

# EVALUACIÓN DE LA PROPIEDADES SEMICONDUCTORAS DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO DE TITANIO SOBRE EL SUSTRATO VIDRIO/Ti/TiO<sub>2</sub> EN UNA SOLUCIÓN ÁCIDA DILUIDA

## SEMICONDUCTOR PROPERTIES OF TITANIUM OXIDE FORMED ON GLASS/Ti/TiO<sub>2</sub> SUBSTRATES IN DILUTED ACID SOLUTION

F.A. Filippin<sup>a</sup>, E. Santos<sup>b</sup>, L.B. Avalle<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca  
Av. Belgrano 300 – (4700) Catamarca – Argentina

<sup>b</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola de Córdoba. CONICET-UNC.  
Medina Allende, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba – Argentina

Recibido: 02/04/17; Aceptado: 09/05/17

El titanio (Ti) es un material termodinámicamente estable ante la corrosión, debido a la presencia de una película de óxido pasiva sobre su superficie formada espontáneamente. La película de óxido pasiva está compuesta de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) que puede ser formada por oxidación térmica o por anodización; estas presentan características de un semiconductor. Las propiedades semiconductoras de películas de óxido formadas anódicamente, han sido interpretadas por representaciones gráficas de *Mott-Schottky*. En esta presentación se utilizó el modelo de *Mott-Schottky* para calcular las propiedades electrónicas de la superficie semiconductor de un sustrato vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> crecido potenciodinámicamente, a un potencial de formación de la película de óxido anódico de  $E_f = 1,85$  V vs ENH (electrodo normal de hidrógeno) en 0,01M HClO<sub>4</sub>. Bajo las condiciones experimentales descritas en este trabajo el electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> presenta un comportamiento de un semiconductor tipo-n y una concentración de vacantes de oxígeno del orden de 10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>. Finalmente, el óxido anódico formado sobre el sustrato vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> fue estable antes y después de los ensayos realizados.

*Palabras clave:* Dióxido de titanio, anodización, *Mott-Schottky*.

The spontaneously formed TiO<sub>2</sub> film on titanium metal confers high resistance properties to corrosion in different environments. Titanium oxide films can be formed by thermal and electrochemical external perturbations up to different thicknesses, these present characteristics of a semiconductor. The semiconductor properties of anodically formed oxide films have been interpreted by graphic representations of *Mott-Schottky*. In this report, the TiO<sub>2</sub> growth was carried out using potentiodynamic conditions, where the highest positive potential limit  $E_f$  was 1.85 V vs NHE (Normal Hydrogen Electrode) in 0.01 M HClO<sub>4</sub>. The oxide formed was stable in the potential region studied in this report. By *Mott-Schottky* analysis the electrode glass/Ti/TiO<sub>2</sub> has a concentration of oxygen vacancies of the order of 10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>. From this result the oxide films have proved to have n-type semiconductor characteristics.

*Keywords:* Titanium dioxide, Anodization, *Mott-Schottky*.

### I. INTRODUCCIÓN

Los óxidos metálicos presentan estructuras electrónicas que van desde aislantes a semiconductores, metales y superconductores. En una estructura aislante típica un *band gap* de energía se encuentra entre la banda de valencia (ocupada), formada principalmente por estados de oxígeno y la banda de conducción (vacía), compuesta por estados metálicos. Un *band gap* grande indica una estabilización alta de los niveles de oxígeno y una desestabilización de los niveles metálicos que corresponde a materiales inertes, tradicionalmente, (MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por el contrario, el *band gap* pequeño está asociado con una reactividad alta, los niveles de oxígeno en la banda de valencia se encuentran desestabilizados y los niveles metálicos están estabilizados (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Los sistemas más reactivos como TiO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> (dióxido de estaño) son óxidos semiconductores, con un *band gap* aproximadamente de 3 eV, que pueden ganar o perder

oxígeno. En otras palabras, tienen una deficiencia de oxígeno ajustable debido a las vacantes del mismo<sup>1,2,3</sup>.

El titanio (Ti) es un material termodinámicamente estable ante la corrosión, debido a la presencia de una película de óxido pasiva sobre su superficie formada espontáneamente. La película de óxido pasiva está compuesta de TiO<sub>2</sub> que puede ser formada por oxidación térmica o por anodización. Cuando las películas de óxido son formadas por anodización sobre un sustrato de Ti, éstas presentan características de un semiconductor *tipo n*, producido por una alta concentración de vacancias de oxígeno, las cuales son especies donoras de electrones<sup>4,5,6</sup>.

Las propiedades semiconductoras de películas de óxido formadas anódicamente, han sido interpretadas por representaciones gráficas de *Mott-Schottky*<sup>7,8,9</sup>. En el caso de un semiconductor *tipo n*, cuando el nivel donador está situado entre el nivel de Fermi y la banda de conducción, el modelo de *Mott-Schottky* puede ser usado para calcular las propiedades electrónicas de la superficie semiconductor del electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub>,

así como el potencial de banda plana y la densidad de donores<sup>10</sup>. La aproximación implica determinar la capacidad del semiconductor ( $C_{SC}$ ) en la región de carga espacial (distribución de las cargas dentro de la región del semiconductor a una distancia aproximadamente del orden de 20 a 30 Å), como una función del potencial del electrodo aplicado<sup>11</sup> ( $E$ ) (ver ecuación 1).

$$\frac{1}{(C_{SC})^2} = \left( \frac{2N_A}{FND\epsilon_r\epsilon_0} \right) \left( E - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (1)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $N_D$  es la densidad de donores (concentración de las vacancias de oxígeno),  $F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ Cmol}^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa para el óxido de Ti ( $\epsilon_r = 56$ )<sup>12</sup>,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8,854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ ),  $E$  es el potencial medido al cual se realiza la determinación,  $E_{fb}$  es el potencial de banda plana (valor del potencial en el cual el nivel de Fermi del semiconductor es igual al de la solución y no hay doblamiento de bandas),  $R$  la constante de los gases ( $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) y  $T$  la temperatura absoluta en Kelvin, en este caso la temperatura ambiente (298 K).

Los datos en literatura muestran que las propiedades electrónicas son dependientes del potencial de formación de la película, del espesor de la película formada sobre el sustrato, la velocidad de barrido, el potencial aplicado y el pre-tratamiento de la superficie sobre la cual se crece el óxido anódico<sup>4</sup>.

En el presente trabajo se evalúan, por medio de técnicas electroquímicas, las propiedades semiconductoras de la película de óxido formada anódicamente sobre un sustrato de Ti en una solución ácida diluida.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Para los experimentos electroquímicos se utilizó una celda de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo un rectángulo de vidrio recubierto con una lámina delgada de Ti de 2  $\mu\text{m}$  de espesor con una pureza de 99,8%, suministrado por la compañía Mateck cuyas dimensiones son 10X30X1 mm. Con el fin de conseguir una superficie limpia y reproducible, el electrodo de trabajo ha sido lavado con abundante agua Milli-Q y acetona-etanol a temperatura ambiente. Los rectángulos de vidrio/Ti fueron cubiertos en un soporte de teflón dejando expuesta sólo su área geométrica de trabajo de 1  $\text{cm}^2$ . Se utilizó un electrodo auxiliar de alambre de Pt, y el electrodo de referencia fue el Ag/AgCl saturado en KCl ( $E_{\text{Ag/AgCl}} = +0,229 \text{ V vs ENH}$ ). Todos los potenciales de los electrodos hacen referencia a escala de ENH.

La película de óxido anódico fue formada potenciodinámicamente en una solución de 0,01M  $\text{HClO}_4$  ( $\text{pH} = 2$ ) en un intervalo de potencial entre  $E_i = -0,35 \text{ V}$  y  $E_f = 1,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$  (KCl saturado) con una velocidad de barrido de  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$  (electrodos vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub>). La velocidad de barrido se inició en sentido negativo y se estabilizó la respuesta J-E, sosteniendo el potencial de electrodo

15 minutos en el valor correspondiente al potencial final  $E_f$ . Los experimentos de voltamperometría cíclica (CV) se realizaron con un Potenciostato – Galvanostato Metrohm- Autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora.

Los valores de la capacidad fueron obtenidos a través del comando *Mott-Schottky* del programa NOVA-AUTOLOAB<sup>13</sup>, con un circuito equivalente  $R_S-C_{CS}$ . Donde  $R_S$  es la resistencia en la solución y  $C_{CS}$  la capacidad de la capa del óxido que describe el comportamiento de la película de óxido crecida electroquímicamente, utilizando una conexión en serie de los análogos eléctricos.

En cada experimento, la solución fue desoxigenada mediante burbujeo continuo de nitrógeno gaseoso de alta pureza (99,999%, AGA) y a temperatura ambiente.

## III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Formación de la película de óxido anódico de Ti

El sustrato vidrio/Ti fue oxidado anódicamente en 0,01M  $\text{HClO}_4$  bajo condiciones potenciodinámicas. La figura 1 muestra el voltamograma cíclico (VC) obtenido para el electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> en un intervalo de potencial entre 0 V y 1,85 V vs ENH, empleando una velocidad de barrido de potencial de 50  $\text{mVs}^{-1}$ .

La medición de VC se inició a partir de 1,3 V vs ENH en una dirección de barrido hacia potenciales ( $E$ ) positivos decrecientes, donde la densidad de corriente ( $J$ ) aumenta lentamente hasta alcanzar el límite inferior catódico en 0 V vs ENH. A continuación, se invierte el sentido del barrido hacia la dirección de valores de  $E$  positivos crecientes. En el intervalo desde 0,34 V hasta 1,24 V la  $J$  es baja y se observa la región de la doble capa, donde solamente toman lugar los procesos capacitivos. Luego,  $J$  asciende abruptamente hacia valores positivos donde tiene lugar el crecimiento del óxido anódico. Una vez alcanzado el límite superior anódico en 1,85 V vs ENH, la dirección del barrido se invierte. En el barrido inverso  $J$  disminuye con un comportamiento que es típico de los metales válvula<sup>14</sup>. El óxido se forma irreversiblemente donde, en una primera etapa, hay una rápida disminución de  $J$  seguida de un descenso lento hasta llegar a un valor cercano a cero. Las flechas rojas de la figura 1 indican la dirección del barrido de potencial.

Del análisis de la figura 1 se observan los diferentes parámetros electroquímicos como lo son, el potencial en que empieza a crecer la película de óxido  $E_{onset}^1$  y el potencial de inicio de la reacción de desprendimiento de oxígeno  $E_{onset}^2$ . A potenciales por encima de  $E_{onset}^2$  la  $J$  aumenta rápidamente con una pequeña contribución de la corriente debida a la formación del óxido potenciodinámico. No se observa una reducción del óxido anódico, crecido potenciodinámicamente, en el intervalo del potencial entre 0 y 1,3 V vs ENH.

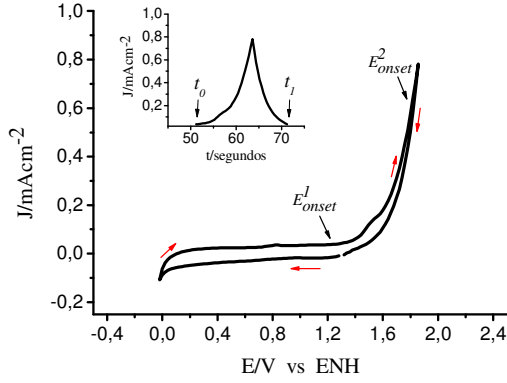


Figura 1: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> en 0,01M HClO<sub>4</sub> saturado con N<sub>2</sub>; v = 50 mVs<sup>-1</sup> a 25°C. El inset muestra un perfil de J vs t. Área geométrica del electrodo 1cm<sup>2</sup>.

La tabla 1 muestra los valores de los parámetros mencionados, además del potencial de circuito abierto  $E_{OCP}$ . Estos valores de potenciales son utilizados para la determinación del estado inicial del sistema y el estudio de inicio de los procesos electroquímicos en los diferentes materiales de electrodo.

Suponiendo la formación del óxido anódico con una eficiencia de la corriente del 100%, se puede estimar el valor del espesor del óxido anódico  $\Delta d_{\text{óxido}}$  desde el VC de la figura 1 por las siguientes ecuaciones<sup>15</sup>:

$$Q_{\text{óxido}} = \int_{t_0}^{t_1} J dt \quad (2)$$

$$\Delta d_{\text{óxido}} = \frac{M_{\text{óxido}} Q_{\text{óxido}}}{zF\rho_{\text{óxido}}} \quad (3)$$

Donde  $Q_{\text{óxido}}$  es la densidad de carga eléctrica (Ccm<sup>-2</sup>),  $J$  es la densidad de corriente (Acm<sup>-2</sup>),  $t$  es el tiempo (segundos),  $M_{\text{óxido}}$  es la masa molar del óxido (79,87 gmol<sup>-1</sup>),  $z$  es el número de electrones,  $F$  es la constante de Faraday y  $\rho_{\text{óxido}}$  representa la densidad del óxido<sup>16</sup> (3,44 ± 0,30) gcm<sup>-3</sup>.

La  $Q_{\text{óxido}}$  fue calculada por la integración numérica del perfil de  $J$  vs  $t$ , desde el inicio del crecimiento del óxido anódico en  $t_0$  hasta el momento cuando se completa el crecimiento del mismo en  $t_1$ , ver *inset* en la figura 1. Asimismo, la carga asociada a los procesos capacitivos de la doble capa fue sustraída del valor de  $Q_{\text{óxido}}$  y la carga debida al desprendimiento del oxígeno es despreciable. Finalmente, el espesor fue calculado suponiendo una perfecta estequiometría y 4-electrones<sup>15</sup>.

El valor del espesor de la película de óxido anódico  $\Delta d_{\text{óxido}}$  obtenido de la ecuación (3) y la carga del óxido anódico  $Q_{\text{óxido}}$  se muestran en la tabla 1.

El valor del  $E_{OCP}$  fue determinado luego de estabilizar el electrodo vidrio/Ti, inmerso en una solución de 0,01M HClO<sub>4</sub>, durante 60 segundos y antes de crecer el óxido potenciodinámicamente. Los parámetros  $E_{OCP}$ ,  $E_{\text{onset}}^1$ ,  $E_{\text{onset}}^2$  y el valor de  $Q_{\text{óxido}}$  informado en la tabla 1 corresponden al mejor valor de una serie de experimentos realizados y su incerteza fue

estimada por la desviación absoluta de los ensayos efectuados bajo las condiciones dadas en la figura 1. Por otra parte, la incerteza de  $\Delta d_{\text{óxido}}$  fue calculada por la propagación de la incertidumbre de  $Q_{\text{óxido}}$  y de  $\rho_{\text{óxido}}$  en la ecuación (3), usando un valor de  $2,07 \times 10^{-4}$  gC<sup>-1</sup> para el factor  $M/zF$ .

TABLA 1: Parámetros electroquímicos de la interfase vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> en 0,01M HClO<sub>4</sub>.

electrodo	$E_{OCP}$ / mV vs ENH	$E_{\text{onset}}^1$ / mV vs ENH	$E_{\text{onset}}^2$ / mV vs ENH	$\Delta d_{\text{óxido}}$ / nm	$Q_{\text{óxido}}$ / mCcm <sup>-2</sup>
vidrio/Ti/TiO <sub>2</sub>	625 ± 7	1238 ± 9	1816 ± 10	2,8 ± 0,4	4,7 ± 0,2

El espesor de la película de óxido puede variar desde unos pocos nanómetros a más de un micrómetro, esto es, de películas formadas espontáneamente sobre sustratos de Ti a películas formadas galvanostáticamente con valores altos de  $E_f$ <sup>17</sup>.

J. Pouilleau et al<sup>18</sup> estudiaron la estructura y composición de películas de TiO<sub>2</sub> crecidas en el modo galvanostático, de un disco de Ti pulido mecánicamente en una solución de 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ellos encontraron espesores de entre 23 y 62 nm, conforme aumenta el potencial  $E_f$  de 5 a 20 V aplicado al electrodo.

En literatura encontramos que la formación electroquímica de películas de TiO<sub>2</sub> en soluciones acuosas, ocurre principalmente en electrolitos altamente concentrados (> 0,1M). Los estudios en este trabajo están orientados hacia la formación y caracterización de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> en soluciones de HClO<sub>4</sub> de baja concentración, lo cual apunta al desarrollo de óxidos altamente hidratados y formados en soluciones con baja concentración de impurezas.

En un trabajo publicado por Filippini et al<sup>16</sup> se estudiaron películas de óxido de Ti formadas potenciodinámicamente sobre una lámina de Ti y un sustrato vidrio/Ti en 0,010M HClO<sub>4</sub> a 50mVs<sup>-1</sup>. Ellos encontraron que el espesor del óxido espontáneo  $d_0$  es independiente del sustrato y depende principalmente del Ti metálico y del pre-tratamiento del electrodo, con y sin control atmosférico. Del análisis de los parámetros electroquímicos de la tabla 1, realizados en este trabajo, con los valores presentados en<sup>16</sup> se verifica la afinidad electroquímica en el electrodo de vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub>, bajo las mismas condiciones experimentales y pre-tratamiento del sustrato. Finalmente, el espesor de la capa de óxido absoluto  $d$ , puede ser calculado por:

$$d = d_0 + \Delta d_{\text{óxido}} \quad (4)$$

A partir de la ecuación (4) el valor  $d$  estimado fue (4,5 ± 1,0) nm, considerando el espesor del óxido espontáneo<sup>16</sup> y el espesor de la película de óxido anódico para un valor de  $E_f = 1,85$  V vs ENH.

El valor  $d$  determinado, bajo las condiciones experimentales y pre-tratamiento del electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> realizados en este trabajo, se consideró para la evaluación de las propiedades semiconductoras de la película de óxido sobre el electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub>.

Luego del crecimiento del óxido anódico, la película fue estabilizada manteniendo el potencial del electrodo durante 15 minutos al valor correspondiente del  $E_f$ . Posteriormente se realizó un ciclo potenciodinámico a  $50 \text{ mVs}^{-1}$  entre 0 y 1,85 V vs ENH, en solución saturada con  $\text{N}_2$ . La figura 2 permite ver el crecimiento (línea negra) y estabilización del óxido anódico (línea roja). De esta manera, se encuentra que el comportamiento electroquímico del electrodo formado potenciodinámicamente permaneció sin cambios.

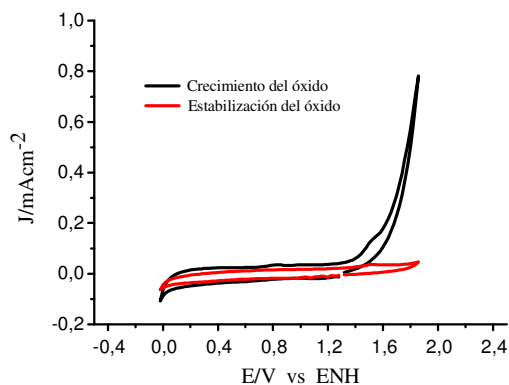


Figura 2: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> en 0,01M HClO<sub>4</sub> saturado con N<sub>2</sub>;  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$  a 25°C. Área geométrica del electrodo 1cm<sup>2</sup>. Crecimiento del óxido anódico de Ti (primer barrido de potencial, línea negra) y VC registrado luego de la estabilización durante 15 minutos (línea roja) un  $E_f = 1,85 \text{ V}$  vs ENH.

El procedimiento de estabilización no modifica apreciablemente el espesor total de la capa de óxido  $d$  formada bajo las condiciones experimentales antes descritas. La figura 3 confirma la estabilización de la película de óxido formada potenciodinámicamente antes y después de realizar los experimentos electroquímicos.

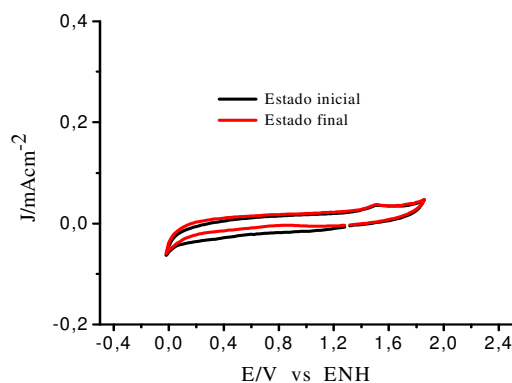


Figura 3: VC del electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> en 0,01M HClO<sub>4</sub> saturado con N<sub>2</sub>;  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$  a 25°C. Área geométrica del electrodo 1cm<sup>2</sup>. Estado inicial y estado final.

### Evaluación de las propiedades semiconductoras del electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub>

La figura 4 muestra una representación de Mott-Schottky para un electrodo de vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> obtenido a un potencial de formación de la película de óxido anódico  $E_f = 1,85 \text{ V}$  vs ENH en 0,01M HClO<sub>4</sub>,

con burbujeo continuo de  $\text{N}_2$  luego del procedimiento de estabilización del óxido.

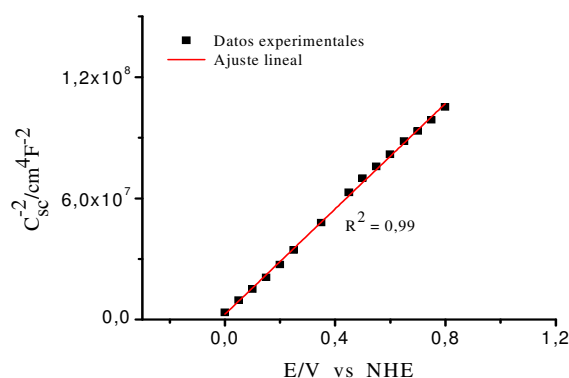


Figura 4.6: Gráfico de Mott-Schottky de la capa de óxido formada a  $E_f = 1,85 \text{ V}$  vs ENH.

Para el cálculo de  $E_{fb}$  y  $N_D$  se ha realizado un ajuste lineal en la zona de potenciales entre 0 y 0,8 V vs ENH, por medio de la ecuación (1), donde la contribución del tercer término dentro del paréntesis es igual 0,026 V a temperatura ambiente. Los valores de la ordenada al origen y la pendiente de la recta son  $2,69 \times 10^6 \text{ cm}^4 \text{F}^{-2}$  y  $130,36 \times 10^6 \text{ Vcm}^4 \text{C}^{-2}$  respectivamente, con un valor de 0,99 para el coeficiente de correlación lineal de la recta.

El  $E_{fb}$  fue determinado de la intersección de la recta con el eje de las abscisas y  $N_D$  fue calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$N_D = \frac{2N_A}{\alpha F \epsilon_r \epsilon_0} \quad (5)$$

Donde  $\alpha$  es la pendiente de la recta. Los valores de  $E_{fb}$  y  $N_D$  estimados mediante las ecuaciones (1) y (5) son  $(-0,047 \pm 0,005) \text{ V}$  vs ENH y  $(1,93 \pm 0,03) \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  respectivamente. La incertidumbre asociada a  $E_{fb}$  y  $N_D$  fue estimada a partir de las desviaciones entre los puntos experimentales y el ajuste de la recta por el método de cuadrados mínimos lineales.

Para valores de  $E > E_{fb}$ , el gráfico lineal tiene una pendiente positiva, confirmando que la película crecida anódicamente se comporta como un semiconductor tipo  $n$  en el intervalo de potencial estudiado en este trabajo.

La concentración de vacancias de oxígeno determinada a partir de la regresión lineal se encuentra en el intervalo de los reportados en la literatura (entre  $10^{18}$  y  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ )<sup>19, 20, 21</sup>. M. Schneider et al<sup>15</sup> informaron que la densidad de donores  $N_D$  depende fuertemente del espesor de la capa de óxido y disminuye desde  $6,50 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  para un espesor del óxido de 8 nm a  $2,54 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para un espesor de 29 nm, de modo similar, el  $E_{fb}$  disminuye de -0,59 a -0,52 V vs Ag/AgCl (KCl saturado) cuando aumenta el espesor del óxido.

Por otro lado, S. Kudelka et al<sup>22</sup> también encontraron que  $N_D$  es dependiente del espesor de la película del óxido, así como,  $N_D \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  para un espesor de

6,5 nm y  $N_D \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  para un espesor del óxido de 10 nm. Un comportamiento similar muestran A. M. Schmidt et al<sup>4</sup> donde  $E_{fb}$  y  $N_D$  de las películas anódicas formadas sobre el electrodo de Ti en soluciones reguladoras de pH son dependientes del potencial de formación de la película, del espesor del óxido y del pH del electrolito. Los defectos más comunes en la película de óxido de Ti son vacancias de oxígeno que provienen de un ión  $\text{O}^{2-}$  faltante. Estos defectos, que se encuentran energéticamente muy por debajo de la banda de conducción, ceden electrones a la capa de conducción y son, por lo tanto, defectos donores<sup>23</sup>.

#### IV CONCLUSIONES

El óxido anódico formado sobre el sustrato vidrio/Ti resultó ser estable y no mostró modificaciones al comparar la respuesta electroquímica antes y después de los experimentos. El espesor de la capa de óxido pudo ser estimado y controlado considerando el valor del óxido espontáneo y el valor del espesor del óxido anódico para un valor de  $E_f = 1,85 \text{ V vs ENH}$ . Basándose en el análisis de Mott-Schottky se demostró que el óxido de Ti se comporta como un semiconductor *tipo n* con un número de vacancias de oxígeno del orden de  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , con un número elevado de sitios activos. Finalmente, el procedimiento llevado a cabo en este trabajo sobre el electrodo vidrio/Ti/TiO<sub>2</sub> determina las condiciones de trabajo para el estudio electroquímico.

#### V AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al programa de desarrollo científico y tecnológico 2011. Universidad Nacional de Catamarca, Secretaría de Ciencia y Tecnología, Consejo de Investigación. Código 02/G405. ANPCyT 171/2008. PICT-2008-00088, Res. 304/10

#### VI. REFERENCIAS

- 1 - E. Santos and W. Schmickler, *Electrocatalysis: From Fundamental Aspects to Fuel Cells*, Wiley, Hoboken, New Jersey, (2011). Cap. 11.
- 2 - V. E. Henrich, *Progress in Surface Science*. Vol. 50. Nos 1-4 (1995) pp. 77-90.
- 3 - V. E. Henrich; P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge University Press: Cambridge, (1994).
- 4 - A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, E.M.A. Martini, *Corr. Sci.*, (2006); **48** (10): 2901-2912.
- 5 - C. Fonseca, M.A. Barbosa, *Corros. Sci.* 43 (2001) 547.
- 6 - E.N. Paleolog, A.Z. Fedotova, O.G. Derjagina, N.D. Tomashov, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1410.

- 7 - D. Devilliers, E. Mahé, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8207–8214.
- 8 - A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York. (2001). P. 751.
- 9 - K. Azumi, M. Seo, *Corros. Sci.* 43 (2001) 533.
- 10 - C. Fonseca, S. Boudin, M.C. Belo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 379 (1994) 173-180.
- 11 - Shin-ichi Tanaka, Y. Fukushima, I. Nakamura, T. Tanaki, and G. Jerkiewicz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 3340–3347.
- 12 - T. Hurlen, S. Hjørnkol, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 189.
- 13 - Software NOVA versión 1.7.7. Compañía Metrohm Autolab BV.
- 14 - O.E. Linarez Pérez, V.C. Fuertes, M.A. Pérez, M. López Teijelo. *ScienceDirect. Electrochemistry Communications* 10 (2008) 433–437.
- 15 - M. Schneider, S. Schroth, J. Schilm, A. Michaelis. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2663–2671.
- 16 - F.A. Filippin, O.E. Linarez Pérez, M. López Teijelo, R.D. Bonetto, J. Trincavelli, L.B. Avalle, *Electrochimica Acta* 129 (2014) 266 - 275.
- 17 - J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1143.
- 18 - J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, E. Mahé, *Materials Science and Engineering B* 47 (1997) 235 - 243.
- 19 - F. Y. Oliva, L. B. Avalle, E. Santos, O. R. Cámara, *Journal of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry*; vol. 146 (2002) p. 175 – 188.
- 20 - P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J. E. Pedraza-Rosas, I. González, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 757.
- 21 - K. Azumi, T. Ohtsuka, N. Sato, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 134 (6) (1987), p. 1352-1357.
- 22 - S. Kudelka, A. Michaelis, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* 51 (1996) 863.
- 23 - H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R. González, *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Editorial Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, (1999). p.187.