

## 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