

Crecimiento de nanotubos de dióxido de titanio por anodización en electrodos con forma de mallas

Víctor Andrés Quijano Torrado

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Modalidad Trabajo de Investigación

Director

Julio Andrés Pedraza Avella

Doctor en Química

Codirector

Kevin Leandro Rosas Barrera

Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

*A mi abuela Mercedes por su apoyo, confianza y sobre todo brindarme un hogar durante la
carrera*

A mis padres Alba y Pablo, por ayudarme y siempre mantener interés es mí y en mis objetivos.

*A mi hermano Pablo por ocupar el puesto de hermano y amigo, siendo un apoyo tanto
económico como emocional.*

*A mi novia Karen por ser proveedora de paz en mi vida, soporte emocional y sobre todo
motivadora número 1 de todas mis metas.*

*A mi amigo Geoffrey quien desde el primer semestre estuvo ayudándome constantemente,
aportando a mi desarrollo como persona y progreso académico.*

Víctor Andrés Quijano Torrado

Agradecimientos

El Autor agradece:

A mi director, Dr. Julio Andrés Pedraza Avella quien no solo acompaño y guio este trabajo, sino que también me brindo su amistad y la oportunidad de ser su auxiliar.

A mi codirector Kevin Leandro Rosas Barrera, quien admiro por el conocimiento que compartió conmigo y por su paciencia y atención las cuales fueron diferenciales para elaborar este trabajo.

Al grupo GIMBA por recibirme con los brazos abierto y permitirme usar las instalaciones a la vez que me enseñaban e instruían sobre el manejo de los equipos como también los protocolos dentro del laboratorio, con paciencia y amistad siempre.

A la Universidad Industrial de Santander por haber sido un lugar protagónico en mi juventud donde pude desarrollarme como persona y adquirir los conocimientos requeridos para optar por este título.

Tabla de contenido

Introducción	11
1. Marco teórico	13
1.1 Celda electroquímica en la síntesis de NT-TiO ₂	13
1.2 Mecanismo de formación de NT-TiO ₂	13
1.3 Fases cristalinas y tratamiento térmico del óxido de titanio.	14
1.4 Técnicas de caracterización de desempeño electroquímico.	15
1.4.1 Potencial de Circuito Abierto.....	15
1.4.2 Voltamperometría lineal de barrido	15
1.4.3 Cronoamperometría.....	15
2. Estado del arte.....	16
2.1 Influencia de los parámetros de anodización sobre los nanotubos	16
2.1.1 Voltaje y Tiempo	16
2.1.2 Material del cátodo.....	17
2.2 Crecimiento de nanotubos en placas y otras estructuras	17
2.2.1 Crecimiento en placas.....	17
2.2.2 Crecimiento en otras estructuras	19
2.3 Deposición de TiO ₂ en mallas para reactores electroquímicos.	21
3. Objetivos.....	24
2.1 Objetivo general.....	24
2.2 Objetivos específicos.....	24
4. Metodología	25
4.1 Electropulido.....	25
4.1.1 Impacto en la rugosidad.....	26
4.1.2 Influencia en el crecimiento de nanotubos	26
4.2 Efecto de las condiciones de anodización	26
4.2.1 Voltaje y tiempo	26
4.3 Efecto de la relación de área cátodo/ánodo y el material del cátodo	27
4.3.1 Relación de área cátodo/ánodo	27
4.3.2 Material del cátodo.....	28
4.4 Morfología y desempeño fotoelectroquímico	29
4.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	29
4.4.2 Evaluación de la adherencia.....	29
4.4.3 Potencial de circuito abierto (OCP).....	30

4.4.4	Voltametría de barrido lineal (LSV)	30
4.4.5	Cronoamperometría (CA)	30
5.	Resultados y discusión.....	31
5.1	Electropulido	31
5.2	Efecto del voltaje y tiempo	32
5.2.1	Morfología	32
5.2.2	Desempeño fotoelectroquímico	34
5.3	Efecto de la relación área cátodo/ánodo y material catódico.....	37
5.3.1	Disposición y montaje	37
5.3.2	Morfología.	38
5.3.3	Desempeño fotoelectroquímico	42
6.	Conclusiones	46
7.	Recomendaciones.....	47
	Referencias.....	48

Lista de figuras

Figura 1. Etapas de la formación de un arreglo de nanotubos.	14
Figura 2. Reactor fotoelectroquímico tubular con mallas de titanio.	21
Figura 3. Reactor fotoelectroquímico de placas usando mallas de titanio.	22
Figura 4. Esquema metodológico del trabajo.....	25
Figura 5. Micrografías con focal. A) Rugosidad promedio malla electropulida, B) Rugosidad promedio malla no electropulida.	31
Figura 6. A) crecimiento sin electropulir B) crecimiento con electropulir.....	32
Figura 7. Morfología mallas anodizadas primera etapa.	33
Figura 8. Variación del OCP muestras segunda etapa.	34
Figura 9. Voltamperograma lineal muestras segunda etapa.....	35
Figura 10. Cronoamperograma muestras segunda etapa.	36
Figura 11. Disposición de la celda electroquímica para la anodización de mallas 7x10 y 15x15 cm	38
Figura 12. Imágenes SEM muestras Acero inoxidable niquelado a diferentes aumentos (izquierda 50.000X, derecha 100.000X)	39
Figura 13. Imágenes SEM muestras grafito a diferentes aumentos (izquierda 50.000X, derecha 100.000X)	40
Figura 14. Prueba de adherencia muestras tercera etapa.	42
Figura 15. Variación del OCP muestras tercera etapa.	42
Figura 16. Voltamperograma lineal de barrido muestras tercera etapa	44
Figura 17. Cronoamperograma de barrido muestras tercera etapa.....	45

Lista de tablas

Tabla 1 Resultados de altura y diámetro en diferentes áreas..... 18

Lista de apéndices

Apéndice A: Montaje electropulido	53
Apéndice B: Montaje crecimiento escalado	53
Apéndice C: Montaje pruebas electroquímicas.....	54
Apéndice D: Resultados completo microscopia con focal.	55
Apéndice E: Resultados SEM primera etapa.	55
Apéndice F: Secciones recortadas de las mallas para la caracterización de la tercera fase..	57
Apéndice G:Resultados SEM tercera etapa	57

Resumen

Título: Crecimiento de nanotubos de dióxido de titanio por anodización en electrodos con forma de mallas

Autor: Víctor Andrés Quijano Torrado

Palabras clave: NT-TiO₂, anodización, malla de titanio, electropulido, escalado, fotocorriente, reactor fotoelectroquímico.

Descripción: El presente trabajo estudia la viabilidad del crecimiento NT-TiO₂ mediante anodización sobre mallas de titanio, con el propósito de avanzar en el escalamiento para su aplicación en reactores fotoelectroquímicos. El proceso se abordó en tres etapas: primero, se evaluó el electropulido como pretratamiento superficial, evidenciando mejoras en la rugosidad y en la morfología del crecimiento; luego, se exploraron cuatro combinaciones de voltaje y tiempo para identificar las condiciones óptimas, encontrando que 35V y 90 min brindaron nanotubos definidos y de buen desempeño fotoelectroquímico; finalmente, se escaló el proceso a mallas de hasta 15x15 cm, analizando el efecto de la relación de áreas cátodo/ánodo y del material catódico (grafito y acero inoxidable niquelado) sobre la morfología, adherencia y respuesta fotoelectroquímica. Los resultados demostraron que una mayor relación cátodo/ánodo (3,2) y el uso de acero inoxidable niquelado favorecen la formación uniforme de nanotubos, con valores de fotocorriente superiores y estructuras más definidas. En conjunto, los hallazgos apoyan el uso de mallas de titanio como sustratos funcionales y escalables en dispositivos de conversión energética basados en procesos fotoelectroquímicos.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Julio Pedraza Avella, Codirector: Kevin Leandro Rosas Barrera.

Abstract**Title:** Growth of Titanium Dioxide Nanotubes by Anodization on Mesh-Shaped Electrodes**Authors:** Víctor Andrés Quijano Torrado**Keywords:** TiO₂ nanotubes, anodization, titanium mesh, electropolishing, scaling, photocurrent, photoelectrochemical reactor

Description: This work investigates the feasibility of growing TiO₂ nanotubes (NT-TiO₂) via anodization on titanium mesh substrates, with the purpose of advancing the scaling process for its application in photoelectrochemical reactors. The process was approached in three stages: first, electropolishing was evaluated as a surface pretreatment, showing improvements in surface roughness and nanotube morphology; second, four combinations of voltage and anodization time were tested to determine optimal conditions, finding that 35V for 90 min produced well-defined nanotubes with good photoelectrochemical performance; finally, the process was scaled to mesh sections up to 15x15 cm, analyzing the effect of the cathode/anode area ratio and cathode material (graphite and nickel-coated stainless steel) on morphology, adhesion, and photoelectrochemical response. The results demonstrated that a higher cathode/anode area ratio (3,2) and the use of nickel-coated stainless steel favored the uniform formation of nanotubes, resulting in higher photocurrent values and more defined structures. Overall, the findings supports the use of titanium meshes as functional and scalable substrates in energy conversion devices based on photoelectrochemical processes.

*Bachelor thesis.

**Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Julio Pedraza Avella, Codirector: Kevin Leandro Rosas Barrera.

Introducción

Según la Agencia Internacional de Energía (IEA), en su informe Global Energy Review 2025, la demanda de energías renovables experimentó un incremento del 38 % durante el año 2024, continuando con una tendencia de crecimiento acelerado observada en años anteriores [1]. Este aumento está estrechamente relacionado con los compromisos globales hacia la transición energética. De acuerdo con las proyecciones de la IEA, se espera que las fuentes renovables no solo sostengan este crecimiento, sino que lleguen a cubrir una proporción significativa del aumento previsto en el suministro eléctrico mundial en los próximos años [2].

En ese contexto, el desarrollo de tecnologías basadas en procesos fotoelectroquímicos emerge como una alternativa clave para acelerar la transición energética global. Estas tecnologías permiten convertir la luz en energía química aprovechable, como el hidrógeno, o inducir reacciones de oxidación para la remediación ambiental. No obstante, la implementación de estas soluciones sostenibles enfrenta desafíos importantes, entre ellos la necesidad de desarrollar materiales más eficientes, económicos y escalables, así como optimizar los procesos de fabricación. [3]

Frente a estos desafíos, el estudio de los semiconductores resulta fundamental, dado que poseen propiedades electrónicas únicas que los hacen altamente relevantes para aplicaciones en conversión de energía, como la capacidad de generar pares electrón-hueco bajo irradiación y su potencial de ser dopados o modificados para ajustar su comportamiento óptico y eléctrico. Más allá de su uso tradicional en celdas solares, estos materiales se están explorando activamente en sistemas fotoelectroquímicos, donde pueden inducir reacciones redox impulsadas por la luz. Un ejemplo destacado de estos materiales es el dióxido de titanio (TiO₂), un semiconductor ampliamente estudiado por su estabilidad, bajo costo y no toxicidad, cuyas nanoestructuras como los nanotubos, muestran gran potencial en los procesos fotoelectroquímicos [4].

Los estudios realizados hasta ahora sobre los nanotubos de dióxido de titanio obtenidos por anodización han arrojado resultados satisfactorios, pero únicamente se han podido obtener en láminas de titanio de menor tamaño [11][12]. Esto se debe a que, para que NT-TiO₂ sean verdaderamente útiles en los procesos mencionados, es importante que tengan una distribución mínimamente uniforme sobre la superficie del material, manteniendo una forma definida y una adherencia considerable. Sin embargo, alcanzar este objetivo se convierte en un desafío cuando la estructura de la superficie presenta huecos o formas irregulares ya que, en el sistema de anodización, la orientación de los electrodos, su material, así como el tiempo, voltaje y las condiciones del electrolito, definen las dimensiones, uniformidad y la eficiencia de la matriz de nanotubos obtenidos. Por lo tanto, para cada tipo de superficie, estos parámetros deben ajustarse de manera específica.

A partir de lo anterior, y considerando su implementación en un reactor fotoelectroquímico, surge la necesidad de responder: ¿Es viable un crecimiento homogéneo y definido de un arreglo de nanotubos de dióxido de titanio sobre una superficie con forma de malla?

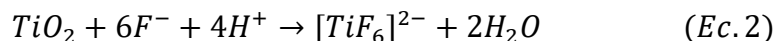
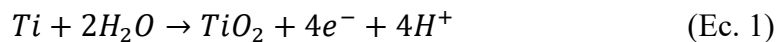
1. Marco teórico

1.1 Celda electroquímica en la síntesis de NT-TiO₂

Una celda electroquímica es un sistema que permite estudiar o inducir reacciones redox mediante el intercambio de electrones entre dos electrodos en un medio conductor (electrolito). Está compuesta por un ánodo (oxidación) y un cátodo (reducción), conectados por un circuito externo. En la síntesis de NT-TiO₂, se aplica un potencial controlado entre un ánodo de titanio y un cátodo inerte, favoreciendo la formación ordenada de nanotubos por oxidación anódica y disolución asistida por iones flúor. La configuración, superficie y composición de la celda afectan directamente la uniformidad, tamaño y densidad de los nanotubos [5].

1.2 Mecanismo de formación de NT-TiO₂

El mecanismo de la formación de los nanotubos se da por una competencia de reacciones entre la formación de la capa del óxido y la disolución de este como complejos de fluoruros, esta competencia se rige por las dos reacciones siguientes [6]:



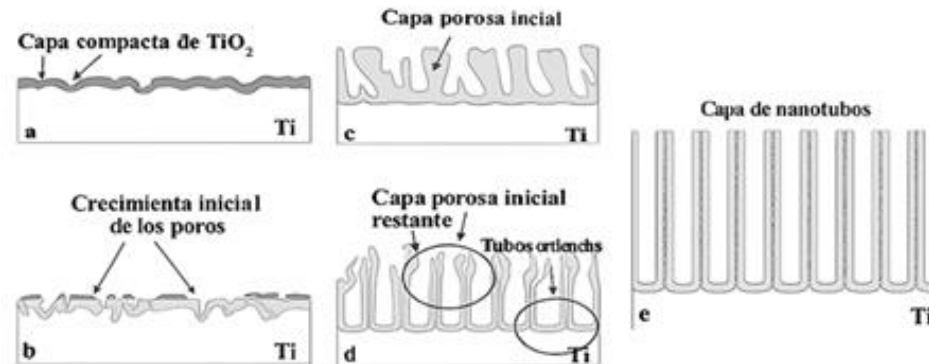
La formación se puede explicar mediante los siguientes pasos que se ilustran en la Figura 1:

- Cuando se aplica un voltaje entre los dos electrodos sumergidos en un electrolito que contiene agua se forma una capa de óxido compacta sobre la superficie del titanio metálico.
- Los iones F⁻ migran a través de la capa de óxido y reaccionan con iones Ti⁴⁺ para formar complejos solubles de (TiF₆)²⁻. Esto crea poros en la capa de óxido.

- La disolución continua del óxido en los poros y la oxidación del titanio en la interfaz metal/óxido resulta en el crecimiento de los poros en dirección perpendicular a la superficie del metal, formando los nanotubos.[6]

Figura 1.

Etapas de la formación de un arreglo de nanotubos.



Nota: Adaptado de Macak, J. M. (2008). Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes.[6]

1.3 Fases cristalinas y tratamiento térmico del óxido de titanio.

El dióxido de titanio, una vez sintetizado, se encuentra en estado amorfo y requiere un tratamiento térmico para alcanzar la fase cristalina deseada. Existen cuatro posibles estructuras: anatasa, rutilo, brookita y TiO₂ amorfo, cada una obtenida según la temperatura aplicada. La cristalización de la anatasa inicia entre 250 y 280 °C, alcanzando su concentración máxima en el rango de los 400 °C y 450°C. Entre 550 y 700 °C se favorecen las fases anatasa y rutilo, pero temperaturas superiores a 700 °C provocan el retorno a una fase amorfa. Para los nanotubos, la fase de interés es la anatasa, ya que su estructura mejora la generación y separación de pares electrón-hueco bajo luz UV [29].

1.4 Técnicas de caracterización de desempeño electroquímico.

1.4.1 Potencial de Circuito Abierto

El potencial de circuito abierto (OCP) es una técnica pasiva que determina el potencial espontáneo de un electrodo sumergido en un electrolito, sin corriente externa. Esta medición refleja el equilibrio entre la superficie del material y el medio, proporcionando información sobre la recombinación de pares electrón-hueco, acumulación de carga y el comportamiento pasivo o activo del sistema. En materiales como los NT-TiO₂, el OCP permite evaluar su estabilidad química, capacidad de acumulación de carga y recuperación [31].

1.4.2 Voltamperometría lineal de barrido

La voltamperometría lineal de barrido (LSV) es una técnica activa en la que se aplica un barrido de potencial lineal a un electrodo mientras se registra la corriente generada. Este método permite identificar el inicio y la intensidad de reacciones redox en la superficie del material, siendo útil para caracterizar la actividad fotoelectroquímica de semiconductores. En presencia de luz, la LSV detecta la generación de fotocorriente, indicador del aprovechamiento de los portadores de carga generados por irradiación y su capacidad para inducir reacciones redox [31].

1.4.3 Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) consiste en aplicar un potencial constante al sistema mientras se registra la evolución de la corriente en función del tiempo. Es una técnica para evaluar la estabilidad y la respuesta temporal de un material ante una condición electroquímica fija. En materiales fotoactivos como los NT-TiO₂, se emplea bajo iluminación intermitente (luz ON/OFF), permitiendo observar la generación de corriente frente a estímulos externos y analizar fenómenos como la recombinación de cargas, foto degradación o saturación de sitios activos [5].

2. Estado del arte

2.1 Influencia de los parámetros de anodización sobre los nanotubos

Para este trabajo, es fundamental comprender cómo las características morfológicas del conjunto de nanotubos se ven afectadas por las condiciones utilizadas durante la anodización. Por consiguiente, se hablará de sus tendencias en el crecimiento.

2.1.1 Voltaje y Tiempo

Para placas, el voltaje aplicado influye directamente en el diámetro de los nanotubos. Los resultados reportados por diferentes autores evidencian una relación casi lineal entre el voltaje y el diámetro de los nanotubos, particularmente en electrolitos neutros. Un aumento en el voltaje produce un incremento en el diámetro de los nanotubos, lo cual puede atribuirse a la intensificación de las reacciones [7][8][32][33].

En cuanto al tiempo varios autores reportan una influencia directa en el espesor de la película formada, el cual se interpreta como la longitud del arreglo de los nanotubos, la cual empieza de forma acelerada pero luego se estabiliza tras alcanzar un equilibrio entre las reacciones de oxidación y disolución en la interfaz electrodo-electrolito [7][9][33][34].

El estudio de los rangos de voltaje y tiempo de anodización es importante en este trabajo, ya que condiciones extremas, tanto por exceso como por falta, pueden afectar negativamente el crecimiento nanotubular. Por un lado, voltajes o tiempos insuficientes pueden impedir la formación dando lugar a nanoporos; por otro, valores excesivos pueden inducir el colapso de las nanoestructuras. Por lo tanto, identificar un rango adecuado entre estos parámetros es esencial sobre todo al cambiar de una placa a una malla.

2.1.2 Material del cátodo

En el estudio realizado por Ika Maria y colaboradores en 2023 [11] se habla de la influencia del material del cátodo sobre el arreglo de nanotubos de una placa de titanio, concretamente se usaron tres materiales: acero inoxidable, grafito y platino. Algo a destacar es que el platino es el mejor material para el proceso debido a su estabilidad y conductividad eléctrica, por ende, su resultado es usado como referencia para los demás materiales. Lo obtenido con un cátodo de grafito fueron formas de nanotubos similares al platino, una forma circular, pero con el acero inoxidable se obtuvieron formas más hexagonales y complejas. Adicional a esto, con el mismo material se encontraron algunos residuos de partículas sueltas de TiO₂ en la superficie las cuales provocaron que la altura de los nanotubos se viera reducida en un 55% con respecto a los cátodos más inertes.

Si bien este estudio resalta la importancia del material del cátodo en la morfología de los nanotubos, solo abordó placas planas utilizando cátodos de acero inoxidable, grafito y platino dejando de lado opciones que también son atractivas como el acero inoxidable niquelado. Adicionalmente, no se ha evaluado aún el efecto del material del cátodo en estructuras más complejas como mallas u otras formas 3D.

2.2 Crecimiento de nanotubos en placas y otras estructuras

2.2.1 Crecimiento en placas

La primera aparición de los nanotubos fue gracias a Zwillling y colaboradores en 1999 [12], quienes observaron la formación de estructuras porosas ordenadas sobre placas de titanio tras un proceso de anodización en medio fluorado. Aunque en ese momento no se identificaron como nanotubos en sentido estricto, este trabajo marcó el punto de partida hacia la comprensión y el desarrollo posterior de los nanotubos autoorganizados de TiO₂ mediante técnicas electroquímicas.

También, en 2010, Sun Lidong y colaboradores [14] realizaron un estudio en el que intentaron cultivar nanotubos en ambas caras de una placa, destacando la importancia de la disposición del electrodo en relación con el ánodo. Observaron que la cara que estaba frente al electrodo presentaba nanotubos más largos que la cara opuesta, debido al flujo iónico dentro del electrolito.

Por otro lado, en 2021, Mariusz Szkoda y colaboradores [13], en su trabajo de aumento de escala, tomaron placas con áreas de 64 cm², 36 cm², 25 cm², 16 cm² y 4 cm² para someterlas a condiciones de anodización de 40V, un tiempo de 2h y una composición de electrolito igual a 0,27 M de fluoruro de amonio, 1 M de ácido orto fosfórico, 5% v/v de agua y 95% v/v de etilenglicol, llegando a la Tabla 1:

Tabla 1.

Resultados de altura y diámetro en diferentes áreas.

No.	Sample	F (nm)	D (nm)	H (μm)	S _r (cm ²)
1	NT4	22	140	2.9	80.8
2	NT16	25	170	2.2	50.3
3	NT25	26	180	2.1	50.2
4	NT36	28	200	1.9	36.8
5	NT64	26	150	1.8	67.1

Nota: Adaptado de Szkoda, M. (2021) Scaling Up the Process of Titanium Dioxide Nanotube Synthesis and Its Effect on Photoelectrochemical Properties.[13]

Las conclusiones alcanzadas indican que conforme aumenta el área de las láminas de titanio anodizadas, bajo condiciones similares, la altura de los nanotubos generados disminuye mientras que la distancia entre ellos aumenta. Además, en términos generales, una mayor área de placa resulta en una menor absorción de luz dentro de este rango.

Si bien estos estudios previos han logrado crecer NT-TiO₂ en placas con buen control sobre variables como voltaje, tiempo y concentración de electrolito, una limitación importante es que

solo se han enfocado en pequeñas áreas de hasta 64cm². Para poder implementar estos nanotubos en aplicaciones reales de generación de energía, como reactores foto catalíticos o celdas solares, es necesario explorar su crecimiento en superficies de mayor área y geometrías más complejas, como mallas, lo cual podría requerir ajustes en las condiciones y parámetros de anodización. Además, en estas geometrías más complejas, factores como la distribución del campo eléctrico y los flujos iónicos en el electrolito podrían tener un impacto significativo en los nanotubos, aspectos que no han sido abordados en profundidad en los trabajos existentes.

2.2.2 Crecimiento en otras estructuras

Los primeros intentos de crecimiento de NT-TiO₂ en otras estructuras fueron gracias a Sun Lidong y colaboradores [15] en el año 2014. Este trabajo enfatiza en la disposición de los electrodos y su influencia en un crecimiento uniforme de los nanotubos sobre un electrodo con forma cilíndrica.

Las condiciones de anodización se establecieron en un voltaje de 60V y 30 minutos de anodización. El electrolito utilizado consistió en etilenglicol, al que se le agregó un 0,3% en peso de fluoruro de amonio y un 2% en volumen de agua desionizada. En el estudio se observó que la longitud de los NT-TiO₂ variaba en diferentes zonas del electrodo tubular de titanio. En la parte frontal de la superficie exterior, se obtuvieron nanotubos más largos en comparación con la parte trasera. En la parte exterior, la longitud de los nanotubos variaba en diferentes posiciones, como en la parte frontal, lateral y trasera, con diferentes longitudes.

Por otro lado, Gulati Karan y colaboradores [16] utilizaron alambres de titanio con diámetros de 0,50 mm y 0,80 mm para crecer NT-TiO₂ en su superficie. Los autores, llegaron a determinar las condiciones óptimas, las cuales consistieron en anodizar en un electrolito envejecido

durante al menos 10 horas, con un contenido de agua del 1% (v/v), a 75 V durante 10 minutos. Los nanotubos obtenidos presentaron una longitud promedio de aproximadamente 4,7 μm y un diámetro de alrededor de 43 nm. Se destaca que los nanotubos cultivados mostraron una buena adherencia en la superficie, aunque su crecimiento no fue completamente uniforme.

Pasando a estudios más recientes, en 2023 Zhang, W. y colaboradores [17] evaluaron el efecto de la curvatura y el estrés residual en sustratos con forma de anillos para el crecimiento de arreglos de nanotubos, a las conclusiones que llegaron fue que la curvatura de la superficie del titanio influye significativamente en el crecimiento de los NT-TiO₂, favoreciendo un mayor desarrollo en superficies con menor radio (mayor curvatura). Específicamente, bajo las mismas condiciones, los NT-TiO₂ tienden a ser más largos en superficies convexas que en cóncavas, una diferencia atribuida a la dependencia del potencial químico en la curvatura, que a su vez modula las tasas de disolución y crecimiento del óxido. Morfológicamente, los nanotubos obtenidos presentan una estructura amorfa y forma tubular, con diámetros que varían según la superficie y las condiciones de crecimiento, y longitudes sensibles al radio de curvatura, generalmente disminuyendo con radios mayores, aunque pueden alcanzar varios micrómetros en condiciones específicas.

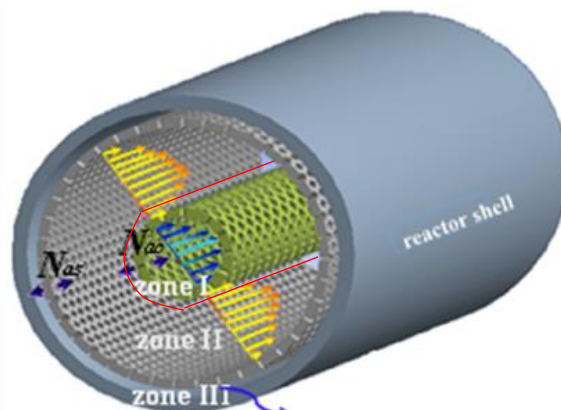
Estos primeros estudios en superficies irregulares simples como cilindros, alambres y anillos han demostrado la factibilidad de crecer NT-TiO₂ en geometrías distintas a las planas. Sin embargo, se observa que la uniformidad de los nanotubos se ve afectada por la curvatura y efectos como los flujos iónicos en el electrolito toman mucha más importancia. Esto sugiere que, para geometrías más complejas como mallas, será necesario un análisis detallado de la disposición de los electrodos y la distribución del campo eléctrico para lograr un crecimiento aceptable.

2.3 Deposición de TiO₂ en mallas para reactores electroquímicos.

El trabajo hecho en 2024 por Gutiérrez, M. y colaboradores [18], así como el elaborado por Carreño, M. y colaboradores [19], pertenecientes ambos al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), se enfocan en la utilización del efecto fotoelectroquímico en reactores para la degradación de compuestos y generación de H₂. Aunque en uno se haya usado un reactor tubular y en otro un reactor de placas, estos trabajos comparten el empleo de una malla de titanio depositada con una película de TiO₂ por medio de sol-gel (de dimensiones 15x15 cm y 7x10 cm respectivamente; ver Figura 2 y 3). La malla de titanio se elige como ánodo en el tratamiento fotoelectroquímico de aguas debido a su alta conductividad eléctrica, excepcional resistencia a la corrosión, permite el paso de la luz y favorece la turbulencia. Su estructura de malla proporciona una gran superficie para la reacción fotocatalítica, facilitando la absorción de radiación y la generación de oxidantes. Además, el titanio es un soporte compatible para el recubrimiento de TiO₂ siendo esta película semiconductor clave ya que su dopaje con azufre y nitrógeno disminuye el band-gap, permitiendo una mejor captación y utilización de la luz para generar pares electrón- hueco, esenciales en la formación de radicales oxidantes.

Figura 2.

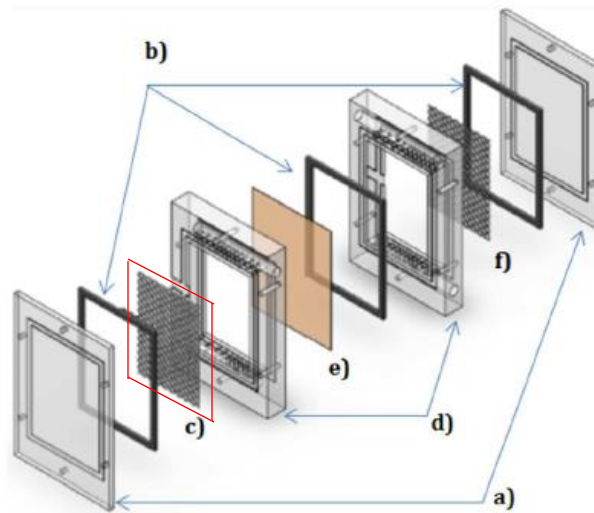
Reactor fotoelectroquímico tubular con mallas de titanio.



Nota: Adaptado de Jaramillo-Gutiérrez. (2025). Indirect oxidation of an anionic surfactant present in produced water in a tubular photoelectrochemical reactor with concentric expanded meshes: Experimental study and mathematical modeling.

Figura 3.

Reactor fotoelectroquímico de placas usando mallas de titanio.



Nota: Adaptado de Carreño Lizcano, M. I. (2024). *Desarrollo de un sistema fotoelectroquímico para la producción de H₂ a partir de agua contaminada con sulfuro.*

Sin embargo, como lo demuestra el estudio realizado por Cardozo, J. y colaboradores en 2016 [21], la película de TiO₂ depositada mediante la técnica sol-gel presenta limitaciones importantes en cuanto a su estabilidad y fotoactividad, siendo la baja adherencia uno de los principales desafíos identificados. En dicho trabajo, los autores evaluaron la adherencia del recubrimiento utilizando la norma ASTM D3359-09 [28], que establece un método cualitativo basado en la aplicación de una prueba de desprendimiento con cinta adhesiva marca Scotch. Los resultados fueron interpretados en términos relativos como "menor desprendimiento", lo cual indica que, en todos los casos evaluados, se presentó algún grado de separación de la película respecto al sustrato, evidenciando una adherencia deficiente inherente al método de deposición

utilizado. Esto, sumado a otras limitaciones como la baja dureza y estabilidad restringe la reutilización de los materiales recubiertos. La necesidad de mejorar la adherencia y las propiedades electroquímicas de las películas de TiO₂ motiva la exploración de métodos de deposición alternativos. La anodización emerge como una solución prometedora, ya que no solo mejora la adherencia del TiO₂ a la malla si no que aumenta su dureza y reusabilidad de la película. Adicionalmente, al igual que las películas sol-gel es posible modificar estos arreglos de nanotubos, como demuestra Rosas, K y colaboradores [20] en 2020 con el GIMBA en donde modifica superficialmente arreglos de nanotubos en placas con hexacianometalatos mediante electrodeposición pulsada para su uso en generación de energía.

3. Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar la morfología y desempeño fotoelectroquímico de nanotubos de TiO₂ crecidos sobre mallas de Ti mediante el proceso de anodización.

2.2 Objetivos específicos

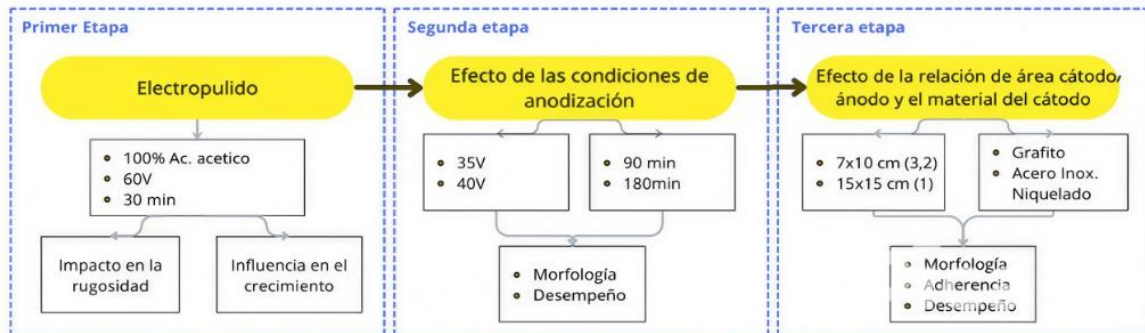
- Evaluar la influencia del electropulido como pretratamiento superficial en la rugosidad de la malla y en la formación de los arreglos de nanotubos de TiO₂.
- Analizar el efecto del voltaje y tiempo de anodización sobre la morfología y desempeño fotoelectroquímico de los arreglos de nanotubos de TiO₂.
- Estudiar la influencia de la relación del área entre el cátodo y el ánodo y dos materiales catódicos durante el proceso de anodización sobre la morfología y adherencia de los arreglos de nanotubos de TiO₂ formados sobre las mallas, así como en su desempeño fotoelectroquímico.

4. Metodología

El desarrollo metodológico de esta investigación se llevó a cabo en tres fases siguiendo el esquema mostrado en la Figura 4:

Figura 4.

Esquema metodológico del trabajo.



Nota: Realizado por el autor

4.1 Electropulido

El electropulido es una técnica electroquímica utilizada para suavizar y limpiar la superficie de metales mediante la remoción controlada de material, bajo la aplicación de una corriente eléctrica en un medio ácido. En este proceso, el metal a tratar actúa como cátodo, mientras que un electrodo inerte actúa como ánodo, generando una disolución uniforme que reduce la rugosidad superficial y óxidos pasivos. Debido al perfil superficial irregular de la malla, caracterizado por una zonas salientes y hundidas, el lijado mecánico convencional resulta poco efectivo, por lo que se optó por un método alternativo [16].

Antes del electropulido se llevó a cabo un lavado para la eliminación de polvo y grasas superficiales que pudieran afectar el electropulido. el lavado consistió en un enjuagado con agua tipo 1 para luego ser llevado a un baño de ultrasonido durante 15 minutos en acetona [20][7].

El procedimiento se basó en las recomendaciones de la norma ASTM E1558 [21] la cual establece lineamientos para el electropulido de titanio grado 1 como la composición del electrolito, tiempo y voltaje del proceso. Se fijó un electrolito en base a 100% ácido acético glacial con un voltaje suministrado por una fuente Keysight N5769A de 60V durante 30 min. (Apéndice A)

4.1.1 Impacto en la rugosidad

Para estudiar la influencia del electropulido se realizaron pruebas de microscopia confocal en pro de cuantificar la rugosidad antes y después del proceso lo que es un indicador en la remoción superficial de material.

4.1.2 Influencia en el crecimiento de nanotubos

Para evaluar la influencia sobre el crecimiento, se llevó a cabo un crecimiento de nanotubos en una muestra sin electropulido para comparar su morfología con muestras a las cuales sí se llevó a cabo el pretratamiento y con esto definir la incidencia de la técnica en las estructuras resultantes. Las condiciones de esta anodización preliminar fueron las mejores para placas obtenidas por trabajos del GIMBA (35V y 90min) y su morfología fue caracterizada por medio de imágenes SEM [20].

4.2 Efecto de las condiciones de anodización

4.2.1 Voltaje y tiempo

Para el estudio de la influencia del voltaje y el tiempo, siguiendo un diseño de experimento 2², se realizaron cuatro crecimientos variando el tiempo y el voltaje, en un electrolito compuesto por 0,2 M de NH₄F y 10% de H₂O en etilenglicol. Las condiciones de crecimiento fueron elegidas a partir de las mejores en placas [20][7], siendo:

- 35V y 90 min
- 35V y 180 min
- 40V y 90 min
- 40V y 180 min

Para el crecimiento, el proceso de anodización electroquímica se llevó a cabo basándose en la metodología y las condiciones de síntesis propuestas por Acevedo, P y colaboradores [23]. Los NT-TiO₂ fueron obtenidos por anodización potencioestática en una celda de dos electrodos, usando como ánodo la malla de titanio previamente electropulida y como cátodo se empleó una placa de grafito. El potencial fue suministrado por una fuente de poder Keysight N5769A.

Después del proceso de anodizado, las superficies fueron lavadas con agua tipo 1 y secadas a temperatura ambiente. Posteriormente, sometidas a un tratamiento térmico utilizando una mufla a una temperatura de 450°C, con una tasa de calentamiento de 5°C por minuto durante 60 min con el fin de alcanzar la mayor concentración de la fase cristalina anatasa [20][29].

4.3 Efecto de la relación de área cátodo/ánodo y el material del cátodo

Para la tercera fase, una vez seleccionadas las condiciones de voltaje y tiempo de anodización, se llevaron a cabo cuatro crecimientos con el mismo tratamiento de la segunda etapa, pero esta vez fijando dos tamaños de malla y dos materiales catódicos.

4.3.1 Relación de área cátodo/ánodo

Para estudiar la influencia de la relación de área cátodo/ánodo (aumento de tamaño en la malla) se tuvo que proponer un montaje diferente al usado en placas, cambiando la orientación de los electrodos para la anodización respondiendo a la necesidad de adaptar el proceso a secciones

de malla de 7x10cm y 15x15cm, medidas extraídas de las mallas usadas en reactores electroquímicos a fin de poder adaptar este material para esos procesos (Apéndice B).

Teniendo esto en cuenta se decidió fijar las dimensiones del cátodo a fin de adaptar la anodización, se utilizó entonces una placa 15x15 cm lo que significa dentro de los parámetros de anodización como dos relaciones de área Cátodo/Ánodo:

- Malla 7x10 cm – Relación área Cátodo/ánodo = 3,2
- Malla 15x15 cm – Relación área Cátodo/ánodo = 1

4.3.2 Material del cátodo

Al aumentar la escala del proceso de anodización, surge de forma análoga la necesidad de ampliar también el tamaño del cátodo, con el fin de favorecer una distribución de campo eléctrico adecuada sobre la superficie de la malla. No obstante, esta ampliación plantea restricciones económicas y prácticas, ya que utilizar una placa de 15x15 cm de un material noble como el platino resulta insostenible financieramente. En respuesta a esta limitación, se seleccionaron dos materiales alternativos para el cátodo, cuya influencia sobre el crecimiento de NT-TiO₂ será comparada respecto al otro.

Los materiales seleccionados se basan en el estudio realizado por Ika María y colaboradores (2023) [11], con algunas modificaciones, y son los siguientes:

- Acero inoxidable AISI 304 niquelado
- Grafito

Al igual que en la segunda fase, se aplicará un tratamiento térmico utilizando una mufla a una temperatura de 450°C, con una tasa de calentamiento de 5°C por minuto.

4.4 Morfología y desempeño fotoelectroquímico

Todas las muestras obtenidas de la etapa 2 y 3 fueron sometidas a la misma caracterización, salvo la prueba de adherencia que solo se llevó a cabo en la etapa tres. Las pruebas de caracterización fotoelectroquímica se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, acoplada a un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT302N (software Nova 2.1). Los NT-TiO₂ crecidos en la malla, se emplearon como fotoánodo o electrodo de trabajo, como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl y una barra de grafito (99,999% Alfa Aesar) como contraelectrodo (ver Apéndice C). El electrolito usado para la caracterización de cada película contenía una solución acuosa de 0,1M Na₂SO₄ (pH=6.5), el cual se burbujeo con gas N₂ durante 10 min antes de cada prueba, con el fin de eliminar cantidades de O₂ disueltas.

4.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se utilizó para caracterizar la morfología superficial de los NT-TiO₂, se analizaron las muestras a tres diferentes aumentos, 10.000X, 50.000X y 100.000X y se tomaron fotos en cada uno de estos aumentos con un alto voltaje de 20kV en un equipo SEM marca QUANTA FEG 650.

4.4.2 Evaluación de la adherencia

Para la evaluación de la adherencia se replicó lo hecho por Cardozo, J. y colaboradores en 2016 [21], utilizando la norma ASTM D3359-09 [27], que establece un método cualitativo basado en la aplicación de una prueba de desprendimiento con cinta adhesiva tipo Scotch. La cinta se pegará a la superficie de la malla con presión ejercida desde la yema de los dedos y luego se quitará de forma continua. También se utilizará la misma calificación cualitativa para llevar a cabo una comparación correcta entre técnicas.

4.4.3 Potencial de circuito abierto (OCP)

Se realizaron mediciones de OCP durante 12 minutos, consistentes en ciclos de 60s de oscuridad seguidos de 60s de iluminación con una luz de Xenón a 250W, durante los primeros 6 min, luego se mantuvo la oscuridad por 4 min finalizando con 2 min de luz.

4.4.4 Voltametría de barrido lineal (LSV)

En esta investigación para la voltametría de barrido lineal, la evaluación se realizó aplicando un barrido entre $-0,9\text{V}$ y $1,2\text{V}$, con una velocidad de $0,6\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Este rango fue seleccionado para abarcar tanto la región catódica como la región anódica del comportamiento electroquímico. El experimento se llevó a cabo bajo condiciones de iluminación intermitente, alternando ciclos de 4 segundos en oscuridad y 4 segundos bajo irradiación, con el fin de observar la respuesta fotoelectroquímica del material. Los valores de corriente obtenidos se normalizaron respecto al área superficial irradiada, para expresarlos como densidades de corriente.

4.4.5 Cronoamperometría (CA)

Para la cronoamperometría (CA), se aplicó un potencial constante de $0,655\text{V}$ vs Ag/AgCl (potencial de oxidación del agua), iniciando con un periodo de oscuridad de 30s, seguido de un pulso de iluminación de 30s. Esta secuencia de perturbación se repitió en ciclos de 30s de oscuridad y 30s de iluminación, durante un total de 16 min. La corriente registrada en cada ciclo fue transformada en densidad de corriente, considerando el área irradiada.

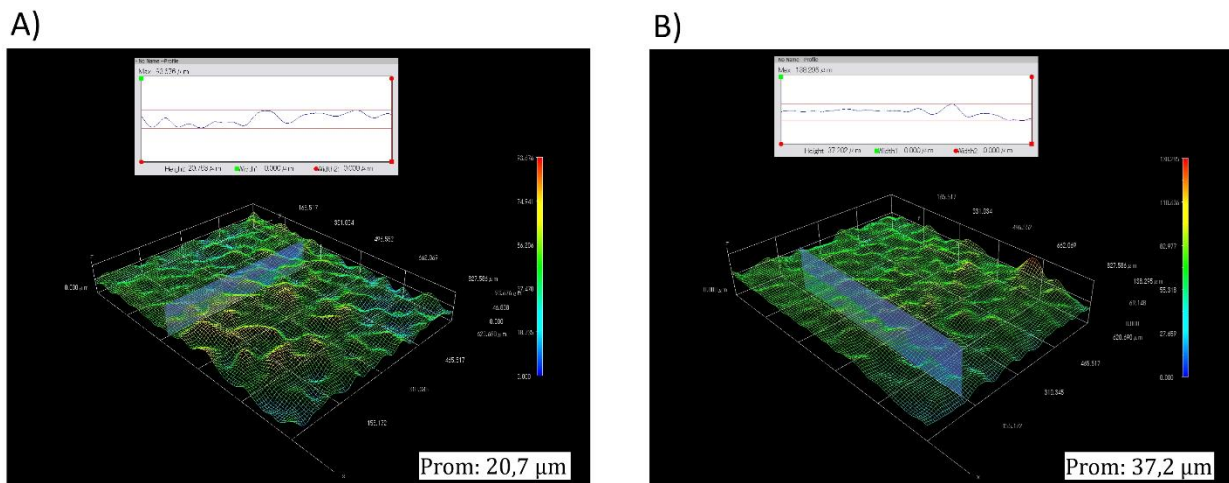
5. Resultados y discusión

5.1 Electropulido

Con el objetivo de estudiar si el proceso de electropulido contribuyó a la eliminación de óxidos pasivos y homogenización de la superficie de las mallas de titanio, así como la formación de los arreglos de nanotubos, se evaluó la rugosidad superficial mediante microscopía confocal en muestras con y sin tratamiento de electropulido y se llevó a cabo un crecimiento de nanotubos sobre una malla sin electropulir.

Figura 5.

Micrografías con focal. A) Rugosidad promedio malla electropulida, B) Rugosidad promedio malla no electropulida.

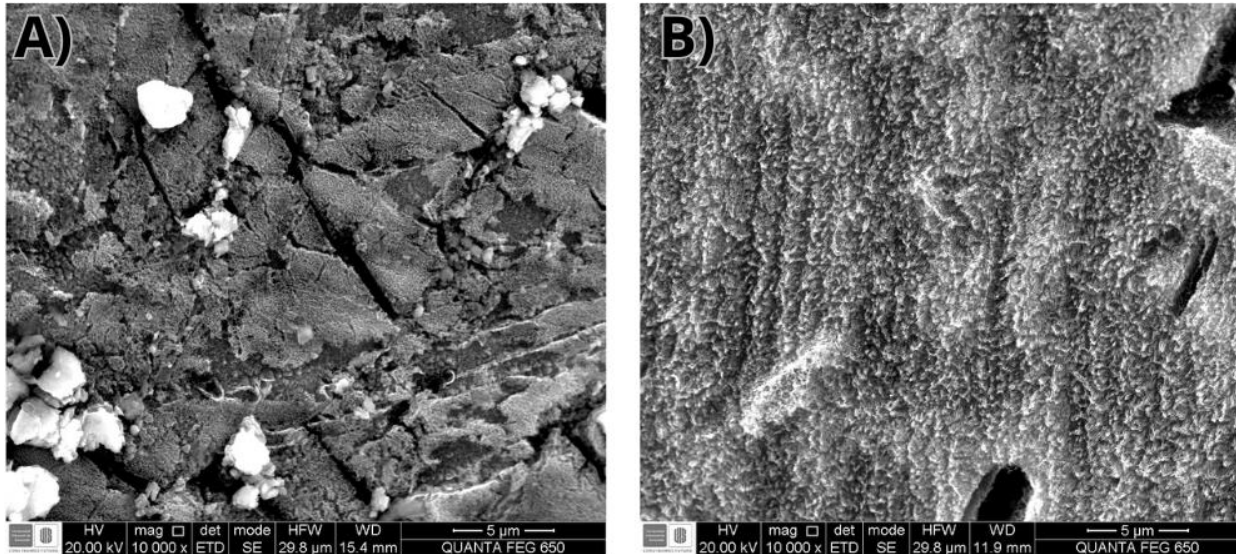


La Figura 5 presenta una comparación de los resultados obtenidos a partir del análisis confocal, los cuales evidenciaron una disminución promedio de 16,5 μm en la rugosidad de las muestras tratadas con electropulido en comparación con aquellas sin tratar. Esta reducción sugiere una disminución en los micro defectos y óxidos pasivos. El conjunto completo de resultados obtenidos mediante microscopía confocal puede consultarse en el Apéndice D.

Ahora, con el fin de evaluar la influencia sobre el crecimiento, se muestra la Figura 6 que presenta las imágenes SEM a 10.000X de dos crecimientos a 35V y 90min:

Figura 6.

A) crecimiento sin electropulir B) crecimiento con electropulir



En la imagen A de la Figura 6 no se observa la presencia de estructuras características de nanotubos de TiO₂, y en su lugar, se identifican fragmentos y acumulaciones irregulares de dióxido de titanio sobre la superficie, así como defectos, en contraste, la imagen b muestra una superficie llena de nanotubos y baja presencia de defectos. Esta evidencia sugiere, de forma preliminar, que en ausencia del tratamiento de electropulido, la formación homogénea de nanotubos no se lleva a cabo, posiblemente debido a la persistencia de una capa pasiva de óxido en el titanio.

5.2 Efecto del voltaje y tiempo

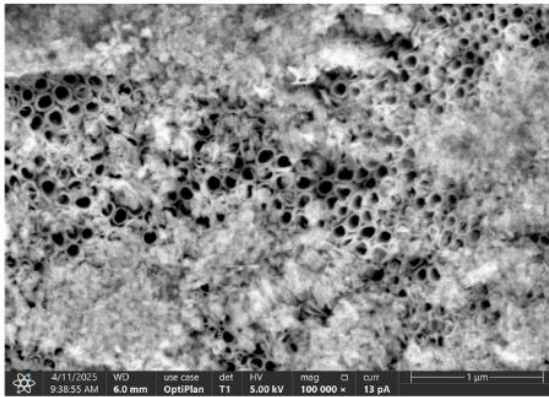
5.2.1 Morfología

5.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

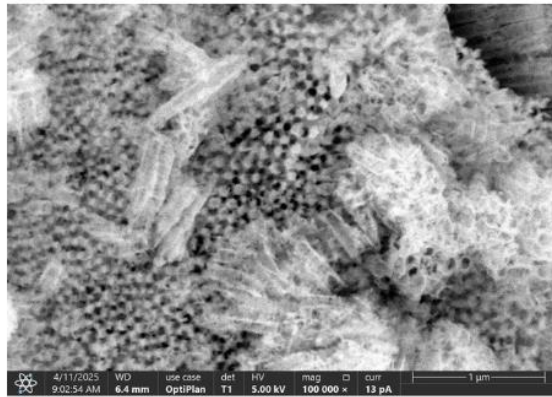
Las imágenes SEM obtenidas para cada muestra se muestran en la Figura 7 a un aumento de 100.000X (para ver las imágenes a diferentes aumentos consultar el Apéndice E):

Figura 7.*Morfología mallas anodizadas primera etapa.*

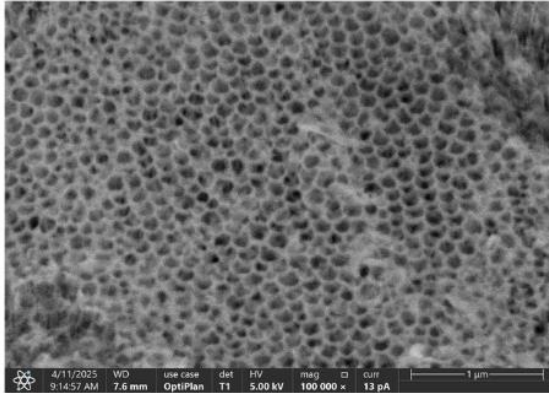
B) 35v 90 min



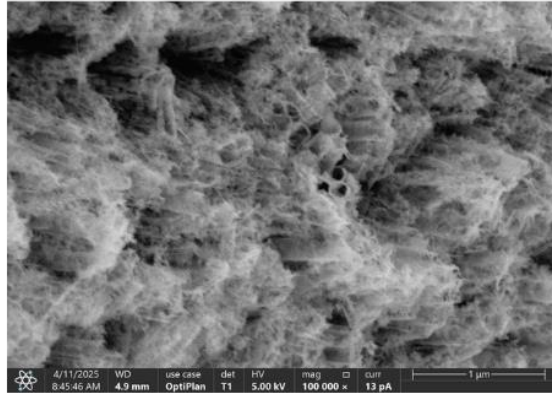
A) 35v 180 min



D) 40v 90 min



C) 40v 180 min



De la Figura 7 analizamos primeramente que en todas las muestras se presentó un subproducto no deseado del proceso de crecimiento que se genera en la superficie de los nanotubos. Su formación puede atribuirse al adelgazamiento de las paredes superiores de los tubos debido a un mecanismo de división que ocurre en la parte superior de los nanotubos durante una anodización prolongada como también a un pretatamiento inefficiente, este fenómeno se conoce como "nanograss" [26], [27]. Lo anterior, sugiere descartar las muestras con un tiempo de crecimiento de 180 min que es donde el fenómeno se evidenció con mayor intensidad. En contraste, las muestras anodizadas durante 90 min presentan menor nanograss. Las impurezas observadas en estas últimas pueden atribuirse al pretatamiento dado que, tras el electropulido, las muestras se dejaban secar al aire y este, al dejar la superficie activa, favorecía la formación de una capa de óxido pasivo. Esta

observación motivó la incorporación de un nuevo paso en el protocolo de la tercera etapa, que consistió en mantener las muestras sumergidas en una mezcla de agua y etanol inmediatamente después del electropulido, evitando su exposición al aire. Posteriormente, se procedió de forma consecutiva a la anodización. En cuanto a morfología, se observó que los nanotubos más definidos y uniformes corresponden a la muestra anodizada a 35V durante 90 min, con un diámetro en el rango de 110 a 120 nm y un largo promedio de 1,60 μm .

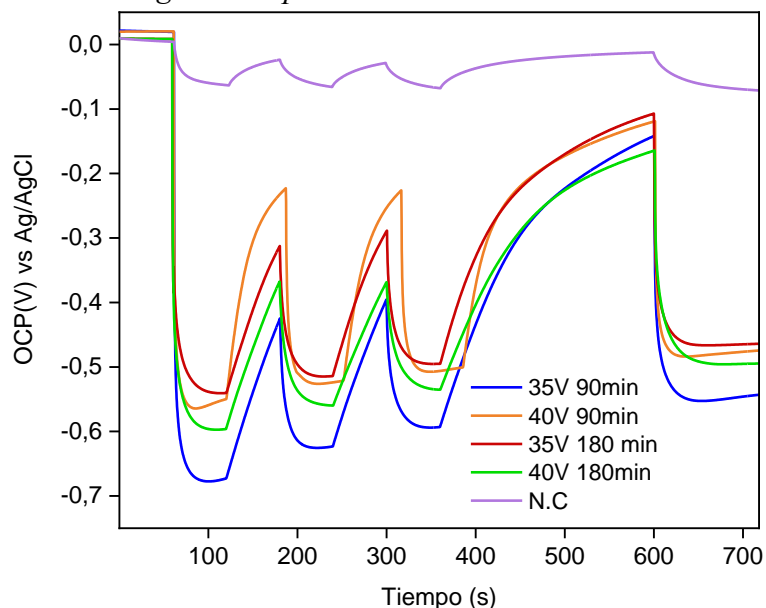
5.2.2 Desempeño fotoelectroquímico

5.2.2.1 Potencial de circuito abierto

Al iluminar un electrodo semiconductor en un electrolito acuoso, se generan pares electrón-hueco. En circuito abierto, los electrones fotoexcitados se acumulan cerca de la banda de conducción y los huecos migran a la interfaz óxido/electrolito para oxidar especies reductoras. Esto causa una variación en el potencial de circuito abierto, que refleja el comportamiento fotoelectroquímico y está relacionado con el tiempo de vida de los electrones como también su capacidad recombinación [25][24]. Esta variación se grafica en la Figura 8.

Figura 8.

Variación del OCP muestras segunda etapa.



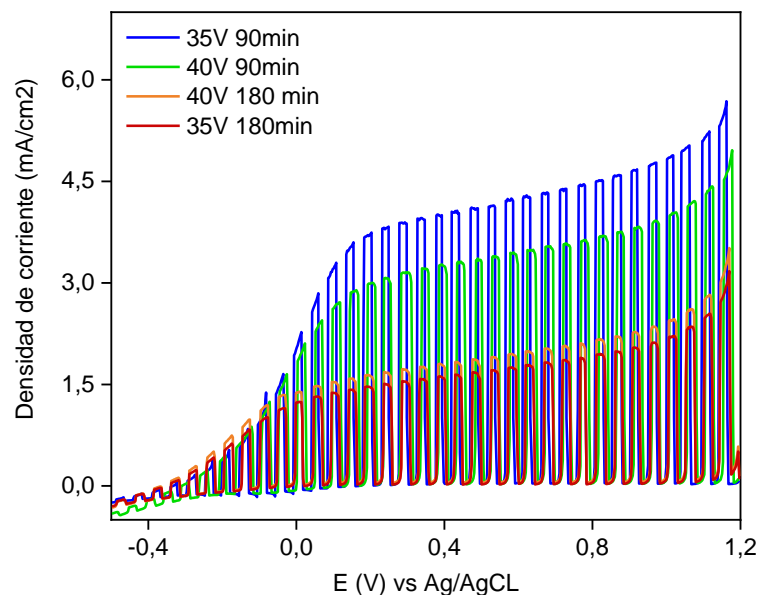
Uno de los intereses radica en comparar el comportamiento de las muestras anodizadas durante 90 min y ver la diferencia con respecto a las de 180 min, ya que las de 90 min son las que evidenciaron mayor presencia de NT-TiO₂. Entre ellas, la muestra tratada a 35V durante 90 minutos mostró la mayor acumulación de electrones bajo irradiación con una acumulación promedio de 30% mayor con respecto a la muestra de 40V y 90 min y 18% mayor a la muestra 40V y 180 min. Este comportamiento indica una mejor separación y transporte de cargas fotoinducidas, vinculando esta respuesta con la morfología observada en SEM, podríamos sugerir que una estructura definida apoya estas propiedades. En cuanto a estabilidad y recuperación del material, las muestras presentaron tendencias similares.

5.2.2.2 Voltamperometría lineal de barrido

Este análisis se presenta para las muestras de la segunda etapa en la Figura 9.

Figura 9.

Voltamperograma lineal muestras segunda etapa.



La muestra anodizada a 35V durante 90 min presenta la mayor densidad de fotocorriente en todo el rango de potenciales evaluado, alcanzando un valor de 5,45mA/cm², lo cual indica una mayor eficiencia en la separación y transporte de cargas. Le sigue la muestra de 40V y 90 min, con una respuesta también significativa, pero 20% menor respecto.

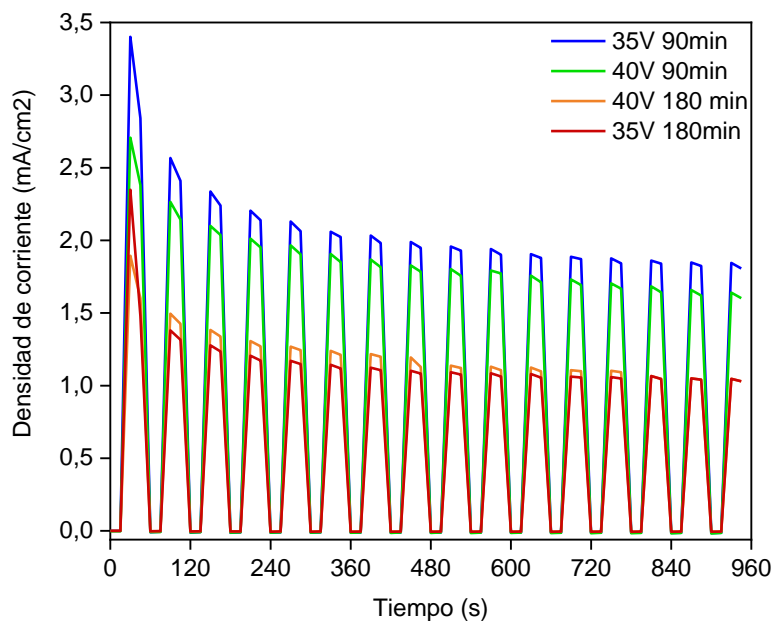
En contraste, las muestras tratadas durante 180 min (tanto a 35V como a 40V) muestran valores de fotocorriente considerablemente menores, lo que sugiere una menor eficiencia fotoelectroquímica. Esto podría estar relacionado con la formación desordenada de estructuras como nanograss. En conjunto, los resultados de LSV apoyan que las condiciones de 35V y 90min son las más favorables.

5.2.2.3 Cronoamperometría

En la Figura 10 se presentan los resultados obtenidos de cronoamperometría para las muestras de la segunda etapa.

Figura 10.

Cronoamperograma muestras segunda etapa.



La muestra anodizada a 35V durante 90 min presenta la mayor densidad de fotocorriente inicial, alrededor de 3,4 mA/cm² luego disminuyendo a un casi constante 1,82 mA/cm², lo que sugiere una baja estabilidad por parte del arreglo nanotubular. Le sigue la muestra de 40V y 90 min, con una respuesta inferior en la generación de fotocorriente, posiblemente debido a estructuras menos definidas, pero con una curva menos pronunciada lo que sugiere una mejor estabilidad.

En contraste, las muestras sometidas a 180 minutos de anodización (tanto a 35V como a 40v) muestran valores significativamente menores de fotocorriente, con respuestas en torno a 1,0–1,5 mA/cm² y curvas pronunciadas. Además, la disminución progresiva de la fotocorriente en todas las curvas es característico de los semiconductores. En conjunto, estos resultados apoyan que la condición de 35V y 90 min sigue siendo las más adecuadas entre las evaluadas, y permiten plantear la hipótesis de que una estructura más definida de nanotubos y con menos nanogras favorece estas propiedades.

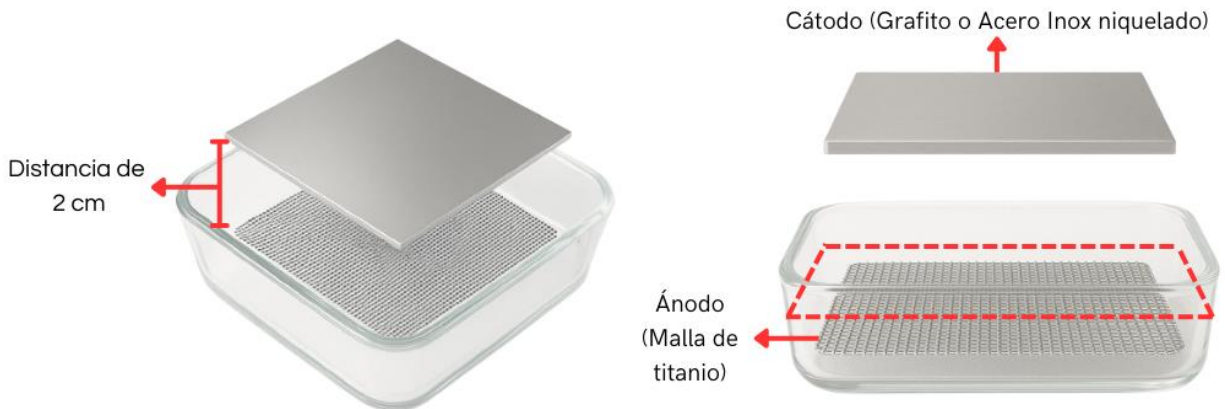
5.3 Efecto de la relación área cátodo/ánodo y material catódico.

5.3.1 Disposición y montaje

El aumento en el tamaño de la malla para el estudio de la relación de áreas entre cátodo/ánodo y el material catódico, representó un desafío para la ejecución de los procesos experimentales, dado que estos habían sido previamente adaptados para secciones pequeñas de material. Esta ampliación requirió ajustes metodológicos importantes, especialmente en lo relacionado con la disposición del sistema de anodización, con el fin de asegurar potencialmente una mejor distribución del campo eléctrico y un uso eficiente del electrolito.

Figura 11.

Disposición de la celda electroquímica para la anodización de mallas 7x10 y 15x15 cm



Nota: Realizado por el autor.

En respuesta a estos retos, se diseñó la disposición experimental mostrada en la Figura 11, la cual cambia la orientación de los electrodos en función de favorecer un campo eléctrico uniforme sobre toda la superficie de la malla al aplicar el potencial. Además, esta configuración presenta la ventaja de minimizar el consumo de electrolito, ya que el recipiente se llena hasta el nivel indicado por la línea punteada en la imagen, que corresponde a la altura del cátodo que mantiene una distancia entre electrodos de aproximadamente 2 cm, lo cual es igual con respecto a la anodización de pequeñas muestras. Visualización detallada del montaje consultar al Apéndice B.

5.3.2 Morfología.

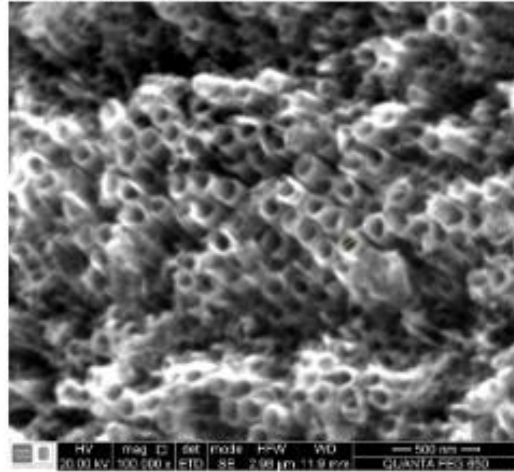
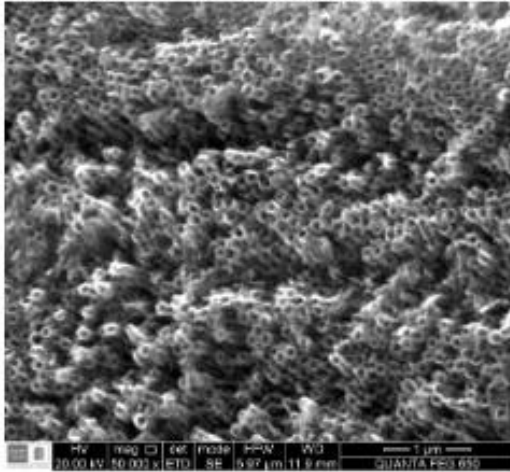
5.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para poder llevar a cabo la caracterización en esta etapa, debido al tamaño de las mallas estas tuvieron que recortarse (ver apéndice F). En la Figura 12 y 13 se muestran las imágenes SEM obtenidas para las muestras de la tercera etapa divididas en el material catódico y tamaño de malla, todas las muestras se anodizaron a 35V durante 90 min y se presentan las imágenes a 50.000X y 100.000X. resultados completos en el Apéndice D.

Figura 12.

Imágenes SEM muestras Acero inoxidable niquelado a diferentes aumentos (izquierda 50.000X, derecha 100.000X)

A) Muestra 7x10 cm, Acero inoxidable niquelado



B) Muestra 15x15 cm, Acero inoxidable niquelado

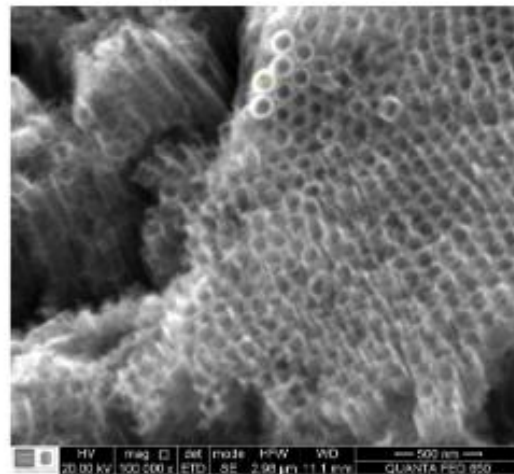
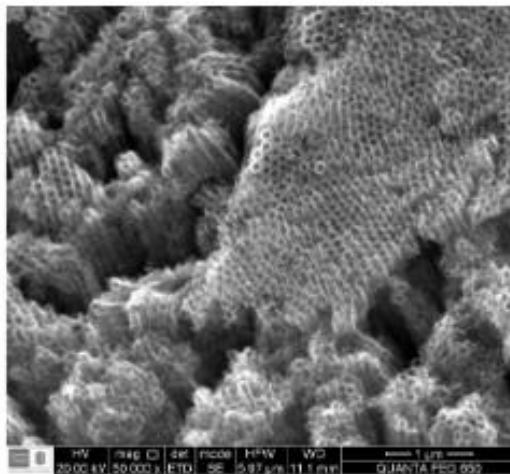
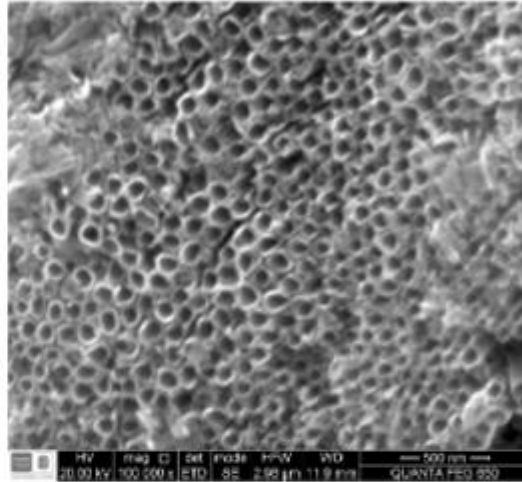
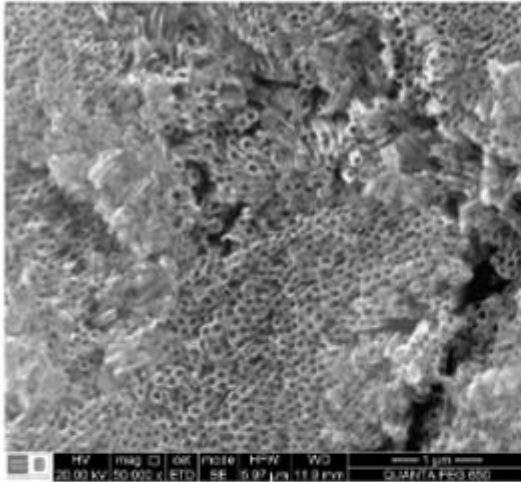
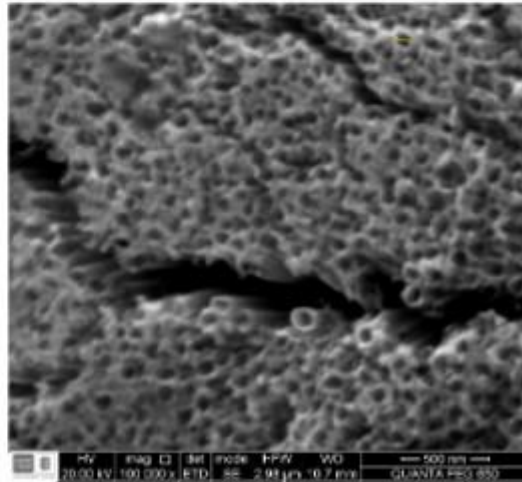
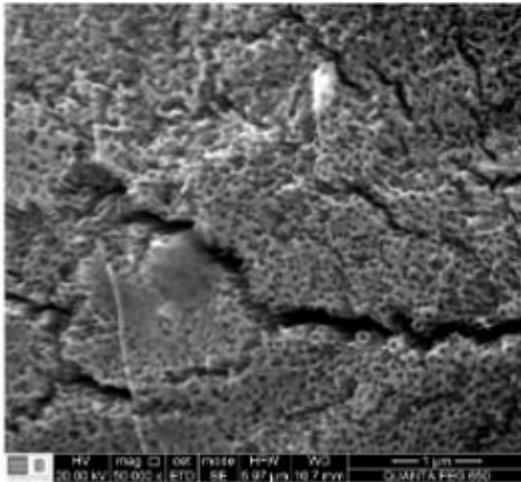


Figura 13.

Imágenes SEM muestras grafito a diferentes aumentos (izquierda 50.000X, derecha 100.000X)

A) Muestra 7x10 cm, Grafito**B) Muestra 15x15 cm, Grafito**

Uno de los aspectos más destacables en las muestras obtenidas durante la tercera etapa del trabajo es la reducción del nanograss, lo cual evidencia que el paso metodológico adicional descrito anteriormente e implementado en el electropulido fue efectivo. Las imágenes SEM obtenidas a 50.000X revelan superficies densamente cubiertas por nanotubos; si bien no se logró una uniformidad completa, las estructuras formadas presentan estructuras definidas y bien desarrolladas, indicativo de que la disposición de los electrodos en el montaje planteado fue

adecuada en pro de favorecer una correcta distribución del campo eléctrico, condición indispensable para la formación de arreglos de NT-TiO₂ en las superficies.

Con respecto al material del cátodo se obtuvieron arreglos muy similares, con un rango de 90 a 120 nm en el diámetro de los nanotubos en ambos materiales y formas circulares definidas, esto indica que tanto el grafito como el acero inoxidable niquelados se desempeñaron correctamente en la formación de los nanotubos.

El factor que mostró mayor influencia sobre la morfología fue el tamaño de la malla, particularmente vinculado con la relación de área cátodo/ánodo. En las mallas de 15x15 cm, donde la relación es cercana a 1, se observaron arreglos más desordenados, con zonas que presentan variaciones en la altura de los nanotubos y micro defectos en el crecimiento. En contraste, las mallas de 7x10 cm, con una relación área cátodo/ánodo de aproximadamente de 3,2, mostraron arreglos mucho más ordenados y homogéneos, sin cambios bruscos en la altura de los nanotubos y con una baja presencia de defectos, así como más densidad de nanotubos en su superficie, evidencia que sugiere en primera instancia que una relación mayor de área cátodo/ánodo favorece significativamente la formación ordenada de nanotubos probablemente teniendo una influencia directa entre la interacción de la superficie de la malla con el campo eléctrico.

5.3.2.2 Adherencia

La figura 14 muestra la prueba de adherencia llevada a cabo basándose en la norma ASTM D3359-09 [28] empleando cinta adhesiva y observando la separación de la película. Aunque esta prueba proporciona un resultado de carácter cualitativo, permite obtener una apreciación sobre la naturaleza de la película formada por anodización. En ninguno de los casos evaluados se observó desprendimiento de la película respecto al sustrato, lo cual evidencia una adherencia significativa en comparación con la alcanzada mediante sol-gel [21].

Figura 14.

Prueba de adherencia muestras tercera etapa.

	Acero inox AISI 304 niquelado	Grafito	Desprendimiento
15x15cm (Relación: 1)			Sin desprendimiento
7x10 cm (Relación: 3,2)			Sin desprendimiento

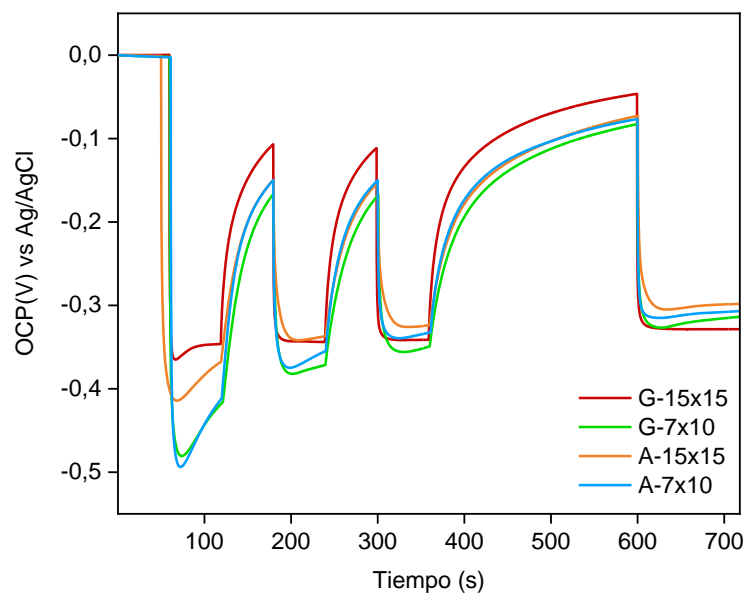
5.3.3 Desempeño fotoelectroquímico

5.3.3.1 Potencial de circuito abierto (OCP)

La prueba de Potencial de Circuito Abierto (OCP) se realizó con el objetivo de evaluar la respuesta fotoelectroquímica de las muestras, se presenta en la Figura 15.

Figura 15.

Variación del OCP muestras tercera etapa.



En cuanto al tamaño de la malla, se observó que la muestra de 7x10 cm presentó una mayor acumulación de carga foto inducida, superando en aproximadamente un 23 % a la respuesta registrada para la malla de 15x15 cm. Esta combinación de factores sugiere que una mayor relación área cátodo/ánodo potencia tanto el crecimiento morfológico como la respuesta fotoelectroquímica del material.

En lo que respecta al material del cátodo, se identificó una respuesta electroquímica levemente superior al emplear acero inoxidable niquelado, particularmente notable en la muestra de 15x15 cm durante los primeros ciclos de iluminación y oscuridad. No obstante, a medida que avanzó el ensayo, las curvas de potencial tendieron a estabilizarse y a mostrar diferencias mínimas entre los dos materiales de cátodo utilizados. Este comportamiento indica que el material del cátodo no tuvo una incidencia determinante en esta prueba yendo de la mano con las pequeñas variaciones mostradas en las imágenes SEM respecto a este parámetro.

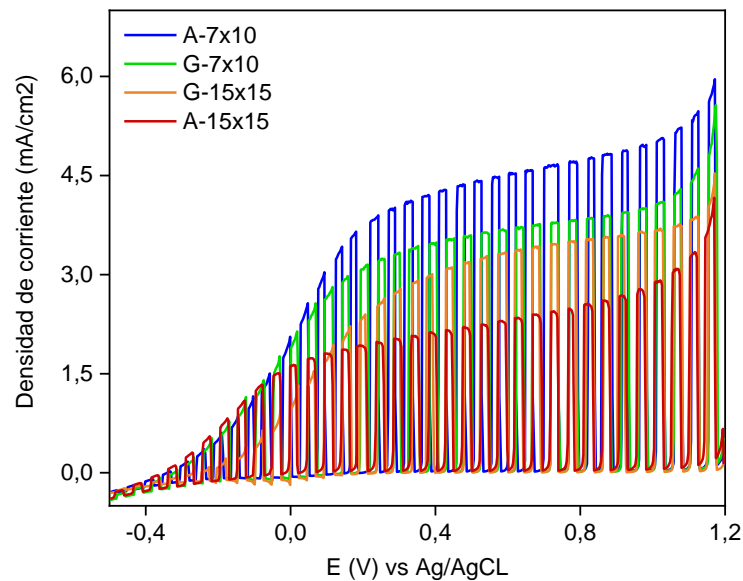
5.3.3.2 Voltamperometría Lineal de Barrido (LSV)

A continuación, en la Figura 16 se presentan los resultados LSV para la tercera etapa.

En la Figura 16 se observa que, en general, las muestras de tamaño 7x10 cm presentan una respuesta fotoelectroquímica superior a sus contrapartes de 15x15 cm, alcanzando mayores valores de densidad de corriente. Esta diferencia apoya la hipótesis que estas propiedades se ven favorecidas por una mejor forma y uniformidad de los arreglos de NT-TiO₂ que a su vez está morfológicamente influenciado por una mayor relación área cátodo/ánodo.

Figura 16.

Voltamperograma lineal de barrido muestras tercera etapa



Con respecto al material del cátodo tenemos un comportamiento más particular, ya que de forma general el acero como material catódico tuvo una mejor respuesta en cuanto a la generación de fotocorriente, salvo en las muestras de dimensiones 15x15cm donde el grafito mostro un mejor desempeño en este aspecto en el rango de 0,15V a 1,2V.

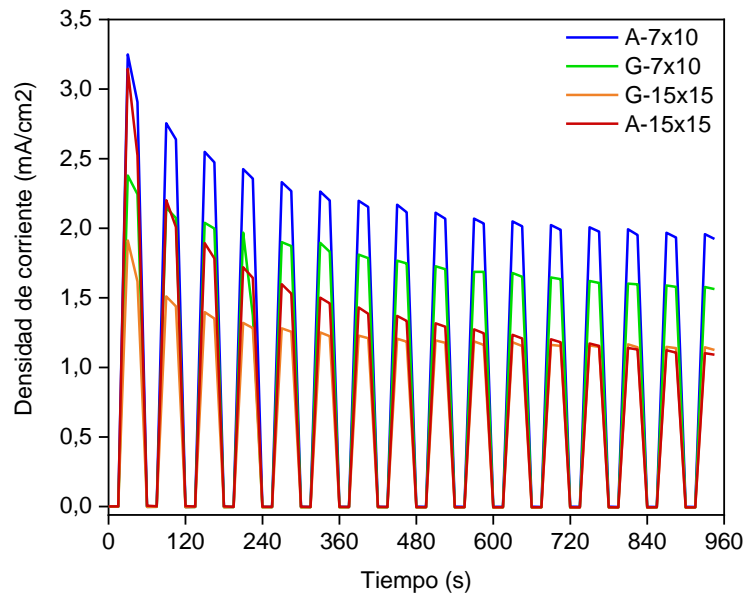
5.3.3.3 Cronoamperometría (CA)

En la Figura 17 se observan los resultados de la cronoamperometría para las muestras de la tercera etapa.

Como en las pruebas anteriores, las muestras de 7x10 cm con una relación cátodo/ánodo de 3,2 son las que generan mayor densidad de corriente. En contraste, las muestras de 15x15 cm presentan un comportamiento particular, especialmente la anodizada con acero inoxidable (A-15×15 cm), la cual muestra un pico inicial comparable al de la muestra A-7×10 cm. Sin embargo, la densidad de corriente disminuye abruptamente con el tiempo, hasta alcanzar valores similares a los de la muestra G-15×15 cm, lo que evidencia una baja estabilidad.

Figura 17.

Cronoamperograma de barrido muestras tercera etapa.



Con respecto al material, se observa de forma general una mejor respuesta en generación de fotocorriente por parte del acero (A), pero en cuanto a estabilidad destacan más las muestras de grafito (G) con curvas más suavizadas, este comportamiento se podría vincular a que en las muestras de acero hubo menor presencia de micro defectos en los arreglos de nanotubos.

Por último, de nuevo se observa una superioridad clara de la muestra anodizada con acero inoxidable niquelado en malla de 7x10 cm (A-7x10), que presenta los valores más altos de fotocorriente a lo largo de todo el ensayo, alcanzando picos iniciales de hasta 3,1 mA/cm² y luego estabilizándose en 1,92 mA/cm². Estos resultados posicionan al acero inoxidable niquelado y a la relación cátodo/ánodo de 3,2 como las condiciones más favorables exploradas en esta etapa, tanto en términos de morfología como de respuesta fotoelectroquímica. Lo anterior sugiere que estos parámetros promueven la formación adecuada de los arreglos nanotubulares, en cuanto a uniformidad y definición estructural, lo que a su vez apoya la hipótesis de que estos aspectos contribuyen a mejorar las propiedades ópticas del material.

6. Conclusiones

Concluyendo, se destaca que la implementación del electropulido como pretratamiento superficial fue significativa en este trabajo. Esta técnica no solo se postuló como una alternativa eficiente al lijado mecánico, especialmente útil en superficies irregulares, sino que además facilitó la formación de NT-TiO₂ al eliminar de manera efectiva la capa pasiva de óxido presente en el titanio. Su aplicación, permitió reducir el tiempo de preparación y ampliar el alcance del proceso hacia sustratos de mayor área, lo cual resulta fundamental en el contexto de aumento de escala. En la segunda etapa del estudio, se evaluaron distintos tiempos y voltajes de anodización, evidenciando que las condiciones de 35V durante 90 min ofrecieron los mejores resultados en respuesta fotoelectroquímica y morfología. En contraste, tiempos prolongados de 180 min favorecieron la aparición de nanograss, una estructura desordenada que no cumple con lo buscado. Para la tercera etapa, una vez fijadas las condiciones, se estudiaron distintos materiales catódicos y relaciones área cátodo/ánodo, concluyendo que una mayor relación área cátodo/ánodo favorece significativamente la formación homogénea de arreglos de NT-TiO₂, logrando superficies llenas de nanotubos y bajo nanograss. A su vez, las pruebas fotoelectroquímicas posicionaron al acero inoxidable AISI 304 niquelado sobre el grafito, evidenciando más generación de fotocorriente. En conjunto, la muestra de relación 3,2 anodizada con acero niquelado se destacó como la mejor combinación evaluada, tanto en morfología como en respuesta fotoelectroquímica.

En conclusión, este trabajo no solo demostró la viabilidad de obtener arreglos de NT-TiO₂ sobre mallas, sino que también evidenció el potencial de escalar este proceso. Los resultados obtenidos respaldan la posibilidad de emplear las mallas como fotoánodos funcionales en reactores fotoelectroquímicos, acercando el desarrollo de estas nanoestructuras a escenarios prácticos en conversión de energía.

7. Recomendaciones

- Si bien el acero inoxidable niquelado presentó la mejor respuesta, al ser usado como cátodo el depósito de níquel se sometió al proceso inverso de su adherencia, lo que generó desprendimiento del níquel y limitó los usos posibles de la placa. Se deben explorar otras opciones de deposición de níquel sobre el acero inoxidable que no sean por electrodeposición.
- En este trabajo no se monitoreó el aumento de temperatura en el electrolito. Este fenómeno fue irrelevante en todas las muestras, a excepción de las mallas de 15×15 cm, donde el calentamiento y burbujeo de la anodización llegó a ser significativo. Lo anterior sugiere que, en el futuro, para superficies más grandes se deba realizar la anodización en dos etapas o implementar algún sistema de refrigeración.
- También se recomienda hallar una forma de recuperar el etilenglicol usado. Este insumo es el principal y su costo es elevado; la forma de recuperación puede basarse en la experiencia de recuperación del electrolito en el electropulido industrial, partiendo de un valor de densidad específica y monitoreando sus variaciones.

Referencias

- [1] International Energy Agency. (2025). *Global energy review 2025*. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025>
- [2] Ramírez, J. (2023). El crecimiento de la demanda mundial de energía repuntará en 2024 tras ralentizar. *La República*. <https://www.larepublica.co/globoeconomia/el-crecimiento-de-la-demanda-mundial-de-energia-repuntara-en-2024-tras-ralentizar-3661608>
- [3] McKinsey & Company. (2023). Perspectiva energética global 2023. *McKinsey & Company*. <https://www.mckinsey.com/locations/south-america/latam/crecimiento-collection/perspectiva-energetica-global-2023/es-CL>
- [4] Dussan, A. (2014). Nanotubos de dióxido de titanio, claves para sensores ultravioleta. *Agencia iberoamericana para la difusión de ciencia y tecnología*. <https://www.dicyt.com/noticias/nanotubos-de-dioxido-de-titanio-claves-para-sensores-ultravioleta>
- [5] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). Wiley.
- [6] Li, Z., Pan, J., Bian, H., & Li, Y. Y. (2022). New explanation on formation mechanism of anodic TiO₂ nanotubes. *Materials Science and Engineering: B*, 283, 115985. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115985>
- [7] Macak, J. M., Hildebrand, H., Marten-Jahns, U., & Schmuki, P. (2008). Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621(2), 254–266. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.005>
- [8] Valota, A., Curioni, M., Leclere, D. J., Skeldon, P., Falaras, P., & Thompson, G. E. (2010). Influence of applied potential on titanium oxide nanotube growth. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12), K243–K248. <https://doi.org/10.1149/1.3494155>

- [9] Hou, X., Lund, P. D., & Li, Y. (2021). Controlling anodization time to monitor film thickness, phase composition and crystal orientation during anodic growth of TiO₂ nanotubes. *Electrochemistry Communications*, 129, 107168. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107168>
- [10] Puga, M. L., Venturini, J., ten Caten, C. S., & Bergmann, C. P. (2022). Influencing parameters in the electrochemical anodization of TiO₂ nanotubes: Systematic review and meta-analysis. *Ceramics International*, 48(15), 21856–21872. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.059>
- [11] Ika, M., Diah, F., & Azahra, S. (2023). Effect of cathode material on the morphology and osseointegration of TiO₂ nanotube arrays by electrochemical anodization technique. *Surface and Coatings Technology*, 460, 129836. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129836>
- [12] Zwilling, V., Ceretti, E. D., Forveille, A. B., David, D., Perrin, M. Y., & Aucouturier, M. (1999). Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and Ti–6Al–4V alloy. *Surface and Interface Analysis*, 27(7), 629–637.
- [13] Szkoda, M., Trzciński, K., Zarach, Z., Roda, D., Łapiński, M., & Nowak, A. P. (2021). Scaling up the process of titanium dioxide nanotube synthesis and its effect on photoelectrochemical properties. *Materials*, 14(19), 5686. <https://doi.org/10.3390/ma14195686>
- [14] Sun, L., Zhang, S., Sun, X. W., Wang, X., & Cai, Y. (2010). Double-sided anodic titania nanotube arrays: A lopsided growth process. *Langmuir*, 26(22), 18127–18133. <https://doi.org/10.1021/la103390s>

- [15] Sun, L., Wang, X., Li, M., Zhang, S., & Wang, Q. (2014). Anodic titania nanotubes grown on titanium tubular electrodes. *Langmuir*, 30(19), 5622–5628. <https://doi.org/10.1021/la500050q>
- [16] Gulati, K., Santos, A., Findlay, D., & Losic, D. (2015). Optimizing anodization conditions for the growth of titania nanotubes on curved surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(27), 16033–16045. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03383>
- [17] Zhang, W., Sun, Y., Tian, R., Gao, Q., Wang, J., Liu, Y., & Yang, F. (2023). Anodic growth of TiO₂ nanotube arrays: Effects of substrate curvature and residual stress. *Surface & Coatings Technology*, 459, 129783. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129783>
- [18] Jaramillo-Gutiérrez, M. I., Aparicio-Mauricio, G., Pedraza-Avella, J. A., Rivero, E. P., & Cruz-Díaz, M. R. (2025). Indirect oxidation of an anionic surfactant present in produced water in a tubular photoelectrochemical reactor with concentric expanded meshes: Experimental study and mathematical modeling. *Electrochimica Acta*, 517, 145721. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.145721>
- [19] Carreño Lizcano, M. I. (2024). *Desarrollo de un sistema fotoelectroquímico para la producción de H₂ a partir de agua contaminada con sulfuro* [Tesis doctoral, Universidad Industrial de Santander]. Escuela de Ingeniería Química.
- [20] Rosas Barrera, K. L. (2020). *Modificación superficial de nanoestructuras de dióxido de titanio y hematita para aplicaciones en conversión de energía* [Tesis doctoral, Universidad Industrial de Santander]. Escuela de Ingeniería Química.
- [21] Cardozo Gualdrón, J. C. (2016). *Evaluación de la estabilidad y fotoactividad de S-TiO₂ soportado sobre mallas metálicas para la degradación del surfactante Shell ENORDET 0242 presente en aguas de producción de petróleo utilizando un reactor tubular*

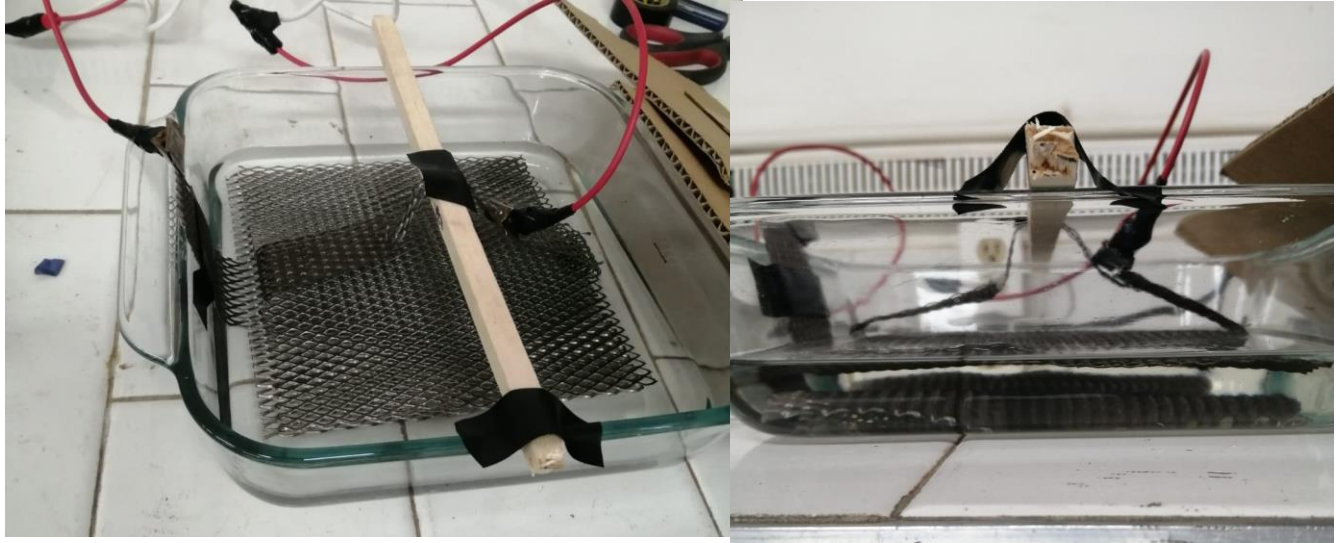
y luz visible [Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander]. Escuela de Ingeniería Química.

- [22] ASTM International. (2021). *ASTM E1558-09(2021), Standard guide for electrolytic polishing of metallographic specimens*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E1558-09R21>
- [23] Acevedo-Peña, P., & González, I. (2014). Relation between Morphology and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanotubes Arrays Grown in Ethylene Glycol/Water. *Procedia Chemistry*, 12, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.12.038>
- [24] Acevedo-Peña, P., Gonz, I., Vázquez, G., & Manríquez, J. (2011). *Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ITO*. 34(3), 390–396.
- [25] Rodríguez Galeano, T. F. (2020). *Efecto del tiempo de anodización sobre las propiedades fotoelectroquímicas de nanotubos de TiO₂* [Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander]. Escuela de Ingeniería Química.
- [26] Sang, L., Zhao, Y., Niu, Y., & Bai, G. (2018). Efficient suppression of nanograss during porous anodic TiO₂ nanotubes growth. *Applied Surface Science*, 427, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.216>
- [27] Fraucene, H., Hatem, D., Vacandio, F., & Pasquinelli, M. (2019). TiO₂ nanotubes with nanograss structure: The effect of the anodizing voltage on the formation mechanism and structure properties. *Journal of Electronic Materials*, 48(4), 2046–2054. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-06951-y>

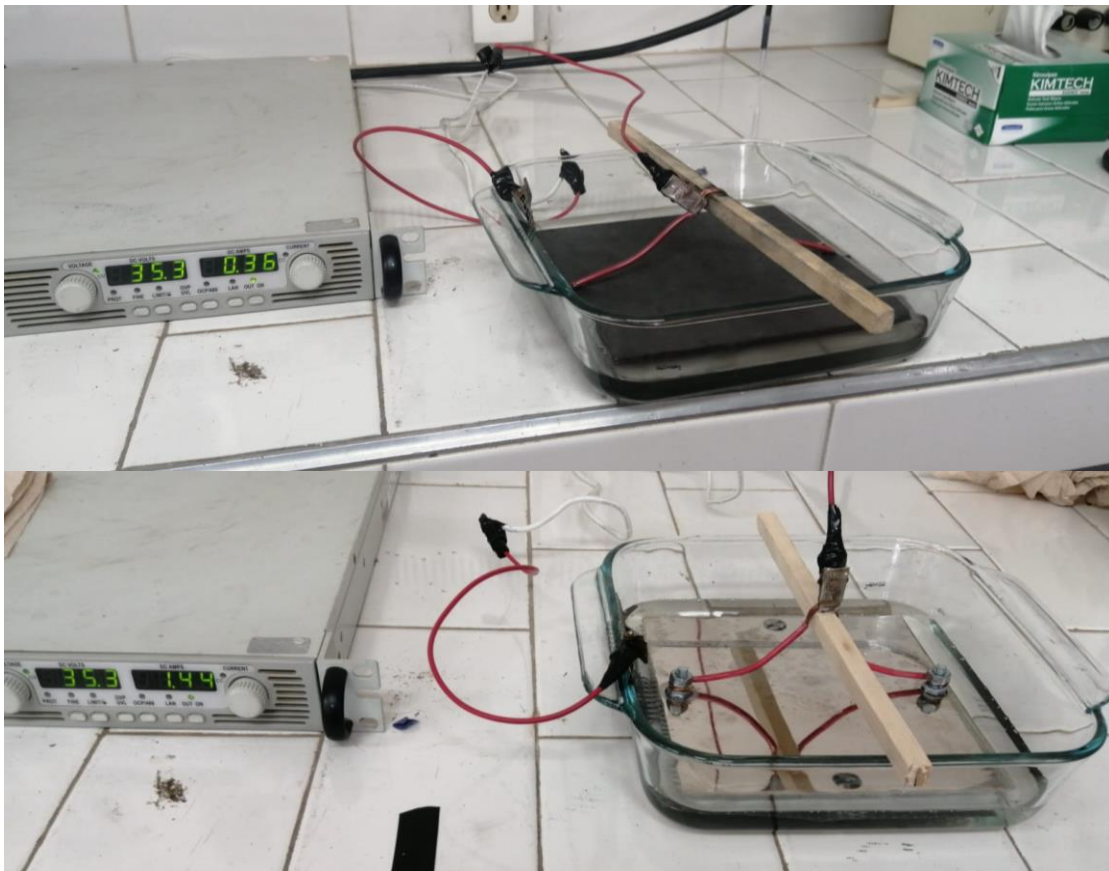
- [28] ASTM International. (2009). *ASTM D3359-09: Standard test methods for measuring adhesion by tape test*. ASTM International.
<https://doi.org/10.1520/D3359-09>
- [29] Ma, Yi; Wang, Xiuli; Jia, Yushuai; Chen, Xiaobo; Han, Hongxian; Li, Can (2014). Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews*. doi:10.1021/cr500008u
- [30] Scholz, F. (2010). *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Springer.
- [31] Ghicov, A., & Schmuki, P. (2009). Self-ordering electrochemistry: A review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. *Chemical Communications*, (20), 2791–2808.
<https://doi.org/10.1039/b822726h>
- [32] Yasuda, K., & Schmuki, P. (2007). Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(12), 4053–4061.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.023>
- [33] Roy, P., Berger, S., & Schmuki, P. (2011). TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(13), 2904–2939.
<https://doi.org/10.1002/anie.201001374>

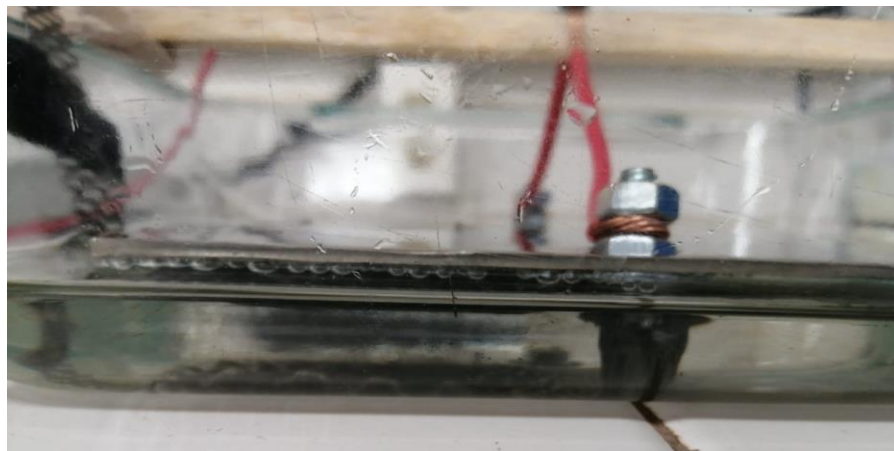
Apéndices

Apéndice A: Montaje electropulido

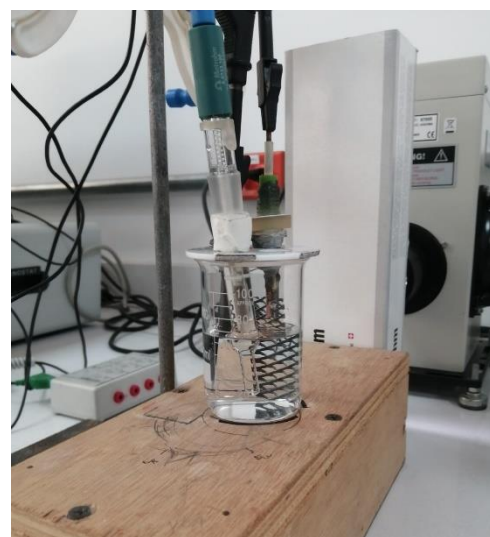
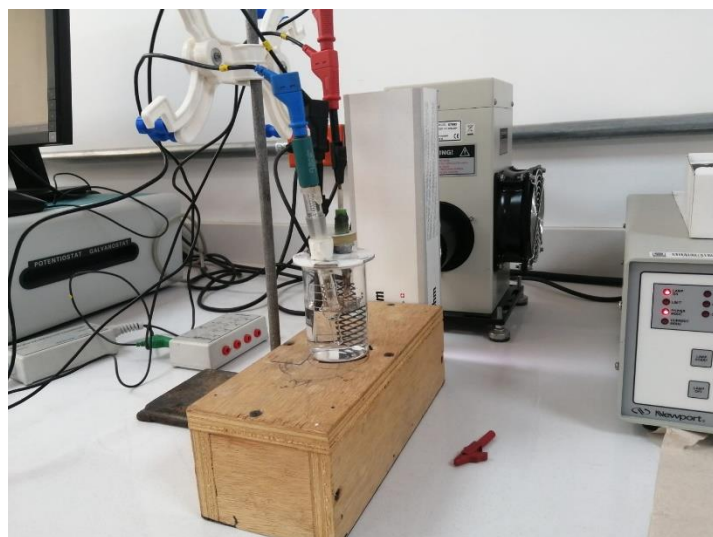


Apéndice B: Montaje crecimiento escalado

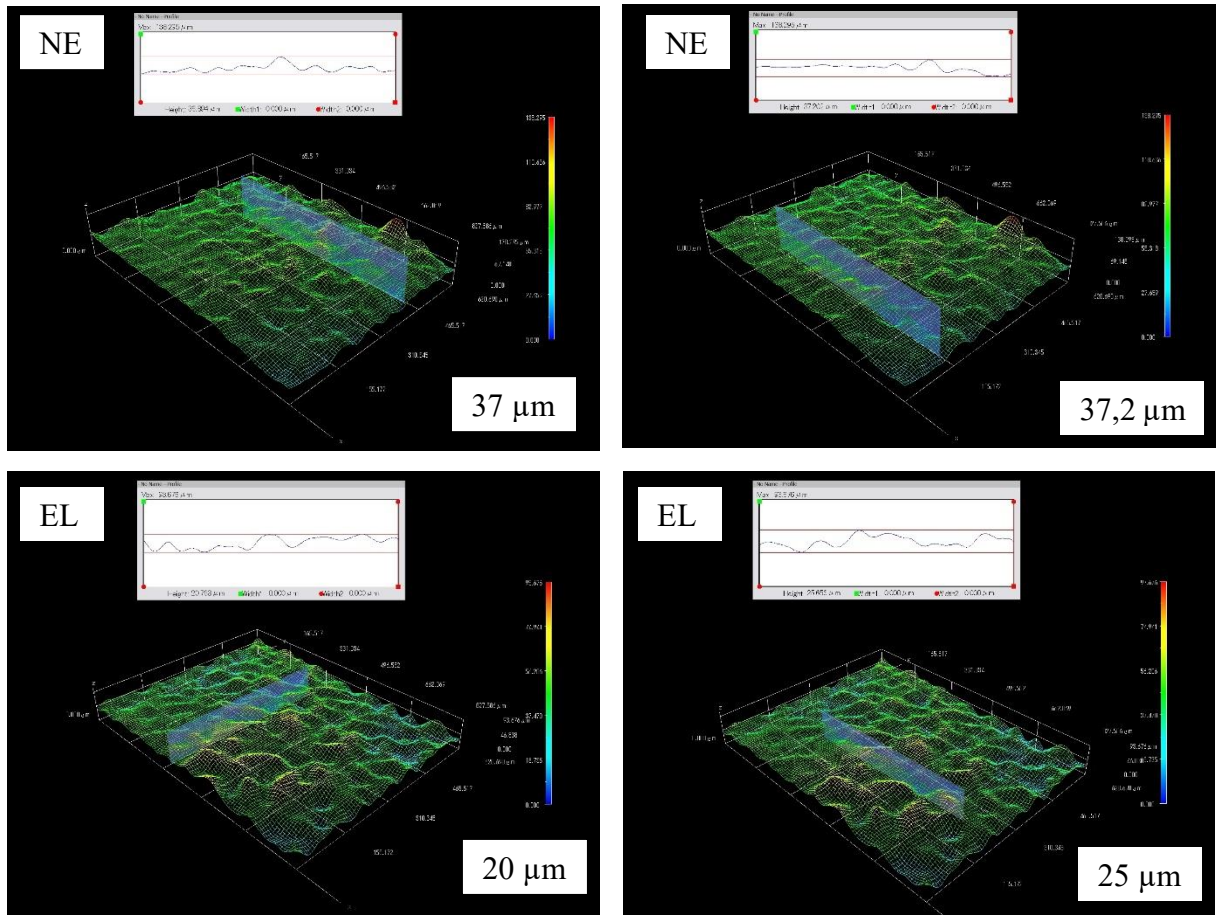




Apéndice C: Montaje pruebas electroquímicas

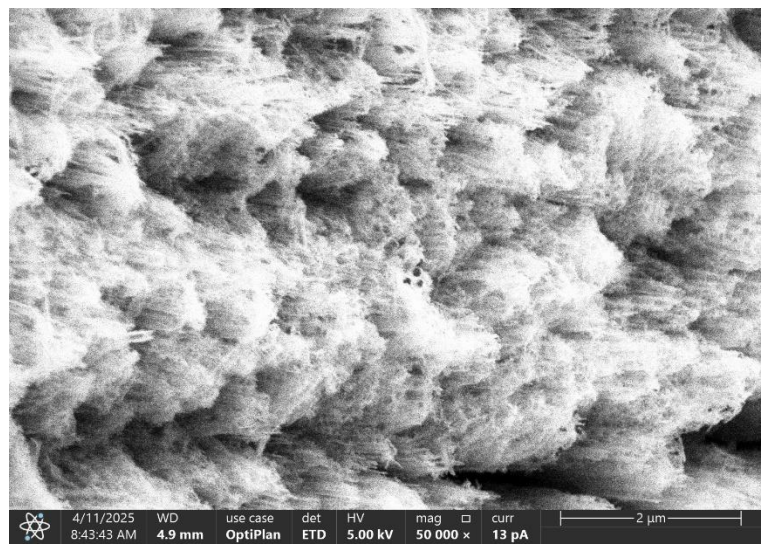
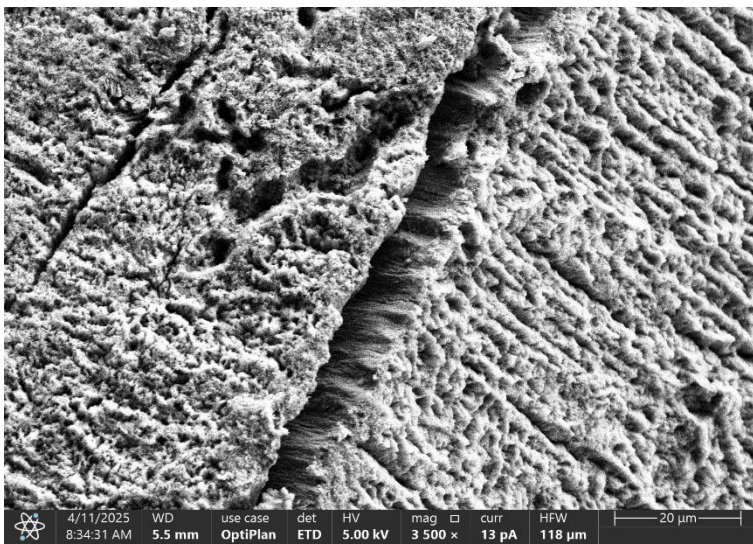


Apéndice D: Resultados completo microscopia confocal.

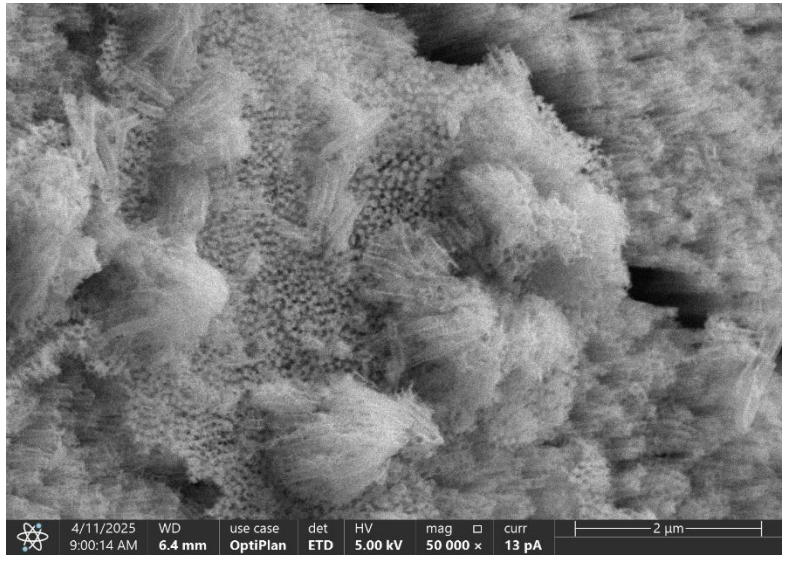
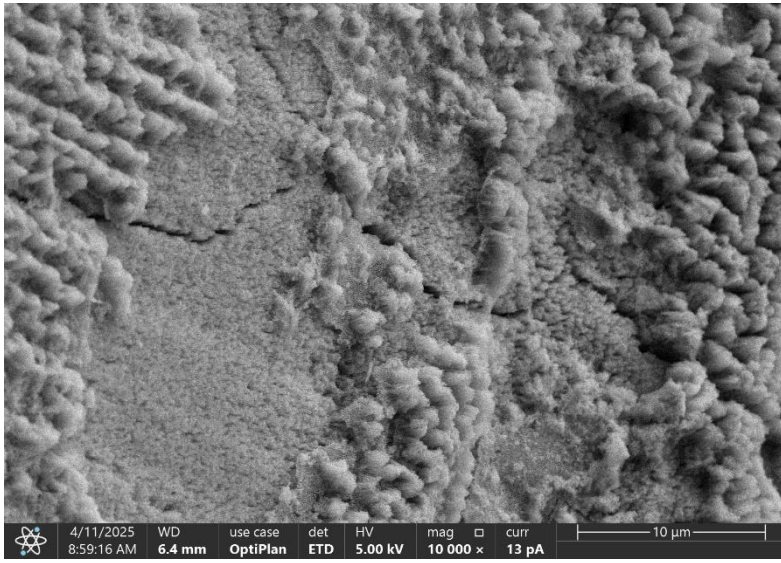


Apéndice E: Resultados SEM primera etapa.

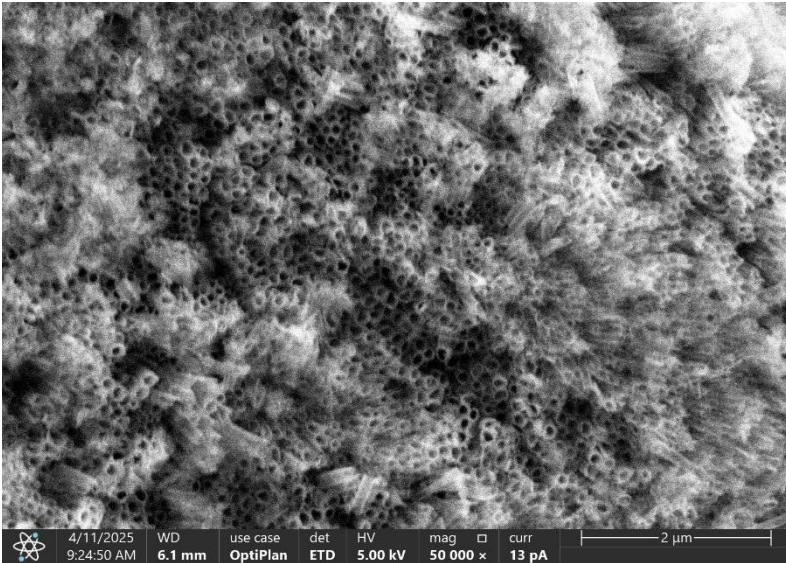
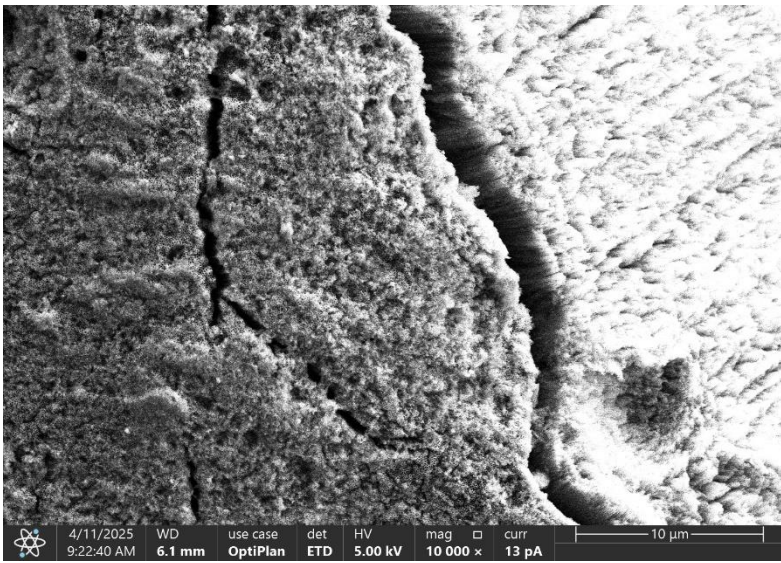
1) 40v y 3h



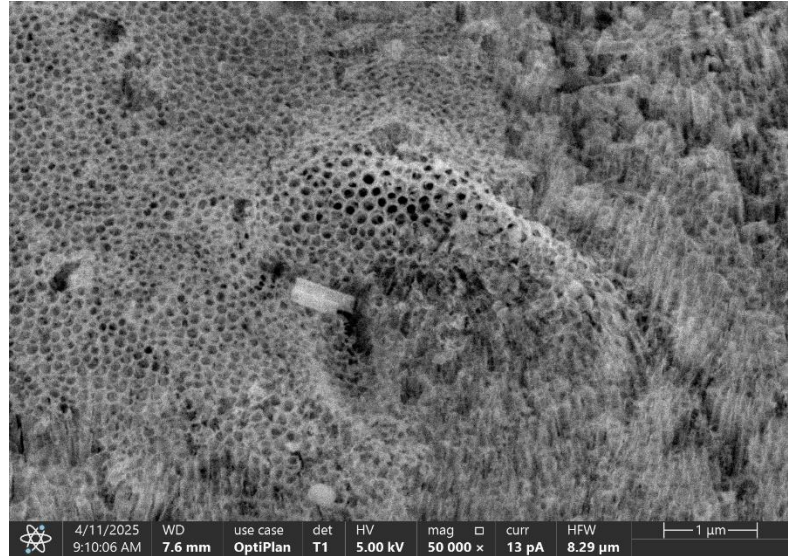
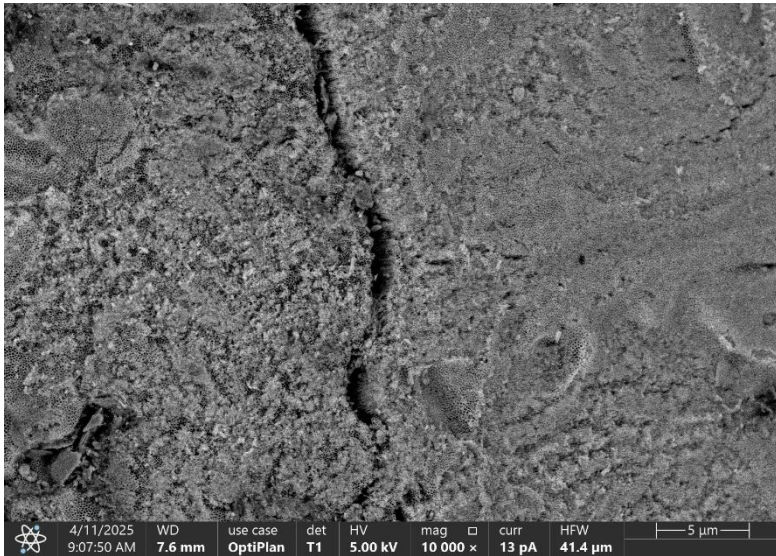
2) 35v y 3h



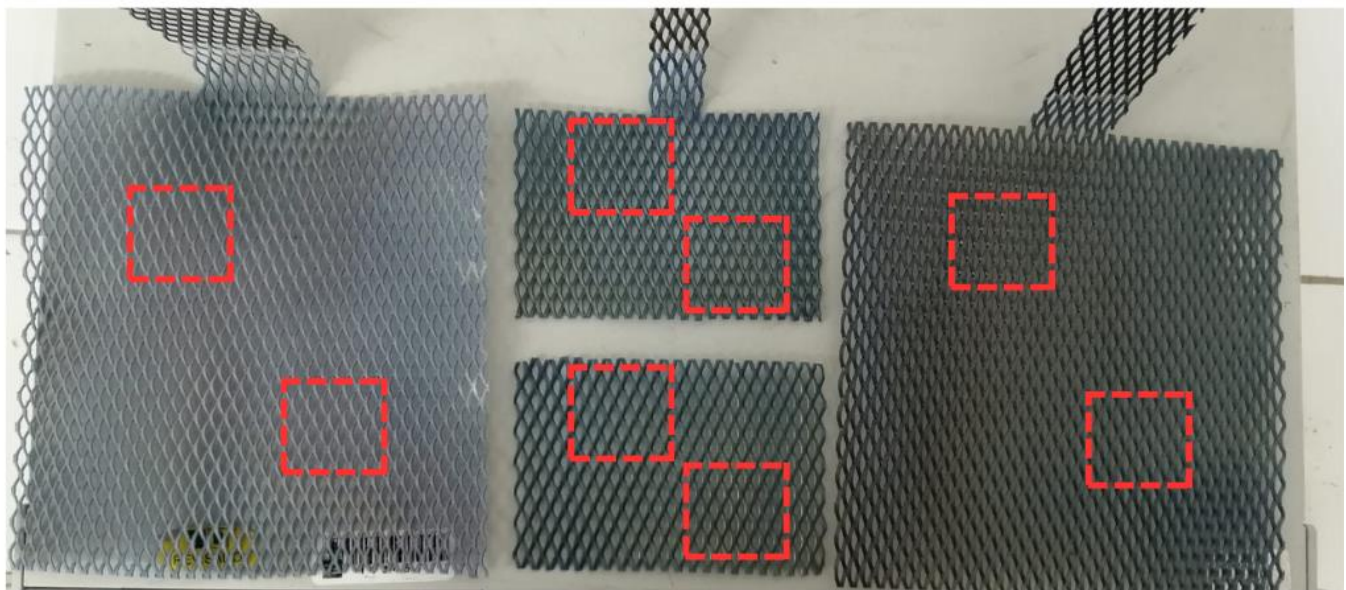
3) 35v y 90min



4) 40v y 90min



Apéndice F: Secciones recortadas de las mallas para la caracterización de la tercera fase.



Apéndice G: Resultados SEM tercera etapa

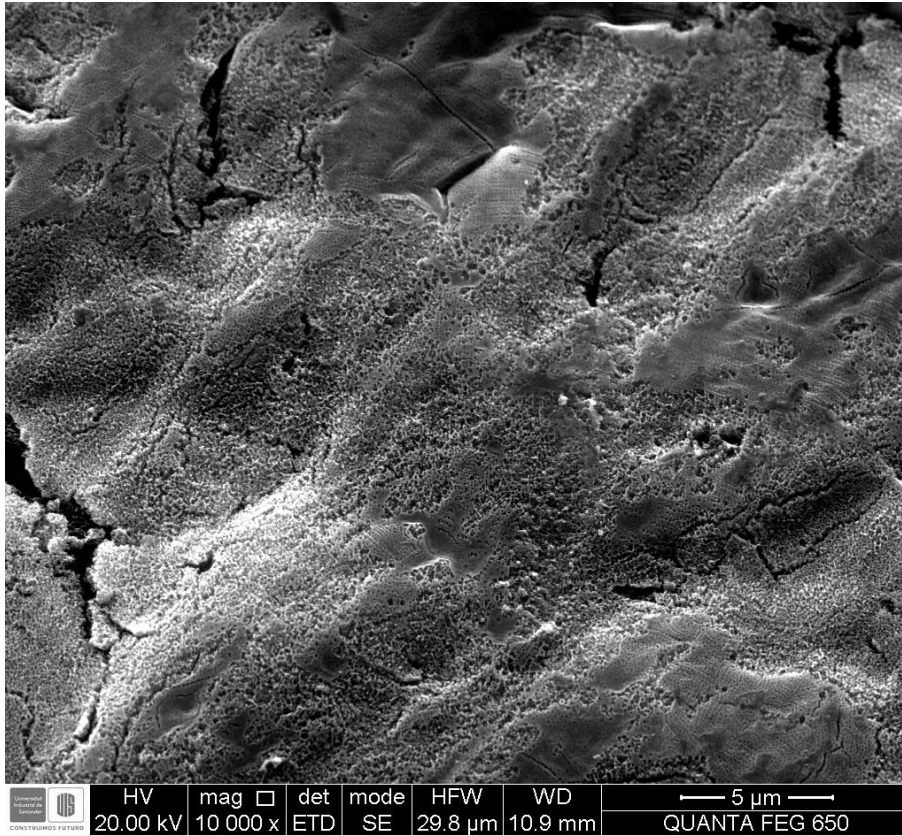
1) Acero inoxidable AISI 304 niquelado – Dimensiones de malla 15x15 cm



2) Acero inoxidable AISI 304 niquelado – Dimensiones de malla 7x10 cm



3) Grafito – Dimensiones de malla 15x15 cm



4) Grafito – Dimensiones de malla 7x10cm

