



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**MÁSTER EN SEGURIDAD INDUSTRIAL Y
MEDIO AMBIENTE**

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN NANOTUBOS
DE TiO₂ EN PRESENCIA DE CLORUROS**

AUTOR:

CHRISTIAN REYES RODAS

TUTOR:

JOSÉ GARCÍA ANTÓN

COTUTORA:

RITA SÁNCHEZ TOVAR

VALENCIA, JULIO DE 2018

DEDICATORIA:

El presente trabajo de Fin de Máster, se lo dedico a mis padres y a mi familia, por toda la confianza depositada en mí, y porque sin ellos, nada de esto sería posible.

A todos mis profesores y especialmente a mis Tutores, Rita y José, por su ayuda y dedicación, así como su experiencia.

RESUMEN

El constante avance de la ciencia y la tecnología nos ha permitido hallar materiales idóneos para muchas aplicaciones a nivel industrial y en la vida cotidiana, y un ejemplo de estos materiales es el óxido de titanio (TiO_2) y específicamente hablando, las nanoestructuras de TiO_2 que se ha visto en los últimos años que resultan muy útiles para ser empleadas como fotocatalizadores en el tratamiento de aguas, celdas fotovoltaicas, celdas fotoelectroquímicas, biomedicina, etc.

El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de la corrosión de nanoestructuras de TiO_2 en presencia de cloruros, mediante una metodología experimental a nivel de laboratorio, basada en ensayos electroquímicos de corrosión que demostrarán el comportamiento de este material al someterlo a condiciones de operación agresivas, para determinar la resistencia a la corrosión de estas estructuras, o en su contraparte cuánto se ve afectada si es que existe una degradación en ellas.

Para ello se sintetizaron las nanoestructuras por medio del anodizado electroquímico de titanio en condiciones hidrodinámicas de flujo. La caracterización de las mismas se llevó a cabo por medio de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y la microscopía Raman Confocal.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que las nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas por anodizado electroquímico, pueden ser utilizadas en medios que poseen cloruros, por lo que se confirma su aplicación en biomedicina o como fotocatalizadores en la depuración de aguas con presencia de cloruros.

Palabras clave: Corrosión, TiO_2 , nanoestructuras

RESUM

El constant avanç de la ciència i la tecnologia ens ha permès trobar materials idonis per a moltes aplicacions a nivell industrial i en la vida quotidiana, i un exemple d'estos materials és l'òxid de titani (TiO_2) i específicament parlant, les nanoestructuras de TiO_2 que s'ha vist en els últims anys que resulten molt útils per a ser empleades com fotocatalitzadores en el tractament d'aigües, cel·les fotovoltaïques, cel·les fotoelectroquímiques, biomedicina, etc.

El present treball té com a finalitat l'estudi de la corrosió de nanoestructuras de TiO_2 en presència de clorurs, per mitjà d'una metodologia experimental a nivell de laboratori, basada en assajos electroquímics de corrosió que demostraran el comportament d'este material al sotmetre-ho a condicions d'operació agressives, per a determinar la resistència a la corrosió d'estes estructures, o en el seu contrapart quant es veu afectada si és que hi ha una degradació en elles.

Per a això es van sintetitzar les nanoestructuras per mitjà de l'anoditzat electroquímic de titani en condicions hidrodinàmiques de flux. La caracterització de les mateixes es va dur a terme per mitjà de la Microscopia Electrònica de Rastreig d'Emissió de Camp (FE-SEM) i la microscòpia Raman Confocal.

A partir dels resultats obtinguts es pot concloure que les nanoestructuras de TiO_2 sintetitzades per anoditzat electroquímic, poden ser utilitzades en mitjans que posseïxen clorurs, per la qual cosa es confirma la seua aplicació en biomedicina o com fotocatalitzadores en la depuració d'aigües amb presència de clorurs.

Paraules clau: corrosió, TiO_2 , nanotub

ABSTRACT

The constant advance of science and technology has allowed us to find suitable materials for many industrial applications and in everyday life, and an example of these materials is titanium oxide (TiO_2) and specifically, the nanostructures of TiO_2 that has been seen in recent years that are very useful to be used as photocatalysts in the treatment of water, photovoltaic cells, photoelectrochemical cells, biomedicine, etc.

The purpose of this work is to study the corrosion of TiO_2 nanostructures in the presence of chlorides, by means of an experimental methodology at the laboratory level, based on electrochemical corrosion tests that will demonstrate the behavior of this material when subjecting it to aggressive operating conditions to determine the corrosion resistance of these structures, or in their counterpart how much is affected if there is a degradation in them.

To do this, the nanostructures were synthesized by electrochemical titanium anodization under hydrodynamic flow conditions. The characterization of them was carried out by means of scanning electron microscopy of field emission (FE-SEM) and Confocal Raman microscopy.

From the results obtained it can be concluded that the nanostructures of TiO_2 synthesized by electrochemical anodization, can be used in media that have chlorides, so it is confirmed its application in biomedicine or as photocatalysts in the purification of water with the presence of chlorides.

Keywords: corrosión, TiO_2 , nanostructures

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. OBJETIVO DEL TRABAJO	1
CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN	3
CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN	5
CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	9
4.1. Obtención de las nanoestructuras de TiO₂	10
4.1.1. Anodizado electroquímico	10
4.1.2. Tratamiento Térmico	15
4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANOESTRUCTURAS	16
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)	16
4.2.2 Microscopía Raman Confocal	18
4.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂ FRENTE A LA CORROSIÓN	18
4.3.1. Potencial a Circuito Abierto (OCP)	18
4.3.2. Barridos Potenciodinámicos	19
4.3.3. Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	20
CAPÍTULO 5. RESULTADOS	23
5.1. Anodizado electroquímico	23
5.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)	24
5.3. Microscopía Raman Confocal	27
5.4. Ensayo de Potencial a Circuito Abierto (OCP)	29
5.5. Barrido Potenciodinámico	30
5.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica. (EIS)	34
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	39
CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA	41

CAPÍTULO 1. OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo general del presente Trabajo de Fin de Máster (TFM), es estudiar la corrosión que pueda darse en nanoestructuras de TiO_2 en medios con cloruros, para determinar si dichas nanoestructuras pueden ser empleadas en aplicaciones donde esté presente el ión cloruro.

Para alcanzar el objetivo general, se pretende lograr los siguientes objetivos específicos:

- ✓ Fabricar nanoestructuras de TiO_2 mediante anodizado electroquímico de titanio en condiciones hidrodinámicas de flujo.
- ✓ Realizar la caracterización estructural de las nanoestructuras fabricadas, a través de técnicas de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y microscopía Raman confocal.
- ✓ Evaluar la resistencia a la corrosión de las nanoestructuras de TiO_2 en concentraciones de cloruro de sodio 0.1 y 1 M mediante ensayos electroquímicos de corrosión (ensayos de potencial a circuito abierto, barridos potenciodinámicos y medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica) y análisis de la morfología de la muestra tras el ataque (mediante microscopía FE-SEM).
- ✓ Analizar si las condiciones hidrodinámicas aplicadas durante el anodizado influyen en la corrosión de las nanoestructuras sintetizadas después de someterlas a los ensayos electroquímicos de corrosión.

CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN

La corrosión de estructuras metálicas ha tenido un enorme impacto económico en países importantes como los Estados Unidos, según los estudios realizados entre 1999 y 2001 del “CC Technologies Laboratories Inc” en cooperación con la Administración Federal de Autopistas (FHWA, por sus siglas en inglés). El coste directo de la corrosión ha sido estimado en unos 276 billones de dólares al año. Este dato corresponde con el 3.1% del producto interno bruto, del cual los costes relacionados con infraestructura representan una porción muy considerable, además según estas investigaciones, se dice que aproximadamente cada 5 segundos se disuelven 5 toneladas de acero en el mundo [1].

El coste que provoca a la economía de un país el proceso de corrosión metálica, podría verse mucho más reducido gracias a la investigación, que supondría posibles soluciones en un futuro, para eliminar por completo los problemas ligados a este fenómeno.

El titanio es un metal muy utilizado gracias a sus propiedades y en los últimos años, el campo de aplicación de las nanoestructuras de TiO_2 , ha sido mucho más amplio, inclusive ya se encuentra siendo utilizado en varias actividades y su investigación se ha profundizado aún más para que pueda ser empleado en diferentes áreas entre las que se destaca la fotocatalisis. Sin embargo, antes de que pueda ser utilizado definitivamente, es preciso realizar una investigación enfocada profundamente en su corrosión, para garantizar que el material sea apto en el momento de trabajar en medios agresivos [2,3].

La anatasa, es una de las tres formas cristalinas en las que se presenta el dióxido de titanio, esta forma a pesar de que se puede encontrar de manera natural relativamente abundante, es también fácilmente sintetizable en laboratorio, y por esto, su utilización es muy apreciada. Este tipo de fase cristalina posee una elevada conductividad, por lo que se emplea cuando se quiere aplicar el TiO_2 como fotocatalizador.

La corrosión de las nanoestructuras de TiO_2 en presencia de cloruros en un tema que aún no se ha estudiado con detalle (tal como se verá en el siguiente capítulo), y dado que la importancia de este material se ha incrementado en muchos procesos, es necesario conocer el comportamiento de este material en el medio corrosivo. Por esta razón, en este trabajo, se expondrán las nanoestructuras a ensayos de corrosión en dos concentraciones de cloruro de sodio (0.1 y 1 M) para evaluar su comportamiento frente a la corrosión. El primer paso para determinar condiciones que puedan afectar el comportamiento de un material, son siempre en el laboratorio, por esto se pretende someter las nanoestructuras de TiO_2 a ensayos de corrosión a nivel de laboratorio para analizar la tendencia electroquímica de este material en presencia de cloruros, que resulta ser un medio agresivo para muchos materiales y en el que van a estar inmersas en diversas aplicaciones, como en el campo de la biomedicina (por la biocompatibilidad del titanio) o como fotocatalizador en la destrucción de contaminantes orgánicos presentes en las aguas.

CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN

Existen muchas definiciones de la corrosión, pero entre ellas, podemos indicar el fenómeno de corrosión como el deterioro que sufren los metales o aleaciones por encontrarse en presencia de agentes del medio en el que se encuentran, debido a una reacción química o electroquímica entre las sustancias y el material en cuestión. Dicho proceso se ve acelerado por sustancias como el oxígeno del agua, y otros elementos químicos y biológicos, la temperatura y el cambio en la composición físico- química del material. Cabe destacar que cada material y específicamente hablando de los metales, se comportan de forma distinta en cada condición o entorno con el cual interactúan, es decir, un acero, se degradará mucho más rápido en ambientes marinos que un aluminio, por ejemplo [1].

La corrosión se da de manera espontánea en muchas estructuras a causa de los agentes oxidantes presentes en el medio en el que se encuentran dichas estructuras, por lo tanto es un problema que se debe tener muy en cuenta antes de poner en marcha cualquier actividad que implique la utilización de materiales metálicos para evitar futuras pérdidas económicas, así como accidentes por la excesiva degradación de un metal [4].

La corrosión representa una importante carga económica debido a que se debe invertir anualmente en investigación, productos inhibidores, reemplazo de piezas o reparación de estructuras a causa de este fenómeno físico – químico que está presente en la mayoría de actividades económicas que suelen ser sustento de una nación, de hecho, según la IMPACT (International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technology), se estima que a nivel mundial se invierten aproximadamente 74,314 billones de Dólares en aplicación de medidas contra la corrosión [3].

El titanio y sus aleaciones poseen numerosas aplicaciones, entre ellas destaca su masiva utilización como material para implantes y artefactos tecnológicos gracias a sus buenas propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad. De hecho en años recientes se ha visto un crecimiento exponencial en las publicaciones que abordan los diversos aspectos de la preparación y caracterización del titanio y en mayor medida del dióxido de titanio [5].

Principalmente en aplicaciones científicas y de investigación para su posterior aplicación práctica, se ha popularizado en procesos como, la fabricación de membranas inorgánicas e híbridas, pilas de combustible, celdas fotovoltaicas e implantes médicos. Otra aplicación de gran importancia es la oxidación de materia orgánica en aguas residuales gracias a su facilidad para generar pares de electrón hueco, de manera que a partir de éstos se pueden obtener radicales hidroxilo que facilitan la oxidación de la materia orgánica en aguas con altas concentraciones de cloruros. En la Figura 1, se pueden observar varias aplicaciones actuales de las nanoestructuras de TiO_2 .

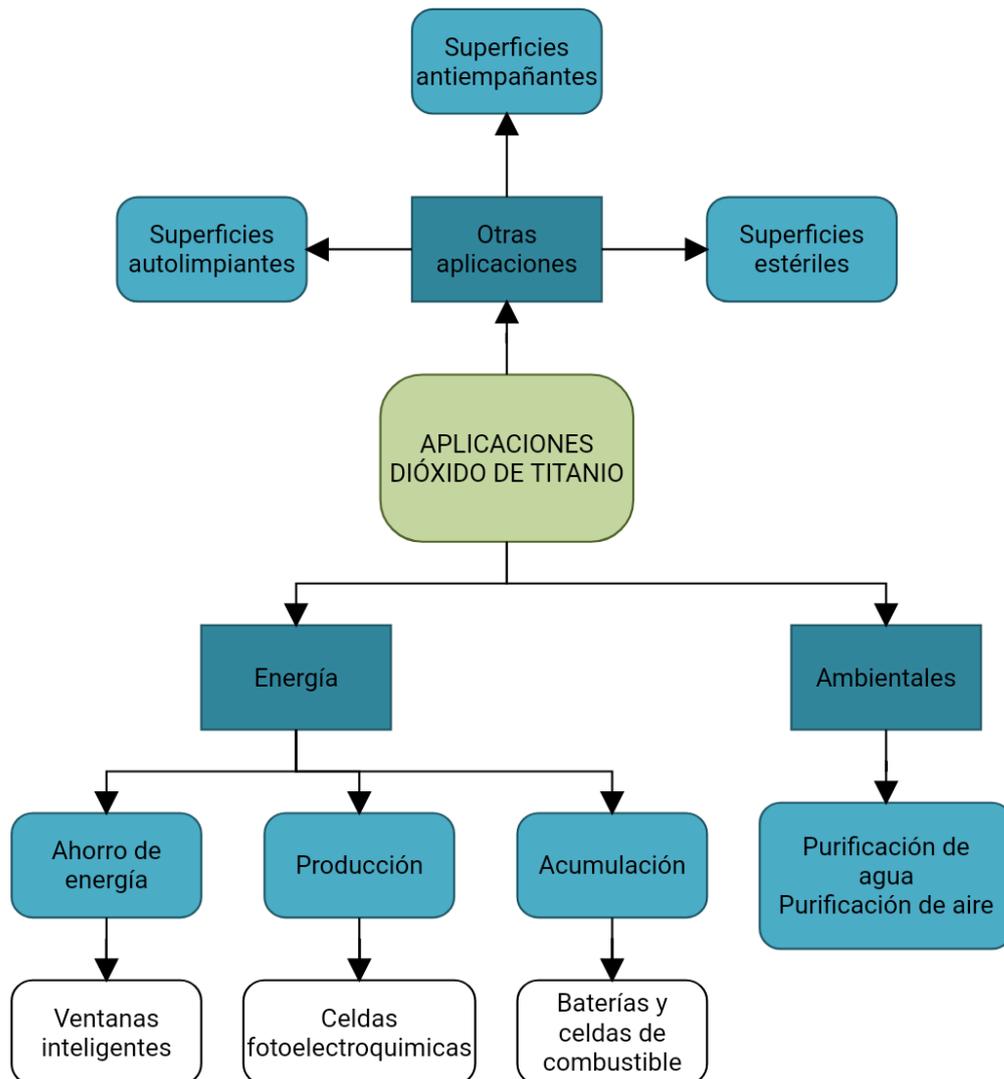


Figura 1. Diagrama de aplicaciones del TiO_2

La mayoría de las aplicaciones de estas nanoestructuras, están basadas en la generación, separación, transporte y recombinación de las cargas presentes del óxido de titanio, lo cual señala la importancia de los métodos electroquímicos en el estudio de las propiedades oxidativas de este material en cada aplicación [6].

En todas las aplicaciones mencionadas, se requiere una elevada área específica. Es por este motivo que esté ganando gran interés el empleo de TiO_2 en forma de nanoestructura, lo cual le brinda una elevada concentración de sitios activos por unidad de área, lo que le permite ser altamente reactivo [7].

Actualmente, la síntesis de nanoestructuras de TiO_2 se lleva a cabo por diversos métodos, dentro de los cuales la síntesis mediante anodizado electroquímico ha llamado mucho la atención debido a que es un proceso sencillo de elaborar, de bajos costes en fabricación y en el cual se puede obtener excelentes nanoestructuras con diversas morfologías, que han ganado mucho terreno.

El anodizado electroquímico en condiciones hidrodinámicas de flujo, se ha llevado a cabo de manera pionera en el grupo de Ingeniería Electrónica y Corrosión (IEC), donde se ha llevado a cabo el presente TFM.

El anodizado en condiciones dinámicas ofrece una serie de ventajas, especialmente para las nanoestructuras que se anodizan en electrolitos orgánicos como el etilenglicol, ya que se consigue eliminar la capa de iniciación que bloquea las bocas de los nanotubos y dificulte su eficiencia como fotocatalizador [8, 9].

Hace algunos años varios autores realizaron el estudio del comportamiento de la capa de nanotubos de TiO_2 frente a la corrosión en una solución de Hank, donde se concluyó que los nanotubos demostraron un comportamiento muy resistente ante la corrosión, mostrándose siempre pasivable [10]. En el estudio actual se pretende determinar el comportamiento de las nanoestructuras de titanio al haber sido sintetizadas en condiciones hidrodinámicas, lo que formará a los nanotubos con una mayor superficie activa que sería una gran ventaja en aplicaciones de biomedicina y como fotocatalizadores. El presente Trabajo de Fin de Máster se enfoca en determinar si existe corrosión en las nanoestructuras de TiO_2 en presencia de cloruros al haber sido sintetizadas en condiciones hidrodinámicas.

CAPÍTULO 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la Figura 2, se muestra el esquema del procedimiento experimental realizado en el presente trabajo.

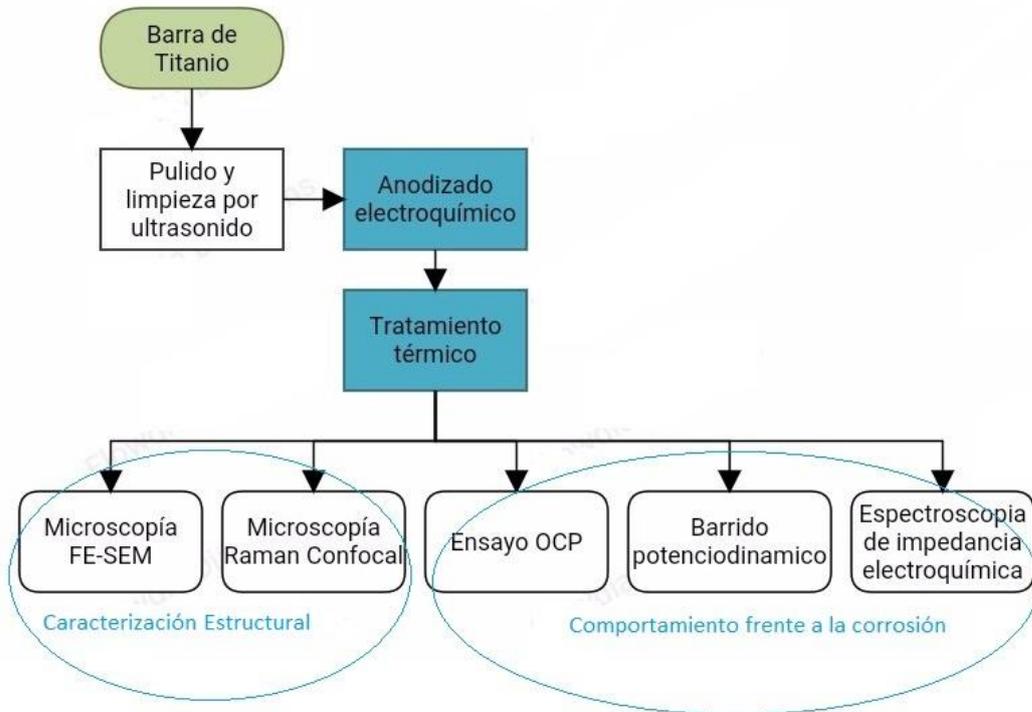


Figura 2. Esquema de las diferentes etapas realizadas en el procedimiento experimental

4.1. Obtención de las nanoestructuras de TiO₂

La fabricación de las nanoestructuras por anodizado electroquímico se realizó en un electrolito que contiene etilenglicol con pequeñas cantidades de agua (1M) y fluoruro de amonio (0.05M), a tres diferentes velocidades de rotación (0, 2500 y 5000 rpm), sabiendo que las condiciones hidrodinámicas mejoran la formación de las nanoestructuras.

4.1.1. Anodizado electroquímico.

El anodizado o anodización electroquímica del titanio, es uno de los más sencillos, baratos y confiables métodos para la fabricación de las nanoestructuras de TiO₂, Mediante esta técnica se obtiene el óxido del metal al ser expuesto a una diferencia de potencial en un determinado electrolito. Por lo tanto, se pretende obtener la oxidación de la superficie del titanio, dando como resultado la formación de nanoestructuras amorfas de TiO₂ (ver Figura 3) [11,12].

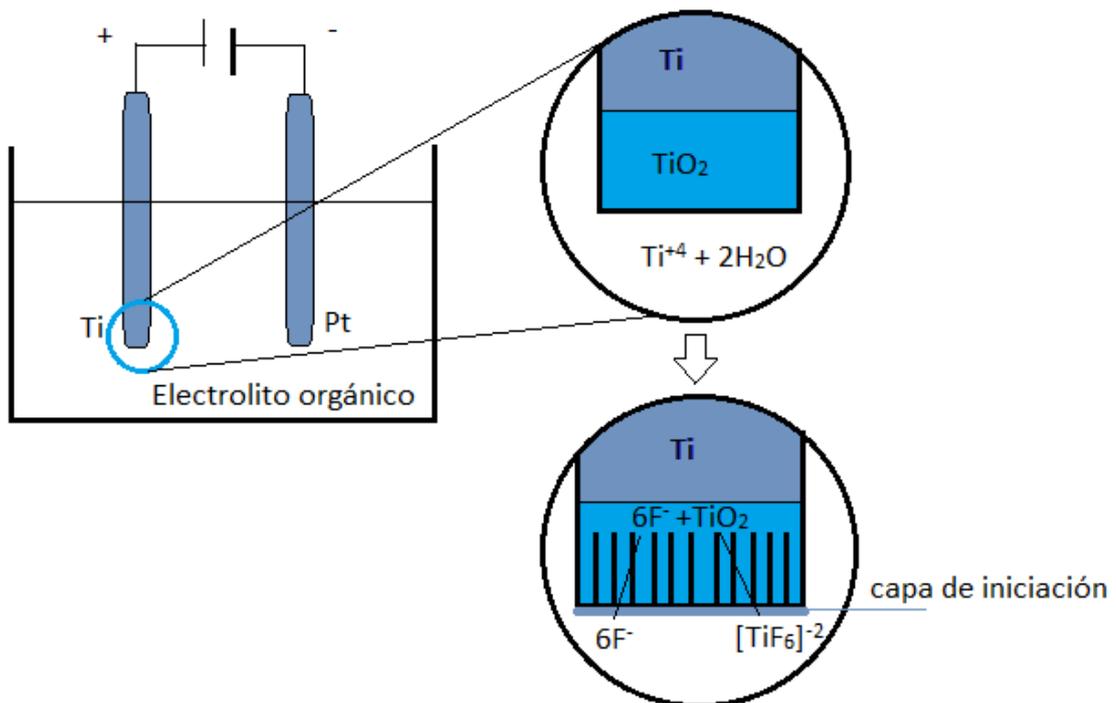


Figura 3. Esquema del anodizado electroquímico del titanio

El anodizado electroquímico se llevó a cabo empleando barras cilíndricas de titanio de 8 mm de diámetro.

Antes de realizar el anodizado electroquímico, hay que realizar un tratamiento previo a los cilindros de titanio, el cual consiste en acondicionar la superficie de la muestra para que esté lo mas uniforme posible. Para lograr este tratamiento superficial, se debe proceder a un pulido mediante la utilización de tres papeles de lija de carburo de silicio diferentes, hasta conseguir una superficie espejo.

Se procedió a pulir el cilindro de titanio mediante una máquina pulidora (Struers LaboPol-21) cuya fotografía del equipo se puede observar en la Figura 4, utilizando una granulometría de 220, después de 500 y finalmente de 4000 para dejar la superficie espejo.



Figura 4. Pulidora, Struers LaboPol-21

A continuación, la superficie de titanio se limpiará en un baño de ultrasonidos (J.P. Selecta Ultrason Figura 5), con etanol y durante aproximadamente dos minutos, y finalmente se lavará el cilindro de titanio con agua.



Figura 5. Baño de ultrasonido, J.P. Selecta Ultrason

A continuación, se secó la superficie de titanio con aire y se procedió a cubrir el cilindro con teflón para que quede expuesta solamente una superficie de 0.5 cm^2 al electrolito. Se procede a colocar el cilindro en un electrodo de disco rotatorio (Metrohm RDE80537, Figura 6), y se conecta a la fuente de tensión (Tenma 72-7245) como ánodo de trabajo (polo positivo). Como cátodo (polo negativo) se utiliza un electrodo de platino que se colocó frente al cilindro de titanio. Se destaca que se conectó un multímetro en serie con el fin de registrar la corriente en función del tiempo de anodizado. Las velocidades de rotación que se emplearon fueron de: 0, 2500 y 5000 rpm. El proceso de anodizado tuvo una duración de 30 minutos a temperatura ambiente y conectando todos los elementos tal y como se observa en el esquema de la Figura 6.

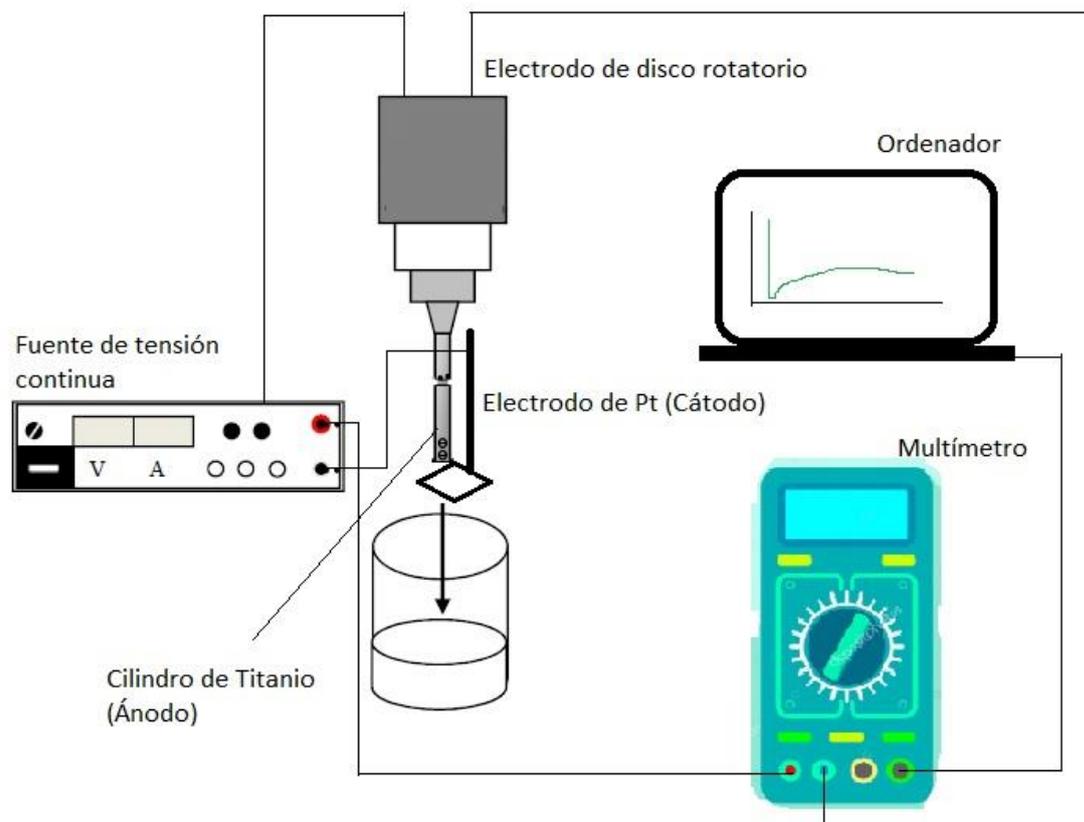


Figura 6. Esquema del sistema electroquímico de anodizado.

En la Figura 7, se muestran las fotografías del equipo de anodizado electroquímico. Al transcurrir los 30 minutos las muestras se lavaron primero con etanol y finalmente se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire.

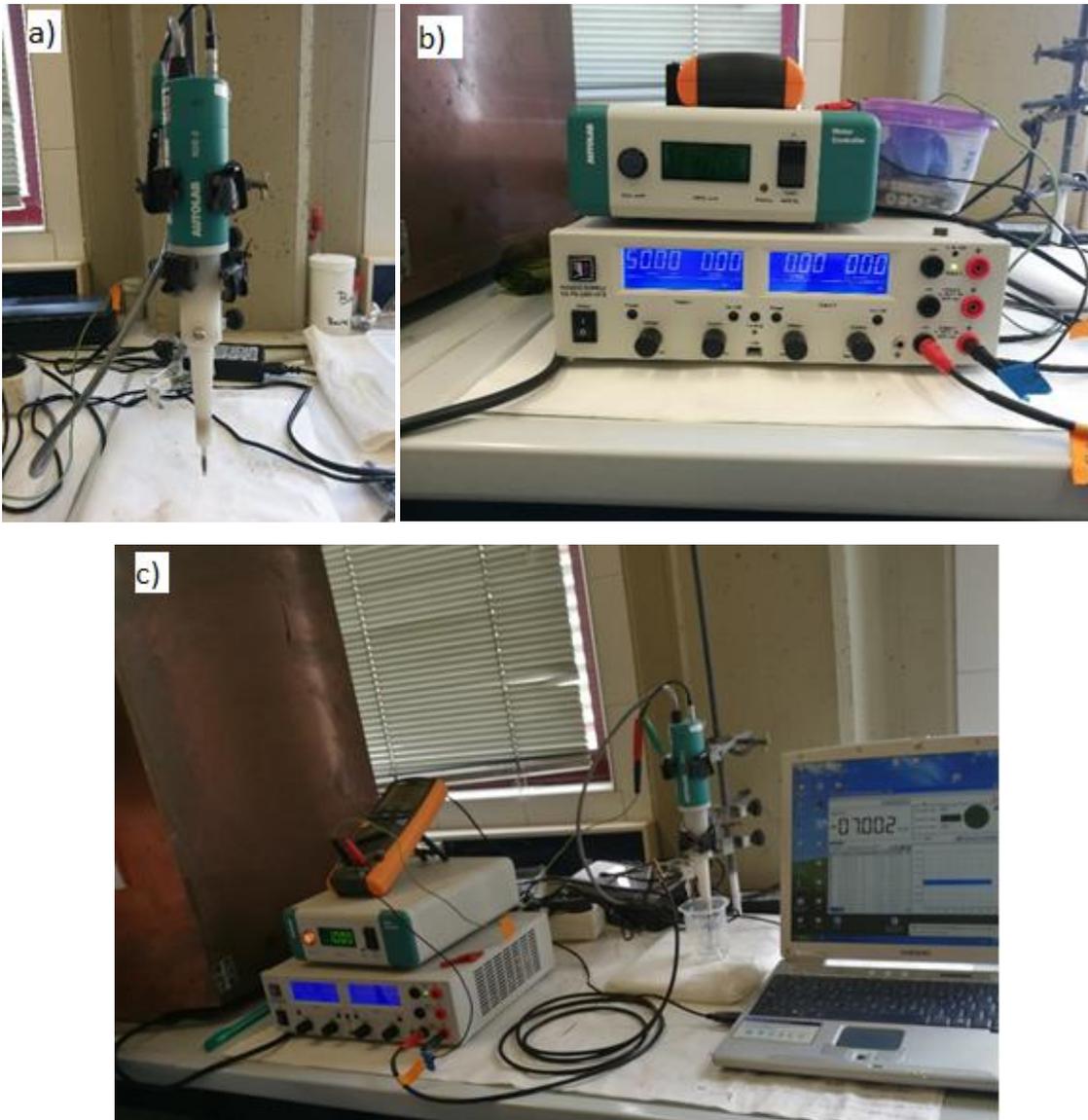


Figura 7. a) Equipo de rotación, Metrohm RDE80537. b) Fuente de Tensión, Tenma 72-7245. c) Equipo ensamblado para realizarse el anodizado.

Tras el anodizado electroquímico, se realizó un corte de un espesor aproximado de unos 10 μm que contenía la nanoestructura sintetizada. Para ello se empleó una microcortadora (Isomet 4000, Figura 8). La caracterización estructural de las nanoestructuras y el estudio de su comportamiento frente a la corrosión, se llevará a cabo con la muestra cortada y posteriormente a ser sometida a un tratamiento térmico.



Figura 8. Máquina microcortadora, IsoMet 4000

4.1.2. Tratamiento Térmico

Las nanoestructuras obtenidas tras el anodizado electroquímico son en ese momento amorfas y no pueden ser empleadas como fotocatalizadores en ningún tipo de aplicación, por lo tanto, para transformar la estructura de amorfa a cristalina, se llevó a cabo un tratamiento térmico. Se calentó la muestra en un horno tubular horizontal (TVS 12/600 Carbolite) como se muestra en la Figura 9. El tratamiento térmico se realizó a 450 $^{\circ}\text{C}$, empleando una rampa de 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y una vez alcanzados los 450 $^{\circ}\text{C}$, el calentamiento se mantuvo durante una hora.



Figura 9. Horno tubular, TVS 12/600 Carbolite

4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANOESTRUCTURAS

El proceso de caracterización estructural, se realizó a través de dos técnicas, en primer lugar, para analizar la morfología de las nanoestructuras se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM), y en segundo lugar, para evaluar la estructura cristalina de las nanoestructuras, se empleó un microscopio Raman Confocal.

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

La caracterización de las muestras, se realizó en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo se basa en la interacción de los átomos de las muestras con el haz de electrones acelerados por el cañón de emisión de campo de electrones del equipo, que proporciona haces de alta y baja energía muy focalizada, de ésta manera podemos observar la muestra con una resolución espacial a nanoescala y a muy bajos potenciales de aceleración [13]. Como consiguiente a ésta interacción, obtenemos distinta información gracias a los electrones secundarios y los retrodispersados:

- Electrones secundarios: son aquellos que interactúan con las zonas sobresalientes de la superficie. Al tener tendencia a escapar, su medición nos proporciona la imagen superficial de la muestra.
- Electrones retrodispersados: cuanto mayor sea el peso atómico de un elemento, existe mayor probabilidad de la generación de éste tipo de electrones, que al realizar su medición, se puede definir a los átomos ligeros que mostrarán las zonas oscuras, y los átomos pesados que indicarán las zonas claras [14].

El equipo de la UPV que se utilizó (Figura 10), cuenta con varios detectores, los dos utilizados fueron:

- Detector de electrones secundarios SE2: gracias a éste detector, podemos observar una imagen topográfica de la muestra con gran profundidad de campo. Este detector, es el más indicado para obtener resoluciones medias y bajas con potenciales de aceleración altos. Mediante éste detector se puede explorar a través de la muestra para buscar los puntos que sean de mayor interés, como por ejemplo el espesor de las nanoestructuras formadas.
- Detector de electrones secundarios “in lens”: al trabajar con electrones secundarios de baja energía, proporciona imágenes de mayor resolución. Con un rendimiento muy superior a bajos potenciales de aceleración (< 5 kV). En nuestro caso se trabajó a un potencial de 3kV sin necesidad de recubrimiento metálico por ser muestras conductoras [14].

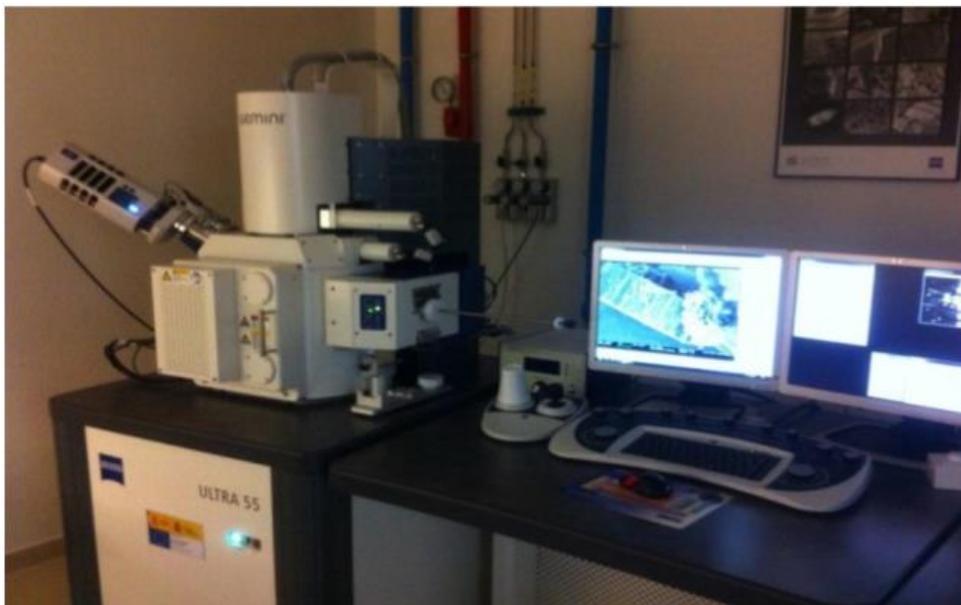


Figura 10. Microscopio electrónico FE-SEM de la UPV

4.2.2 Microscopía Raman Confocal.

La técnica de espectroscopía Raman, es utilizada en física de la materia condensada y en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Se basa en la incidencia de un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra, y se estudia la dispersión del haz de luz que provoca la muestra, al observar la luz que varía su frecuencia, la cual se conoce como dispersión Raman, es la que aporta la información sobre la composición molecular de la muestra [16].

Para caracterizar las muestras se utilizó un microscopio Raman confocal modelo ALPHA300 M+ de la marca WITec, que utiliza un haz monocromático He-Ne (632.8 nm). La potencia del láser que se utilizó fue de 420 mW. El análisis se realizó antes y después del tratamiento térmico para confirmar tanto la estructura amorfa inicial, como la transformación a una estructura anatasa cristalina después del tratamiento.

4.3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE NANOESTRUCTURAS DE TiO₂ FRENTE A LA CORROSIÓN

El estudio del comportamiento frente a la corrosión consiste en la realización de varias pruebas electroquímicas que tienen como objetivo determinar si va a existir corrosión en las nanoestructuras en un medio agresivo, o qué comportamiento electroquímico tendrán las muestras fabricadas al interactuar con un medio, que en este caso son los cloruros. Para los ensayos electroquímicos se empleó una celda electroquímica diseñada para este propósito. Los ensayos realizados fueron:

4.3.1. Potencial a Circuito Abierto (OCP).

Las medidas de potencial a circuito abierto (OCP) se emplean en corrosión para indicar la tendencia termodinámica de un material a la oxidación electroquímica en un medio corrosivo. En este trabajo se pretende evaluar la tendencia termodinámica a la corrosión de las nanoestructuras de TiO₂ anodizadas a diferentes condiciones hidrodinámicas de flujo en dos medios que contienen cloruros en distintas concentraciones (0.1 M y 1 M).

El potencial a circuito abierto, es el potencial del electrodo de trabajo medido respecto a un electrodo de referencia (que en éste caso será de plata/cloruro de plata 3 M KCl) cuando no existe circulación de corriente desde o hacia su superficie. Las muestras serán sumergidas en la disolución, en este caso, se ha medido el potencial en ausencia de circulación de corriente por un periodo de 20 minutos, de modo que el registro que se obtiene es el potencial en función del tiempo $E=f(t)$. El valor de OCP se determina como la media aritmética de los potenciales medidos durante los últimos 5 minutos, tiempo en el que se considera que se ha estabilizado el sistema, tras estar 20 minutos sumergido en la disolución [10,17].

4.3.2. Barridos Potenciodinámicos

Para estudiar los parámetros cinéticos y de pasivación de las nanoestructuras en presencia de cloruros, se llevaron a cabo los barridos potenciodinámicos.

La Polarización lineal es la técnica electroquímica más utilizada en los últimos 50 años, que a pesar de las nuevas técnicas existentes, sigue siendo por excelencia la más adecuada, para determinar la corrosión de un material determinado. La curva de polarización se deriva gracias a una ecuación, relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, lo cual resulta en una aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los metales corroyéndose. Esta técnica se da mediante la aplicación de un potencial eléctrico al material que se va a realizar el ensayo, en este caso el TiO₂ y en la medición de la intensidad resultante.

Para la estimación de las velocidades instantáneas de corrosión, se aplica la ecuación establecida por Stern y Gaery [18]:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde, b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

La ecuación de Stern y Gaery establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión con la resistencia a la polarización. La constante B, sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y representa la relación existente entre las pendientes de Tafel.

Se destaca que tras los barridos potenciodinámicos, se observó la superficie de la nanoestructura con un microscopio FE-SEM con el fin de determinar el posible deterioro de la misma.

Los barridos de polarización se realizaron colocando la nanoestructura como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl y un contraelectrodo de platino.

Se realizaron barridos cíclicos desde -0.15 V_{Ag/AgCl} hasta que se alcanzó una intensidad de 10 mA y barridos lineales desde -150 hasta 3 V_{Ag/AgCl}. La velocidad de barrido fue de 0.5 mV/s

4.3.3. Técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) nace de la ley de Faraday para caracterizar un proceso químico en términos de mediciones eléctricas. La impedancia electroquímica es la respuesta de un sistema electroquímico (celda) a un potencial aplicado, y la dependencia de la frecuencia de esta impedancia puede revelar procesos químicos subyacentes. Esta es una técnica no destructiva y muy sensible a variaciones mínimas, que se basa en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al electrodo de trabajo y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica [19].

La Impedancia electroquímica se mide generalmente aplicando un potencial de corriente a una celda electroquímica y luego se mide la corriente a través de la celda. Supongamos que aplicamos una excitación senoidal de potencial. La respuesta a este potencial es una señal de corriente. Esta señal de corriente puede ser analizada como una suma de funciones senoidales (una serie de Fourier). Ésta Impedancia electroquímica normalmente se mide mediante una señal de excitación pequeño. Esto se hace para que la respuesta de la celda sea pseudo-lineal. En un sistema lineal (o pseudo-lineal), la respuesta actual a un potencial senoidal será una senoide en la misma frecuencia pero cambiado de puesto en fase (ver Figura 11)[18, 19].

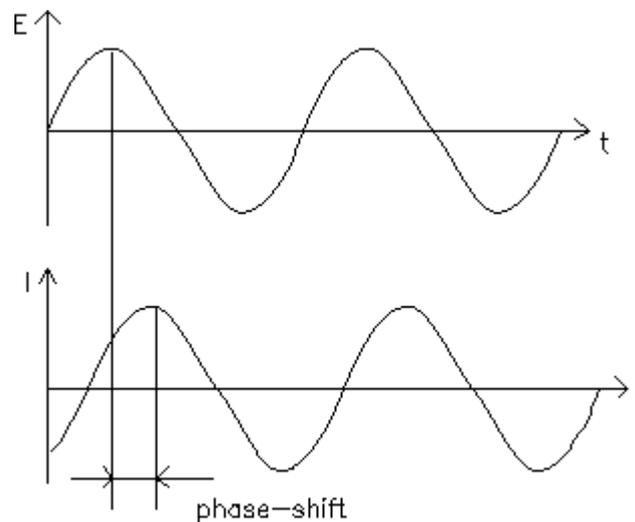


Figura 11. Respuesta senoidal a la corriente en un sistema lineal

Si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado, es posible relacionar los resultados con las propiedades químicas y físicas de los materiales. A partir de las medidas de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z) [19].

Basado en la ley de Ohm, se puede calcular la impedancia de un sistema a partir de la siguiente ecuación:

$$Z = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \sin(\omega.t)}{I_0 \sin(\omega.t+\phi)} = Z_0 \cdot \frac{\sin(\omega.t)}{\sin(\omega.t+\phi)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

- E_0 es el potencial,
- I_0 la intensidad,
- ω es la frecuencia y
- ϕ el desfase.

Así, la impedancia se puede expresar en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ .

De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C .

Las dos formas de representar la EIS son:

- Componente real de la impedancia, Z' , y componente imaginaria de la impedancia, Z'' .
- Módulo de la impedancia, $|Z|$ y ángulo de fase, ϕ .

Para la representación en diagramas, se puede hacer de dos maneras:

- Diagrama de Nyquist: mediante este diagrama, se representa la parte imaginaria, habitualmente multiplicada por -1 , ($-Z''$), frente a la real (Z'). La forma que adoptan los espectros brindarán la información necesaria.
- Diagramas de Bode: existen dos tipos. En el diagrama de Bode de fase, y de módulo, en el primero se representa el desfase (ϕ) en función de la frecuencia (ω), ésta última en escala logarítmica. Y en el diagrama de Bode del módulo, se representa $|Z|$ en función de la frecuencia (ω), ambas en escala logarítmica. A diferencia de los diagramas de Nyquist, los diagramas de Bode contienen toda la información de un ensayo EIS, ya que las frecuencias se pueden identificar de forma clara. [19]

Los ensayos de EIS se llevarán a cabo mediante la utilización de una celda electroquímica compuesta por un electrodo de trabajo (la muestra a caracterizar), un contraelectrodo (de platino) y un electrodo de referencia de plata / cloruro de plata (Ag/AgCl , en KCl 3M) como podemos observar en la Figura 12. El electrolito para este ensayo es una disolución de NaCl con una concentración de 0.1M y 1M. La superficie del electrodo de trabajo en contacto con el electrolito está determinada por un orificio de la celda electroquímica, de 5.8 mm de diámetro, por lo que la superficie activa del electrodo de trabajo es de 0.26 cm^2 .

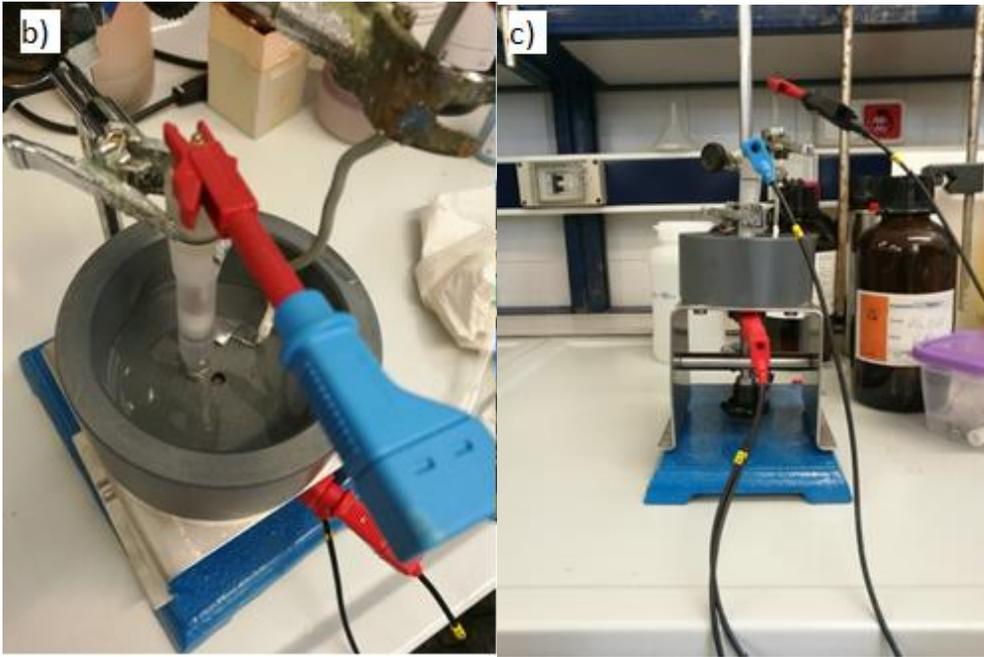
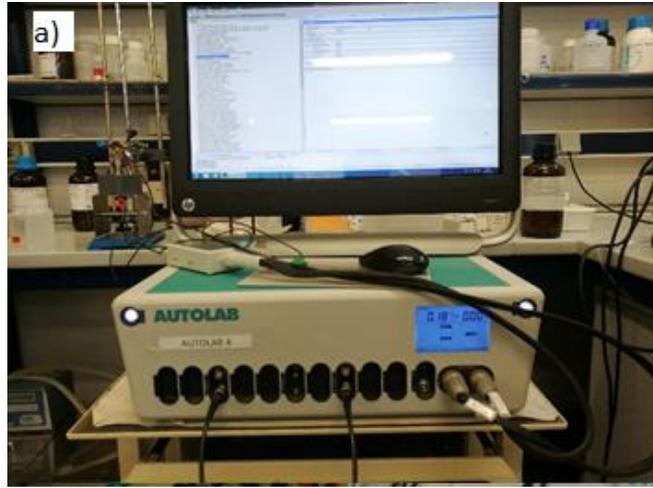


Figura 12. Celda ensamblada y lista para los ensayos de corrosión: a) Potenciostato utilizado en el ensayo b) Vista superior de la Celda c) Vista frontal de la celda

CAPÍTULO 5. RESULTADOS

5.1. Anodizado electroquímico

Para comprender la formación de las nanoestructuras de TiO_2 podemos interpretar la gráfica que se observa en la Figura 13, donde se muestran los registros de la densidad de corriente en función del tiempo, durante el proceso de anodizado a las distintas condiciones hidrodinámicas de flujo.

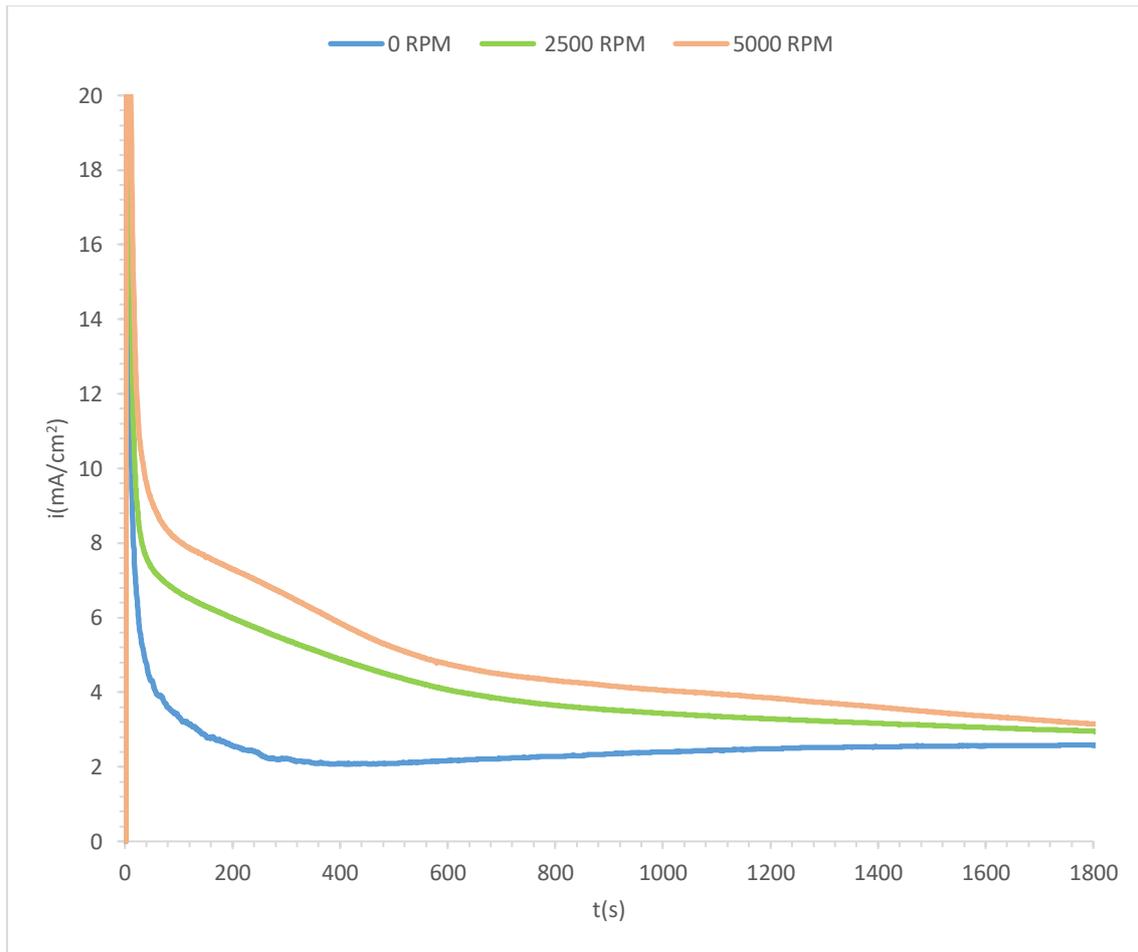
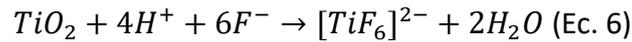
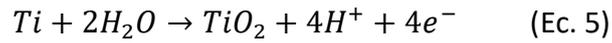
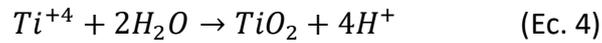


Figura 13. Comparación de la densidad de corriente vs tiempo en el anodizado a 0, 2500 y 5000 rpm

Al observar la Figura 13, se muestran en cada una de las curvas las tres etapas diferenciadas de formación de los nanotubos. En la primera etapa, la densidad de corriente muestra una disminución brusca debido a la formación de una capa de óxido (TiO_2) (Ec. 3 a Ec. 5) muy compacta sobre la superficie del titanio lo que resulta en una resistencia al paso de corriente al momento de su formación por ser un semiconductor.

A continuación se observa la segunda etapa donde la densidad de corriente ya no disminuye bruscamente debido a la cantidad de iones fluoruro del electrolito que empiezan a atacar a la capa de TiO_2 formada (Ec. 6), de esta manera la densidad de corriente incrementará según se incremente el área reactiva, hasta llegar a la tercera

etapa, donde la densidad de corriente permanecerá constante lo que indica que se encuentra en un estado estacionario entre la velocidad de formación del TiO_2 y la disolución del complejo $[TiF_6]^{2-}$, y es en esta etapa donde ocurre la formación ordenada de los nanotubos [4 ,7]. Las reacciones siguientes muestran el fenómeno ocurrido en el anodizado electroquímico.



5.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM).

Después de realizar el proceso de anodizado para la formación de las nanoestructuras de dióxido de titanio, éstas se han observado por el equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo. Se puede apreciar que las muestras obtenidas mediante anodizado a una rotación de 2500 y 5000 rpm han producido nanoestructuras de TiO_2 más definidas que las anodizadas sin utilizar la rotación, esto es fácilmente apreciable en las imágenes obtenidas en la Figura 14.

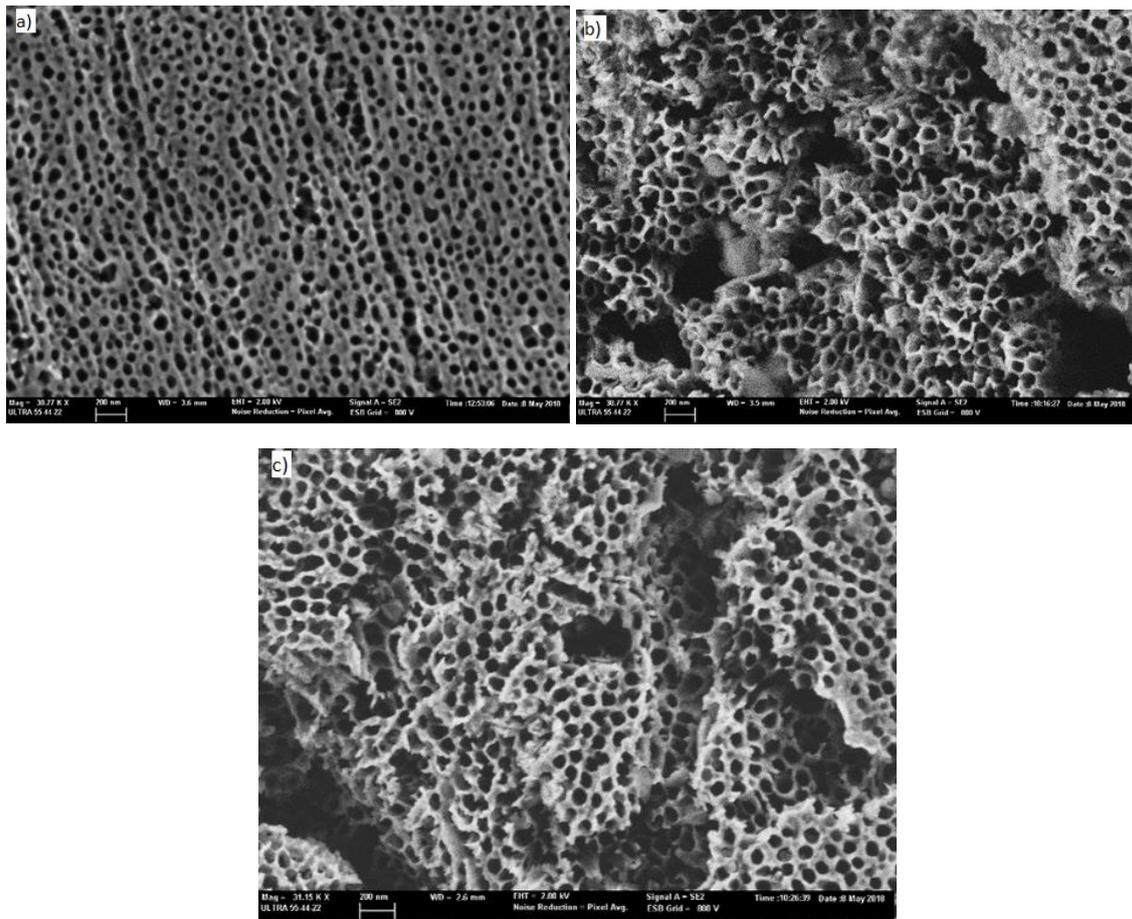


Figura 14. a) Superficie de nanoestructuras fabricadas por anodizado a 0 rpm. b) Superficie de nano estructuras fabricadas por anodizado a 2500 rpm. c) Superficie de nanoestructuras fabricadas por anodizado a 5000 rpm

Si observamos la Figura 14, la diferencia más notable se da entre las muestras anodizadas en condiciones estáticas frente a las obtenidas bajo condiciones hidrodinámicas de flujo, donde se logran apreciar unas estructuras más definidas y una mayor apertura de los poros de los nanotubos. También es fácilmente diferenciable, que las nanoestructuras que han sido anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, no muestran la capa de formación, sino, ya directamente los poros que dan entrada a las nanoestructuras. En cuanto a la longitud de los nanotubos, existe una pequeña diferencia que puede ser observada mediante un ligero corte a las muestras y su posterior análisis en el microscopio FE-SEM, tal como se observa en la Figura 15.

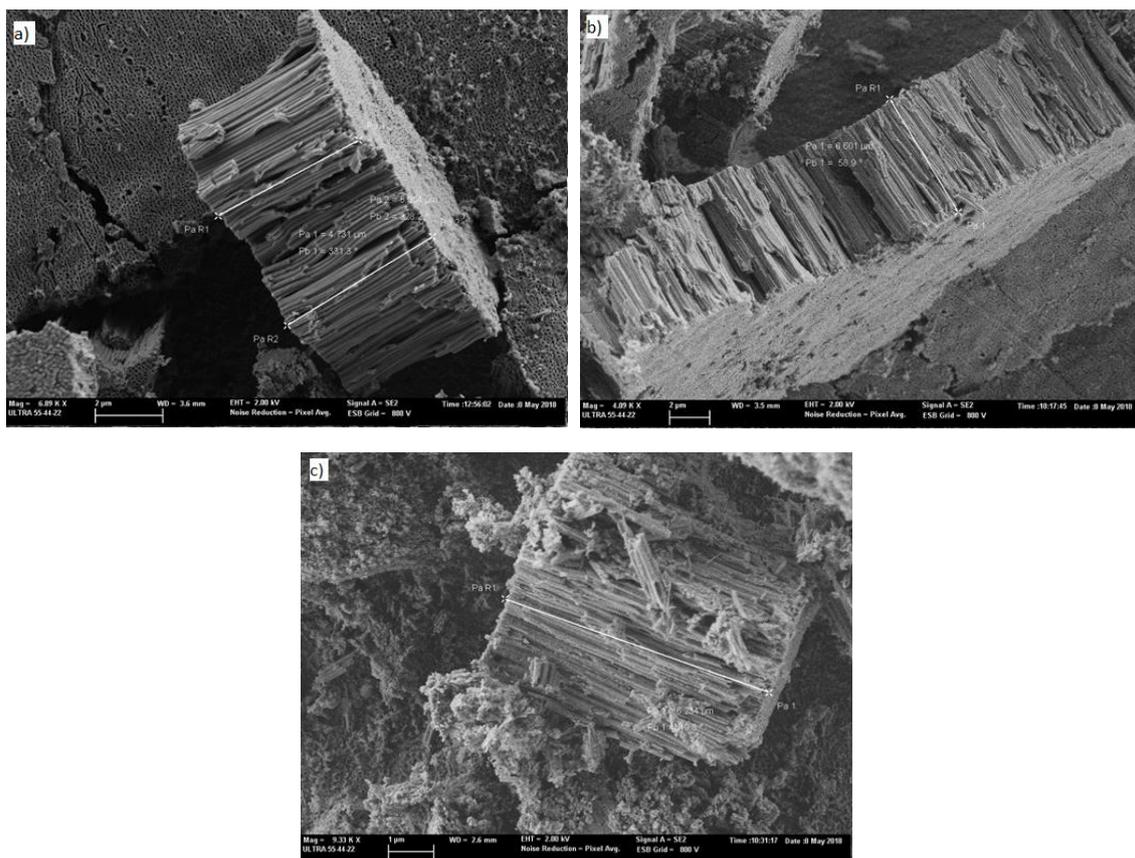


Figura 15. a) Corte transversal de las nanoestructuras de TiO_2 fabricadas a 0 rpm. b) Corte transversal de las nanoestructuras de TiO_2 fabricadas a 2500 rpm c) Corte transversal de las nanoestructuras de TiO_2 fabricadas a 5000 rpm. En la figura se indica la longitud aproximada de las nanoestructuras.

Como se observa en las muestras de la Figura 15 y en la Tabla 1, la longitud de los nanotubos, así como el tamaño de poro de la capa de iniciación, se incrementa cuando se sintetizan las nanoestructuras de TiO_2 en condiciones hidrodinámicas de flujo.

Tabla 1. Mediciones de nanoestructuras mediante microscopía FE.SEM

Condiciones hidrodinámicas (rpm)	Longitud aproximada de las nanoestructuras (μm)	Promedio de diámetro de poro (nm)
0	4.73	64.5
2500	6.60	97.5
5000	6.30	97.5

5.3. Microscopía Raman Confocal

Para determinar la estructura cristalina de las muestras sintetizadas y las sometidas a tratamiento térmico se empleó la microscopía Raman Confocal. En la Figura 16 se muestra un espectro Raman que corresponde a una nanoestructura de TiO_2 amorfa, es decir, sin haber recibido el tratamiento térmico.

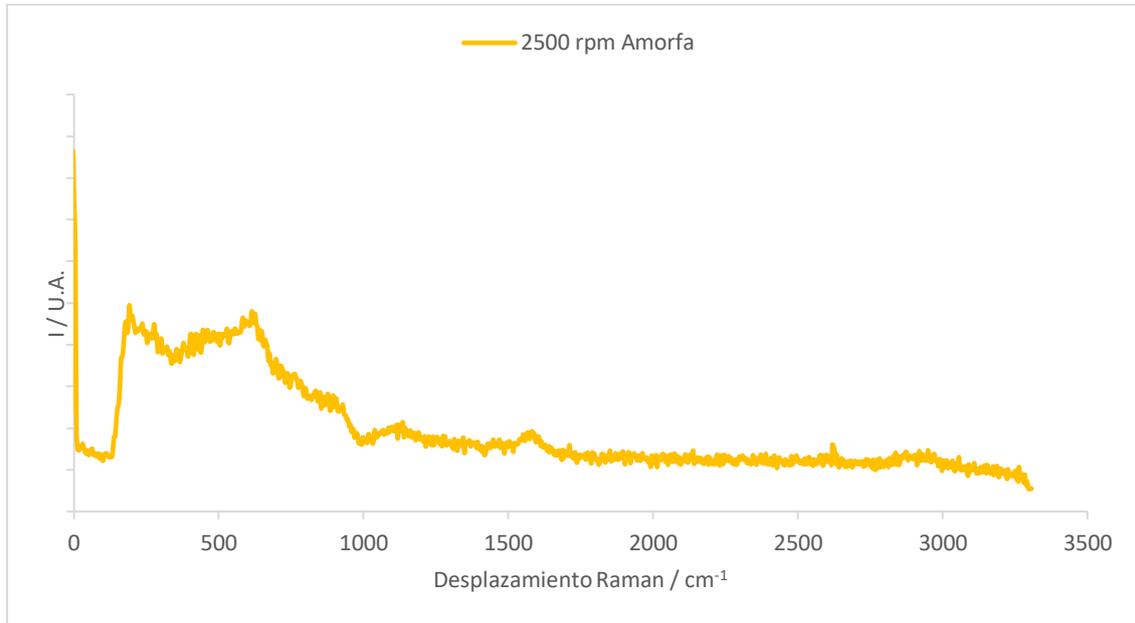


Figura 16. Espectro de nanoestructura de TiO_2 amorfa.

El espectro que no ha recibido el tratamiento térmico (Figura 16) no muestra ninguno de los picos característicos de la anatasa en relación con los espectros calentados de la Figura 17, que claramente muestran un patrón distinto. Estos resultados demuestran que el tratamiento térmico, es el que aporta la cristalinidad al TiO_2 y los picos obtenidos corresponden al óxido de titanio en fase anatasa.

En la Figura 17, se muestran los espectros Raman característicos de las nanoestructuras sintetizadas a 0, 2500 y 5000 rpm que han recibido tratamiento térmico, en donde se destaca que los tres espectros poseen los mismos picos característicos del dióxido de titanio en fase anatasa [16].

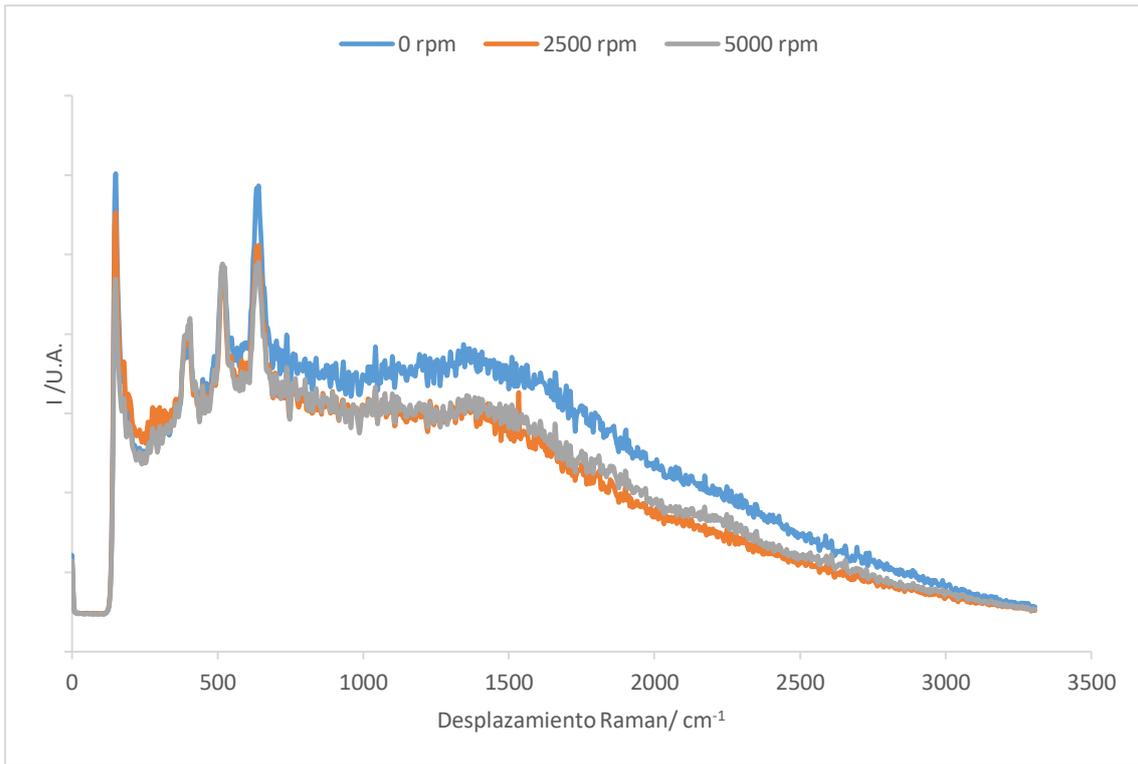


Figura 17. Caracterización estructural de las muestras mediante espectroscopía Raman, espectros obtenidos de las muestras después de haber recibido el tratamiento térmico.

5.4. Ensayo de Potencial a Circuito Abierto (OCP)

En la Figura 18, se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de potencial a circuito abierto, y en la Tabla 2, se recogen los valores de los últimos 5 minutos una vez que el OCP se haya estabilizado.

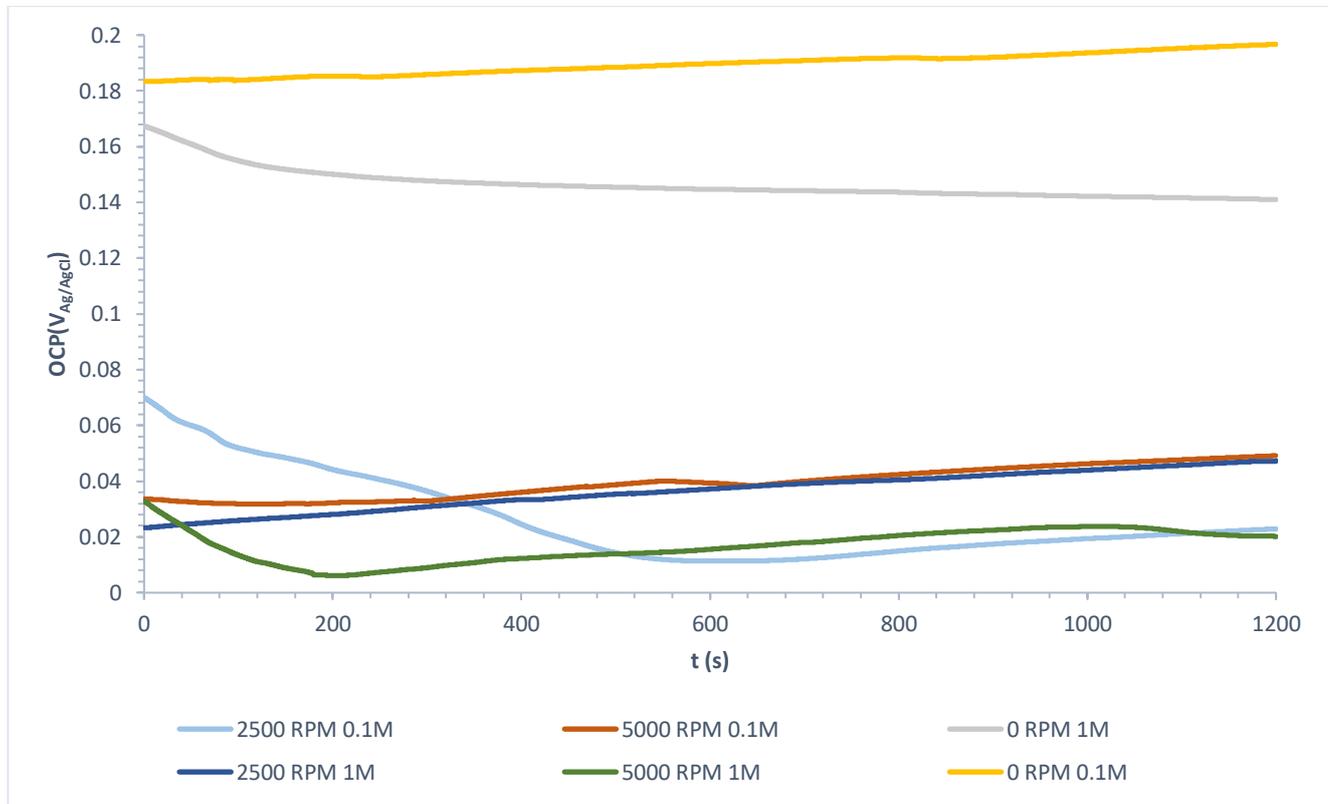


Figura 18. Comparación de las muestras sometidas al ensayo de OCP durante 20 minutos

Tabla 2. Potencial medio del OCP en los últimos 5 minutos de ensayo

Concentración de NaCl	MUESTRA	POTENCIAL MEDIO (mV _{Ag/AgCl})
0.1 M	0 rpm	194
	2500 rpm	20
	5000 rpm	46
1 M	0 rpm	141
	2500 rpm	44
	5000 rpm	22

Tal y como se puede apreciar tanto en la Figura 18 como en la Tabla 2, los valores positivos de OCP ponen en evidencia el buen comportamiento de las nanoestructuras de TiO₂ en las disoluciones estudiadas. Los mayores valores de OCP obtenidos cuando las muestras fueron sintetizadas en condiciones estáticas pueden estar relacionados con su menor superficie específica que está expuesta al electrolito y por su reactividad en comparación con las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo.

5.5. Barrido Potenciodinámico

En la Figura 19, se muestra a modo de ejemplo un barrido potenciodinámico cíclico de una muestra de TiO_2 anodizado en condiciones hidrodinámicas de flujo (5000 rpm) y ensayada en una disolución de 0.1 M de NaCl.

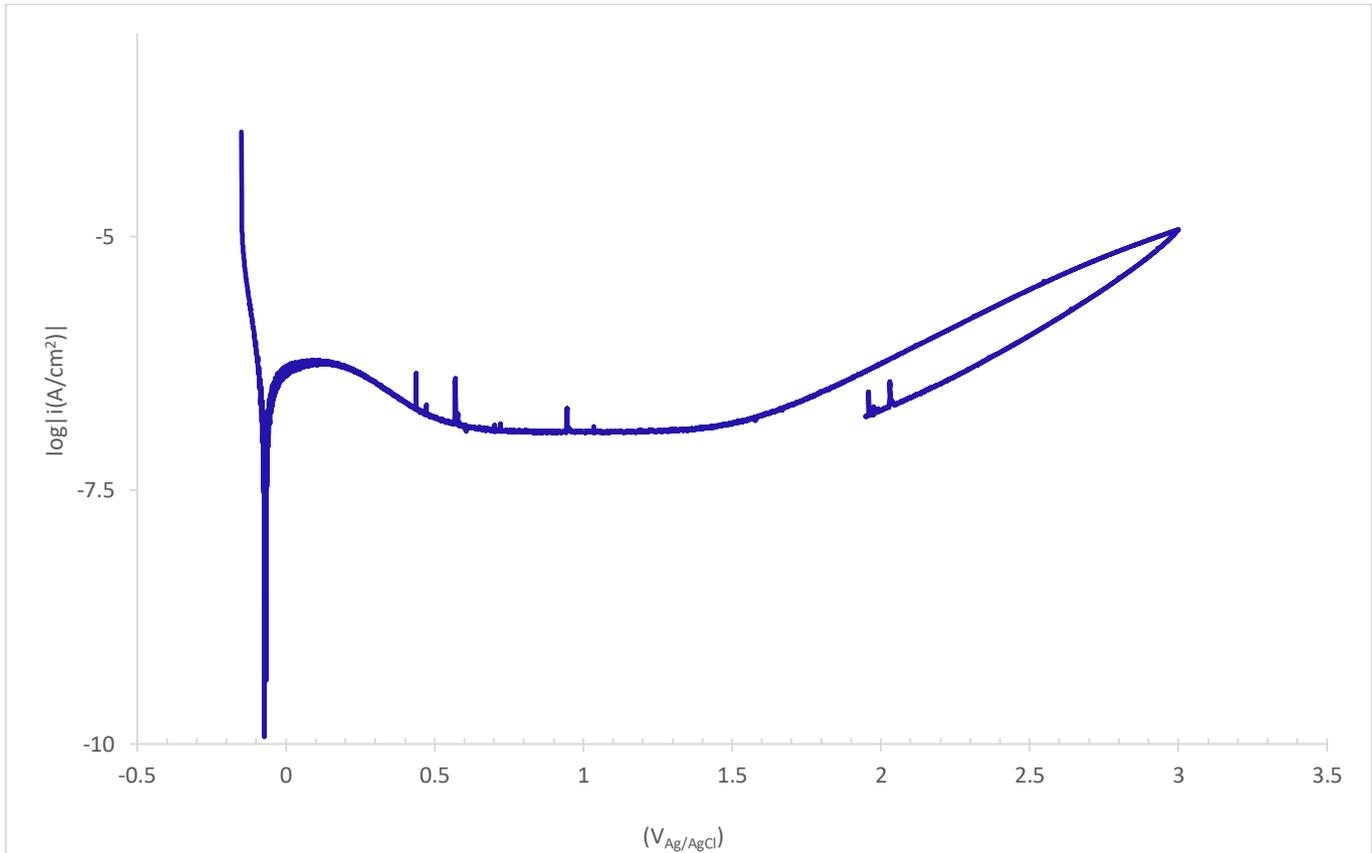


Figura 19. Barrido potenciodinámico cíclico de muestra 5000 rpm ensayada a 0.1 M

Tal y como puede apreciarse en la Figura 19, una vez alcanzados los 10 mA el barrido potenciodinámico regresa por debajo de la curva lineal trazada, es decir, no se da corrosión por picadura.

A unos potenciales tan elevados (cercanos a 3 $V_{\text{Ag/AgCl}}$), lo que está teniendo lugar es la oxidación del agua. Por otra parte en la Figura 20, se observa como el comportamiento frente a la corrosión de las nanoestructuras de TiO_2 es muy similar independientemente de la concentración de cloruros en el medio, sin embargo parece que las densidades de corriente tanto de corrosión como de pasivación son ligeramente superiores para las muestras anodizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo y en los medios más concentrados en cloruros (1 M).

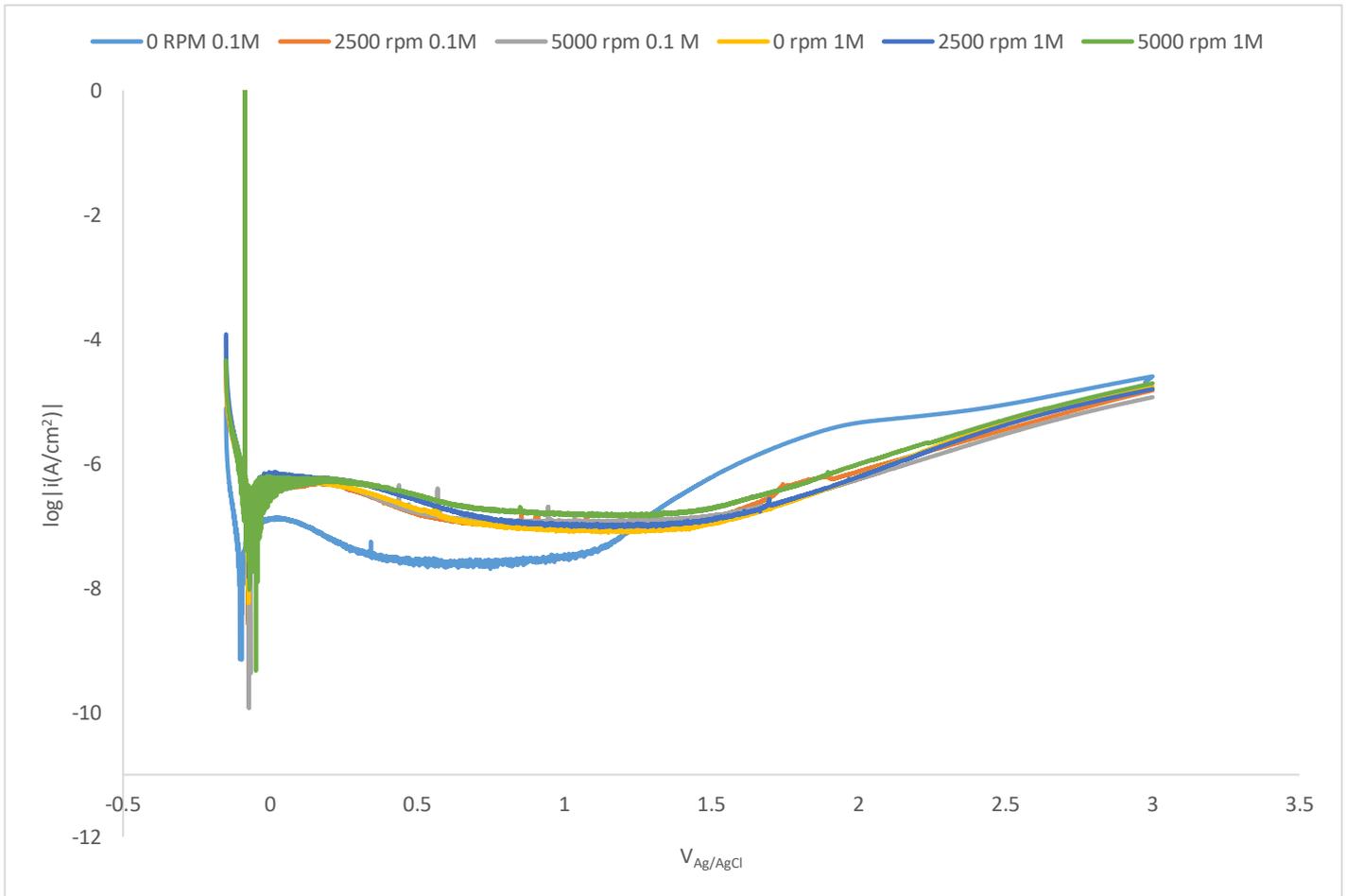


Figura 20. Comparación de las curvas de polarización obtenidas en cada ensayo de corrosión

Para observar con mayor claridad la influencia de las condiciones hidrodinámicas de flujo y la presencia de cloruros sobre el fenómeno de la corrosión, se muestra en la Tabla 3 los parámetros de E_{corr} , i_{corr} y de i_p .

Donde E_{corr} es el potencial de corrosión tomado cuando la densidad de corriente de corrosión posee un valor igual a 0, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión tomada por el método de Tafel, i_p es la densidad de corriente de pasivación tomada para un valor común de potencial en la región de pasividad ($1 V_{Ag/AgCl}$). Se destaca que, no se ha incluido el potencial de picadura debido a que no se llega a alcanzar dicho valor (potencial que se obtiene cuando se alcanzan $100 \mu A/cm^2$), ya que, como se ha comentado anteriormente, las nanoestructuras no sufren corrosión por picadura a pesar de estar trabajando con iones agresivos como son los cloruros.

Tabla 3. Parámetros de corrosión obtenidos del Barrido Potenciodinámico en todas las muestras

Concentración de NaCl	Muestra	E_{corr} (V _{Ag/AgCl})	i_{corr} (nA/cm ²)	i_p (nA/cm ²) a 1 V
0.1 M	0 rpm	0.17	7.4	3.49
	2500 rpm	0.21	19.4	104
	5000 rpm	0.23	38.5	118
1 M	0 rpm	0.20	21	92.7
	2500 rpm	0.25	33.5	101
	5000 rpm	0.17	50.3	154

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede concluir que existe un aumento tanto en la densidad de corriente de corrosión, como en la de pasivación cuando las muestras son sintetizadas en condiciones hidrodinámicas de flujo, lo cual puede estar relacionado con la mayor reactividad de las muestras sintetizadas en dinámico, ya que su formación en estas condiciones está relacionada con una mayor conductividad y número de defectos [20,21].

No obstante, se destacan los bajos valores de densidad de corriente de corrosión y de pasivación (del orden de nA/cm²) que confirman la aplicación de las nanoestructuras en presencia de cloruros.

Tras los barridos potenciodinámicos se evaluó de nuevo las nanoestructuras mediante la microscopía FE-SEM, para observar la morfología de las muestras tras el ataque corrosivo tal y como se muestra en la Figura 21.

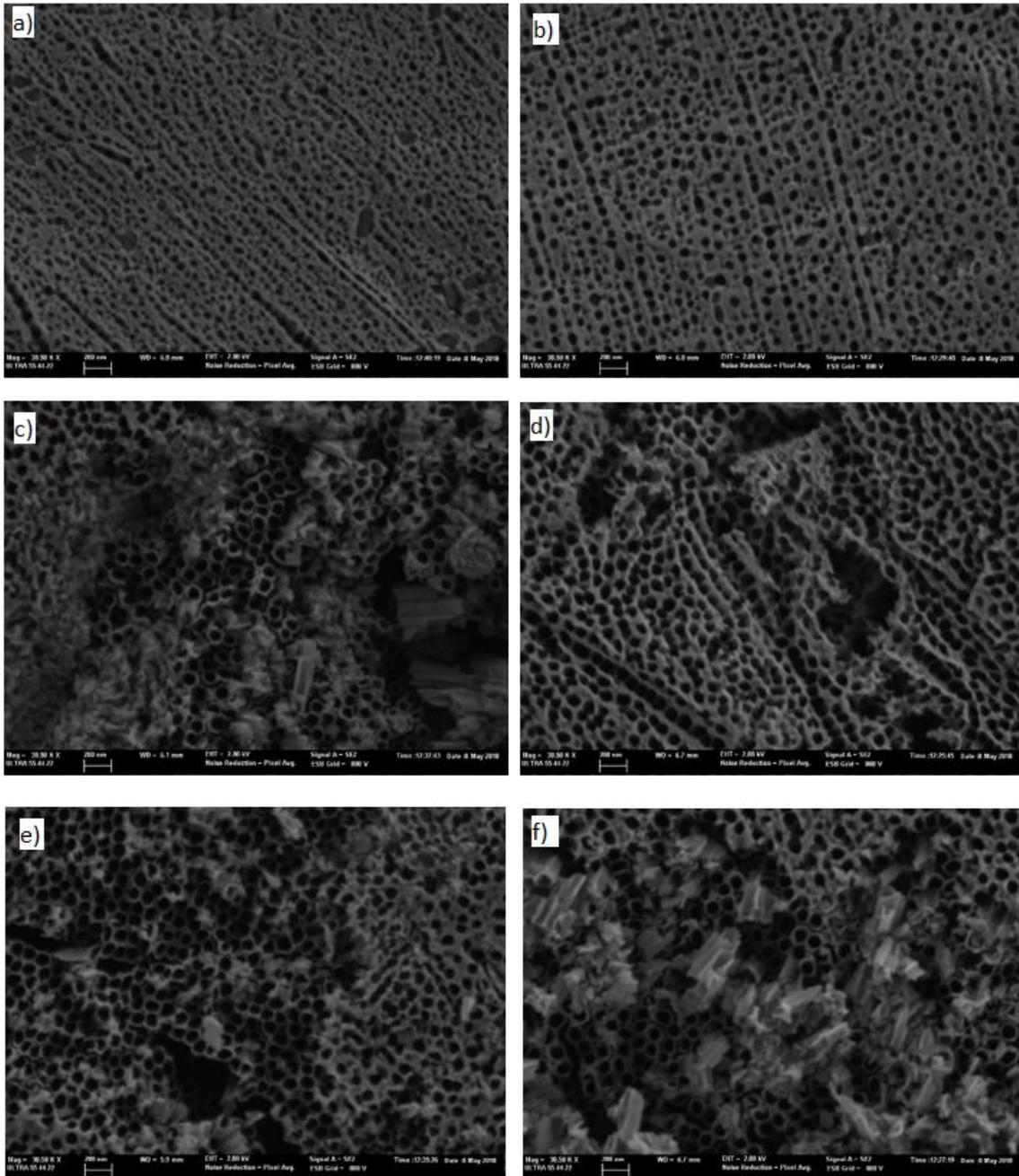


Figura 21. a) Muestra de 0 rpm ensayada a 0.1 M. b) Muestra de 0 rpm ensayada a 1 M. c) Muestra de 2500 rpm ensayada a 0.1 M. d) Muestra de 2500 rpm ensayada a 1 M. e) Muestra de 5000 rpm ensayada a 0.1 M. f) Muestra de 5000 rpm ensayada a 1 M.

Como se aprecia en la Figura 21, es evidente que la morfología de las muestras, sigue siendo la misma aún después de haber sido sometidas al barrido potenciodinámico, confirmando la ausencia de corrosión.

5.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica. (EIS)

En las Figuras 22 a 24, se muestran los diagramas de Nyquist (Figura 22) y de Bode (Figura 23 correspondiente al Bode Fase y la Figura 24 correspondiente al Bode módulo), de las nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas en las diferentes condiciones hidrodinámicas de flujo, medidas a circuito abierto en disoluciones de 0.1 y 1 M de NaCl.

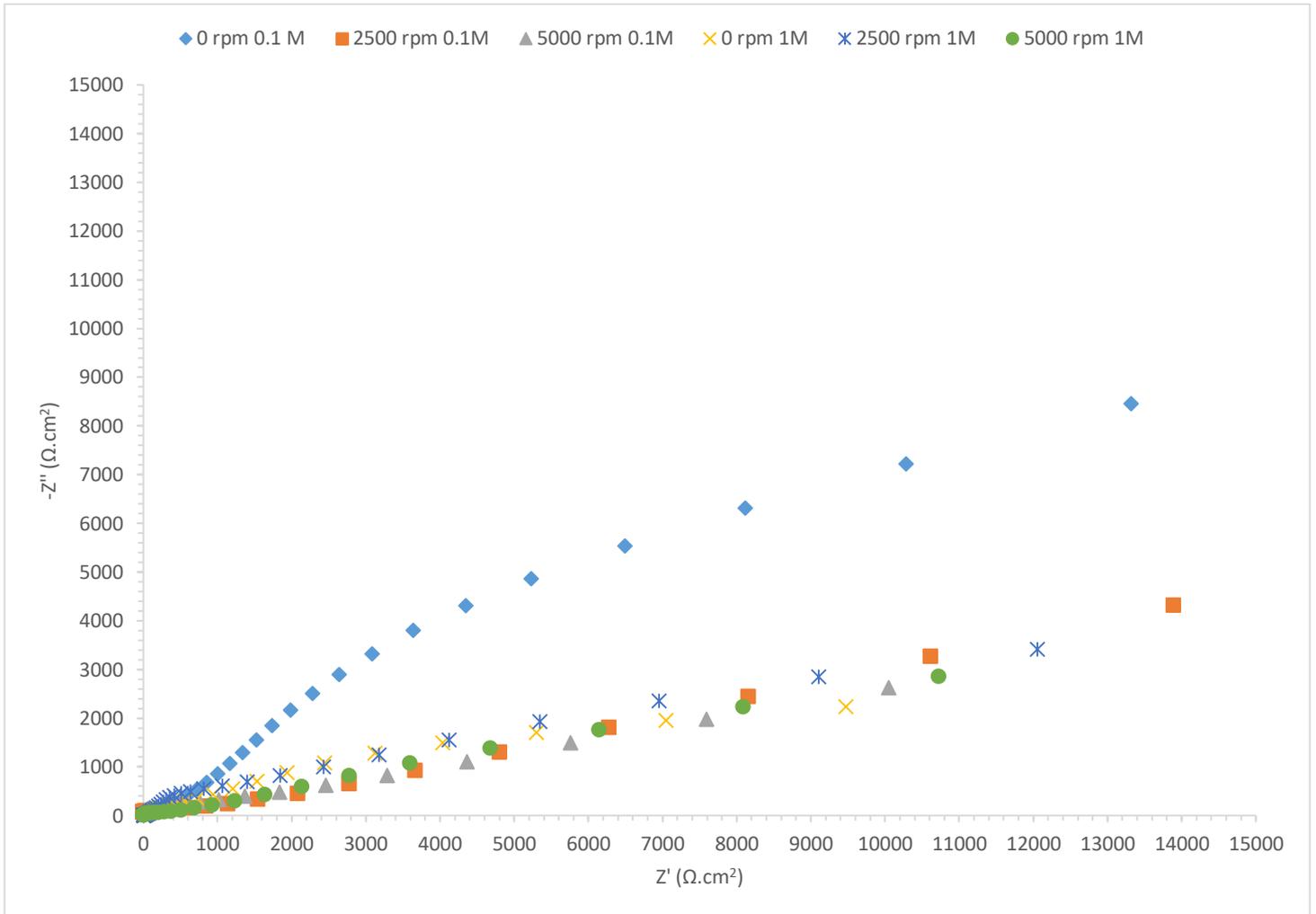


Figura 22. Comparación de Diagrama de Nyquist de las nanoestructuras de TiO_2 ensayadas a 0.1 y 1 M de NaCl.

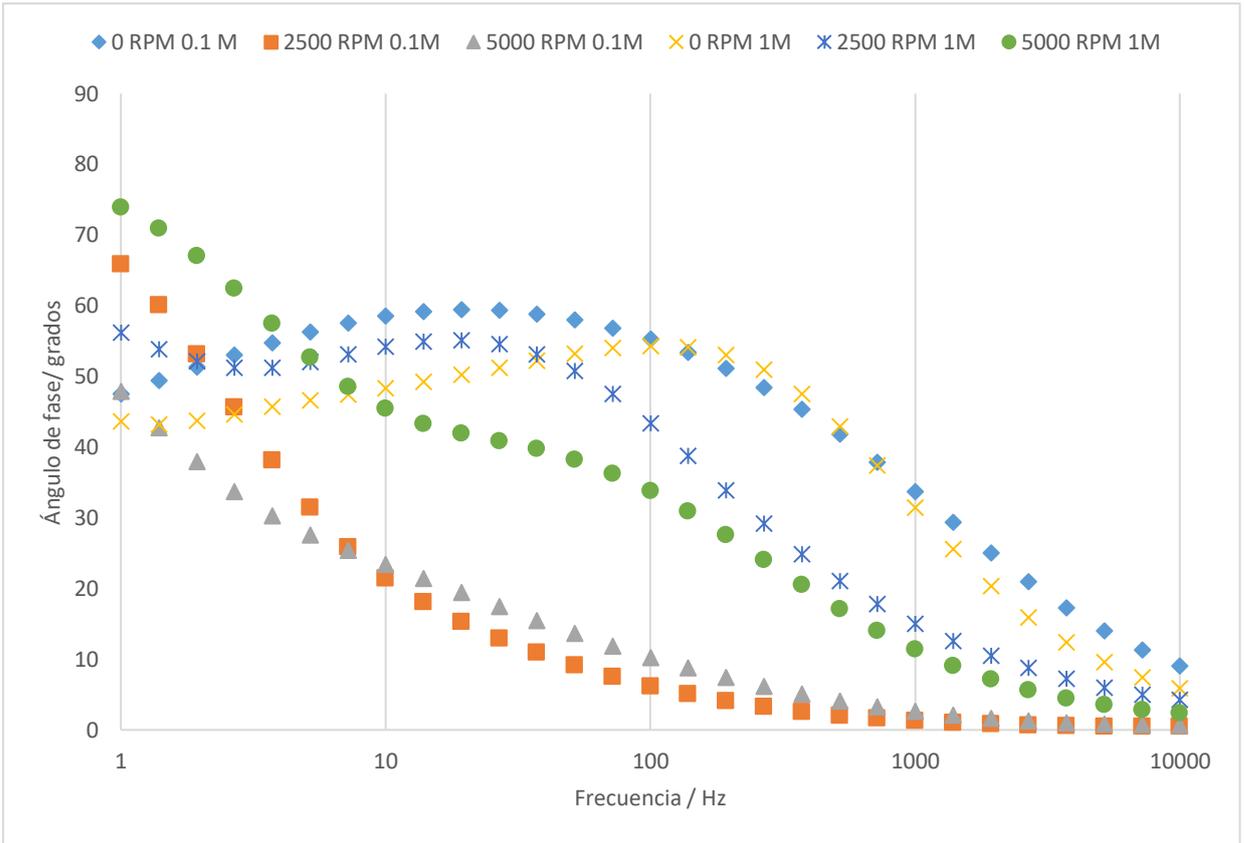


Figura 23. Comparación de diagramas de Bode Fase de las nanoestructuras de TiO_2 ensayadas a 0.1 y 1 M de NaCl.

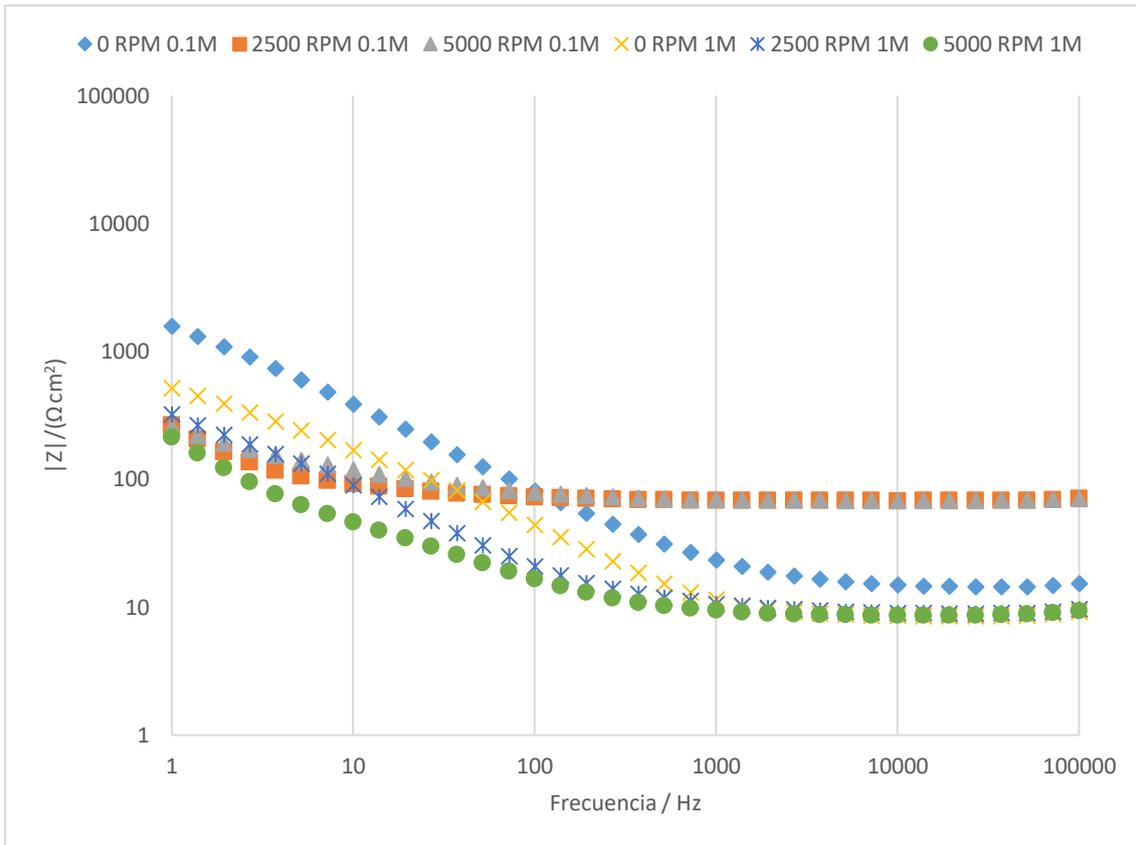


Figura 24. Comparación de diagramas de Bode Módulo de las nanoestructuras de TiO_2 ensayadas a 0.1 y 1 M de NaCl

En la Figura 22, se puede observar que la forma del diagrama de Nyquist es la de dos semicírculos inacabados, uno a altas (bajos valores de Z' y Z'') y otro a bajas frecuencias (altos valores de Z' y Z''). La presencia de dos semicírculos, está relacionada con dos constantes de tiempo [6,20]. Este hecho se corrobora con la aparición de dos picos en el diagrama de bode fase (Figura 23).

En el diagrama Bode módulo (Figura 24), los valores correspondientes con las bajas frecuencias están relacionados con la resistencia total del sistema. De acuerdo con dichos valores, se puede confirmar lo que ya se vio en los ensayos de OCP y barridos potenciodinámicos, es decir, que a pesar de que en todos los casos las resistencias totales del sistema estén próximas, los mayores valores se obtienen para las muestras sintetizadas en condiciones estáticas y en medios con baja concentración de cloruros (0.1 M)

5.6.1 Ajuste Mediante un Circuito Equivalente

Los datos obtenidos mediante la técnica de EIS se ajustaron al circuito equivalente que se muestra en la figura 25 [20].

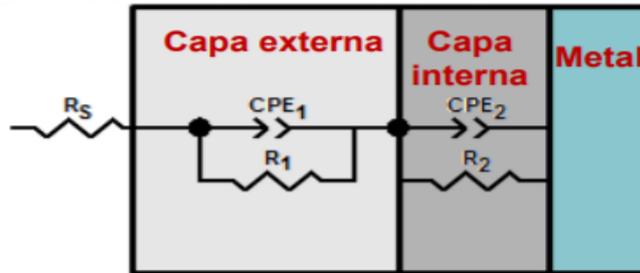


Figura 25. Circuito equivalente empleado para el ajuste de los efectos de EIS

En la Figura 25, R_s corresponde a la resistencia que es ofrecida por el electrolito al transporte de carga. El conjunto de R_1 - CPE_1 está relacionado con la resistencia y el elemento de fase constante asociado a los nanotubos y que está en contacto con el electrolito (capa mas externa). Por otra parte, el conjunto R_2 - CPE_2 , está relacionado con la capa compacta de TiO_2 formada debajo de los nanotubos (capa interna). Se destaca que en vez de emplearse capacitancias puras, se han utilizado elementos de fase constantes (CPE) para tener en consideración la no idealidad del sistema [7,13,22].

La Tabla 4, muestra el ajuste de los datos de EIS al circuito equivalente propuesto, realizado mediante el software Zview. En todos los casos se obtuvieron valores de error al ajuste inferiores a 10^{-3} lo cual demuestra el buen ajuste de los datos al circuito propuesto.

Tabla 4. Parámetros obtenidos en el ajuste EIS

Concentración NaCl	Muestra	R_s ($\Omega.cm^2$)	α_1	R_1 ($\Omega.cm^2$)	α_2	R_2 ($k\Omega.cm^2$)
0.1 M	0 rpm	38.21	0.73	420	0.81	1200
	2500 rpm	51.01	0.89	504	0.98	685.7
	5000 rpm	67.81	0.64	90.31	0.89	129.1
1 M	0 rpm	7.702	0.74	320.3	0.82	1200
	2500 rpm	9.026	0.75	114.5	0.79	1000
	5000 rpm	8.54	0.79	21.53	0.88	100

Se destaca que los valores mas bajos se obtienen para R_s . Además, en todos los casos la resistencia de los nanotubos que están en contacto con el electrolito es menor que la que ofrece la capa compacta de TiO_2 ($R_1 < R_2$) lo cual está relacionado con los valores mayores de α_2 en comparación con α_1 .

En general, los valores menores de R_1 se obtienen para la nanoestructura sintetizada en condiciones hidrodinámicas y ensayadas en disoluciones de 1 M de NaCl.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En este Trabajo de Fin de Máster se ha evaluado la resistencia a la corrosión de nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas mediante anodizado electroquímico en condiciones hidrodinámicas de flujo en dos disoluciones con presencia de cloruros (0.1 y 1 M).

En primer lugar se llevó a cabo la caracterización estructural de las nanoestructuras mediante microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo y microscopía Raman Confocal. Se comprobó la formación de nanotubos de TiO_2 en su fase cristalina de anatasa. Además se observó que las condiciones hidrodinámicas de flujo eliminaban parte de la capa de iniciación formada sobre la superficie de las muestras, la cual es perjudicial para las distintas aplicaciones de las nanoestructuras.

Para el estudio de la corrosión se emplearon las técnicas de Potencial a Circuito Abierto, Barridos Potenciodinámicos y las medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que las muestras que ofrecen una menor tendencia a la corrosión son las sintetizadas en condiciones estáticas y ensayadas en disoluciones de NaCl con concentración 0.1 M. Este resultado, está de acuerdo con los menores valores de densidad de corriente de corrosión y de pasivación en estos casos, así como las mayores resistencias de la capa externa en contacto con el electrolito. Sin embargo, se puede concluir que los bajos valores de densidad de corriente de corrosión y pasivación (del orden de nA/cm^2), demuestran la alta resistencia a la corrosión que poseen las nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas por anodizado electroquímico a las distintas condiciones hidrodinámicas de flujo. Por lo tanto, queda demostrada su idoneidad para aplicaciones en las que se tenga la presencia de iones cloruro en el rango de 0.1 y 1 M.

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zaki Ahmad, • ISBN: 0750659246 • Pub. Date: September 2006 • Publisher: Elsevier Science & Technology Books, no. September. 2006.
- [2] M. Niinomi, "Mechanical properties of biomedical titanium alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 231–236, 1998.
- [3] M. P. H. Gerhardus H. Koch and N. G. T. Y. P. V. J. H. P. Brongers, "Corrosion costs and preventive strategies in the United States," *Summ. Shute. Inst.*, pp. 1–12, 2002.
- [4] G. W. Walter, "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals," *Corros. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 681–703, Jan. 1986.
- [5] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [6] T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, and R. Gómez, "The electrochemistry of nanostructured titanium dioxide electrodes," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 12, pp. 2824–2875, 2012.
- [7] I. Paramasivam, H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki, "A review of photocatalysis using self-organized TiO₂nanotubes and other ordered oxide nanostructures," *Small*, vol. 8, no. 20, pp. 3073–3103, 2012.
- [8] R. Sánchez-Tovar, K. Lee, J. García-Antón, and P. Schmuki, "Formation of anodic TiO₂ nanotube or nanosponge morphology determined by the electrolyte hydrodynamic conditions," *Electrochem. commun.*, vol. 26, no. 1, pp. 1–4, 2013.
- [9] J. Borràs-Ferrís, R. Sánchez-Tovar, E. Blasco-Tamarit, R. M. Fernández-Domene, and J. García-Antón, "Effect of Reynolds number and lithium cation insertion on titanium anodization," *Electrochim. Acta*, vol. 196, pp. 24–32, 2016.
- [10] W. Q. Yu, J. Qiu, L. Xu, and F. Q. Zhang, "Corrosion behaviors of TiO₂nanotube layers on titanium in Hank's solution," *Biomed. Mater.*, vol. 4, no. 6, 2009.
- [11] P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO₂ nanotubes: Synthesis and applications," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 13, pp. 2904–2939, 2011.
- [12] U. Kang and H. Park, "Applied Catalysis B : Environmental Lithium ion-inserted TiO₂ nanotube array photoelectrocatalysts," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 140–141, pp. 233–240, 2013.
- [13] D. Dzhurinskiy *et al.*, "Characterization and corrosion evaluation of TiO₂:n-HA coatings on titanium alloy formed by plasma electrolytic oxidation," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 269, no. 1, pp. 258–265, 2015.
- [14] F. Mansfeld, "Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of

- corrosion protection by polymer coatings I --I I," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, pp. 187–202, 1995.
- [15] F. Mansfeld, H. Shih, H. Greene, and C. H. R. Tsai, "Analysis of EIS data for common corrosion processes," *Electrochem. Impedance Anal. Interpret.*, pp. 37–53, 1993.
- [16] M. Minsky, "Confocal Raman Microscopy General Overview," vol. ill, pp. 1–6, 1957.
- [17] R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith, and R. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, vol. 20021014, no. January. 2002.
- [18] A. Poursaei, "Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 1451–1458, 2010.
- [19] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. 2005.
- [20] R. Sánchez-Tovar, R. M. Fernández-Domene, D. M. García-García, and J. García-Antón, "Enhancement of photoelectrochemical activity for water splitting by controlling hydrodynamic conditions on titanium anodization," *J. Power Sources*, vol. 286, pp. 224–231, 2015.
- [21] T. T. Isimjan, S. Rohani, and A. K. Ray, "Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO₂nanotubes fabricated by using Ti as cathode," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 103–108, 2012.
- [22] A. F. Kanta, M. Poelman, and A. Decroly, "Electrochemical characterisation of TiO₂nanotube array photoanodes for dye-sensitized solar cell application," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 133, pp. 76–81, 2015.