



Preparación de materiales funcionalmente graduados por deposición electroforética

Preparation of functionally graduated materials by electrophoretic deposition

López-Roblero Carlos Saúl, Gochi Ponce Yadira^{ORCID}, Oropeza-Guzmán Mercedes
Teresita*^{ORCID}

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, Blvd. Industrial s/n col. Otay Tecnológico, Tijuana BC, México.

carlos.lopez18@tectijuana.edu.mx, oropezal@tectijuana.edu.mx

Autor de correspondencia: Dra. Mercedes Teresita Oropeza-Guzmán, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Blvd. Industrial s/n col. Otay Tecnológico, Tijuana BC, México. E-mail: oropezal@tectijuana.edu.mx. ORCID: 0000-0001-7399-5529.

Recibido: 30 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 26 de Noviembre del 2019 **Publicado:** 1 de Enero 2020

Resumen. - *El objetivo de este trabajo es desarrollar un recubrimiento superhidrofóbico y autoregenerable con la capacidad de proteger superficies de titanio y extender la vida útil tanto del metal como del recubrimiento. Mediante la técnica de deposición electroforética se crearon recubrimientos de dióxido de titanio con morfología y composición variable. Hasta el momento se han empleados dos técnicas para la fabricación de los recubrimientos superhidrofobicos: 1) Funcionalización de nanopartículas de TiO₂ (anatasa) con polidimetilsiloxano por irradiación UV y 2) Funcionalización de los depósitos electroforéticos con polidimetilsiloxano por UV. Los depósitos electroforéticos se prepararon variando el potencial aplicado y los tiempos de deposición, se observa que al utilizar potenciales menores los depósitos son más uniformes y homogéneos, se logra observar también que las grietas disminuyen significativamente con la disminución del potencial aplicado debido a que las partículas más pequeñas se depositan primero generando así un arreglo homogéneo en la superficie del metal altamente rugoso. Los depósitos fueron caracterizados por diferentes técnicas: FTIR, RAMAN, DLS, UV-vis de reflectancia difusa, AFM y FESEM.*

Palabras clave: Deposito electroforético; Corrosión; Material funcionalmente graduado; Superficie hidrofóbica; PDMS.

Abstract. - *The objective of this work is to develop a superhydrophobic and self-healing coating with the ability to protect metal surfaces and extend the useful life of both metal and coating. By means of the electrophoretic deposition technique, titanium dioxide coatings with variable morphology and composition were created. So far two techniques have been used for the manufacture of superhydrophobic coatings: 1) Functionalization of TiO₂ nanoparticles (anatase) with polydimethylsiloxane by UV irradiation and 2) Functionalization of electrophoretic deposits with polydimethylsiloxane by UV irradiation. The electrophoretic deposits vary the applied potential and the deposition times, they are observed that they are used, they are eliminated, the uniforms are uniform and homogeneous, they are minimized, they are reduced, they are diminished, they are diminished, they are diminished, they are increased, they are they increase, they increase, they increase, they decrease, they increase, they are deposited first, thus generating a homogeneous arrangement on the surface of the highly rough metal. All deposits were characterized by FTIR, RAMAN, DLS, UV-vis- Diffuse Reflectance, AFM y FESEM.*

Keywords: Electrophoretic deposit; Corrosion; Functionally graduated material; Hydrophobic surface; PDMS.



1. Introducción

Una de las temáticas que está llamado la atención de la sociedad científica y tecnológica son los materiales funcionales graduados ya que están diseñados con propiedades cambiantes en toda su estructura, con el objetivo de realizar un conjunto de funciones específicas [1]. Las propiedades de los materiales funcionalmente graduados estarán definidas en gran parte por el tipo de material o nanomaterial del cual estarán constituidos.

Los materiales semiconductores nanoestructurados han sido el foco principal de la investigación científica debido a su inusual óptica, química, fotoelectroquímica y propiedades electrónicas. Entre ellos, el dióxido de titanio nanocristalino (TiO_2) es uno de los óxidos más investigados debido a sus importantes aplicaciones en limpieza ambiental, fotocatalisis, celdas solares sensibilizadas por colorante y sensores de gas.

Dado que las películas de TiO_2 tienen propiedades anfílicas bajo la radiación ultravioleta (UV) y su naturaleza transparente, pueden usarse en diversos tipos de aplicaciones, como los materiales autolimpiantes y antiempañantes utilizados en automóviles, edificios y acristalamientos domésticos. Las películas de TiO_2 muestran hidrofobicidad y superhidrofilicidad en diferentes condiciones, y la humectabilidad puede cambiarse de forma reversible mediante la alternancia de la iluminación con luz ultravioleta de la superficie y el almacenamiento en la oscuridad [2].

Mediante el análisis de la estabilidad de dispersiones de TiO_2 y con la técnica de deposición electroforética se logró crear una superficie con un gradiente de rugosidad y porosidad elevados, lo cual nos permitió obtener una de las condiciones necesarias para lograr

una superficie superhidrofóbica con elevada rugosidad.

Para mejorar la repelencia al agua de los depósitos electroforéticos y las nanopartículas se utilizó un polímero lineal poli (dimetil siloxano), cuyas características principales son: baja tensión superficial (20 N/m), alta resistencia a la degradación química y a la fotodegradación y alta compatibilidad biológica con el ser humano [3].

Para combinar las propiedades y características del TiO_2 y del polidimetilsiloxano se anclaron las cadenas poliméricas individuales del PDMS en la superficie del TiO_2 por medio de enlaces covalentes de Ti-O-Si mediante el uso de irradiación UV, para lograr la funcionalización de los depósitos y nanopartículas de TiO_2 se irradió UV-C (254 nm) a los depósitos y nanopartículas de TiO_2 inmersos en polidimetilsiloxano con una intensidad de 9 mW/cm^2 durante 3 h, posteriormente se lavaron con abundante tolueno para eliminar el PDMS residual [4].

La técnica de deposición electroforética permite controlar estrictamente la rugosidad y porosidad del recubrimiento junto con las propiedades y característica del TiO_2 -PDMS. Los resultados muestran que se lograron las condiciones apropiadas para el desarrollo de un material hidrofóbico.

2. Metodología

El estudio de los materiales a depositar sobre un sustrato se iniciará preparando dispersiones de nanopartículas de TiO_2 comerciales y sintetizadas en el laboratorio. Los medios de dispersión se prepararán con solventes puros y mezclas que ayuden a mejorar la estabilidad de las dispersiones. Se utilizará surfactantes sintéticos.

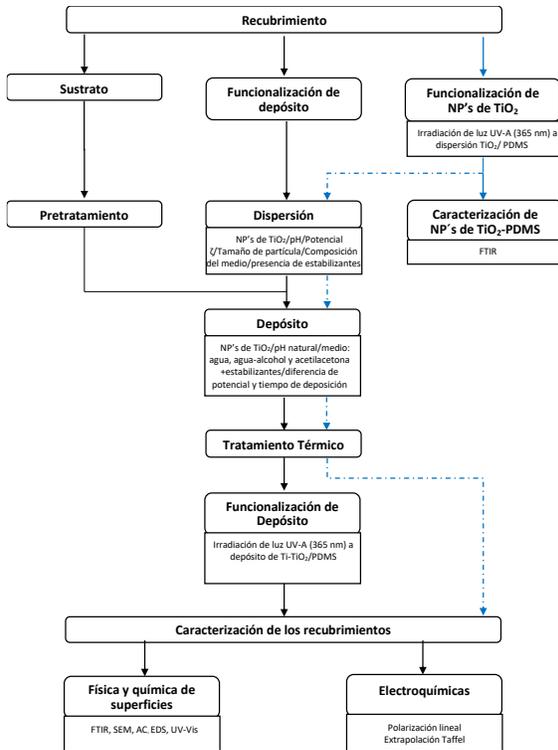


Figura 1. Esquema general de la metodología experimental

Para la preparación de dispersiones se utilizará la sonda de ultrasonido con sus respectivos accesorios como lo muestra la figura 2 a fin de lograr la estabilidad coloidal.



Figura 2. Preparación de dispersiones estables de TiO₂.

El sustrato sobre el cual se formaron los depósitos es básicamente Ti, siendo las dimensiones del electrodo de trabajo de 1 cm² y 3x3 cm² de área para el contraelectrodo, manteniendo una distancia entre ellos de 1 cm.

La caracterización de las dispersiones se hizo midiendo el potencial Z, el tamaño de partícula y la conductividad eléctrica.

La síntesis de TiO₂ se llevó a cabo por el método de hidrolisis y pectización reportado por Mahshid y col. [5]. Las nanopartículas de TiO₂ comerciales y sintetizadas y los depósitos fueron caracterizados por diferentes técnicas: FTIR, RAMAN, DLS, UV-vis de reflectancia difusa, AFM y FESEM.

Los recubrimientos se crearon por la técnica de deposición electroforética aplicando una diferencia de potencial eléctrico a los electrodos de titanio inmersos en la dispersión coloidal conformada por nanopartículas de TiO₂. La tabla 1 expone los parámetros de deposición y las características de las dispersiones

Tabla 1. Parámetros de deposición electroforética

Solvente	Estabilizante	Dimensión de electrodo		Deposición electroforética	
		Potencial eléctrico [V]	Tiempo [min]	Parámetros especiales aplicados	Concentración de TiO ₂ [mg/ml]
H ₂ O	CTAB SDS	10	60		1
		10	60		
		10	60		
H ₂ O/EtOH	CTAB SDS	5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	1
		5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	
		5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	
H ₂ O/IPA	CTAB SDS	10	60		10
		10	100		
		5	30	1V/s hasta llegar a 10 V y mantener durante 25 min	
Acetilacetona	Yodo	2	75 s		10
		3	75 s		
		4	75 s		
		5	45 s	1V/s hasta llegar a 20 V	
		5	45 s	1V/s hasta llegar a 30 V	
		5	45 s	1V/s hasta llegar a 30 V y mantener durante 15 s	

2.1 Pretratamiento de los electrodos de titanio

Láminas de titanio con áreas de 1 cm² y 3 x 3 cm² fueron tratadas químicamente con ácido por inmersión en H₂SO₄ a 80 °C durante 90 minutos, posteriormente en HNO₃ a temperatura ambiente durante 15 minutos, concluyendo el



tratamiento químico se lavan con abundante agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

2.2 Funcionalización de depósitos de TiO₂

Se sumergieron los depósitos en PDMS (100 cStk), lo suficiente como para cubrir completamente la lámina, posteriormente se irradió con luz UV-C (9 mW/cm²) y se lavaron con abundante tolueno para eliminar el PDMS residual [4].

2.3 Funcionalización de nanopartículas de TiO₂

Se dispersaron nanopartículas de TiO₂ en THF usando agitación mecánica y una sonda de ultrasonido, a continuación, se agrega PDMS con agitación constante y posteriormente se deja evaporar el THF a temperatura ambiente. Logrado esto se prosiguió a irradiar con luz UV-C (9 mW/cm²) las nanopartículas dispersas en PDMS durante 3 horas. El TiO₂-PDMS fue redispersado en tolueno y centrifugado para eliminar el PDMS residual, se repitió por triplicado [4].

3. Resultados

3.1 Síntesis de TiO₂

La preparación de nanopartículas de TiO₂ se logró usando la técnica de hidrólisis y peptización [5], se obtuvieron tamaños de partículas del orden de los 3 nm, la determinación se realizó mediante análisis de dispersión de luz dinámica (DLS).

La fase resultante del TiO₂ fue anatasa [5] y se corroboró por espectroscopia de infrarrojo (IR). En la figura 3 se observa la caída de la señal de absorbancia entre 500 y 1000 cm⁻¹. Por otra

parte, también se observa una señal muy amplia de 3000 a 3500 cm⁻¹ que corresponde a los grupos OH del agua adsorbida en la superficie del TiO₂.

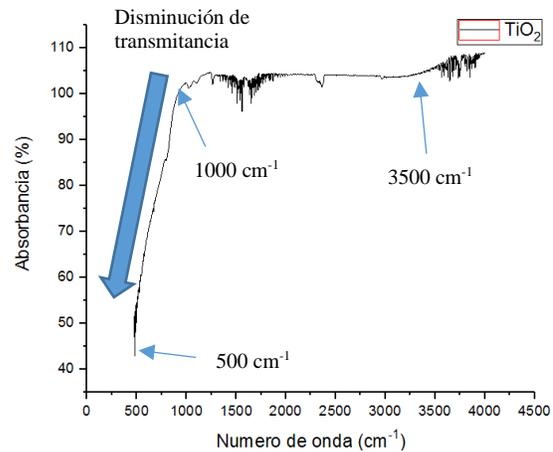


Figura 3. Espectro IR de TiO₂ sintetizado por la técnica de hidrólisis y peptización.

En cuanto a la determinación del “band gap” se utilizó la espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa. Se calculó el “band gap” por la ecuación de Kubelka-Munk obteniéndose 3 eV el TiO₂ sintetizado por el método de hidrólisis y peptización ver figura 4 [6]. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por otros autores, pero se puede observar que la síntesis por esta técnica abre una ventana de absorción un poco más amplia en el espectro visible de 430 – 550 nm.

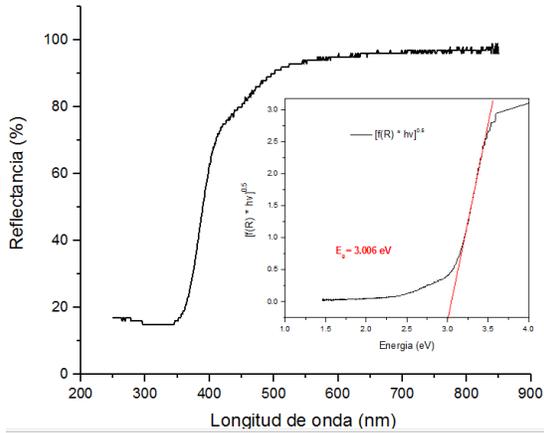


Figura 4. Determinación de “band gap” por UV-vis de reflectancia difusa para el TiO₂ sintetizado por la técnica de hidrolisis y peptización.

3.2 Pre-tratamiento de los electrodos de titanio

Los electrodos de titanio para deposición electroforética requieren de una elevada rugosidad como consecuencia de la eliminación de material en su superficie. Los resultados de la microscopia de fuerza atómica mostrados en la figura 5 indican un aumento en la rugosidad de la superficie del metal pasando de 120 a 1400 nm.

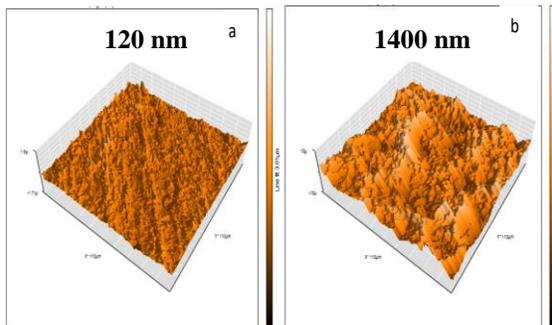


Figura 5. Análisis de rugosidad por AFM de los electrodos de titanio a) sin tratamiento y b) con tratamiento químico.

3.3 Análisis de la estabilidad coloidal de nanopartículas de TiO₂

Para el estudio de la estabilidad coloidal se prepararon soluciones de 1 mg TiO₂ en 100 ml de solvente (agua, etanol/agua e isopropanol/agua), para mezclas binarias la relación volumen/volumen fue de 9:1. El pH natural de las dispersiones fue de 5 y se modificó usando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a 1 M. Los gráficos 1, 2 y 3 indican que las medidas de potencial ζ al pH natural de la dispersión son suficientes para considerar que la dispersión es estable. Se observa también el efecto de la adición de estabilizantes, el carácter catiónico o aniónico determinarían la carga de la doble capa eléctrica, así como también la migración de las partículas hacia uno de los electrodos.

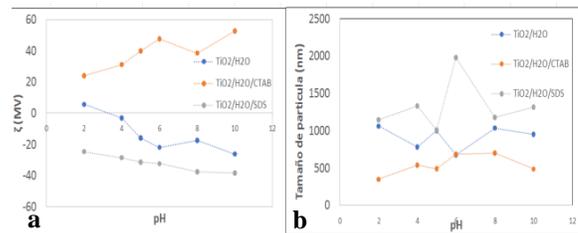


Gráfico 1. Dióxido de titanio (TiO₂) / agua desionizada a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

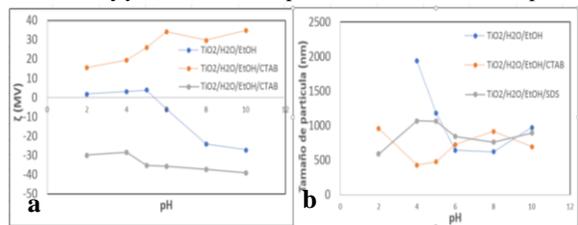


Gráfico 2. Dióxido de titanio (TiO₂) / Etanol a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

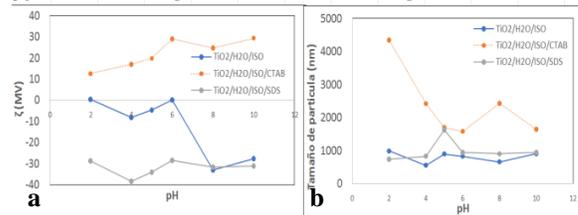


Gráfico 3. Dióxido de titanio (TiO₂) /Isopropanol con diferentes surfactantes a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.



En la figura 4 se presentan los resultados de las mediciones de luz dinámica pZ y tamaño de partícula de TiO₂ en los diferentes solventes. De estas mediciones se puede observar que el tipo de solvente tiene una ligera influencia en el pZ. En cuanto al tamaño de partícula el etanol promueve la aglomeración a pH menores a 6, indicando una posible gelificación del TiO₂ por efecto del pH.

En la figura 5 se comparan los resultados de pZ en presencia de CTAB (surfactante catiónico). Como se puede observar en la figura 5a los perfiles de pZ vs pH solo se desplazan a valores más positivos en función de la constante dieléctrica del solvente. En cuanto al tamaño de partícula se observa un efecto gelificante por parte del isopropanol en presencia de un surfactante catiónico y esta capacidad desaparece completamente para el etanol. Estos efectos se pueden deber a una competencia entre la depolarización provocada por el tipo de solvente y el surfactante catiónico que estabiliza los agregados por efecto estérico más que por efecto electrostático.

En la figura 6 se comparan los resultados de potencial ζ en presencia de SDS (surfactante aniónico). Como se puede observar en la figura 6 a los valores de potencial ζ son negativos y casi independientes del pH. El que presenta mayor variación es el perfil obtenido en agua. En cuanto al tamaño de partícula existe un efecto del pH escalonado presentando un máximo a pH 6 para agua, y a pH 5 para isopropanol. En el caso del etanol el tamaño de partícula mayor se presenta a pH 4.

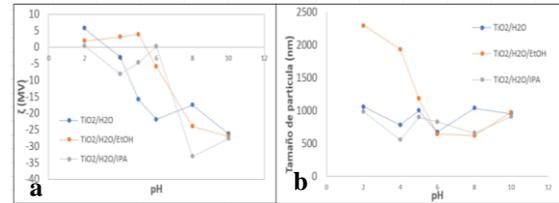


Gráfico 4. Dióxido de titanio (TiO₂) / diferentes solventes a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

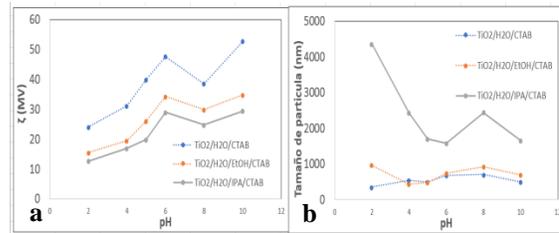


Gráfico 5. Dióxido de titanio (TiO₂) / diferentes solventes y CTAB a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

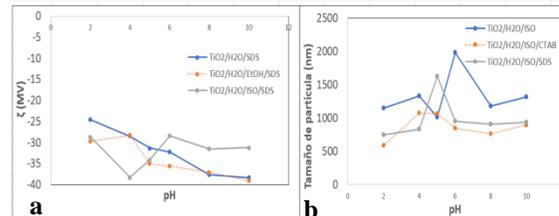


Gráfico 6. Dióxido de titanio (TiO₂) / diferentes solventes y SDS a) Potencial ζ y b) tamaño de partícula en función del pH.

3.4 Deposición electroforética de TiO₂

La deposición de TiO₂ en medio acuoso y/o mezclas binarias alcohol/agua presenta una tasa baja de deposición debido a la inferioridad de su potencial de hidrólisis comparado con los potenciales de celda aplicados. La figura 6 evidencia este fenómeno y su influencia en la adherencia y la masa depositada de TiO₂. El efecto de la adición de estabilizantes sobre la tasa deposición es insignificante ya que se logra observar una pequeña mejora. En la figura 6 a), b) y j) no existe deposición, en a) y b) debido en parte a la ausencia de estabilizante y en j) por la baja conductividad de la dispersión, en contraste los mejores resultados fueron en e), h) y k)



atribuida a la presencia de estabilizantes y a la modificación del potencial aplicado y el tiempo de deposición, esta variación permite que las partículas más pequeñas migren con mayor facilidad y se depositen en un arreglo homogéneo.

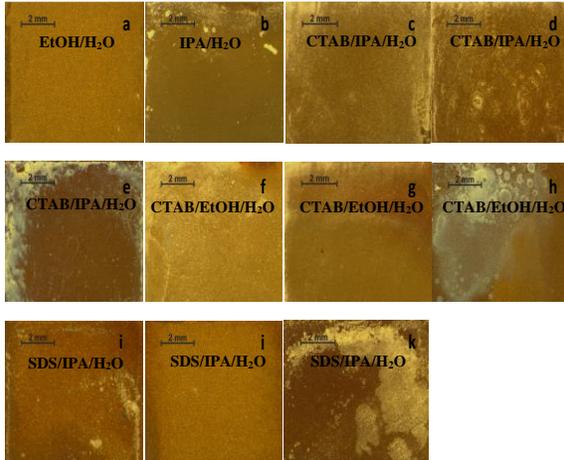


Figura 6. Electrodo de titanio recubierto con TiO_2 aplicando diferentes potenciales y tiempo de deposición: **a), b), c), d), f), g), i) y j)** 10 V y 1 h y **e), h) y k)** 5 V y 30 minutos posteriormente se aumentó a 1V/min hasta llegar a 10 V y se mantuvo durante 25 min.

La tasa baja de deposición es atribuida a la generación de burbujas durante el proceso de hidrólisis del agua que no permite que las partículas se adhieran a la superficie del electrodo.

Para eliminar los tiempos de deposición prolongados y la tasa baja de deposición se decidió cambiar de solvente y usar acetilacetona por su baja constante dieléctrica y yodo molecular como electrolito para el transporte de carga eléctrica [7]. Para esta técnica los resultados son muy diferentes ya que se logró depositar una cantidad de masa superior a las deposiciones acuosas. La figura 6 muestra una tendencia lineal en la masa depositada tal y como lo indica la ecuación de Hamacker:

$$m = C_s \mu S E t \quad (1)$$

Esta ecuación relaciona la masa depositada, m (g), con propiedades de suspensión, como concentración de suspensión, C_s (g cm^{-3}) y movilidad electroforética, μ ($\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$), con las condiciones físicas y eléctricas impuestas en el sistema como campo eléctrico, E (V cm^{-1}), área de deposición, S (cm^2), y tiempo de deposición, t (s) [8].

En la Figura 7 se muestran los depósitos electroforéticos variando el potencial aplicado y los tiempos de deposición, se observa que al utilizar potenciales menores los depósitos son más uniformes y homogéneos, se logra observar también que las grietas disminuyen significativamente con la disminución del potencial aplicado debido a que las partículas más pequeñas se depositan primero generando así un arreglo homogéneo en la superficie del metal altamente rugoso. En la figura 7 (c) se observa un deposito homogéneo y casi libre de grietas por otro lado en la figura 7 (g) las grietas formadas en el depósito son consecuencia de partículas de gran tamaño depositadas en el electrodo.

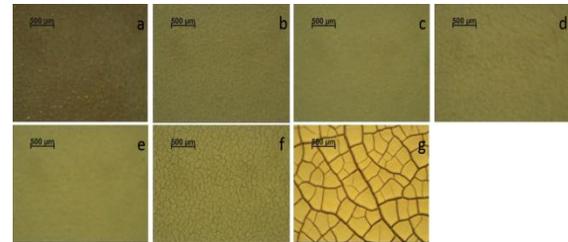
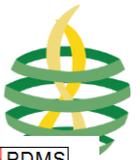


Figura 7. Electrodo de titanio recubierto con TiO_2 aplicando diferentes potenciales y tiempo de deposición: **a)** 2 V y 75 s, **b)** 3 V y 75 s, **c)** 4V y 75 s, **d)** 5 V y 75 s, **e)** 5 V y 45 s posteriormente se aumentó a 1V/s hasta llegar a 20 V, **f)** 5 V y 45 s posteriormente se aumentó a 1V/s hasta llegar a 30 V, **g)** 5 V y 45 s posteriormente se aumentó a 1V/s hasta llegar a 30 V y se mantuvo durante 15 s.

3.5 Funcionalización de nanopartículas de TiO_2

Los espectros FTIR de las nanopartículas y depósitos de TiO_2 -PDMS mostrado en la figura



8 y 9 indican la presencia de PDMS, se observa los estiramientos vibracionales del enlace Si-C en 1259 cm^{-1} y Si-O-Si en 1000 y 1090 cm^{-1} así como también el espectro característico del TiO_2 en fase anatasa el cual presenta una disminución en la transmitancia 500 a 1000 cm^{-1} a excepción de los depósitos, lo que presume el probable anclaje de las cadenas poliméricas de PDMS a la superficie del TiO_2

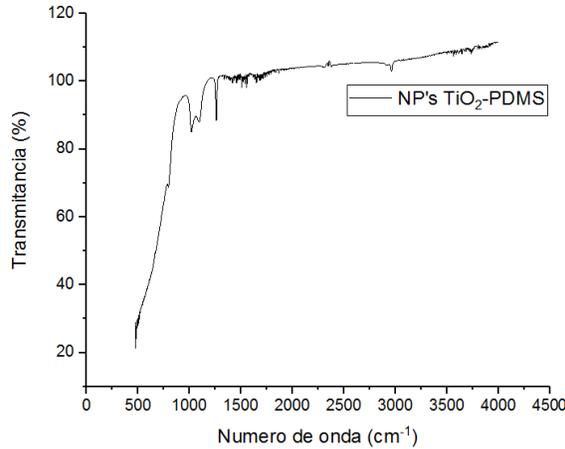


Figura 8. Señal de IR de nanopartículas de TiO_2 comerciales funcionalizadas con PDMS por irradiación UV (9 mW/cm^2).

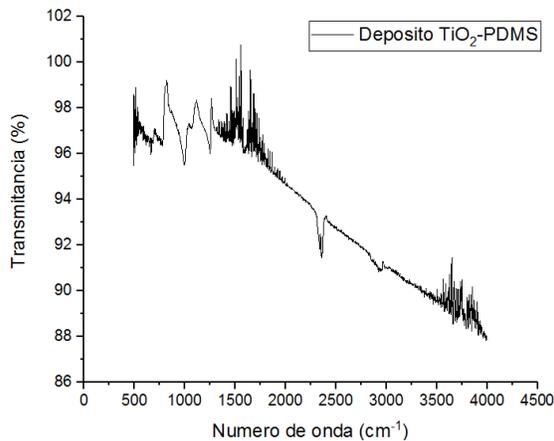


Figura 9. Espectro IR de depósito de TiO_2 funcionalizado con PDMS.

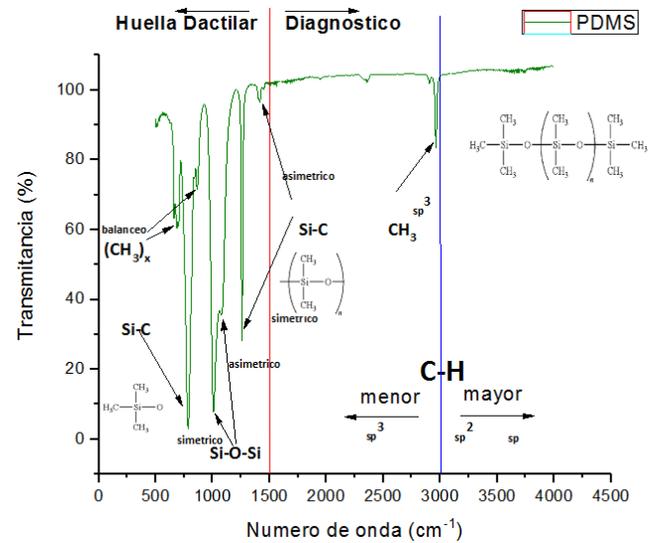


Figura 10. Análisis del espectro FTIR de las señales características del polidimetilsiloxano (PDMS) con terminación trimetil siloxano.

Las señales más significativas y de mayor importancia mencionadas previamente en contraste con el análisis de cada una de las señales del material polimérico demuestra la presencia del PDMS en las nanopartículas de TiO_2

4. Conclusiones

Se logró crear un depósito uniforme, homogéneo y libre de grietas dispersando TiO_2 en acetilacetona usando como electrolito soporte yodo molecular, esta metodología y aplicando pequeños voltajes en tiempos cortos permitió que las partículas más pequeñas migren hacia el electrodo de trabajo y se depositen en un arreglo homogéneo, por otro lado al aplicar un barrido de potencial de 1 V/s permite que este arreglo homogéneo permanezca a su vez que facilita la creación de una superficie rugosa debido a que las partículas de mayor tamaño se van depositando. Los resultados de la espectroscopia UV visible de reflectancia difusa indican un aumento en la región del espectro visible. este resultado es



favorable ya que el depósito de TiO₂ del cual estará constituido el recubrimiento estará expuesto a la intemperie y mejorará su actividad fotocatalítica. Los espectros FTIR demuestran la presencia de PDMS en las nanopartículas y los depósitos electroforéticos, el cual es favorable en el aumento de la repelencia al agua del recubrimiento y por ende en la mejora de la protección anticorrosiva.

Referencias

- [1] R. M. Mahamood and E. T. Akinlabi, “Types of Functionally Graded Materials and Their Areas of Application,” in *unctionally Graded Materials. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*, 1st ed., C. P. Bergmann, Ed. Rio Grande do Sul, Brazil: Springer, Cham, 2017, pp. 9–21. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53756-6_2.
- [2] S. Karuppuchamy and J. M. Jeong, “Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 2, pp. 251–254, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.015>.
- [3] J. C. Lötters, W. Olthuis, P. H. Veltink, and P. Bergveld, “The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 7, no. 3, pp. 145–147, 1997. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/7/3/017>.
- [4] S. Wooh and H.-J. Butt, “A Photocatalytically Active Lubricant-Impregnated Surface,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, no. 18, pp. 4965–4969, Apr. 2017. <https://doi.org/10.1002/anie.201611277>.
- [5] S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, “Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 189, no. 1, pp. 296–300, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040>.
- [6] J. H. Nobbs, “Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance,” *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, vol. 15, no. 1, pp. 66–75, Jun. 1985. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1985.tb03737.x>.
- [7] S. Okamura, T. Tsukamoto, and N. Koura, “Fabrication of Ferroelectric BaTiO₃ Films by Electrophoretic Deposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. Part 1, No. 9B, pp. 4182–4185, 1993. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.32.4182>.
- [8] J. H. Dickerson and A. R. Boccaccini, “Fundamentals of Electrophoretic Deposition,” in *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*, 1st ed., J. H. Dickerson and A. R. Boccaccini, Eds. New York, NY: Springer, 2012, pp. 3–128. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9730-2>.



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)