en el electrodo. Es probable que el oxígeno naciente no alcance a nuclear como burbujas y permanezca ocluido en el interior de la estructura de circonia que se está formando. Este aspecto se discutirá más adelante en detalle.

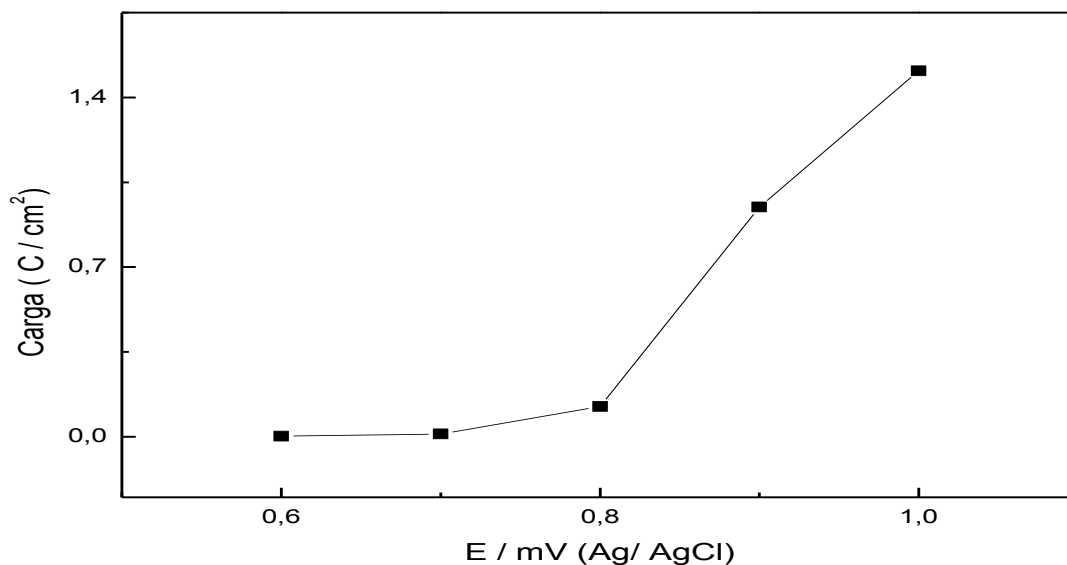


Figura 47. Gráfico carga versus voltaje para circonia sumergida en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ .



### 6.3 Caracterización superficial de circonia: formación de nanoestructuras.

#### 6.3.1 Circonia anodizada en dos etapas.

En las secciones anteriores se ha demostrado que cuando las películas de circonia son anodizadas en presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  se observa un fuerte aumento de la corriente asociado a la formación de poros. En esta sección se caracterizan el efecto de la anodización de la circonia en presencia de flúor, sobre la microestructura de la circonia. Esta caracterización se basó en la observación detallada de las películas de circonia con microscopios electrónicos de alta resolución (FEG-SEM) y técnicas de TEM.

La Figura 48 presenta las imágenes SEM obtenida cuando la circonia fue anodizada en un electrolito 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y de 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  aplicando +0,80 V. En la Figura 48a se muestra la estructura de poros que se formó como producto de la anodización en presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Una observación a mayor aumento de esta misma superficie permite detectar el nacimiento de nanoestructuras al interior de estos poros. Las estructuras poseen apariencia de dendritas que crecen desde un punto común ramificándose en diferentes direcciones. Las dendritas encontradas poseen diferentes tamaños, según el diámetro del poro del que surgen.

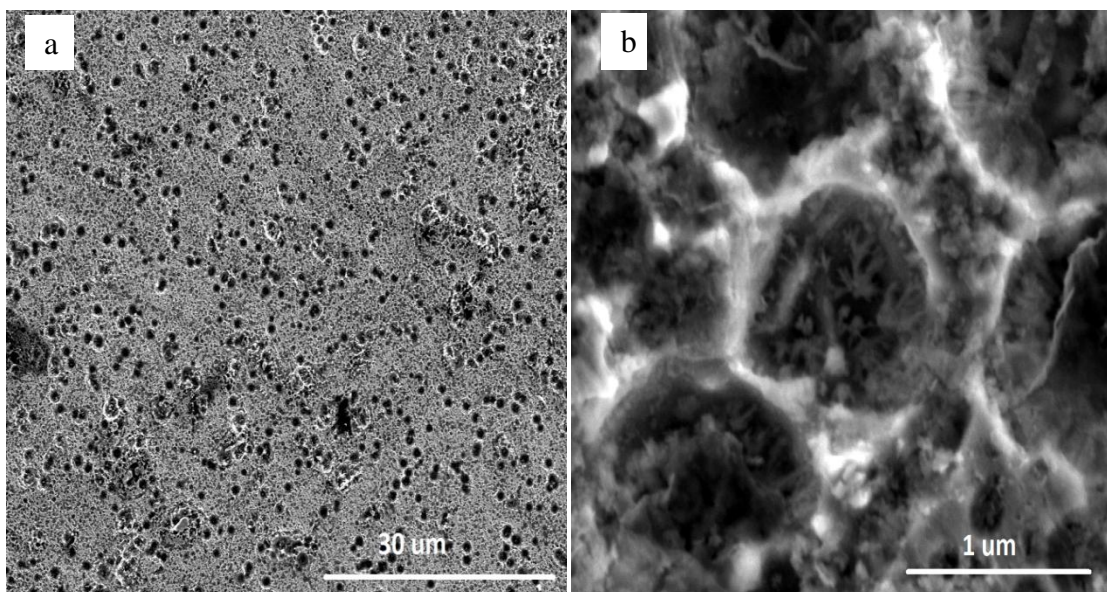


Figura 48. Imagen SEM de circonia anodizada en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adicionando 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  aplicando +0,80 V a diferentes magnificaciones.

La Figura 49 muestra la morfología obtenida cuando la circonia fue anodizada en un electrolito 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  y 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  al cual se aplicó +0,90 V. En la Figura 49a se muestra una visión general de la estructura de poros obtenida en este caso. La Figura 49b, de un mayor aumento, muestra que el interior de los poros está constituido por una estructura formada por nanohilos. Estos nanohilos se encuentran formando una estructura cuyo grado de

compactación aumenta hacia el borde de los poros. Las nanoestructuras de nanohilos son desordenadas, sin ninguna dirección clara del origen, con una alta irregularidad en tamaños y formas. La zona entre poros también presenta un cierto grado de porosidad superficial que puede ser asociado también a la formación de estructuras por aglomeración de nanohilos.

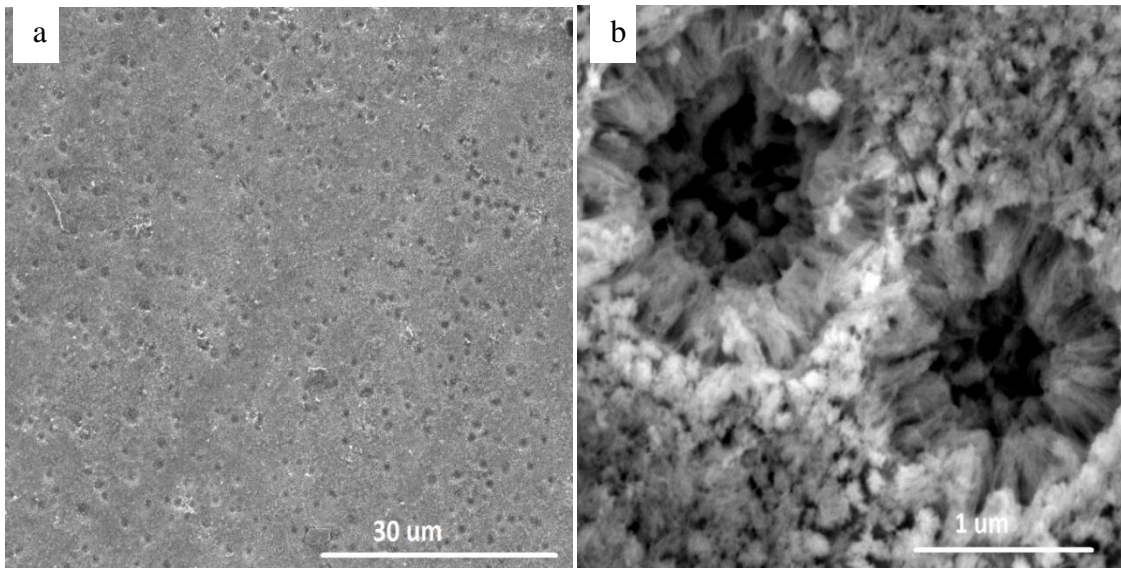


Figura 49. Imagen SEM de circonia anodizada en 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adicionando 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  a +0,90 V a diferentes magnificación.

La Figura 50 muestra las imágenes SEM del depósito obtenido a +1,00 V. El depósito en la superficie presenta mayor densidad de poros por área. Al hacer el aumento, que se presenta la Figura 50b, se observa que el interior de los poros presenta múltiples nanohilos, preferentemente situados en el borde de éste. En la zona superior se observó un alto grado de desorden que puede ser atribuido a la disolución de la circonia por el contacto con el electrolito. Los nanohilos en general se encuentran formando aglomeraciones.

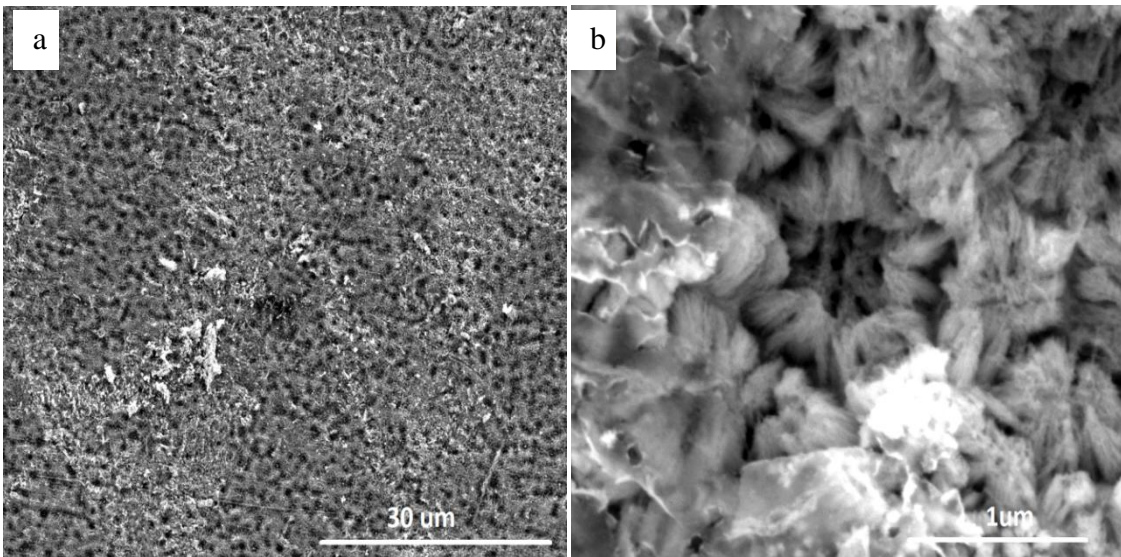


Figura 50. Imagen SEM de circonia anodizada en 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adicionando 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$  a +1,00 V a diferentes magnificación.

Las observaciones SEM anteriores, con mayor resolución, permitieron establecer que sobre +0,80 V se forman nanoestructuras al interior de los poros. A medida que el potencial aumenta las nanoestructuras presentan apariencia de nanohilos, lo cuales se vuelven más ordenados y compactos, formando aglomeraciones.

Para caracterizar con más precisión los aspectos nanoestructurales del interior de los poros se combinaron observaciones SEM y TEM de una muestra anodizada, con instrumentos de alta precisión, disponibles gracias a la colaboración del Prof. Alex Mukaskian, del Laboratorio de Microscopia Electrónica Avanzada de la Universidad de Notre Dame. La Figura 51 muestra la nanoestructura de un depósito obtenido en condiciones similares al mostrado en la Figura 50. En las Figuras 51 a y b, se puede observar el detalle del crecimiento de nanohilos en las paredes del poro. En la Figuras 50c se muestra ahora un perfil de este mismo depósito, obtenido mediante TEM. En ella se confirma que la película de circonia está efectivamente formada en base al crecimiento columnar de nanohilos que crecen perpendicularmente a la base del depósito. Además, se puede observar que en estas paredes aparece la formación de grandes cavidades elongadas en el mismo sentido de la dirección de crecimiento de los nanohilos, o sea, en la dirección del campo eléctrico. Estas cavidades, que se forman con cierta regularidad a través del depósito, es probable que correspondan a zonas con oxígeno atrapado formadas como producto de la evolución de oxígeno que, según muestran las mediciones electroquímicas previas, ya se produce a estos potenciales.

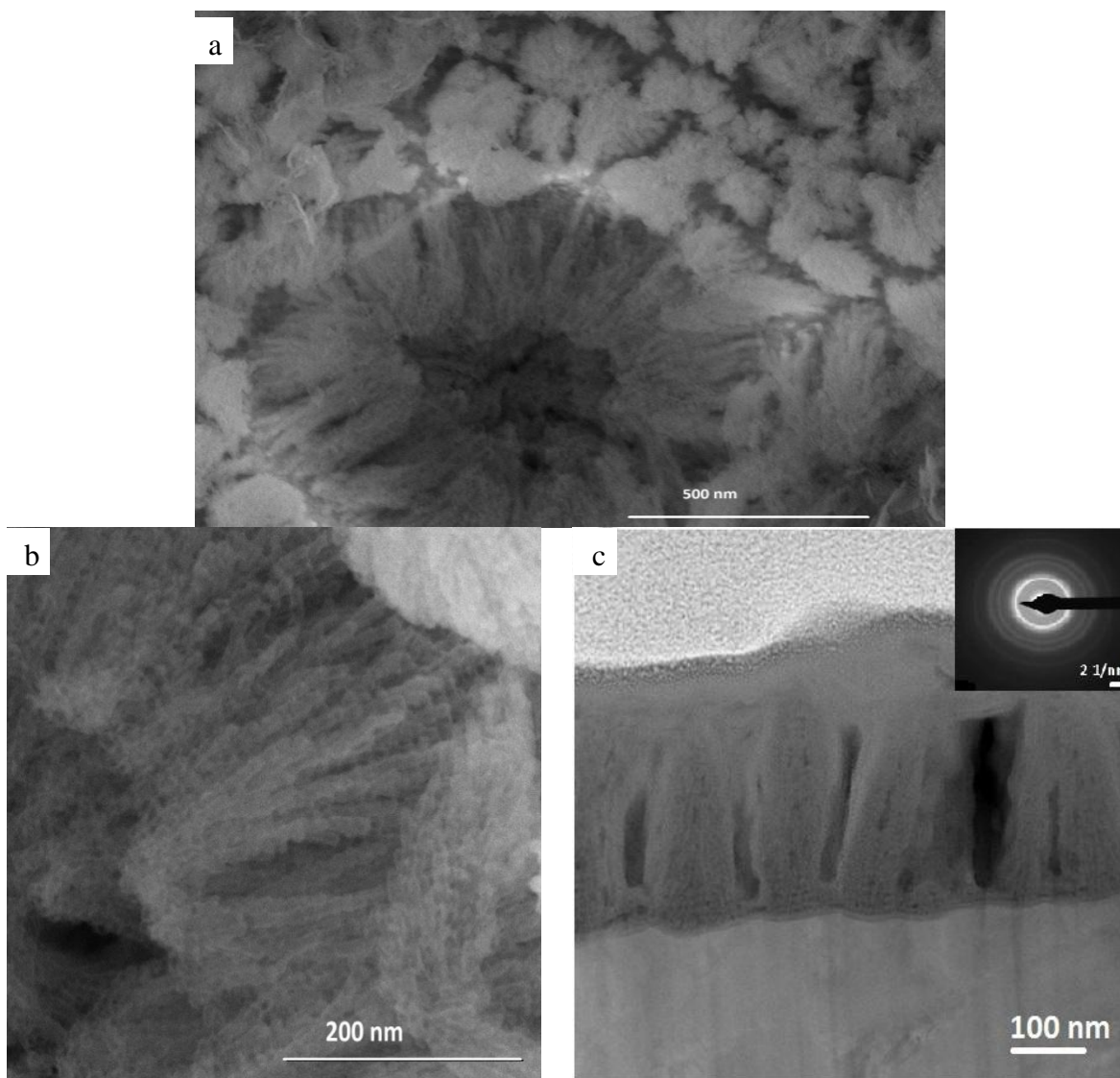


Figura 51. Imagen de circonia obtenida luego de anodización en dos etapas a +1,00 V a) SEM; b) TEM a 200 nm; c) TEM a 100 nm.

### 6.3.2 Circonia anodizada en una etapa.

Anteriormente se caracterizó la superficie anodizada en dos etapas donde se observó la formación de nanoestructuras en forma de nanohilos al interior de los poros formados en la superficie. Con el fin de comparar qué estructuras se pueden formar aplicando otro tipo de método de anodización se anodizó en una etapa. La anodización en una etapa consiste en aplicar al electrodo de circonio un potencial de +1,00 V durante una hora en un electrolito 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  adicionando 0,65 g/L de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

En la Figura 52 se observan las imágenes SEM del depósito formado bajo estas condiciones. Por una parte, se puede observar que en este caso no hay formación de poros, ya que en el proceso anterior efectuado en dos etapas, estos correspondían a una estructura ligada a la destrucción de la película inicial de circonia bajo la acción del potencial y la presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Por otra parte, se puede observar en este caso que el crecimiento de nanohilos se da en la forma de aglomerados que crecen elongados en el sentido del campo eléctrico y con una sección que disminuye con su altura. Estas columnas de nanohilos comienzan desde la base misma del depósito, lo que es coherente con el hecho de que en este caso el  $\text{NH}_4\text{F}$  está presente desde el comienzo del proceso de anodización.

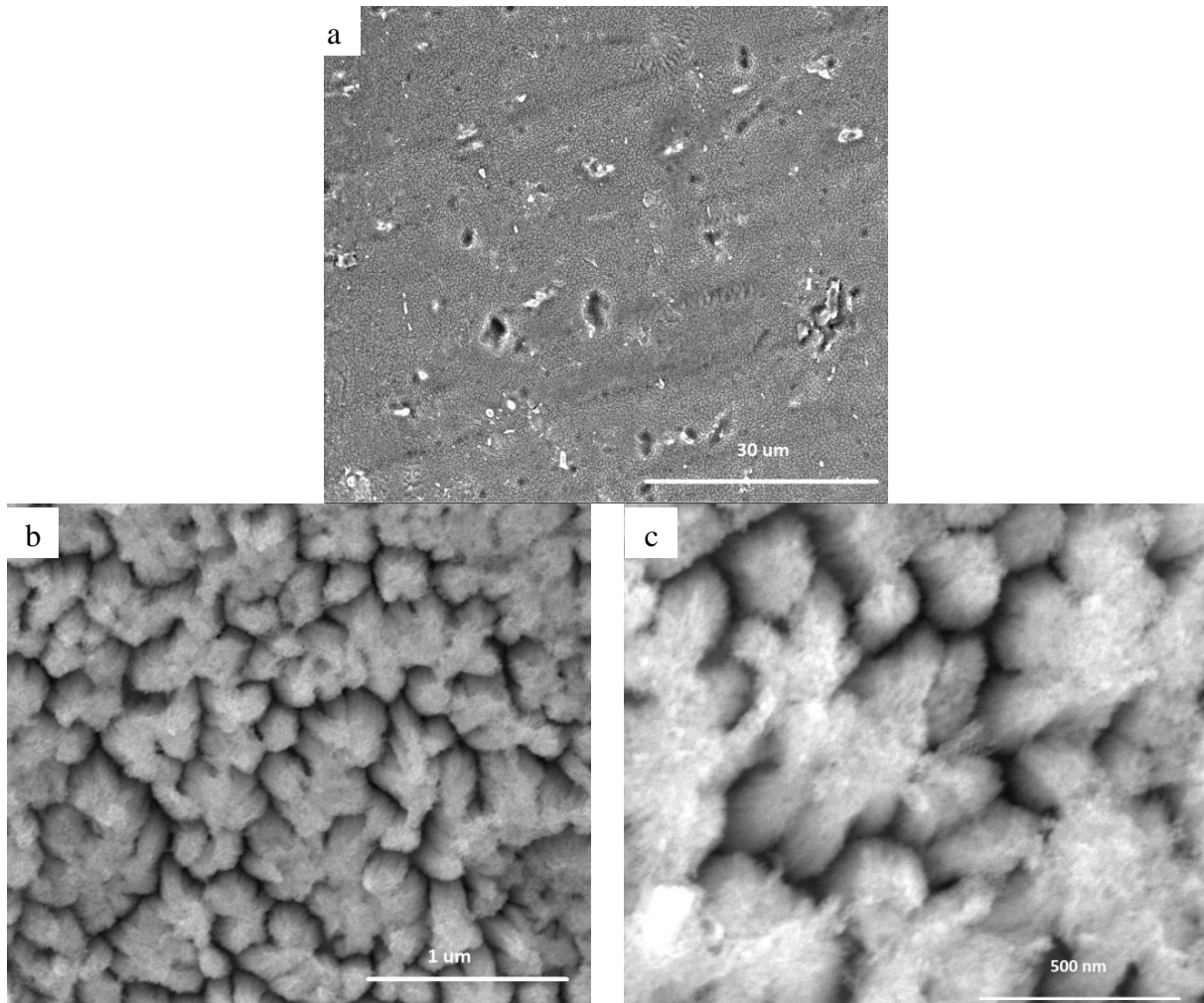


Figura 52. Imagen SEM de la superficie de circonio anodizada en una etapa aplicando +1,00 V.

## 7. Discusión.

Los trabajos previos publicados sobre formación de circonia nanoestructurada mediante anodización de circonia en soluciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  se han centrado en el rango de voltaje +10 a +50 V [20-22,31]. De este modo se ha obtenido circonia en forma de nanoalambre [55] y nanotubos [20-22]. En este alto rango de potencial la única información electroquímica que se ha obtenido sobre el proceso de formación del depósito ha sido los transientes de corriente obtenidos en condiciones potencioestáticas. En base al análisis de estos transientes y la caracterización de la morfología de las películas de circonia obtenidas se ha postulado diversos mecanismos sobre la formación de los nanotubos, los que han sido revisados en la sección 2 de esta tesis. Sin embargo, los mecanismos propuestos son muy especulativos, ya que no se cuenta con información detallada sobre los diversos fenómenos electroquímicos involucrados en el proceso.

El presente trabajo ha combinado el uso de una gama más amplia de metodologías electroquímicas para caracterizar el proceso de formación de películas de circonia en soluciones  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ , incluyendo voltametría cíclica, obtención curvas  $\log(i)$  vs E, y cronoamperometrías con uno y dos pulsos potencioestáticos. Además, el estudio se ha centrado en un rango de bajos potenciales, anodizando el circonio a potenciales no mayores que +1,00 V versus Ag/AgCl(sat). Este enfoque ha posibilitado poder por primera vez caracterizar en detalle los procesos subyacentes que ocurren en la formación de circonia durante el anodizado de circonio en soluciones  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$ .

La rama inicial del barrido anódico de la voltametría cíclica mostró que la presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  comienza a acelerar la velocidad de anodización de la circonia ya a partir de un potencial tan bajo como -0,20 V versus Ag/AgCl (Figura 27). Sin embargo, sobre +0,50/+0,60 V la presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  además comienza a gatillar la formación de oxígeno por anodización del agua. El gatillamiento de la evolución de oxígeno fue también confirmado por las tendencias mostradas en las curvas  $\log(i) - E$  obtenidas a partir de cronoamperogramas a diferentes potenciales efectuados en soluciones 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  con diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Por otra parte, las cronoamperometrías efectuadas en presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre una película de circonia formada inicialmente en solución sin  $\text{NH}_4\text{F}$ , permitieron evidenciar por primera vez, y de manera explícita, la acción disolvente del compuesto fluorurado sobre la circonia. Esto se reflejó en la rama ascendente de los transientes obtenidos a potenciales +0,60 V versus Ag/AgCl y la correspondiente destrucción de la película de circonia evidenciada mediante SEM en la formación de poros. Se pudo verificar, además, que la acción disolvente del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre la circonia aumenta, con el aumento del potencial aplicado y la concentración de  $\text{NH}_4\text{F}$ .

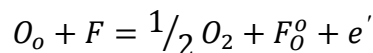
Finalmente, se pudo constatar que en presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$  la nanoestructuración de la circonia ya comienza de manera incipiente primero como formación de dendritas a potenciales tan bajos como +0,60 V versus Ag/AgCl. A potenciales mayores, en el rango +0,80 a +1,00 V versus Ag/AgCl, se comienza a formar una nanoestructura bien definida en la forma de nanohilos. Hay que destacar aquí que el rango de potenciales en que se gatilla la

nanoestructuración de la circonia coincide bastante bien con el rango en que se gatilla la formación de oxígeno.

Corresponde ahora postular un mecanismo que permita explicar las observaciones experimentales de los aspectos electroquímicos y morfológicos involucrados en la electroformación anódica de circonia en presencia de  $\text{NH}_4\text{F}$ , que han sido por primera vez estudiadas en este bajo rango de potenciales.

Primero, el aumento de corriente observado en el rango de  $-0,20$  a  $+0,50/+0,60$  V versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  se puede atribuir exclusivamente a la formación de poros en la película inicial de circonia, producto de la polarización y rompimiento de los enlaces  $\text{Zr-O}$  en presencia de  $\text{F}^-$ , coincidente con lo que se ha reportado previamente como explicación [36]. Sin embargo, el fenómeno de activación de la evolución de oxígeno que se gatilla a potenciales sobre  $+0,50/+0,60$  V versus  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  no ha sido previamente reportado en la anodización de circonio en electrolitos fluorurados y requiere de una explicación.

Como la oxidación de agua requiere que se remuevan electrones a través de la película de circonia, para que esta reacción ocurra es necesario que las propiedades eléctricas de la circonia cambien. De este modo, la circonia, que conduce la carga exclusivamente en base al movimiento de iones  $\text{O}^{2-}$ , debe adquirir un cierto grado de conductividad eléctrica. Precisamente, se ha demostrado que la circonia durante su anodización en electrolitos conteniendo  $\text{NH}_4\text{F}$  incorpora flúor en su estructura, el cual reemplaza algunos sitios de oxígeno [40]. Este flúor es el responsable de la generación de electrones de exceso, descrita de acuerdo a la notación de Kroger-Vink como:



La incorporación de iones fluoruro en la circonia tiene un fuerte efecto sobre sus propiedades eléctricas, produciendo conductividad electrónica del tipo de semiconductor tipo n. De este modo, durante el proceso de anodización de la circonia, además de las reacciones de formación de este material (Reacción 1 en Figura 53), puede ocurrir formación de oxígeno por oxidación de agua en la interfase electrolito/circonia (reacción 2 en Figura 53). También puede haber formación de oxígeno por oxidación de iones  $\text{O}^{2-}$  de la estructura de la circonia, mediante un mecanismo mixto de conducción iónica-electrónica (reacción 3 en Figura 53).

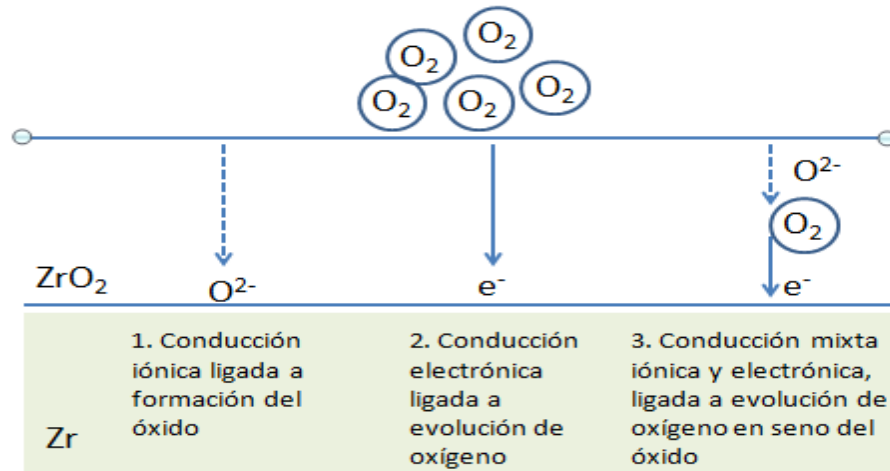


Figura 53. Esquema de formación de circonia en un electrolito de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en presencia del  $\text{NH}_4\text{F}$  y aplicando un potencial  $\leq +1,00$  V.

Finalmente hay que discutir las implicaciones de la observación experimental según la cual la nanoestructuración de la circonia en presencia de iones fluoruro comienza precisamente en el rango de potenciales en que se gatilla la formación de oxígeno. Este resultado sugiere que el inicio de la nanoestructuración de la circonia es de alguna manera activado por el gatillamiento de la formación de oxígeno, una hipótesis no mencionada previamente en la literatura de este tema y que requiere futura investigación.

El hecho de que experimentalmente no se haya observado evolución de oxígeno a potenciales en que las mediciones electroquímicas indicaban la presencia de esta semireacción, sugiere que el mecanismo 3 en la Figura 53 es probablemente el predominante y sea la razón por la cual el oxígeno producido permanezca ocluido en la estructura de la circonia. En este contexto, es probable que la formación de este oxígeno intersticial sea el mecanismo que haya dado origen a la porosidad y los espacios elongados en el sentido del campo eléctrico que se observan en el interior de las películas de circonia en Figura 51. Se puede proponer, de manera especulativa, que estos espacios vacíos elongados sean el germen de los nanotubos que se producen a altos potenciales. Sin embargo, se requiere mucha más investigación para avanzar en el entendimiento detallado de de estos mecanismos.



## 8. Conclusiones.

Los resultados de este estudio sobre la formación de películas de circonia se pueden resumir en los siguientes puntos principales:

1. La naturaleza del mecanismo de acción del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre la formación de películas de circonia cambia radicalmente según el rango del potencial anódico aplicado:

a) En el rango  $-0,20$  a  $+0,60$  V versus Ag/AgCl la corriente de anodización aumenta principalmente ligada al efecto disolvente del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre la circonia, lo que resulta en la porificación de este material.

b) A potenciales sobre  $+0,60$  V versus Ag/AgCl si bien continúa la porificación, la corriente aumenta adicionalmente de manera más intensa como producto del inicio de la oxidación del agua. Se postula que esta reacción es gatillada por la incorporación de iones flúor en la circonia, lo que induce propiedades de conducción eléctrica en el óxido provocando que el óxido tenga comportamiento de un semiconductor tipo n.

2. El efecto disolvente del  $\text{NH}_4\text{F}$  sobre películas de circonia, que resulta en la porificación de este material, aumenta fuertemente con la concentración de este reactivo en el rango  $0,4$ - $1,2$  g/L, y con el potencial aplicado en el rango  $+0,60$  a  $+1,00$  V versus Ag/AgCl. La acción química de porificación del  $\text{NH}_4\text{F}$ , sin aplicación de potencial, es prácticamente despreciable.

3. En el rango de potenciales en que se gatilla la oxidación del agua se inicia también la nanoestructuración de la circonia, como formaciones dendríticas a  $+0,70$  V versus Ag/AgCl y resultando en la formación una estructura de nanohilos de circonia a  $+1,00$  V versus Ag/AgCl. Este es el primer trabajo que reporta nanoestructuración de la circonia en un rango de potenciales tan bajo, muy alejado de las condiciones convencionales.

4. La estructura de la circonia nanoestructurada obtenida a  $+1,00$  V versus Ag/AgCl, que muestra presencia de alta porosidad y zonas vacías elongadas en el sentido del campo eléctrico al interior de la circonia, sugiere que el fenómeno de evolución de oxígeno está de alguna manera involucrado en el mecanismo de nanoestructuración. Esta es una novedosa hipótesis producto de este trabajo, que requiere ser investigada con mayor detalle.

## 9. Bibliografía.

- [1] S. Albu, Taccordi. N, Paranasiven. I, Herbert. K, Schmuki. P, Oxide growth efficiencies and self-organization of TiO<sub>2</sub> nanotube, *Journal Electrochemical Society*, vol.159, pp. 697-703, 2012.
- [2] S.Albu, P. Schmuki, Influence of anodization parameters on the expansion factor of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Electrochimica Acta* , Vol 91, pp 90-95, 2013.
- [3] P. Pier, C. Cento, A. Pozio, Electrochemical characterization of titanium oxide nanotubes, *Electrochimica acta*, Vol 111, pp 120-125, 2013
- [4] A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vincenzo, P. Skeldon, G. Thompson, Anodic growth of titanium oxide: electrochemical behaviour and morphological evolution, *Electrochimica acta*, Vol 75, pp. 288-295, 2012.
- [5] Q.Zeng, M.Xi, W. Xu, X. Li, Preparation of titanium oxide nanotube arrays on titanium nash by anodization in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolyte, *Materials and corrosion*, Vol 64, pp 1001-1006, 2013.
- [6] M. Mandel, L. Krüger, S. Decker, Electrochemical corrosion studies of spark plasma sintered zirconia particle-reimforced high-alloy steel at different temperatures, Vol 90, pp. 323-330, 2015.
- [7] D. Qiu, A. Wang Y. Yin, Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite/zirconia composite coating on NiTi fabricated by electrochemical deposition, Vol 257, pp. 1774-1778, 2010.
- [8] M. Norouzi, A. Garekani, Corrosion by zirconia-based thin films deposited by a sol-gel spin coating method, Vol 40, pp. 2857-2861, 2014.
- [9] P. Kumar, M. Nath, A. Ghosh, H. Tripathi, Enhancement of thermal stock resistance of reaction sintered mulite-zirconia composites in the presence oof lanthanum oxide, vol 101, pp. 34-39, 2015.
- [10] R. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali, The influence of lase treatment on thermal shock resistance of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, Vol 40, pp. 347-355, 2014.
- [11] G. Pia, L. Casnedi, U. Sanna, Porosity and pore size distribution influence on thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia: Experimental findings and model predictions, vol 42, pp. 5802-5809, 2016.
- [12] B. Nait-Ali, C. Danglade, D.S. Smith, K. Haberko, [HYPERLINK](#) " Effect of humidity on the thermal conductivity of porous zirconia ceramics , *Journal of the European ceramic society*, Vol 33, pp 2565-2571, 2013.
- [13] R.Vinoth, A. Kumar, G. Pugazhenthii, Fabrication of zirconia composite membrane by in-situ hydrothermal technique and its application in separation on methyl orange, *Ecotoxicology and environmental safety*, Vol 121, pp 73-79, 2015.

- [14] R. Espinoza, E. Mosquera, I. Moglia, R. Villarroel, V. Fuenzalida, Hydrothermal growth and characterization of zirconia nanostructures on non-stoichiometric zirconium oxide, *Ceramics International*, Vol. 40, pp 15577-15584, 2014.
- [15] Q. Chang, J. Zhou, Y. Wang, G. Meng, Formation mechanism of zirconia nano-particles containing pores prepared via sol-gel hydrothermal method, vol 21, pp. 425-430, 2010.
- [16] R. Espinoza, D. Diaz, C. Gonzalez, V. Fuenzalida, Hydrothermal growth of zirconia nanobars on zirconium oxide, *Materials Letters*, Vol. 65, pp 2121-2123, 2011.
- [17] V. Almeida, N. Balzaretto, T. Costa, M. Gallas, Enhanced mechanical properties in ZrO<sub>2</sub> multi-walled carbon nanotube nanocomposites produced by sol-gel and high-pressure. Vol. 4, pp. 1-8, 2015.
- [18] H. Xu, D. Qin, Z. Yang, H. Li, Fabrication and characterization of highly ordered zirconia nanowire arrays by sol-gel template method, *Materials Chemistry and Physics*, Vol 80, pp. 524-528. 2003.
- [19] Q. Mahmood, A. Afzal, Sol-gel synthesis of tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticle stabilized by crystallite size and oxygen vacancies, *Nanotechnology*, pp 670-674, 2013.
- [20] H Tsuchiya; P Schmuki; Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / NH<sub>4</sub>F electrolytes, *Current*, Vol. 6, pp 1131-1134, 2004
- [21] H Tsuchiya; J Macak; I Sieber; P Schmuki; Anodic Porous Zirconium Oxide Prepared in Sulfuric Acid Electrolytes Time [s]. *Materials Science Forum*. Vol 512, pp. 205-210, 2006.
- [22] L Guo; J Zhao, X Wang, Bioactivity of zirconia nanotube arrays fabricated by electrochemical anodization. *Materials Science & Engineering C*. Vol 29(4), pp. 1174-1177, 2009
- [23] W Jiang; J He; J Zhong; J. Lu; S. Yuan; B Liang, Applied Surface Science Preparation and photocatalytic performance of ZrO<sub>2</sub> nanotubes fabricated with anodization process. *Applied Surface Science*. Vol. 307, pp. 407-413, 2014
- [24] A Amer; S Mohamed; A Hafez; Y. S AlQaradawi; A Aljaber; N Allam, Self-assembled zirconia nanotube arrays: fabrication mechanism, energy consideration and optical activity *The Journal, the Royal Society of Chemistry*, Vol. 4, pp. 36336-36343, 2014
- [25] D Fang D; S Liu; Z Luo; C Xiong; W Xu, Applied Surface Science Facile fabrication of freestanding through-hole ZrO<sub>2</sub> nanotube membranes via two-step anodization methods. *Applied Surface Science*. Vol 258 (17), pp 6217-6223, 2012
- [26] L Kumari; G Du; W Li, et al. microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures. *Ceramics International*. Vol. 35, pp. 2401-2408, 2009.
- [27] Z Lockman; NR Abidin; S Ismail; KY Cheong; Z Hassan, Effects of applied voltage on the properties of anodic zirconia thin film on ( 100 ) silicon. *Thin Solid Films*. Vol 522, pp. 117-124, 2012.
- [28] H Tsuchiya; J Macak; I Sieber; P Schumuki, Self-organized high-aspect-ratio nanoporous zirconium oxides prepared by electrochemical anodization. *Small*. Vol. 7, pp. 722-725, 2005.
- [29] H Tsuchiya; J Macak; L Taveira; P Schumuki, Fabrication and characterization of smooth high aspect ratio zirconia nanotubes. *Physical Letters*. Vol, 410, pp. 188-11. 2005.

- [30] W Lee; W Smyrl, Zirconium oxide nanotubes synthesized via direct electrochemical anodization. *Electrochemical and Solid-state Letters*, Vol. 8(3), pp b7-b9. 2005.
- [31] S Berger; F Jakubka; P Schmuki; Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia. *Electrochemistry communications*, Vol 10, pp 1916-1919. 2008
- [32] J Zhao; X Wang; R Xu; F Meng; L Guo; Y Li, Fabrication of high aspect ratio zirconia nanotube arrays by anodization of zirconium foils. *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 4428-4430, 2008.
- [33] J Zhao; R Xu; X Wang; Y Li, In situ synthesis of zirconia nanotube crystallines by direct anodization. *Corrosion Science*. 1593-1597. 2008 (Vol.50).
- [34] S Berger; J Faltenbacher; S Bauer; P Schmuki, Enhanced self-ordering of anodic ZrO<sub>2</sub> nanotubes in inorganic and organic electrolytes using two-step anodization. *Physical state Solid*, Vol 2(3), pp 102-104, 2008.
- [35] L Guo; J Zhao; X Wang; R Xu; Y Li, Synthesis and growth mechanism of zirconia nanotubes by anodization in electrolyte containing Cl<sup>-</sup>. *Journal Solid state Electrochem*, Vol. 13, pp. 1321-1326, 2009.
- [36] S Ismail; Z Ahmad; A Berenov; Z Lockman, Effect of applied voltage and fluoride ion content on the formation of zirconia nanotube arrays by anodic oxidation of zirconium, *Corrosion Science*, Vol 53, pp 1156-1164, 2011.
- [37] F Muratore; Baron-Wiecheć; T Hashimoto; P Skeldon; G Thompson, Anodic zirconia nanotubes: composition and growth mechanism. *Electrochemistry Communications*, Vol. 12, pp. 1727-1730, 2010.
- [38] F Muratore; Baron-Wiecheć, T Hashimoto; A Gholini; P Skeldon; G Thompson. Growth of nanotubes on zirconium in glycerol/ fluoride electrolytes. *Electrochimica Acta*. Vol 56, pp 10500-10506, 2011.
- [39] F Vacandio; M Eyraud; C Chassigneux; P Knauth; T Djenizian, Electrochemical Synthesis and Characterization of Zirconia Nanotubes Grown from Zr Thin Films. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 157(12), pp K279-K283, 2010.
- [40] F.Vacandio; M Eyraud; P Knauth; T Djenizian, Tunable electrical properties of self-organized zirconia nanotubes. *Electrochemistry Communications*. 1060-1062. 2011(Vol.13).
- [41] L Wang; J Luo; et al Fabrication and mechanical properties of anodized zirconium dioxide nanotubular arrays, *Journal of Physical D: Applied Physics*, Vol 44, pp 1-8, 2011.
- [42] L Wang; J Luo; et al, Enhancing the bioactivity of zirconium with the coating of anodized ZrO<sub>2</sub> nanotubular arrays prepared in phosphate containing electrolyte. *Electrochemistry Communications*. Vol. 12, pp1559-1562. 2010.
- [43] L Wang ; C Shen; A Shinbine; J Luo, Variation on wettability of anodic zirconium oxide nanotube surface. *Thin Solid Films*. Vol 531, pp 277-283, 2013.
- [44] L Li; D Yang; J Lei; J He; S Wu; F Pan, Fast fabrication of highly regular and ordered ZrO<sub>2</sub> nanotubes. *Materials Letters*. Vol 65, pp 1434-1437, 2011
- [45] L Li; D Yan D; J Lei J, In situ investigation of initial stage growth of anodic ZrO<sub>2</sub> nanotubes by spectroscopic ellipsometry. *Electrochemistry Communications*, Vol 42, pp 13-16, 2014.

- [46] L Zhang ; Y Han, Enhanced bioactivity of self-organized ZrO<sub>2</sub> nanotube layer by annealing and UV irradiation, *Materials Science & Engineering C*, Vol 31(5), pp 1104-1110, 2011.
- [47] L Zhang; J Shao; Y Han, Enhanced anodization growth of self-organized ZrO<sub>2</sub> nanotubes on nanostructured zirconium. *Surface & Coatings Technology*. Vol 205, pp. 2876-2881, 2011.
- [48] L Zhang; S Wang; Y Han, Interfacial structure and enhanced adhesion between anodized ZrO<sub>2</sub> nanotube films and Zr substrates by sedimentation of fluoride ions. *Surface & Coatings Technology*, Vol. 212, pp. 192-198, 2012.
- [49] D Fang; J Yu; Z Luo; S Liu, Fabrication parameter-dependent morphologies of self-organized ZrO<sub>2</sub> nanotubes during anodization, *Journal solid state electrochem*, Vol 16, pp 1219-1228, 2012.
- [50] X Ying; L Xuan-yong; D Chuan-xian, Effect of Fluoride Content on Morphology and Phase Composition of ZrO<sub>2</sub> Nanotubes. *Journal of Inorganic Materials*, Vol 27 (1), pp. 107-122, 2012.
- [51] Bedioui. F, Gutiérrez. S, Alatorre. A, Zagal. J. *Electroquímica Voltametrías sobre el electrodo sólido*, Editorial USACH, pp. 50-70. 2009.
- [52] Brundle. R, Evans. C, Wilson. S. *Encyclopedia of Materials Characterization*. Manning Publications, pp. 279-324, 335-351, 1992.
- [53] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston, Tex.: NACE International, 1974.
- [54] J Schultze, M Lohrengel, Nucleation and growth of anodic oxide films, *Electrochimica acta*, Vol 28, pp. 973-984, 1983.
- [55] S Chu, K Wada, S Inoue, H Segawa, Direct growth of highly ordered crystalline zirconia nanowire arrays with high aspect ratios on glass by a tailored anodization *Journal of the Electrochimica society* , Vol 158, pp. C148-C157, 2011.