

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES





REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 3

Nº 2

ABRIL-JUNIO 2019

ISSN 2530-6405

MADRID



Imagen de Portada:

Portada del libro **Capas delgadas y modificación superficial de materiales**, J. M. Albella, editor, Editorial CSC, Madrid 2018 Recensión de Ana Conde

Editor

Rodrigo Moreno. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.

Secretaría Anna Muesmann. SOCIEMAT. Madrid. España.

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente: Juan José de Damborenea González Vicepresidente: Rodrigo Moreno Botella Secretaria: Gloria Patricia Rodríguez Donoso Tesorera: Anna Mª Muesmann Torres **Presidente Saliente:** Paloma Fernández Sánchez Vocales: Mª Victoria Biezma Moraleda Jose Ygnacio Pastor Caño Mª Teresa Pérez Prado José Luis Plaza Canga-Argüelles Daniel Sola Martínez

URL: http://sociemat.es Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com Tel.: 618 170 493 Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT Entidad inscrita en el Rº Nacional de Asociaciones del Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428



REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

ISSN 2530-6405

MADRID

VOLUMEN 3 Nº 2 ABRIL-JUNIO 2019

ÍNDICE

ARTÍCULOS

Environmentally friendly protection systems of Mg and Al light alloys M. Mohedano, E. Wierzbicka, R. del Olmo, A. Pardo, R. Arrabal, E. Matykina	. 16
Recubrimientos nanoestructurados basados en la incoporación de nanopartículas metálicas de plata para aplicaciones sensoras P I Rivero: I Goicoechea: E I Arregui	19
Síntesis de nanoparticulas de TiO ₂ con nanofibras de carbono para aplicaciones fotocatalíticas	10
Recensión del libro "Capas delgadas y modificación superficial de materiales", J. M. Albella, editor	. 23
	21

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

VOLUMEN 3 Nº 1 ENERO-MARZO 2019 MADRID ISSN 2530-6405

Editorial

Cordiales saludos a todos los que nos siguen en las redes y leen la revista Material-ES, que lanza su segundo número del año 2019 y sigue su lento pero firme camino de consolidación gracias a las contribuciones de los autores, que una vez más seguimos animando a no decaer y permitir mantener con vida este medio de comunicación en el área de los materiales.

En este número contamos con tres artículos científicos y una recensión del libro que ha editado nuestro compañero, el Profesor José María Albella, sobre Capas delagadas y modificación superficial de materiales.

Queremos volver a recordar que durante el año 2019 SOCIEMAT va a emprender nuevas acciones y organizar distintos eventos, como la celebración de jornadas relacionadas con el día de los Materiales, la organización de seminarios y otras actividades de difusión de la Ciencia y Tecnología de Materiales. De todas ellas, la más importante de 2019 será la organización del congreso EUROCORR 2019, The Annual Event of the European Federation of Corrosion, que se celebrará en Sevilla del 9 al 13 de septiembre. Se trata del mayor evento sobre corrosión a nivel europeo y uno de los mayores a nivel mundial. Más de 1000 personas de la Investigación, la Universidad y la Industria se darán cita esa semana en Sevilla para discutir sobre los últimos avances de la ciencia de la corrosión. Esperamos que la participación española en este evento internacional consiga el nivel que merece.

Finalmente, volvemos a recordar que del 1 al 5 de septiembre se celebra el Congreso EUROMAT 2019, organizado por la Federation of the European Materials Societies (FEMS), evento clave en nuestro área por ser el punto de encuentro de socios y amigos de las distintas sociedades nacionales que la constituyen, incluida SOCIEMAT.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROTECTION SYSTEMS OF Mg AND AI LIGHT ALLOYS

M. Mohedano, E. Wierzbicka, R. del Olmo, A. Pardo, R. Arrabal, E. Matykina

Department of Chemical and Materials Engineering Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain

mmohedan@ucm.es

Summary: Anodic coatings on light metals have a great potential to be an alternative to toxic chromium treatments. This electrochemical oxidation process is an effective method to improve the corrosion resistance of Mg, Al and their alloys by forming a protective, typically 1-150 µm-thick layer on their surface. It is possible to conduct anodizing process by two different approaches: below (typically in acidic solutions) and above breakdown potential (in basic solutions), the latter known as Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process. The different mechanisms of anodic layer formation lead to varied morphology of obtained coating. Both types of anodizing have a greater variety of factors that can be easily modified and affect the final composition and structure of the obtained coatings and their anticorrosive properties.

Keywords: anodizing, plasma electrolytic oxidation, corrosion protection, light alloys

1. INTRODUCTION.

Since fossil fuels energy sources are being fast depleted, the further reduction of their utilization in the transport and aeronautic industry is a burning topic. One of the strategies to achieve this goal is a reduction the weight of the vehicles through the use of light metal alloys such as aluminium and magnesium.

Al and Mg alloys are very commonly used lightweight materials because of their unique physical and chemical properties. Mg is the lightest of the metals that can be applied in the vehicles engineering, having a density of 1.74 g/cm³. It is 35% lighter than aluminium (2.7 g/cm^3) and about four times lighter than steel (7.86 g/cm³). Both metals are active elements with low corrosion resistance predetermined by its atomic properties and its standard potentials: $E^{\circ} = -2.37 V_{SHE}$ for Mg, and $E^{\circ} = -1.66 V_{SHE}$ for Al. This makes those metals highly susceptible to atmospheric and galvanic corrosion, the latter caused by presence of intermetallic particles in the alloys. In the presence of humidity and some ions like Cl⁻ from sea-water, micro-galvanic couplings are formed between the metal matrix and intermetallic particles which fast leads to initiation of the corrosion process. The typical and the most effective way to prevent corrosion of metal surface is to isolate it from the corrosive environment by creating a barrier layer.

For a very long time, since 1920's, the majority of corrosion protection surface treatments for metals employed products containing hexavalent chromium as they possess high efficiency; unfortunately Cr(VI) it is very harmful for humans and environment. According to REACH (EC 1907/2006) regulation it is required to abandon using these compounds by September 2017. The urgency for their replacement is the main motivation for our studies. The challenge of such a replacement consists in meeting the combined requirements of excellent

corrosion resistance, fatigue performance, adhesion to paints and primers and of being economically reasonable.

One of the approaches to provide the corrosion protection of metal surface consists in its electrochemical treatment in electrolyte, called anodizing. This electrochemical oxidation process is an effective method to improve the corrosion resistance of Mg, Al and their alloys by forming a protective, typically 1-150 µm-thick layer on their surface. The formed coating is characterized by good adhesion to the substrate and comprise a barrier layer that isolates the base material from aggressive environmental agents. In general, it is possible to conduct anodizing process by two different approaches: below (typically in acidic solutions) and above breakdown potential (in basic solutions). Classical method of anodizing in a low potentials region and acidic solution is well applicable for Al alloys but not very suitable for Mg alloy. It is because the value of Pilling-Bedworth ratio (molar Vox/Vm) for MgO/Mg system is only 0.81 which leads to a strong cracking of the oxide coating. Therefore, it is necessary to introduce into Mg oxide layer other types of chemical species, preferably with big volume and corrosion resistance, which is possible only if anodizing is carried out above breakdown potential by plasma electrolytic oxidation process (PEO).

2. NEW TRENDS ON ANODIZING OF ALUMINIUM ALLOYS FOR CORROSION PROTECTION.

As an environmentally friendly alternative to chromic acid anodizing (CAA) different processes have been developed based on phosphoric acid anodizing (PAA), sulfuric acid anodizing (SAA) and mixed electrolytes such as boric-sulfuric acid anodizing (BSA), phosphoricsulfuric anodizing (PSA), phosphoric-sulfuric-boric acid anodizing (PSB) or tartaric-sulfuric acid anodizing (TSA)[1-4].

The anodized film is normally characterized by a duplex structure, composed of an inner thin barrier layer and an outer thicker porous layer. The microstructure depends on the substrate composition and the anodizing conditions, ranging from linear porosity, typical of pure aluminium, to a sponge-like porosity on copper-containing alloys [5].



Figure 1. Schematic diagram of an anodized aluminium cross-section.

Recent advances in anodizing of aluminium and its alloys for corrosion protection involve different strategies that can be summarized as follows [6-9]:

i) **In situ doping**: allows the incorporation of compounds into the anodic oxide film during the treatment, improving the coating properties. Different additives have been used for this purpose including: $Ce(SO_4)_2$, Na_2MoO_4 , $KMnO_4$ and adipic acid, $Na2MoO_4$, $KMnO_4$ and $LiNO_3$.

ii) **Pulse anodizing:** non-constant voltage regimes influence the final oxide morphology and therefore its properties. Optimization of pulse voltage/current has been reported to improve significantly the corrosion properties.

iii) **Post-treatments with inhibitors:** this strategy combines the anodic film passive protection with active protection provided by the corrosion inhibitors. In contrasts to base coatings which isolate the whole metal surface from corrosive media, inhibitors are able to target specific regions of the metal surface, interact with metal surface in corrosive media and precipitate in form of an insoluble compound in the place of coating damage. The porous structure of the anodic films can be used as reservoir for the corrosion inhibitors and can be an excellent base for adhesion of paint and primers which is a crucial parameter for industrial applications.

3. ADVANCED ANODIZING FOR Mg AND Al: PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION.

Plasma electrolytic oxidation (PEO), also known as micro-arc oxidation or spark anodizing, is a surface modification technique used to produce ceramic-like coatings on aluminium, magnesium, titanium and other valve metals. The technique involves the polarization of the alloy under high voltage causing the dielectric breakdown, which generates short-lived plasma microdischarges across the growing oxide. Different electrical regimes can be used for PEO processes including DC, AC, unipolar or bipolar pulsed regimes (Figure 2). It is important to notice that microdischarges can be better controlled using alternating current and complex waveform designs [10].



Figure 2. Modes of PEO processing.

The mechanism of formation of PEO coatings is a complex process including chemical, electrochemical, thermodynamic and plasma-chemical reactions that has been described using different models, e.g. dielectric breakdown, discharge-in-pore, and contact glow electrolysis [11].

The most common electrolytes are based on silicate, phosphate, aluminate and fluoride compounds, or mixtures of thereof and their composition is important for tailoring the final coating in terms of composition and morphology [12].

Oxide layers can be developed in a range of 5-150 μ m-thick and usually contain crystalline and amorphous phases with species originating from the substrate and the electrolyte [10,12]. The coatings generally show 2-3 different layers that can be divided into a dense barrier layer in the interface substrate/coating, followed by a intermediate layer with low porosity and a more porous outer layer (Figure 3 and 4).



Figure 3. Schematic diagram of a 2-layer PEO cross-section.

It is well known that PEO coatings improve the corrosion and wear behavior of the Mg and Al based materials acting as a passive barrier. Novel trends for corrosion protection are focused on the possibility to grow PEO coatings with a <5 μ m thickness fast (so-called "flash-PEO") and offer a "self-healing" functionality to defects arising during service. Up to day this is still a challenge, but promising results have been recently reported. In particular, it is worth to notice the improved corrosion properties obtained for PEO coatings on Al alloys with nanocontainers based on Layered Double Hydroxides (LDHs). LDHs consist of layers of mixed metal hydroxides separated by layers of anions

and water and their protective mechanism involves both the absorption of chloride anions from the corrosive environment by ion-exchange mechanism and release of incorporated ionic inhibitors triggered by this process [14-17].



Figure 4: SEM cross-section of a 3-layer PEO coating on AA6082 developed in silicate electrolyte

4. OUTLOOK.

Literature analysis shows wide interest in anodic and/or plasma electrolytic oxidation coatings on Mg and Al as an alternative to toxic chromium (VI)-based treatments. Different approaches to improve the performance of anodic/PEO coatings are currently under investigation and the most novel trends are focused on the functionalization of surfaces using inhibitors.

5. ACKNOWLEDGNENTS.

EC funding of ALMAGIC 755515 project, "Aluminium and Magnesium Alloys Green Innovative Coatings", through Clean Sky 2, H2020-CS2-CFP04-2016-02 is gratefully acknowledged.

7. REFERENCES.

[1] M.Z. Mubarok, Wahab, Sutarno, S. Wahyudi, Effects of Anodizing Parameters in Tartaric-Sulphuric Acid on Coating Thickness and Corrosion Resistance of Al 2024 T3 Alloy, J Minerals and Materials Characterization and Engineering, 3 (2015) 154-163.

[2] N. Hu, X. Dong, X. He, J.F. Browning, D.W.
Schaefer, Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide, Corros Sci, 97 (2015) 17-24.
[3] G. Yoganandan, J.N. Balaraju, Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy, Surf Coat Technol, 252 (2014) 35-47.

[4] G. Yoganandan, J.N. Balaraju, C.H.C. Low, G. Qi, Z. Chen, Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Mo oxyanions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024), Surf Coat Technol, 288 (2016) 115-125.

[5] R. Elaish, M. Curioni, K. Gowers, A. Kasuga, H. Habazaki, T. Hashimoto, P. Skeldon, Effect of fluorozirconic acid on anodizing of aluminium and AA 2024-T3 alloy in sulphuric and tartaric-sulphuric acids, Surface and Coatings Technology, 342 (2018) 233-243.

[6] F. Mansfeld, C. Chen, C. Breslin, D. Hull, Sealing of Anodised Aluminium Alloys with Rare Earth Metal Salt Solutions, 1998.

[7] F. Mansfeld, Use of rare earth metal salt solutions for corrosion protection of aluminum alloys and mild steel, Russian Journal of Electrochemistry, 36 (2000) 1063-1071.

[8] Y. Chen, A. Santos, D. Ho, Y. Wang, T. Kumeria, J. Li, C. Wang, D. Losic, On The Generation of Interferometric Colors in High Purity and Technical Grade Aluminum: An Alternative Green Process for Metal Finishing Industry, Electrochimica Acta, 174 (2015) 672-681.

[9] M. Bononi, R. Giovanardi, A. Bozza, P. Mattioli, Pulsed current effect on hard anodizing process of 2024-T3 aluminium alloy, Surf Coat Technol, 289 (2016) 110-117.

[10] M. Mohedano, X. Lu, E. Matykina, C. Blawert, R. Arrabal, M.L. Zheludkevich, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Metals and Alloys, Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surf Sci Electrochem (2018) 423-438.

[11] X. Yua, C. Cao, Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy, Thin Solid Films, 423 (2003) 252-256.

[12] E.V. Parfenov, A.Yerokhin, R. Nevyantseva, M.V.Gorbatkov, C.-J.Liang, A. Matthews, Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling, Surf Coat Technol, 269 (2015) 2-22.

[13] A.L.Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J.Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf Coat Technol, 122 (1999) 73-93.

[14] M. Serdechnova, A.N. Salak, F.S. Barbosa, D.E.L. Vieira, J. Tedim, M.L, Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Interlayer intercalation and arrangement of 2 mercaptobenzothiazolate and 1,2,3-benzotriazolate anions in layered double hydroxides: In situ X-ray diffraction study, J Solid State Chem, 233 (2016) 158-165.

[15] M.L. Zheludkevich, J. Tedim, M.G.S. Ferreira, "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers, Electrochimica Acta, 82 (2012) 314-323.

[16] M. Serdechnova, M. Mohedano, B. Kuznetsov, C. Mendis, M. Starykevich, S. Karpushenkov, J. Tedim, M. Ferreira, C. Blawert, M. Zheludkevich, PEO Coatings with Active Protection Based on In-Situ Formed LDH-Nanocontainers, J Electrochem Soc, 164 (2017) C36-C45.

[17] M. Mohedano, M. Serdechnova, M. Starykevich, S. Karpushenkov, A.C. Bouali, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth, Materials & Design, 120 (2017) 36-46.

RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN LA INCOPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA PARA APLICACIONES SENSORAS

<u>Pedro J. Rivero</u>^{1,2}, J. Goicoechea³, F. J. Arregui³

 ¹Laboratorio de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Departamento de Ingeniería, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España; <u>pedrojose.rivero@unavarra.es</u>
 ²Institute for Advanced Materials, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España
 ² Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Comunicación, Universidad Pública de Navarra,

Pamplona, España

Resumen: Este trabajo se basa en la incorporación de nanopartículas metálicas de plata dentro de recubrimientos nanoestructurados gracias al uso de la técnica conocida como Método de Autoensamblado Electroestático Monocapa (ESAM) o también conocida como Layer-by-Layer (LbL). Para llevar a cabo este proceso, primero se sintetizan nanopartículas de plata con forma esférica (corroborado por espectroscopía UV-Visible y Microscopía Electrónica de Transmisión) en función de una proporción controlada de tres parámetros experimentales como son el agente de cargado, el agente reductor y el agente protector. Una vez sintetizadas las nanopartículas de plata con forma deseada, éstas se incorporarán dentro de recubrimientos nanoestructurados utilizando la técnica Layer-by-Layer, demostrando su gran versatilidad gracias a un estricto control de diversos parámetros (concentración, pH, espesor). Por último, una aplicación ingenieril de estos recubrimientos es presentada dentro del ámbito de los sensores de fibra óptica para la detección de cambios de humedad relativa.

Palabras clave: Layer-by-Layer (LbL), nanopartículas metálicas de plata, nanorecubrimientos, sensores de fibra óptica.

1. INTRODUCCIÓN.

Los fenómenos superficiales juegan un papel decisivo en el comportamiento de muchos fenómenos de la ingeniería. De hecho, los fenómenos más importantes en los que se producen intercambios de energía y transmisión de señales tienen lugar en la superficie. Su entendimiento y control son fundamentales para el desarrollo de muchos y distintos campos científicos como son ciencia de los materiales, electrónica, energía, óptica, química, sensores, tecnología, tribología, entre otros. Debido a esto, las nuevas superficies ingenieriles cuentan con el control de sus características para obtener una función específica deseada. Por estos motivos estas superficies están siendo objeto de nuevas investigaciones y desarrollos en nuestros días [1].

La nanotecnología es un conjunto de técnicas multidisciplinares que se utilizan para manipular la materia a escala de átomos y moléculas. El prefijo "nano" hace referencia a la milmillonésima parte de un metro. Para comprender el potencial de esta tecnología es importante tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas de la materia (conductividad eléctrica, color, resistencia, elasticidad, etc.) cambian drásticamente en esta escala nanométrica. El diseño de nuevos materiales en este rango de escala presenta propiedades novedosas siendo por ello el campo más desarrollado y de mayor impacto [2]. Esta ciencia de lo "nano" actualmente es una auténtica revolución por su incidencia en campos tan dispares y su amplia cantidad de aplicaciones. En los últimos años se están llevando a cabo múltiples estudios basados en nanotecnología para desarrollar materiales y productos de distinta naturaleza [3]. Las estrategias de

investigación utilizadas se enfocan en dos tipos de técnicas conocidas como "Top Down" y "Bottom Up". La primera técnica, traducida como de "arriba hacia abajo", se refiere a la generación de productos nanoesctructurados a partir de macroestructuras a través de su reducción de tamaño. La segunda técnica, "de abajo hacia arriba", que considera el ensamblado de nanoestructuras a partir de átomos o moléculas.

Una de las técnicas "Bottom Up" más utilizadas es el Método de Autoensamblado Electrostático Monocapa (ESAM) o también conocido como Layer-by-Layer (LbL), siendo una técnica multicapa que se basa en el ensamblado de moléculas mediante fuerzas de tipo electroestático alternante [4]. Esto quiere decir que es posible apilar sucesivas capas ultrafinas (de orden molecular) con el objetivo de crear una película delgada. Ante esto, una de las grandes ventajas de esta técnica es que permite obtener un control muy preciso de la composición y del espesor de cada capa molecular, de tal manera que las propiedades del material dependen muy fuertemente del diseño del proceso de fabricación. Además, otra de las ventajas de esta técnica es su gran versatilidad ya que se puede implementar sobre una gran variedad de sustratos (vidrio, plástico, fibra, metal, madera), siendo un proceso repetitivo que se realiza en condiciones normales de temperatura y humedad, sin la necesidad de vacío u otras condiciones experimentales muy específicas [5].

Finalmente, en este trabajo, se evalúa la implementación de recubrimientos nanoestructurados depositados sobre fibra óptica por la técnica de Layer-by-Layer (LbL), dando lugar a un sensor sensible a cambios de humedad relativa. La presencia de estos nanorecubrimientos le confiere un cambio de potencia óptica en la luz que viaja a través de la fibra óptica y permite una mejor sensibilidad al medio externo (humedad relativa, pH, índice de refracción) [6-8]. Por último, la presencia de nanopartículas de plata dentro del recubrimiento nanoestructurado le ofrece otra funcionalidad específica de interés tecnológico a estos nanorecubrimientos debido al carácter antibacteriano inherente a las nanopartículas metálicas de plata [9, 10], siendo válido el uso de estos sensores en ámbitos de alta humedad en donde es más factible el crecimiento de bacterias y alargar el tiempo de vida útil del sensor.

2. PARTE EXPERIMENTAL. 2.1. Reactivos de partida

Los reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de plata y para la fabricación de los recubrimientos nanoestructurados son poli(allilamina hidroclorada) (PAH) (Mw 56.000), ácido poliacrílico (PAA) (Mw 15.000), nitrato de plata (0.1 N AgNO₃) y dimetilaminoborano (DMAB) que fueron obtenidos de la compañía Sigma-Aldrich sin la necesidad de hacer una purificación posterior. Además, soluciones acuosas a una concentración final de 10 mM de PAH y PAA, fueron preparadas utilizando agua ultrapura desionizada (18.2 M Ω) y ajustadas a pH 9.0, respectivamente.

2.2. Síntesis de nanopartículas de plata

La síntesis de las nanopartículas metálicas de plata se basa en una reacción química de reducción de cationes metálicos procedentes de un precursor de iones de plata (AgNO₃) a través de un agente reductor (DMAB) que se encarga de reducir los iones de plata (Ag⁺) a plata metálica (Ag⁰). Para llevar a cabo este proceso, es necesario un agente protector soluble en agua, en este caso el polielectrolito (PAA) que evite una agregación y precipitación de las nanopartículas de plata [11].

2.3. Fundamento de la técnica Layer-by-Layer (LbL)

La técnica de LbL se basa en la atracción electrostática que se genera entre partículas cargadas con signos opuestos. Los materiales empleados para formar las capas se encuentran en forma de suspensiones coloidales acuosas que contienen cadenas ionizadas de diferentes polímeros conocidos como polielectrolitos que se clasifican en policationes (carga positiva) y polianiones (carga negativa), respectivamente. Estos polielectrolitos cargados se adhieren al sustrato por simple inmersión por adsorción química y proporcionan repulsión electrostática. De esta manera, si se alternan las adsorciones de los materiales cargados de forma opuesta en un proceso repetitivo se obtiene un recubrimiento "capa a capa", de ahí que se denomine Layer-by-Layer. Mediante la repetición de este proceso se forma una estructura multicapa, cuya unidad básica de construcción es la combinación de monocapa catiónica y otra aniónica. A esta unidad se le denomina bicapa, y sus propiedades dependerán de los polielectrolitos utilizados en cada monocapa así como del espesor resultante [12, 13].

Un esquema representativo de este proceso de deposición basado en la incorporación sucesiva de nanopartículas metálicas de plata se puede ver en la Figura 1. Todos los recubrimientos se han realizado a temperatura ambiente con el equipo ND-Rotatory de la empresa Nadetech Innovations SL.



Figura 1. Representación esquemática del proceso de fabricación de los recubrimientos nanoestructurados basados en nanopartículas metálicas de plata por la técnica de Layer-by-Layer (LbL).

2.4. Técnicas de caracterización

Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se ha utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata sintetizadas así como de los recubrimientos obtenidos por la técnica de LbL. Las medidas se llevaron a cabo usando el espectrofotómetro Jasco modelo V-630. Se empleó la microscopía electrónica de transmisión (TEM) (modelo Carl Zeiss UltraPlus) para determinar la forma y el tamaño resultante de las nanopartículas de plata sintetizadas (PAA-AgNPs). Se utilizó la microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo tapping (Veeco Instruments) para determinar la morfología superficial de los recubrimientos de LbL, así como la distribución de las nanopartículas en ellos.

2.5. Fabricación del sensor de fibra óptica

El esquema óptico utilizado consiste en un montaje en transmisión, el cual aparece representado en la Figura 2. Este esquema está constituido por una fuente de luz blanca que inyecta luz en un extremo de la fibra óptica de diámetro $200/225 \ \mu m$ (FT200EMT) para el núcleo y la cubierta respectivamente sobre la que se ha depositado el recubrimiento de nanopartículas de plata por la técnica de LbL (región sensible), mientras que el otro extremo se conectó a una fibra (UV-vis).



Figura 2. Representación esquemática del montaje experimental en transmisión para la caracterización del dispositivo de fibra óptica.

La luz es recogida tras atravesar la región sensible y la fibra por un espectrómetro HR4000 de Oceanoptics Inc. con el objetivo de abarcar un rango espectral de 400 nm

a 900 nm. La adquisición de los datos fue realizada mediante un PC conectado al espectrómetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En primer lugar, se ha demostrado que el proceso de síntesis química empleado basado en la reducción de cationes metálicos de plata (Ag⁺ procedente del AgNO₃) ha sido satisfactorio ya que nanopartículas de plata con una específica coloración naranja (PAA-AgNPs) han sido obtenidas. Una manera de corroborar la síntesis de nanopartículas de plata con una determinada forma y tamaño es por la técnica de espectroscopía UV-Vis. En las nanopartículas de plata la banda de conducción y la banda de valencia se encuentran muy próximas entre sí, lo que facilita que los electrones se muevan libremente. Estos electrones libres dan lugar a una resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR), que se produce debido a la oscilación colectiva de los electrones de nanopartículas de plata en resonancia con la onda de luz incidente [14]. La posición de esta banda de absorción está fuertemente influenciada por diferentes factores tales como el tipo de agente protector, el tamaño, la forma y la polidispersidad de las nanopartículas [15]. En la Figura 3 en el espectro UV-vis se aprecia un pico de absorción (LSPR) alrededor de 450 nm indicativo de la síntesis de AgNPs con una forma esférica como se aprecia en la imagen TEM con un tamaño aproximado de 30-40 nm.



Figura 3. UV-vis de AgNPs con el pico de absorción LSPR situado en 450 nm en donde se ve la forma esférica de las AgNPs corroborado por TEM.

Una vez que se han sintetizado las AgNPs con una forma esférica, el siguiente paso fue su incorporación dentro de recubrimientos nanoestructurados usando la técnica de Layer-by-Layer tal como se ha indicado en el esquema representativo de la Figura 1. Para ello, el uso de PAA como agente protector de las nanopartículas de plata (PAA-AgNPs) resulta de gran importancia porque es a la vez un polielectrolito con carga negativa (polianión) utilizado para la atracción electroestática con el polielectrolito de carga positiva (policatión) que es el PAH para la fabricación del nanorecubrimiento vía LbL. En la Figura 4 se aprecia la coloración naranja resultante de los nanorecubrimientos obtenidos por la técnica LbL, indicando que las nanopartículas de plata han sido incorporadas dentro del nanorecubrimiento, siendo la coloración naranja más intensa cuando aumentaba el número de bicapas depositadas (espesor resultante de 10 a 40 bicapas).



Figura 4. Aspecto final de la dispersión de PAA-AgNPs (coloración naranja) y aspecto final de los nanorecubrimientos (coloración naranja) obtenidos por la técnica de Layer-by-Layer en función del espesor resultante (de 10 a 40 bicapas, respectivamente).

Además, para corroborar la presencia de las AgNPs, microscopía de fuerza atómica (AFM) también se ha llevado a cabo para ver la morfología superficial de los nanorecubrimientos obtenidos por LbL, como se puede apreciar en la Figura 5. En esta figura, se puede ver que AgNPs con forma esférica presentan una distribución homogénea y uniforme a lo largo del nanorecubrimiento (medida realizada sobre el recubrimiento con un espesor de 40 bicapas).



Figura 5. Microscopía de fuerza atómica (AFM) del recubrimiento $[PAH(9.0)/PAA-AgNPs(9.0)]_{40}$ con un rango de barrido de $25x25\mu$ m (a) y $0.3x0.3\mu$ m (b).

Finalmente, se ha fabricado un sensor de fibra óptica basado en este tipo de nanorecubrimiento que se ha depositado sobre el núcleo de la fibra de acuerdo al esquema que se ha presentado en la Figura 2. Para ello, el número de bicapas finales depositadas sobre el núcleo de la fibra consistía en un total de 20 bicapas porque para este espesor ya se podía apreciar el pico LSPR bien situado y localizado a la longitud de onda de 450 nm. Después, una vez depositado el nanorecubrimiento basado en nanopartículas de plata sobre el núcleo de la fibra (denominado como región sensible), el sensor de fibra óptica se ha introducido en una cámara climática para ver el comportamiento del sensor. Para ello, el sensor fue expuesto a variaciones de humedad relativa (HR) que oscila de 20% hasta el 80% a una temperatura constante de 25°C. Los resultados experimentales se pueden apreciar en la Figura 6 en donde se produce una variación del máximo de intensidad del pico plasmónico LSPR situado en 450 nm cuando la humedad relativa es gradualmente incrementada. Esta variación resultante está relacionada con la estructura del recubrimiento obtenido por la técnica de Layer-by-Layer porque los polielectrolitos de partida utilizados para el proceso de fabricación son de naturaleza débil (PAH y PAA), los cuales modifican el espesor e índice de refracción del recubrimiento cuando son expuestos a cambios de humedad debido a un fenómeno conocido como swelling/deswelling [16]. Por último, los resultados obtenidos demuestran la alta sensibilidad en intensidad del pico LSPR a variaciones de la humedad relativa, mientras que la posición en longitud de onda del máximo de LSPR se mantenía prácticamente inalterada, pudiendo utilizar el dispositivo para la detección de otros parámetros de interés bien de naturaleza química, física o incluso biológica.



Figura 6. Respuesta espectral del dispositivo de fibra óptica basado en el nanorecubrimiento de LbL basado en AgNPs sometido a variaciones de humedad relativa desde el 20% hasta el 80%, respectivamente.

4. CONCLUSIONES.

Este trabajo se basa en el diseño de recubrimientos nanoestructurados basados en la incorporación de nanopartículas metálicas de plata (AgNPs) obtenidos por la técnica de Layer-by-Layer para aplicaciones sensoras. Para ello, en un primer lugar se presenta un proceso de síntesis química de las AgNPs de acuerdo a un preciso control de tres parámetros (agente precursor, agente reductor y agente protector) que permite la obtención de AgNPs con forma esférica, presentando un pico plasmónico situado en 450 nm. En un segundo lugar, se realiza el recubrimiento por la técnica de LbL sobre el núcleo de fibra óptica (región sensible) usando como policatión el PAH y como polianión PAA-AgNPs. Por último, la región sensible es sometida a cambios de humedad relativa en donde se puede apreciar el cambio en intensidad del pico LSPR cuando la humedad relativa es gradualmente aumentada. Estos resultados abren la puerta para la detección de otros parámetros de otra índole (biológicos, físicos o químicos) debido a la alta sensibilidad del pico plasmónico resultante.

5. REFERENCIAS.

- [1] Bell, T. Surface Engineering: A Rapidly Developing Discipline. Eur. J. Eng. Educ. 1987, 12, 27-32.
- [2] Nanostructured coatings, A. Cavaleiro & J.T.M. De Hosson. pp 539-554. Springer, 2006.
- [3] Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Arregui, F. J. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. Nanoscale Res. Lett. 2015, 10, 1-22.
- [4] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites", Science 277 (5330), pp. 1232-1237 (1997).
- [5] M. Schönhoff, "Self-assembled polyelectrolyte multilayers", Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (1-2), pp. 86-95 (2003).
- [6] Corres, J. M.; Del Villar, I.; Matias, I. R.; Arregui, F. J. Two-Layer Nanocoatings in Long-Period Fiber Gratings for Improved Sensitivity of Humidity Sensors. IEEE Trans. Nanotechnol. 2008, 7, 394-400.
- [7] Simões, E.; Abe, I.; Oliveira, J.; Frazão, O.; Caldas, P.; Pinto, J. L. Characterization of Optical Fiber Long Period Grating Refractometer with Nanocoating. Sens Actuators, B Chem 2011, 153, 335-339.
- [8] Corres, J. M.; Matias, I. R.; del Villar, I.; Arregui, F. J. Design of pH Sensors in Long-Period Fiber Gratings using Polymeric Nanocoatings. IEEE Sensors J. 2007, 7, 455-463.
- [9] Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Rodríguez, Y.; Corres, J. M.; Arregui, F. J.; Matías, I. R. An Antibacterial Submicron Fiber Mat with in Situ Synthesized Silver Nanoparticles. J Appl Polym Sci 2012, 126, 1228-1235.
- [10] Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Rodríguez, Y.; Corres, J. M.; Arregui, F. J.; Matías, I. R. An Antibacterial Submicron Fiber Mat with in Situ Synthesized Silver Nanoparticles. J Appl Polym Sci 2012, 126, 1228-1235.
- [11] Rivero, P. J.; Goicoechea, J.; Urrutia, A.; Arregui, F. J. Effect of both Protective and Reducing Agents in the Synthesis of Multicolor Silver Nanoparticles. Nanoscale Res. Lett. 2013, 8, 1-9.
- [12] Choi, J.; Rubner, M. F. Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly. Macromolecules 2005, 38, 116-124.
- [13] Shiratori, S. S.; Rubner, M. F. PH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. Macromolecules 2000, 33, 4213-4219.
- [14] Liz-Marzán, L. M. Nanometals: Formation and Color. Mater. Today 2004, 7, 26-31.
- [15] Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. Langmuir 2006, 22, 32-41.
- [16] Itano, K.; Choi, J.; Rubner, M. F. Mechanism of the pH-Induced Discontinuous swelling/deswelling Transitions of Poly(Allylamine Hydrochloride)-Containing Polyelectrolyte Multilayer Films. Macromolecules 2005, 38, 3450-3460.

SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE TiO₂ CON NANOFIBRAS DE CARBONO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

Estefanía Blanco¹, Mario Borlaf², Julia María Raez³ María José López-Muñoz³, <u>Rodrigo Moreno¹</u>

¹ Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), C/Kelsen 5, 28049 Madrid, rmoreno@icv.csic.es

² Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Engineering, Empa, Laboratory for High Performance Ceramics, Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf, Switzerland

³ Departamento de Tecnología Química y Ambiental, Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid.

Resumen: En este trabajo se ha estudiado la síntesis de TiO_2 mediante el método sol-gel coloidal, optimizando el proceso en función de las características de los nanopolvos obtenidos. A continuación, se ha estudiado el efecto de la adición de nanofibras de carbono en la síntesis y en las características físicoquímicas de los soles y xerogeles. Para ello se ha controlado el tamaño de partícula, potencial zeta y la viscosidad de los diferentes soles. Los criogeles se han obtenido mediante el secado de los soles por liofilización y se han caracterizado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Finalmente, la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos ha sido determinada mediante la reacción de oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) bajo luz ultravioleta.

Palabras clave: Dióxido de titanio, nanofibras de carbono, fotocatálisis.

1. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, el dióxido de titanio (TiO₂), también conocido como titania, es un material cerámico de gran interés gracias a sus excelentes propiedades y sus diversas aplicaciones en una gran variedad de sectores. Es un material muy estable, no tóxico y barato, lo cual hace que se encuentre en utensilios de la vida cotidiana como blanqueante en dentífricos y pinturas, protector solar, en productos de cosmética, como substrato de recubrimientos que se utilizan en materiales de fibra óptica, televisores, auto-esterilizantes, etc [1]. Muchas de estas aplicaciones se basan en sus propiedades ópticas y estructurales.

La titania se puede encontrar en la naturaleza en tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo. Es un óxido semiconductor, cuya diferencia energética entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), la llamada banda prohibida o "band gap" en inglés, oscila entre 3.0 y 3.2 eV, lo que corresponde a la región ultravioleta del espectro electromagnético [1,2] La irradiación de TiO2 con luz UVA da lugar a la formación de pares electrón_{BC}-hueco_{BV}, fundamentales para que tenga lugar el proceso fotocatalítico. La rápida recombinación de estas cargas fotogeneradas, sin embargo, da lugar a una disminución de la eficiencia fotocatalítica del semiconductor. Una de las estrategias para evitar dicha recombinación es soportar la titania sobre materiales carbonáceos, capaces de incrementar la conductividad eléctrica y al mismo tiempo, desplazar el "band gap" del TiO₂ a la región visible, lo que resulta de interés para poder utilizar la radiación solar como fuente de irradiación.

Unos de los derivados carbonáceos más usados son los nanotubos de carbono (CNTs), cuyas propiedades permiten obtener materiales nanoestructurados con nuevas propiedades, baja masa y excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Sin embargo, la baja tasa de producción y un precio muy elevado limitan sus aplicaciones, por lo que se plantea como alternativa el uso de nanofibras de carbono (CNFs) [3]. Las CNFs presentan formas cilíndricas similares a los CNTs, con diámetro entre 100-200 nm y una longitud de hasta 500 µm diferenciándose estructuralmente de los CNTs en la forma en la que se apilan las láminas de grafito. Cabe destacar tanto su porosidad, en el rango de los macro- y mesoporos, como su estructura cristalina, que las dota de una elevada conductividad eléctrica y térmica, además de una elevada resistencia química [4,5].

El método sol-gel coloidal se basa en la hidrólisis rápida de precursores metálicos, que normalmente son sales inorgánicas (M_aX_b), orgánicas (acetatos, oxalatos, alcóxidos, etc) o, incluso, compuestos organometálicos, en presencia de un catalizador (ácido o básico). En este caso, lo que se obtiene inicialmente son agregados de nanopartículas del orden de las micras que gracias al proceso de peptización se van rompiendo hasta obtener un tamaño nanométrico [1,6].

En este trabajo se describe la síntesis de materiales nanoparticulados de TiO_2 con nanofibras de carbono mediante el método sol-gel coloidal. Tanto las características de los soles como las de los criogeles obtenidos por liofilización de los respectivos soles han sido evaluados mediante medidas de viscosidad, tamaño de partícula, fases presentes y actividad fotocatalítica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Para la síntesis de TiO₂ se emplearon como reactivos isopropóxido de titanio (IV) (97%, Sigma – Aldrich, Alemania), ácido nítrico (65%, Merck, Alemania) y agua Milli–Q. La relación molar agua:alcóxido utilizada fue

100:1, H⁺/Ti(ⁱPrO)₄ = 0.2 y la temperatura de síntesis 50 °C. En el caso de los soles con CNFs se estudiaron proporciones 1, 2 y 5% en peso con respecto a la titania Los criogeles se obtuvieron a partir del secado de los soles mediante liofilización a -50 °C a vacío (Cryodos 50, Telstar, España) durante 24 h previa congelación en un rotavapor usando N₂ líquido.

El tamaño de partícula y el potencial zeta se determinaron mediante las técnicas de difracción láser y velocimetría láser Doppler, respectivamente, usando un equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern, Reino Unido). Para las medidas de potencial zeta se utilizó como electrolito inerte una disolución acuosa de KCl 10⁻² M donde se diluyeron los soles 100 veces, variando el pH con HCl y NaOH 0,1 M.

La estabilidad de los soles fue medida con el equipo Turbiscan Classic MA 2000 (Formulaction, Francia) el cual se basa en medidas de Dispersión Múltiple de la Luz (en inglés "Multiple Light Scattering, MLS") en el infrarrojo cercano.

Para las medidas de ATD-TG se emplearon los equipos DTA7 y TGA7 (Perkin Elmer, EEUU), respectivamente. Las velocidades de calentamiento fueron de 10 °C/min en ambos casos y la atmósfera de trabajo fue aire. El intervalo de temperatura estudiado fue desde 25 hasta 1000 °C.

La estructura cristalina fue determinada por Difracción de Rayos X (DRX, Brucker D8 Advance, Alemania). La microestructura de los criogeles fue observada mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET, JEOL JEM 2200 FS, Japón).

Finalmente, las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de 1 L de capacidad irradiado con una lámpara de descarga de mercurio de presión media de 150 W (Heraeus TQ-150, $\lambda_{max} = 365$ nm), con una concentración inicial de 5 ppm de As(III) y una carga de catalizador de 0,1 g/L.

3. RESULTADOS

Caracterización de los soles

El tamaño de partícula se midió tras el proceso de peptización, durante el cual se produce la rotura de los agregados formados por la rápida hidrólisis del isopropóxido de titanio(IV), hasta la obtención de agregados nanométricos constituidos por algunas partículas unitarias. En la **Figura 1** se observan las distribuciones de tamaño de soles con distinta concentración de CNFs, en las cuales se aprecia una distribución bimodal con una contribución mayoritaria en el rango nanométrico, en torno a 4-5 μ m. El primer pico podría estar asociado a las nanopartículas de titania (~20 nm en el sol sin CNFs) [6], mientras que el segundo puede corresponderse a la formación de aglomerados de

las mismas o de las propias nanofibras, cuyo carácter hidrófobo favorece su agregación.



Figura 1. Distribución de tamaño de partícula en % volumen de soles de TiO_2 con adiciones de 1, 2 y 5% en peso de CNFs.

En la **figura 2** se observan las curvas de transmisión de los diferentes soles peptizados. En ningún caso se observan procesos de sedimentación, indicando que los soles son estables y que el proceso de peptización ha finalizado. Además, cuando la concentración de CNFs aumenta, la transmisión disminuye, ya que el sol absorbe más luz.



Figura 2 Medida de transmisión de los soles de TiO_2 y TiO_2 con 1, 2 y 5% en peso de CNFs.

En la **Figura 3** se representan las curvas de potencial zeta en función del pH del sol de titania, de las CNFs y del sol de titania con 5% de CNFs. En este último caso, el punto isoeléctrico (PIE) se da a pH 5,8±0,2, valor mayor que el de TiO₂ (5,5±0,2) y el de las CNFs (5,2±0,2). Teniendo en cuenta el error en la medida, no se puede afirmar que las nanopartículas de titania se adsorban sobre la superficie de las CNFs. En todos los casos la zona de pH de mayor estabilidad es la correspondiente a pH> 8, aunque en el caso de suspensiones con nanofibras los valores absolutos de potencial zeta son relativamente bajos, poniendo de manifiesto la dificultad de su dispersión y su hidrofobicidad.



Figura 3. Potencial zeta vs pH del sol de titania, de las CNF y del sol con 5% CNFs.

Caracterización de los Criogeles

Como producto de síntesis se obtuvo anatasa como fase mayoritaria con trazas de brookita (DRX no mostrados). Entre ambas fases, la anatasa es la más empleada para aplicaciones fotocatalíticas debido a que suele presentar una mayor actividad. En la **Tabla 1** se muestran los valores de superficie específica (S_E) de los criogeles con diferentes contenidos de CNFs sin ningún tratamiento térmico (excepto el correspondiente al proceso de desgasificación a 200 °C durante 120 min empleado para su medida). Se aprecia un incremento en la superficie específica con respecto a la del criogel de TiO₂ aunque se mantiene al aumentar la cantidad de CNFs.

Tabla 1. Superficie específica de los xerogeles condiferentes contenidos de CNFs.

TiO ₂ + CNFs	0%	1%	2%	5%
$S_E (m^2/g)$	173	243	257	215

En la **Figura 4** se presentan imágenes de TEM del criogel de TiO₂ con 5% de CNF. En ellas se pueden observar las CNFs en forma de aglomerados de gran tamaño. Dado que se dispersan en un sol de alcóxidos no se puede emplear un tratamiento prolongado con sonda de ultrasonidos porque produce la descomposición del sol que conduce a su gelificación.

Para medir la actividad fotocatalítica de los materiales preparados se ha estudiado la reacción de oxidación de As(III) a As(V) en agua. El interés de esta reacción es que el As(III) es mucho más tóxico y tiene mayor movilidad que As(V) por lo que el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico siempre requiere una etapa inicial de oxidación de arsenito a arseniato [7]. En la **Figura 5** se han representado los perfiles de conversión obtenidos para el óxido de titanio con 1 y 5% CNFs. En ambos casos se puede observar que el As(III) se elimina tras unos tiempos de irradiación parecidos, indicando que la reacción depende solamente de las nanopartículas de titania. Además, otro dato interesante es que al final de la reacción no se cumple el balance de materia respecto a arsénico, sino que casi un 60% de As queda adsorbido en el fotocatalizador, hecho que ayudaría a la eliminación global de este elemento de las aguas contaminadas.



Figura 4. Imágenes de MET del criogel TiO₂ +5% CNFs.





Figura 5. Perfiles de oxidación fotocatalítica de As(III) a As(V) en función del tiempo.

4. CONCLUSIONES.

El PIE del sol de titania (5,5) es parecido al del sol con 5% de CNFs (5,8), lo que no permite confirmar que las nanopartículas de TiO_2 están adsorbidas sobre la superficie de las CNFs. Tras el secado, el producto de síntesis obtenido es TiO_2 con anatasa como fase mayoritaria.

En cuanto a la actividad fotocatalítica, no se observan grandes diferencias entre las muestras con 1 y 5% CNFs, indicando que una mayor cantidad CNFs no da lugar a una mejora de dicha actividad. Además, casi un 60% del arsénico inicialmente presente en la disolución se queda adsorbido en el catalizador, por lo que estos materiales podrían ser usados en la fabricación de membranas para su empleo en procesos de descontaminación de aguas.

5. REFERENCIAS.

- M. Borlaf. "Síntesis de Xerogeles y Preparación de Recubrimientos Nanoparticulados de TiO₂- Anatasa Dopada con Er⁺³ o Eu³⁺ para aplicaciones Fotoluminiscentes". Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2013.
- [2] M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno, A. L. Ortiz. "Effect of Er³⁺ doping on the thermal stability of TiO₂ nanoparticulate xerogels". J. Nanoparticle Res., 15 [6] 1752-1761 (2013).
- [3] V. Carrillo. "Obtención de materiales de ZrO₂ con nanofibras de carbono y óxido de grafeno por colaje en cinta". Trabajo Fin de Grado. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2014.
- [4] D. Rodríguez Vidal, I. García-Cano, J. C. Fariñas, R. Moreno. "Rheological behaviour of submicron mullitecarbon nanofiber suspensions for Atmospheric Plasma Spraying coatings". J. Eur. Ceram. Soc., 34 [2] 475-483 (2014).
- [5] D. Sebastián del Rio. "Estructura y propiedades de las nanofibras de cabono. Aplicación como soporte de electrocatalizadores". Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 2011.
- [6] M. T. Colomer, J. Guzmán, R. Moreno. "Determination of Peptization Time of Particulate Sols Using Optical Techniques: Titania as a Case Study". Chem. Mater. 20 [12] 4161-66 (2008).
- [7] M.J. López-Muñoz, A. Arencibia, Y. Segura, J.M. Raez "Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO₂ and zero-valent iron". Catalysis Today 280 [1] 149– 154 (2017).

<u>RECENSIÓN</u>

CAPAS DELGADAS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES. EDITORIAL

Ana Conde

CENIM/CSIC, Avda. Gregorio del Amo, Madrid, a.conde@cenim.csic.es

Recensión del libro "**Capas delgadas y modificación superficial de materiales**", editado por **José María Albella**. Biblioteca de Ciencias nº45, Editorial CSIC, Madrid 2018, 792 pag.

La modificación superficial y la deposición de capas finas es una metodología de desarrollo de materiales con propiedades mejoradas en superficie que, en muchos casos, ya está implantada en diversos sectores industriales. Atrás quedaron los tiempos en los que para satisfacer las demandas que imponen los nuevos avances tecnológicos se desarrollaban materiales con propiedades homogéneamente distribuidas en toda la masa. Ello es debido, en parte, a que muchas de las propiedades requeridas dependen únicamente de la superficie.

La superficie de los materiales posee características propias que determinan su comportamiento y condicionan su vida útil. Incluso en un material diseñado para cumplir una función meramente estructural su comportamiento puede verse severamente comprometido si su superficie en contacto con su atmósfera de trabajo no es estable químicamente o si su dureza, resistencia al desgaste, a la oxidación es insuficiente. En estos casos, la sección de carga puede verse reducida comprometiendo la integridad estructural. El desarrollo de capas finas y/o la modificación superficial, no solo permite optimizar las propiedades de la superficie de los materiales, sino incorporar otras nuevas aumentando su valor añadido. Las técnicas de modificación superficial contribuyen también al desarrollo sostenible de nuevos materiales, reduciendo el consumo de materias primas que con frecuencia son escasas o de carácter estratégico; reduciendo el consumo energético y, en algunos casos, favoreciendo incluso su reciclado.

La enorme variedad de técnicas de modificación superficial existentes dota de gran versatilidad a este tipo de procesos ya que permiten variar la química y/o estructura de la superficie tanto a escala atómica, nano o micrométrica, pudiendo proporcionar a estas superficies una amplia variedad de propiedades: ópticas, eléctricas, magnéticas, catalíticas, mecánicas, biológicas, estéticas; en prácticamente todo tipo de sustratos (metálicos, cerámicos, poliméricos).

Por ejemplo, la manipulación de la superficie a escala atómica, ha hecho posible el crecimiento/depósito, átomo a átomo, de materiales en forma bidimensional o de capa fina; pero también ha sido clave en el desarrollo de las metodologías de dopaje responsables de la miniaturización de dispositivos electrónicos y el desarrollo de sensores y, en la incorporación de cantidades controladas de elementos/impurezas, contribuyendo así al desarrollo de materiales con propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas diseñadas a medida.

Pero sin duda, el desarrollo de capas finas es también responsable de la aparición en escena de los denominados materiales multifuncionales capaces de combinar las características propias del material con otras que no son inherentes a su naturaleza ampliando su ámbito de aplicación a sectores que hasta el momento les estaban vetados.



Figura 1. Portada del libro publicado por la editorial del CSIC y editado por J.M. Albella.

Todos estos avances son posibles gracias a la variedad de métodos avanzados de modificación superficial y/o de deposición de capas que comprenden desde los procesos realizados en condiciones de vacío o en atmósfera controlada hasta los realizados en fase líquida por vía química o electroquímica. Disponer de un texto capaz de compilar no solo las características principales de las técnicas disponibles, sino destacar las particularidades de cada una de ellas que las hacen más idóneas para una u otra aplicación resulta especialmente interesante. En este contexto surge la publicación del libro Capas delgadas y modificación superficial de materiales, de la editorial del CSIC. Su publicación este año es una excelente noticia, no solo porque ocurre en un momento más que oportuno dado el interés y potencialidad despertado por el desarrollo de nanoestructuras de variada funcionalidad de gran impacto en nuestra sociedad. Sino porque, además, se constituye como un manual imprescindible para todo aquél interesado en adquirir una formación sólida en diferentes conceptos físico-químicos, básicos y aplicados, relacionados con la funcionalización de superficies y la preparación de capas delgadas.

El libro describe de forma general las distintas metodologías utilizadas en la deposición de capas delgadas, pero también profundiza en los fundamentos físicos y químicos de cada una de ellas y la influencia que los respectivos parámetros del proceso tienen en la nucleación, mecanismo y velocidad de crecimiento de capas finas y, finalmente, en las propiedades obtenidas. Además, se hace un especial énfasis en la especialización de las diferentes metodologías de preparación de capas dependiendo de la propiedad que se desea promover en la superficie del material para una aplicación concreta; del tipo de sustrato a tratar/recubrir -cerámico, metálico o polimérico-; el rango de espesores requerido; la temperatura de tratamiento v/o la pureza de los precursores; y, la calidad del material depositado - la adherencia y densidad.

Por otra parte, la íntima relación que existe entre la estructura, la composición química y las propiedades de las capas de interés en los diferentes sectores tecnológicos optoelectrónica, (fotónica у almacenamiento de datos, protección metalúrgica en ambientes extremos, biomateriales, captación de energía solar fotovoltaica o térmica) hace que el conocimiento de las técnicas de caracterización con resolución vertical y lateral adecuada sea tan importante como el propio conocimiento de las técnicas de síntesis de estas capas delgadas. Precisamente, el libro destaca en este aspecto ya que los capítulos relativos a las metodologías de análisis son tan importantes como los dedicados a la deposición. En ellos, se describen desde las nuevas técnicas de caracterización surgidas en los últimos años como resultado de la optimización de las convencionales más propias de materiales másicos (difracción de rayos X con incidencia de ángulo rasante, canalización en espectroscopía de dispersión de Rutherford-RBS-..), hasta las técnicas de espectroscopía específicas del análisis superficial como: Auger, fotoelectrones - XPS-; iones secundarios -SIMS-; y, de iones difundidos -ISScapaces de arrojar información cuantitativa de la composición local, con resolución espacial del orden de decenas de nanómetros.

Aunque el texto describe con detalle conceptos, a veces complejos, de reciente aparición en la literatura científica, utiliza un lenguaje sencillo pero riguroso, que lo hace accesible a una amplia audiencia.

Los autores del mismo son investigadores del CSIC que cuentan con una amplia experiencia en cada uno de los temas tratados, y que han trabajado de forma coordinada para ofrecer un texto unificado en su presentación y contenidos. Se trata, por tanto, de un texto imprescindible con numerosas referencias cruzadas entre capítulos que ayudan a entender y ampliar el campo de visión del lector en cada tema.



Figura 2. Aspecto superficial y transversal de una capa nanoestructurada de TiO_2 con propiedades antibacterianas obtenida por proceso electro-oxidación (anodizado).

SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

<u>A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²</u>

1 Group and address 1, antper@unizere.es 2 Group and address 2

Summary: In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

Keywords: keywords that characterize the article content separated by commas.

1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 *bold, italics and lowercase*. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

8.FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

Figure 1. Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

 Table 1. Chemical composition of steels.

9.REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

 Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA "MATERIAL-ES"

<u>A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²</u>

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es ²Centro y dirección 2

Resumen: En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo en la revista.

Palabras clave: palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

3. TITULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 *negrita cursiva* y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que presenta el trabajo y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiaran en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

Figura 1. Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS

Se citaran en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

 Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.