



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

TESIS PROFESIONAL

***“Síntesis de Soportes de Alúmina
Anodizada Auto-arreglada”***

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRA EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

ING. CRISEIDA RUIZ AGUILAR

ASESOR:

DR. CARLOS A. LEON PATIÑO

MORELIA, MICHOACÁN. AGOSTO 2012

Dedicatoria....

"No hay nada mejor en este mundo que una madre...", esta tesis se la dedico a mi mamá porque es y ha sido uno de los pilares mas grandes que me ha dado la vida, gracias mamá por enseñarme que es importante luchar por lo que quieres y que aunque a veces tropezamos y lleguemos a caer y pareciera que no hay salida, siempre has estado ahí con tu apoyo incondicional ayudándome a levantar una y otra vez... Te quiero mucho mamá!!!

También quiero incluir a Briseida y a Minerva mis hermanas que han formado parte de mí y que gracias a ellas me han enseñado a mejorar en muchos aspectos... Además me gustaria mencionar a tres personas que fueron mis modelos a seguir y que aunque ya no están con nosotros sé que estarían orgullosos de verme realizada como maestra en ciencias, gracias Papá y hermanos gracias a ustedes me he forjado la idea de superación personal continua...

Agradecimientos....

Quiero agradecer a al Dr. Carlos por la oportunidad de llevar acabo este proyecto quien con su apoyo me brindo la oportunidad de trabajar y aprender mucho en el transcurso de esta etapa de mi vida así como su esposa la Dra. Ena quienes me enseñaron demasiado no solo en el aspecto de la investigación sino en el aspecto humano...

A mis maestros del Instituto de investigaciones Metalúrgicas Gracias por esa amistad, apoyo y por enseñarme tanto de los materiales y de las materias que curse durante el transcurso de la maestría...

A los técnicos por su apoyo a Toño y Sayil, así como a la UNAM por darnos la oportunidad de realizar los análisis de microscopía electrónica de campo...

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por brindarme el apoyo de realizar los estudios de posgrado.

Y para finalizar a mi mamá y a mis hermanas así como a mi papá y hermanos, les agradezco infinitamente por todo el amor, cariño, apoyo incondicional que siempre me han brindado...

Es grato saber que cuentas con amigos como los que conocí en el IIM y sé que aunque algunos de ellos ya no los voy a ver siempre estarán en mi mente y los recordare con mucho cariño Mariano, Alan, Miguel, Adriana, Javi, Lilia, Marce...

"Si puedes soñarlo, puedes hacerlo...Convierte tus sueños en metas escritas, específicas medrables y creibles. Puedes contar que se cumplirán"...

ÍNDICE

RESUMEN	8
CÁPITULO I: INTRODUCCIÓN	7
OBJETIVOS.....	10
OBJETIVO GENERAL	10
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	11
2. FORMACIÓN DE NANOPOROS POR ANODIZACIÓN ELECTROLÍTICA	11
2.1 OXIDACIÓN ANÓDICA DE ALUMINIO.....	12
2.2 CRECIMIENTO AUTO-ORGANIZADO DEL PORO Y REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.....	16
2.3 PARÁMETROS EN LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ALÚMINA POROSA.....	20
2.3.1 PROCESO DE ANODIZACIÓN DE ALUMINIO EN DOS ETAPAS	21
2.3.2 ELECTROLITOS DE ANODIZADO Y TEMPERATURA.....	22
2.3.3 POTENCIAL DE ANODIZACIÓN Y TIEMPO.....	23
2.4 ESTRUCTURA DEL ÓXIDO DE ALUMINIO ANODIZADO.....	26
2.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ÓXIDO.....	28
2.4.2. MODELO DEL ESFUERZO MECÁNICO.....	29
2.4.3. REGLA DEL 10% DE POROSIDAD	30
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	33
3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TEMPLETES DE ALÚMINA AUTO ARREGLADA	33
3.1 PREPARACIÓN DE TEMPLETES DE ALÚMINA ANODIZADA.....	34
3.1.1 MATERIAS PRIMAS.....	34
3.1.2 MONTAJE DE CELDA ELECTROLÍTICA	35
3.1.3 MONTAJE DE LAMINILLA DE ÁNODO (AL 99.9%).....	36
3.1.4 PRIMERA ETAPA DE ANODIZACIÓN	39
3.1.5 REMOCIÓN DEL ÓXIDO	41
3.1.6 SEGUNDA ETAPA DE ANODIZACIÓN.....	41
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TEMPLETES DE ALÚMINA AUTO ARREGLADA	46
4..1 PRIMERA ETAPA DE ANODIZACIÓN.....	46
4.1.1 PRIMERA ETAPA DE ANODIZACIÓN. CONDICIÓN I: H ₂ SO ₄ 10% p/v, 10V, 4 H	47
4.1.2 PRIMERA ETAPA DE ANODIZACIÓN. CONDICIÓN II: H ₂ SO ₄ 10% p/v, 20V, 4 H.....	49
4.1.3 PRIMERA ETAPA DE ANODIZACIÓN. CONDICIÓN III: H ₂ SO ₄ 15% p/v, 15V, 4-24 H	52
4.2 SEGUNDA ETAPA DE ANODIZACIÓN.....	56
4.2.1 REMOCIÓN DEL PRIMER ÓXIDO DE ANODIZACIÓN	57
4.2.2 MICROESTRUCTURA SUPERFICIAL Y ESPESOR DE LA MEMBRANA DE ÓXIDO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ANODIZACIÓN.....	58
4.2.3 CONFIGURACIÓN DE LAS CELDAS POROSAS EN MEMBRANA AAP (H ₂ SO ₄ 15% p/v, 15V, 24h).....	65

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	76
REFERENCIAS	77
RECOMENDACIONES.....	85
EVALUACIÓN DE LOS ESFUERZOS RESIDUALES	87
ANEXOS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de una celda electroquímica.....	12
Figura 2.2 Diagrama esquemático de la alúmina tipo barrera y de la alúmina tipo porosa .	13
Figura 2.3 Representación esquemática de a) la estructura de la celda individual asimétrica; y b) de varias celdas con estructura hexagonal ideal.....	14
Figura 2.4 Diagrama esquemático de la cinética de crecimiento del aluminio. a) Modo galvanostático, b) modo potencioestático. Se muestran las cuatro etapas de desarrollo de poro: Zona I, Formación de la capa barrera; Zona II, formación de poros; zona III, equilibrio dinámico entre la formación y disolución de óxido de base del poro; zona IV, crecimiento estable de la alúmina porosa.....	15
Figura 2.5 Diagrama esquemático de la formación de poro. a) Formación de óxido barrera sobre toda la superficie; b) Distribución locales del campo eléctrico causadas por las imperfecciones de la superficie; c) etapa inicial de la creación de poro causadas por disolución; d) crecimiento constante y estable del poro.....	16
Figura 2.6 Representación esquemática de la producción de iones O^2 y OH^- en la superficie de la capa barrera durante el crecimiento del óxido	17
Figura 2.7 Representación esquemática de movimiento y dirección de los iones y de la disolución del óxido en una solución ácida	18
Figura 2.8 Micrografías MEB de nanoporos de alúmina a) ácido sulfúrico 0.3M a 25V; b) ácido oxálico 0.3M a 40V; c) ácido fosfórico 10% peso a 160 V. Los diámetros de poro son 60, 95 y 420nm respectivamente.....	20
Figura 2.9 Método de dos pasos de anodización de aluminio. a) Sustrato de aluminio; b) sustrato electropulido; c) primer paso de anodización; d) sustrato de aluminio atacado químicamente; e) segundo paso de anodización; f) adelgazamiento de la capa tipo barrera.....	21
Figura 2.10 Representación esquemática de la caída del voltaje con respecto al tiempo en la formación de poros de una estructura tipo panal de abeja.....	23
Figura 2.11 Variación del voltaje en función del tiempo durante el anodizado duro de la aleación de Al 6061 con H_2SO_4 5% vol. 5°C a diferentes densidades de corriente.....	24
Figura 6 Variación del espesor de la película del óxido de aluminio en función del tiempo, durante anodizado duro del Al 6061, a 5°C, $i = 5(A/dm^2)$, a diferentes concentraciones del electrolito H_2SO_4	26
Figura 2.13 Estructura del óxido de aluminio anodizado.....	27
Figura 2.14 Imagen de microscopia de fuerza atómica de la capa porosa y la capa barrera de la OAAP	28

Figura 2.15 Imágenes de microscopia electrónica de transmisión de alúmina porosa auto-arreglada a) 25V en H_2SO_4 0.3M; b) 40V en $(\text{COOH})_2$ 0.3 M; c) 195 V en H_3PO_4 0.1 M .30

Figura 3.1 Procedimiento experimental para la síntesis de membranas de óxido de aluminio anodizado32

Figura 3.2 Disposición de la celda electrolítica de anodización. A: vaso de precipitado; B: Electrolito; C: Encamisado de enfriamiento; D: Lámina de aleación Al-6063 (cátodo); E: Lámina de Al ultra alta pureza (ánodo); F: Alambre extensor de aluminio soldado a láminas y conectados a terminales negativa y positiva; G: Fuente de corriente directa..... 34

Figura 3.3 Membrana OAA anodizada en 2 etapas a 25V por 4 horas, que representa poros de 34-36 nm, distancia interporo de 60 nm, y densidad de poros de 3.5×10^{10} poros/ cm^2 ..35

Figura 3.4 Crecimiento de membrana de OAA en ambos lados de aluminio base. El patrón poroso formado en las superficies corresponden al mostrado en la figura 3.3. Crecimiento de óxido de las superficies es bloqueado al encontrarse los frentes crecientes en la parte media de la laminilla.....36

Figura 3.5 Dispositivo de teflón para encapsular el ánodo de la laminilla de aluminio, quedando expuesta por una sola cara al electrolito en la celda electrolítica.....37

Figura 3.6 Resolución contra voltaje de aceleración en diferentes modos de microscopia de barrido42

Figura 4.1 Óxido de aluminio anodizado durante 4 h en ácido sulfúrico 10% p/v y voltaje de 10V. Se observa la formación de macroporosidad a falta de nanoporos ordenados.46

Figura 4.2 Regiones con formación de superficie texturizada en forma cóncava en muestras de óxido de aluminio anodizado durante 4 h en ácido sulfúrico 10% p/v y voltaje de 10V.46

Figura 4.3 Óxido de aluminio anodizado en una etapa en ácido sulfúrico 10% p/v y voltaje de 10V durante 4 h. Se observa la formación de estructuras nanoporosas con ordenamiento mediano..... 48

Figura 4.4 Espesor de la capa de óxido de aluminio anodizado formado a 10% p/v, 20V y 12 h. El detalle del inciso b) muestra el arreglo de los canales nanoporosos que crecen en la superficie..... 49

Figura 4.5 Arreglo poroso en membrana anodizada en una primera etapa a 15% p/v, 15 V y 6h. Se aprecia un arreglo altamente empacado de nanoporos individuales.....50

Figura 4.6 Arreglo poroso en membrana anodizada en una primera etapa a 15% p/v y 15V, incrementando el tiempo a 24 h de anodizado. Se aprecia un arreglo poroso altamente ordenado.....53

Figura 4.7 Arreglo poroso en membrana anodizada en una primera etapa a 15% p/v y 15V a) Evidencia de defectos por esfuerzos en la superficie porosa. b) Vista lateral de muestra

fracturada donde se aprecia la continuidad y paralelismo de los canales porosos.....	54
Figura 4.8 Membrana porosa de segunda anodización a 15% p/v y 15V por 4 horas. a) El patrón poroso es constante en toda la muestra. b) Detalle de forma y tamaño de poros.....	57
Figura 4.9 Espesor de óxido poroso en función del tiempo de anodización en membranas de segunda anodización en H ₂ SO ₄ 15% p/v y voltaje de 15V.....	58
Figura 4.10 Comportamiento del espesor del óxido formado en electrolito de ácido oxálico como función del tiempo según Patermarakis.....	59
Figura 4.11 Estructura de crecimiento de un poro en membrana anodizada. Los diámetros representados en la figura correspondiente a: D _x , diámetro del poro a una distancia x de la superficie; D _b , diámetro del poro base; D _c , ancho de la celda; h, Espesor de la película....	60
Figura 4.12 Efecto del texturizado de la capa de alúmina barrera de la primera anodización en el crecimiento de nanoporos en una segunda etapa de anodizado	62
Figura 4.13 Membrana de alúmina anodizada porosa (AAP) de segunda etapa de anodización (H ₂ SO ₄ 15% p/v, 15V, 24 h) con ensanchamiento de poro y remoción de aluminio residual.....	63
Figura 4.14 Membrana de alúmina anodizada porosa (AAP) de segunda etapa de anodización (H ₂ SO ₄ 15% p/v, 15V, 24H).....	64
Figura 4.15 Imágenes MET que muestran el paralelismo y periodicidad de los nanoporos en membranas AAP de segunda etapa de anodización (H ₂ SO ₄ 15%p/v, 15V, 24h)	66
Figura 4.16 Micrografía electrónica por barrido en emisión de campo de la membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h.....	67
Figura 4.17 Representación gráfica de ordenamiento hexagonal ideal de las membranas ..	67
Figura 4.18 Detalle de forma de los poros y pared por micrografía electrónica de barrido de emisión de campo de la membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h.....	68
Figura 4.19 Micrografía electrónica de barrido de emisión de campo de la membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h con detalles de tamaño de boca de poro.....	70
Figura 4.20 Histograma de distribución de frecuencia del tamaño de poro en alúmina anodizada porosa AAP a 15% p/v, 15V 24 h.....	70
Figura 4.21 Imagen por microscopía electrónica de transmisión de membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h que muestra la periodicidad del arreglo alineado de poros.....	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III.1 Composición nominal de la aleación Al-6063 empleada como cátodo	33
Tabla III.2 Condiciones de operación en la primera etapa de anodización	38
Tabla III.3 Condiciones de operación de la segunda etapa de anodización	40
Tabla IV.1 Velocidades de anodización para la formación de las películas de óxido tipo barrera	61
Tabla IV.2 Parámetro estructural P de la regla del 10%	69
Tabla IV.3 Parámetros estructurales de membrana de alúmina anodizada porosa en dos etapas de anodización a 15% p/v de H ₂ SO ₄ , 15V y 24 horas de anodización	71
Tabla VI.1 Porosidad por cada muestra	85

RESUMEN

El presente trabajo se ocupa de la anodización controlada de aluminio en la obtención de membranas meso-porosas con características de ordenamiento tipo panal de abeja y la caracterización de los parámetros estructurales de los poros formados. La investigación concurre una de las líneas de investigación cultivada en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIM-UMSNH relativa a la obtención de materiales celulares con aplicaciones funcionales; en este caso, soportes de alúmina porosa auto arreglada.

Las membranas de alúmina porosa por anodización controlada pueden emplearse como sustratos en la síntesis de alambres y/o tubos nanométricos mediante técnicas de depositación química y electroquímica de polímeros, semiconductores, metales y carbón. Esto es, se trata de andamiaje de uso nanotecnológico. Dado la uniformidad de los canales porosos y la capacidad de manipular su relación de aspecto, los templetes anodizados con alta densidad de poros resultan más versátiles y económicos que aquellos obtenidos por técnicas sofisticadas, pero costosas y de acceso limitado, como litografía nanométrica.

La ruta aquí sugerida permite la síntesis de templetes de alúmina amorfa por anodización en dos etapas a partir de laminillas de aluminio de alta pureza. Se practicaron experimentos a diferente potencial de celda, concentración de electrolito y tiempo. Las mejores condiciones para la formación de soportes con poros que crecen perpendiculares al sustrato, abiertos de lado a lado, paralelos entre sí, y con ordenamiento tipo panal de abeja, se obtuvieron bajo una primera etapa de anodizado entre uno y tres grados centígrados en solución 10% peso/vol de ácido sulfúrico durante 4 horas, lo que da paso a una alta densidad de huecos sobre la superficie óxido-Al. La segunda y definitiva etapa, se realizó después de remover el óxido formado durante la primera etapa de oxidación, empleando la misma concentración y temperatura del electrolito pero a un tiempo de 24 horas. La remoción del óxido inicial se efectuó en solución de ácido fosfocrómico (6% ácido fosfórico, 1.8% ácido crómico) durante 12 horas a 60°C. Finalmente, para dar uniformidad a los poros formados, se practicó una etapa de ensanchamiento de boca del poro en ácido fosfórico 5% durante 10 min. Se encontró que las membranas de alúmina anodizada de 20 μm de espesor, están

constituidas de poros cilíndricos en un arreglo tipo panal de abeja, con diámetro de poro en un rango de 20-30nm principalmente; espesor de pared de 10-20nm; distancia interporo de 40nm; y densidad de poros de 5.4×10^{10} poros/cm². Estas características corresponden a poros con una relación de aspecto promedio de 850. Esto significa que pueden dar paso a nanomateriales de gran interés tecnológico con un largo hasta aproximadamente 850 veces más que su ancho.

HIPÓTESIS

El ácido sulfúrico constituye un electrolito eficaz en la anodización de aluminio. La anodización de laminillas de aluminio puro bajo tiempos prolongados y expuestas en una sola cara en la celda electrolítica permitirá obtener membranas de alúmina mesoporosa con poros cilíndricos de orden nanométrico que atraviesen de una cara a otra el andamiaje cerámico, guardando una distancia inter-poro constante y alta densidad de poros/cm² que permita su uso como andamiaje en el crecimiento de nanoestructuras metálicas.

JUSTIFICACIÓN

Las membranas de alúmina porosa por anodización controlada pueden emplearse como sustratos en la síntesis de alambres y/o tubos nanométricos mediante técnicas de depositación química y electroquímica de polímeros, semiconductores, metales y carbón. Dado la uniformidad de los canales porosos y la capacidad de manipular su relación de aspecto, los andamiajes anodizados con alta densidad de poros resultan más versátiles y económicos que aquellos obtenidos por técnicas sofisticadas, pero costosas y de acceso limitado, como litografía nanométrica.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un campo de estudio que permite el diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos, y sistemas funcionales, a través del control de la materia a nanoescala y la explotación de sus fenómenos y propiedades. Un área importante en el campo de la nanotecnología es la síntesis de materiales nanoestructurados, materiales fabricados por técnicas y procesos cada vez más complejos, optimizados, fiables y económicos, que buscan que las nanoestructuras sean más potentes y funcionales. En años recientes, los procesos electroquímicos se han usado ampliamente como procedimiento de síntesis y obtención de materiales con arreglos nanoestructurados. Su capacidad de miniaturización, su buena morfología y fiabilidad, los hacen aptos para aplicaciones en nanodispositivos electrónicos, opto electrónicos y magnéticos ^[1-5].

Las nanoestructuras porosas de alúmina son obtenidas por la oxidación electroquímica del aluminio, y consisten en un arreglo estructural de canales auto-ordenados, sensibles a parámetros experimentales como naturaleza y concentración del electrolito, temperatura, voltaje y tiempo de anodización ^[3]. El control de dichos parámetros genera materiales de estructura ordenada con buena estabilidad química y térmica. Estas características permiten aplicaciones en micro- y ultra-filtración en ambientes agresivos ^[6], almacenamiento magnético ^[7], celdas solares ^[8], y soportes para crecimiento de nanotubos de carbono ^[9], catalizadores ^[5] y nano-hilos metálicos ^[6,9].

El grupo de trabajo del Laboratorio de Materiales Compuestos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH ha realizado investigación previa en la síntesis de membranas de alúmina anodizada porosa ^[10]. Para tal motivo, se partió de laminillas de aluminio Al-1010, recocidas y electropulidas, sometidas a anodización en ácido sulfúrico 15% peso/vol, logrando obtener membranas con una distribución de tamaño de poro estrecha de 34-36 nm; distancia interporo promedio de 60 nm; y densidad de poros de 3.5×10^{10} poros/cm². La relación de aspecto de los canales porosos formados sugiere su

aplicación como andamiajes para el crecimiento de nanoestructuras. Sin embargo, puesto que durante el proceso de anodización la laminilla de aluminio es inmersa y expuesta en toda su superficie a la solución del electrolito, la alúmina densa tipo barrera que resulta de la reacción electroquímica de anodizado queda atrapada en medio de la membrana al crecer las estructuras porosas en dirección encontrada por ambas caras de la laminilla ^[11-26]. Este mecanismo de crecimiento impidió que los poros fueran abiertos y lograran atravesar todo el espesor de las membranas; es decir, las membranas son de poros cilíndricos y paralelos, abiertos en sus bocas a la superficie, pero cerrados en el extremo opuesto.

De la experiencia de trabajo surge la necesidad de implementar un arreglo experimental que, permita primero, la anodización de los ánodos de aluminio por una sola cara, pero también la disolución selectiva de la membrana formada para dar paso a soportes de alúmina anodizada porosa (AAP) libres del aluminio base y de la alúmina densa tipo barrera. La propuesta parte de la hipótesis de que, siendo el ácido sulfúrico un electrolito eficaz en la anodización de aluminio, el montaje de una celda de anodización de laminillas de aluminio puro por una sola cara, permitirá obtener membranas de alúmina mesoporosa con poros cilíndricos de orden nanométrico que atraviesen de lado a lado el andamiaje cerámico, guardando una distancia inter-poro constante y alta densidad de poros/cm². Para tal efecto, se proponen diferentes procedimientos de anodización teniendo como variables principales el voltaje y el tiempo de anodización, usando un dispositivo contenedor maquinado en teflón que soporta las láminas-ánodo de ultra alta pureza y que garantiza el anodizado en una sola dirección en la formación de membranas de poros abiertos auto arreglados.

Dado la uniformidad de los canales porosos y la capacidad de manipular la relación de aspecto de andamiajes anodizados con alta densidad de poros, el Capítulo II del trabajo de Tesis presenta los principios de la teoría de formación de nanoestructuras porosas en aluminio anodizado. Se presentan también conceptos del proceso de oxidación anódica, las reacciones electroquímicas que implica, y el efecto de las variables concentración, temperatura, voltaje y tiempo en el mecanismo de crecimiento de poros y la estructura característica del óxido de aluminio anodizado. El Capítulo III detalla la metodología seguida para cumplir el objetivo de síntesis y caracterización del proyecto. Finalmente, el

Capítulo IV presenta los resultados de síntesis de las membranas mesoporosas y la caracterización de los parámetros estructurales de los poros por técnicas de microscopía y análisis de imágenes.

OBJETIVOS

Objetivo

Obtener membranas de óxido de aluminio anodizado con arreglo mesoporoso ordenado mediante un proceso de anodización controlada en dos etapas partiendo de laminillas de aluminio de ultra alta pureza y una solución de ácido sulfúrico como electrolito.

Objetivos específicos

- Determinar la combinación óptima de los parámetros electroquímicos: voltaje, tiempo y concentración de ácido sulfúrico, en la obtención de membranas de alúmina anodizada con arreglo mesoporoso ordenado, teniendo como fin formar poros abiertos en sus extremos, de geometría recta y paralela, y que crezcan perpendicularmente a la superficie anodizada, empleando un proceso de anodización en dos etapas a partir de laminillas de aluminio de ultra alta pureza.
- Caracterizar la morfología de la estructura porosa mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido convencional, microscopía electrónica de barrido en modo emisión de campo, y microscopía electrónica de transmisión, para determinar los parámetros estructurales: diámetro de poro, distancia inter-poro, grado de ordenamiento, alcance del arreglo poroso, densidad de poros, y espesor de la membrana porosa.

Capítulo II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2. Formación de nanoporos por anodización electrolítica

El aluminio es uno de los metales más importantes entre los no ferrosos, y sus aleaciones se usan ampliamente en aplicaciones estructurales y funcionales. Las principales características del aluminio son un peso liviano (baja densidad), resistencia natural a la corrosión y moderada resistencia mecánica. Si se alea con otros elementos se mejoran sus propiedades físicas y químicas, como pueden ser la resistencia mecánica, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión ^[27].

El Aluminio tiene la tendencia natural de oxidarse cuando se encuentra expuesto a la atmósfera, formando una capa superficial de óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), la cual protege la superficie frente a posibles reacciones. El proceso natural de protección se puede emular de forma controlada mediante un tratamiento superficial denominado anodizado en un arreglo de celda electroquímica ^[14], mecanismo capaz de obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas, o bien, de producir reacciones químicas a través de la energía eléctrica.

Hay dos tipos fundamentales de celdas; en ambas tienen lugar reacciones óxido-reducción (redox), y la conversión o transformación de un tipo de energía en otra:

- La celda voltaica transforma una reacción química espontánea en una corriente eléctrica, como las pilas y baterías. También reciben el nombre de celda galvánica, pila galvánica o pila voltaica.
- La celda electrolítica transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo Figura 2.1. En muchas de estas reacciones se descompone una sustancia química, por lo que dicho proceso recibe el nombre de electrolisis. A diferencia de la celda voltaica, en la celda

electrolítica los electrodos no requieren estar separados, por lo que hay un sólo recipiente en el que tienen lugar las dos reacciones ^[43].



Figura 2.1 Esquema de una celda electroquímica

2.1 Oxidación anódica de aluminio

La oxidación anódica, o anodización, es un proceso mediante el cual las especies electroquímicamente activas en un metal son oxidadas por el paso de corriente o voltaje aplicado en una solución electrolítica. La anodización de metales, particularmente del aluminio, ha recibido especial atención debido a su amplia variedad de aplicaciones, lo que incluye recubrimientos decorativos y de protección, y más recientemente en nano-ciencia y tecnología ^[27].

El grado de pureza del aluminio base determina de manera importante las características morfológicas del material anodizado y los medios a emplear en el proceso. Durante la oxidación anódica, el aluminio cumple la función de ánodo, mientras que un metal químicamente más estable, como el platino, carbón, o aleación metálica, cumple la función de cátodo. El oxígeno producido por la disociación electrolítica del agua oxida el aluminio del ánodo, mecanismo que se explica con detalle posteriormente.

Las propiedades morfológicas, estructurales y físicas, así como la cinética del crecimiento de las películas de óxido anódico, dependen además del voltaje aplicado y la temperatura y tipo de electrolito usado. La naturaleza del electrolito afecta grandemente los fenómenos que se desarrollan en la superficie anódica. Así, existen dos tipos de películas anódicas que se pueden formar: la tipo barrera y la tipo porosa Figura 2.2. La película tipo barrera se forma en electrolitos insolubles ($5 < \text{pH} < 7$) como el ácido bórico, borato de amonio, tartrato de amonio y tetraborato en etilenglicol. La película tipo porosa se forma en electrolitos ligeramente solubles, como lo son los ácidos sulfúrico, fosfórico, oxálico y crómico ^[14].

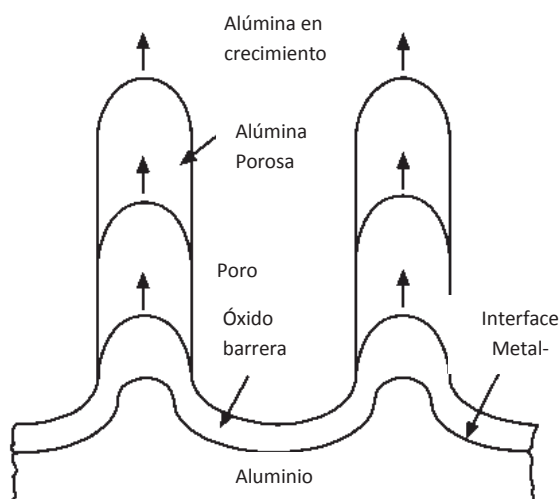


Figura 2. 2 Diagrama esquemático de la alúmina tipo barrera y de la alúmina tipo porosa^[38]

Keller, Hunter y Robinson ^[17], a través de detalladas observaciones microscópicas, propusieron el primer modelo de estructura para las películas anódicas porosas. Definen la estructura anódica como un empaquetamiento ajustado y ordenado de celdas hexagonales, cada celda con un poro central aproximadamente cilíndrico, perpendicular al sustrato metálico y separado de éste por una película tipo barrera.

En conjunto, la estructura de las celdas hexagonales. No es muy regular en toda la superficie, ésta depende de las especies del electrolito y de las condiciones del anodizado. Las películas anodizadas se constituyen de una capa de óxido interior de alúmina pura y de una capa de óxido exterior de alúmina con aniones incorporados. Las Figuras 2.3

esquematiza una superficie porosa anodizada de máximo empaquetamiento; el óxido interior está adyacente a la interface óxido/metal, mientras que la capa exterior está adyacente a la interface óxido/electrolito. Estudios morfológicos del óxido, muestran que el contorno de las secciones de los poros puede variar desde poros cilíndricos para aluminio puro ^[18], hasta poros ramificados cuando se anodizan aleaciones de aluminio ^[37], en especial si contienen cobre. El diámetro del poro en su base varía entre unas pocas décimas a unos pocos cientos de angstrom.

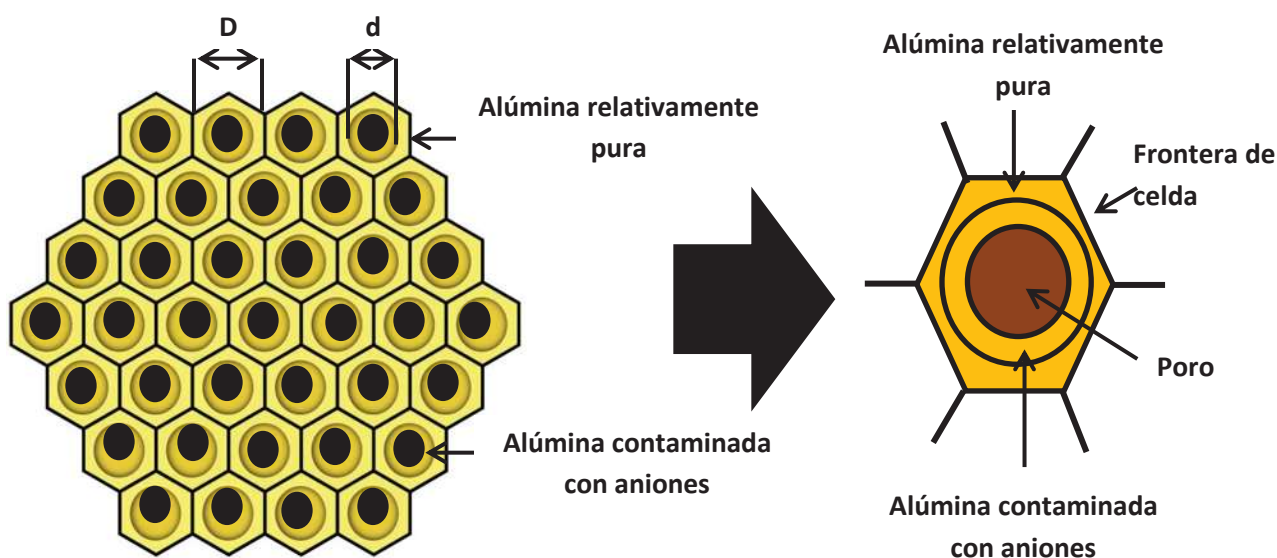


Figura 2.3 Representación esquemática de a) la estructura de una celda individual asimétrica; y b) de varias celdas con estructura hexagonal ideal ^[39].

De acuerdo con evidencia experimental es posible lograr el crecimiento de los poros en una morfología de celda hexagonal cuando se aplica una densidad de corriente constante o un potencial de anodización constante ^[43], pero es necesario considerar el tiempo en que tarda en crecer la estructura. La cinética de crecimiento de poro se desarrolla en cuatro diferentes etapas, representadas en las curvas de la Figura 2.4, estos gráficos muestran la respuesta del voltaje o corriente respecto al tiempo de anodización. La Zona I corresponde a la formación de la capa de óxido tipo barrera; la Zona II representa la propagación de canales individuales (precursores de los poros) a través de la película barrera; la Zona III corresponde a la ruptura de la estrecha película tipo barrera y a la formación de la nueva estructura porosa; la Zona IV corresponde al estado estacionario, donde existe un equilibrio

dinámico entre el crecimiento de la película y la disolución asistida por el campo eléctrico en la base del poro, de tal manera que sólo los poros mayores continúan propagándose durante el crecimiento de la película anódica porosa, mientras que la capa barrera mantiene un espesor constante. Tanto el voltaje máximo como el voltaje del estado estacionario dependen de la densidad de corriente aplicada, la temperatura y el tipo de electrolito ácido [37].

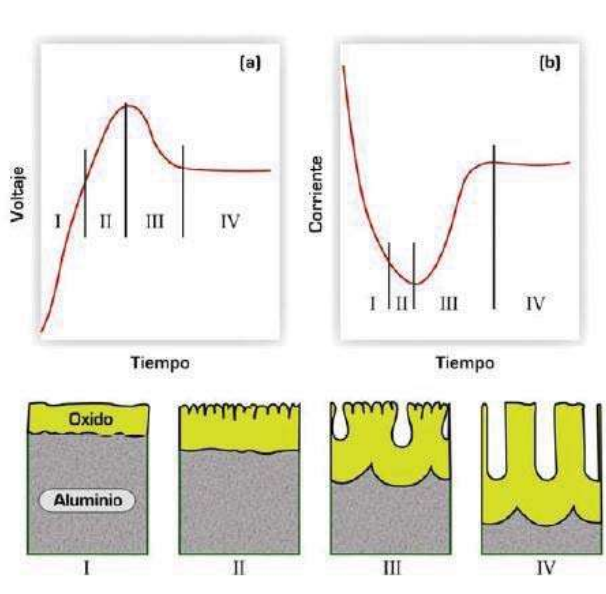


Figura 2.4 Diagrama esquemático de la cinética de crecimiento del poro en aluminio base. (a) Modo galvanostático; (b) Modo potencioestático. Se muestran las cuatro etapas de desarrollo del poro: Zona I, formación de capa barrera; Zona II, formación de poros; Zona III, equilibrio dinámico entre la formación y disolución del óxido en la base del poro; Zona IV, crecimiento estable de la alúmina porosa [37].

2.2 Crecimiento auto-organizado del poro y reacciones electroquímicas

El fenómeno de la formación de alúmina porosa ha sido estudiado con un considerable esfuerzo científico por explicar el mecanismo de crecimiento auto-organizado de la capa porosa. Así, varias teorías han sido propuestas y desarrolladas. Aunque la anodización del aluminio se ha empleado exitosamente para la síntesis de nanoestructuras con un alto grado de ordenamiento, algunos aspectos del complejo proceso siguen aun sin ser completamente explicados [38].

El crecimiento de la película anódica porosa sobre aluminio involucra la transformación de la delgada película de óxido natural que se produce sobre el aluminio al estar expuesto al aire, en una nueva película de mayor grosor compuesta por la capa tipo barrera en la interface metal/óxido y la capa porosa desarrollada sobre la capa densa cuando se oxida en solución electrolítica Figura 2.5

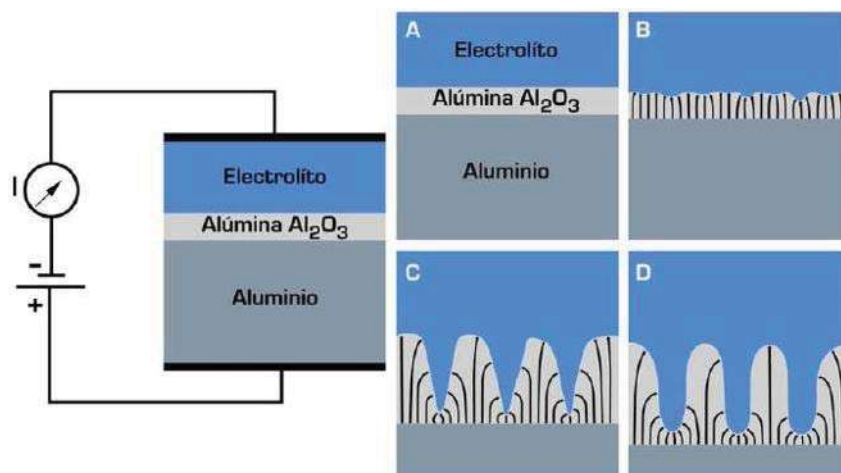


Figura 2.5 Diagrama esquemático de la formación del poro ^[42]. a) Formación del óxido barrera sobre toda la superficie; b) Distribuciones locales del campo eléctrico causadas por las imperfecciones de la superficie; c) Etapa inicial de la creación del poro causadas por disolución; d) Crecimiento constante y estable del poro.

Como se observa en la Figura 2.5, el crecimiento de la película porosa está asociado a la disolución localizada del óxido debido a la distribución del campo eléctrico en el óxido de barrera. Los poros se empiezan a formar en los sitios defectuosos de la superficie de aluminio (defectos, impurezas y fronteras de grano), diferencias topográficas que causan un campo eléctrico no-homogéneo Figura 2.5b. Los poros crecen y empiezan a competir entre ellos, crecimiento que continua verticalmente hasta que todo el aluminio conductivo es consumido. El campo eléctrico se hace más intenso en la base del poro debido a su forma semiesférica en la interface óxido/electrolito Figura 2.5d.

Los poros crecen perpendicularmente a la superficie cuando la disolución del óxido, asistida por el campo en la interface óxido/electrolito Figura 2.6, se equilibra con el

crecimiento del óxido que se da en la interface metal/óxido debido a la migración de los iones O^{2-} y OH^- desde el electrolito por las siguientes reacciones ^[40]:

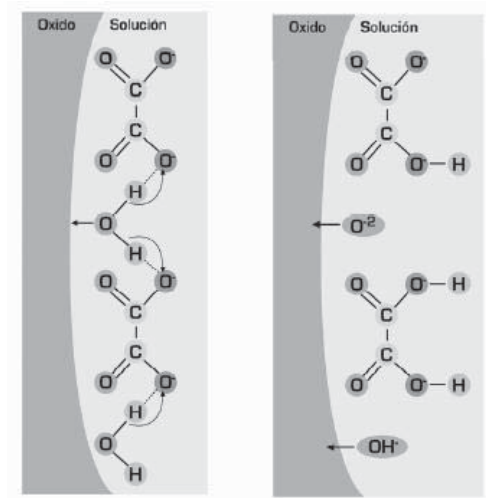
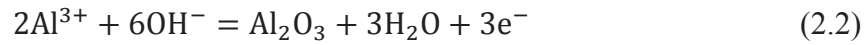
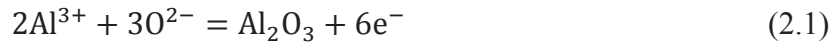
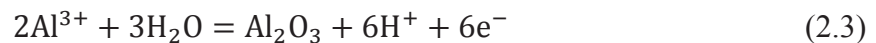


Figura 2. 6 Representación esquemática del ácido oxálico de la producción de los iones O^{2-} y OH^- en la Superficie de la capa barrera durante el crecimiento del óxido ^[38, 40].

La disolución de la capa de óxido se produce principalmente por la reacción de hidratación de la capa como se observa en la siguiente reacción:



Bajo el campo eléctrico aplicado, los iones de aluminio Al^{3+} migran a través del óxido tipo barrera. El campo eléctrico también ayuda con el transporte de los iones O^{2-} y OH^- desde el electrolito hacia el interior de la capa barrera a través del sustrato de aluminio. La Figura 2.7 muestra una representación esquemática de la migración iónica en el fondo del poro bajo el efecto de un campo eléctrico aplicado. Los electrones expulsados en el electrolito se combinan con iones hidrógeno para generar gas hidrógeno en el cátodo.

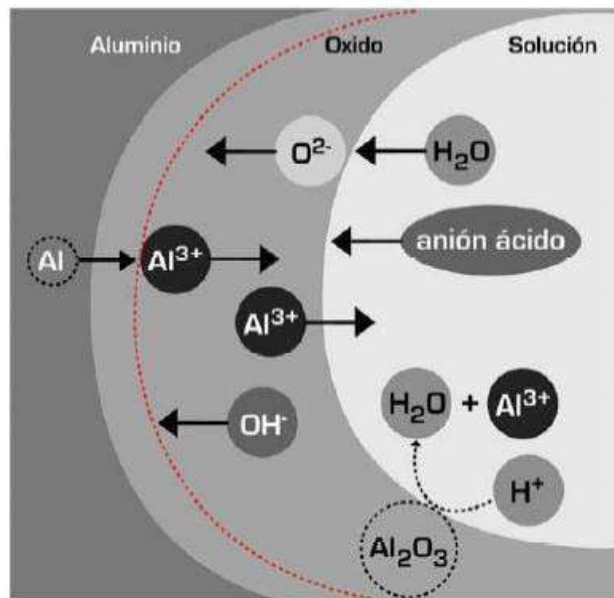


Figura 2.7 Representación esquemática del movimiento y dirección de los iones y de la disolución del óxido en una solución ácida ^[43].

La pérdida de los iones Al^{3+} en el electrolito es un requisito previo para el crecimiento poroso del óxido. El crecimiento del óxido tipo barrera, denso y sin formación de poros, se da cuando los iones Al^{3+} alcanzan la interfase óxido/electrolito, mientras que la capa de alúmina tipo porosa se forma cuando los iones Al^{3+} fluyen por la capa de óxido y son expulsados hacia la solución en la interfase óxido/electrolito ^[16, 39].

En el crecimiento estable del poro, perpendicular a la superficie aluminio, se establece un equilibrio entre el mecanismo de disolución de la capa de óxido en la interfase óxido/electrolito, aumentado con el campo eléctrico, con el crecimiento del óxido en la interfase óxido/metal ^[40]. La principal contribución de la corriente anódica está dada por la reacción:



En la anodización de aluminio, la capa porosa está formada por Al_2O_3 . La densidad atómica del aluminio en la Al_2O_3 es inferior a la del aluminio metálico por un factor de dos, por tanto, el volumen de expansión del Al_2O_3 será casi el doble que el aluminio metálico. Esta expansión de volumen ocurre en la interfase metal/óxido y conduce a una tensión compresiva durante la formación de óxido. Esta tensión es el origen de fuerzas repulsivas

que aparecen entre los poros vecinos ^[23]; se cree que la expansión del volumen en la dirección vertical empuja la pared de poro hacia arriba.

En electroquímica, la ecuación de Nernst describe el potencial de reducción en equilibrio de media celda en una celda electroquímica. Asumiendo que no existen aniones complejos, la ecuación de Nernst de potencial de reducción en equilibrio es:

$$E_{red} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Reduce]}{[Oxida]} \quad (2.5)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta en grados Kelvin, z es el número de la carga de la reacción del electrodo y F es la constante de Faraday. Resolviendo la ecuación (2.5), el potencial E en el ánodo es:

$$E_{red} = -1.55 - 0.0591pH \quad (2.6)$$

La ecuación (2.6) muestra que la reacción que ocurre en el ánodo es termodinámicamente dependiente del pH de la solución. Al cambiar el pH, el tamaño de los poros puede variar.

La geometría de los poros de Alúmina Anódica (AAP) se puede describir como la de un panal de abejas, con una organización de estructura hexagonal de poros. Sin embargo esta estructura no es uniforme y está aleatoriamente espaciada ^[21]. Los diámetros de la celda y de los poros dependen de la elección de los electrolitos, y justamente, del valor del pH. Poros de diámetro entre 4 nm y más de 400 nm, como los mostrados en la Figura 2.8, han sido posibles por anodización de aluminio a diferentes condiciones ^[24-30]. De manera alterna, pero con una inversión considerablemente mayor, es posible desarrollar una estructura más uniforme y un sistema altamente organizado usando técnicas de nano impresión.

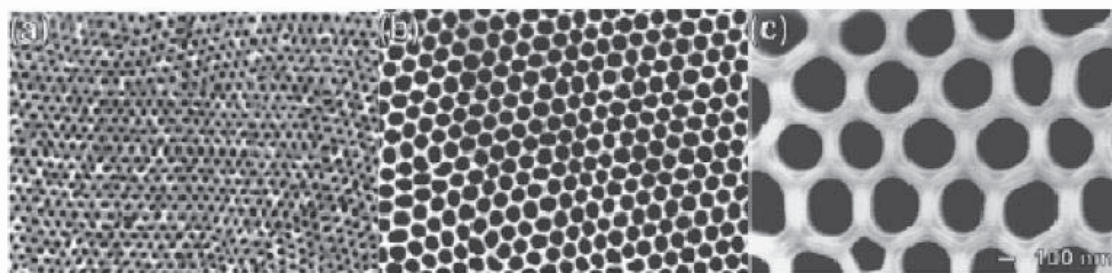


Figura 2.8 Micrografías MEB de nanoporos de alúmina. a) Acido Sulfúrico 0.3M a 25V; b) Acido Oxálico 0.3M a 40V; c) Acido fosfórico 10 %peso a 160V. Los diámetros del poro son 60, 95 y 420 nm, respectivamente ^[22].

2.3 Parámetros en la síntesis de nanoestructuras de alúmina porosa

La preparación de la superficie, la limpieza y la creación de condiciones químicas apropiadas en el sustrato a tratar, son esenciales para lograr la formación de la alúmina porosa anodizada ^[12,13,18]. Puesto que los andamiajes de alúmina porosa anodizada se preparan a partir de aluminio laminado, es común que la laminilla metálica guarde esfuerzos residuales por deformación, por lo cual se llega a aplicar un tratamiento de relajación de tensiones. Para asegurar una superficie limpia, se aplican etapas de desengrase en soluciones alcalinas o disolventes orgánicos, enjuagado en agua desmineralizada, y decapado a nivel casi molecular para dejar activa la superficie.

2.3.1 Proceso de anodización de aluminio en dos etapas

El anodizado se logra utilizando un potencial eléctrico alto y bajas temperaturas para facilitar el desplazamiento de los iones y aumentar la velocidad de reacción. La anodización de aluminio se puede llevar a cabo en procesos de más de una etapa.

Masuda y Satoh^[60, 61] demostraron los beneficios del método de anodización en dos pasos sobre el de un paso para producir la estructura nanoporosa idealmente organizada Figura 2.9. El método se basa en dos procesos de anodización separados. En un primer paso, el aluminio es oxidado en ácido sulfúrico al 15% peso/vol, a un voltaje de 15 V y temperatura inferior a la temperatura ambiente por un largo periodo de tiempo. La capa de óxido poroso formado sobre la muestra de aluminio es removida por ataque químico con una solución de ácido crómico 6% peso y 1.8% peso de ácido fosfórico en un baño a 60°C durante 12 horas.

Al remover la capa porosa inicial, queda una estructura cóncava y con textura sobre la superficie. El aluminio con textura es anodizado en una segunda etapa, encontrando que el patrón superficial en el sustrato actúa como sitio iniciador para el crecimiento uniforme de la capa de óxido poroso.

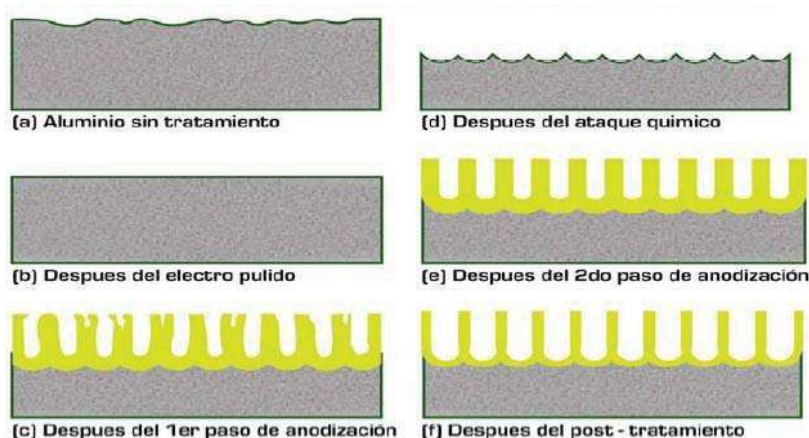


Figura 2.9 Método de dos pasos de anodización de aluminio. a) sustrato de aluminio; b) sustrato electropulido; c) primer paso de anodización; d) sustrato de aluminio atacado químicamente; e) segundo paso de anodización; f) adelgazamiento de la capa de barrera ^[31].

2.3.2 Electrolitos de anodizado y temperatura

Los electrolitos comúnmente usados en la anodización de aluminio son soluciones de ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico. El efecto que la concentración del electrolito tiene sobre la estructura porosa formada implica cambios en el diámetro y longitud del poro, densidad de poros y distribución de poros en la superficie. A medida que el pH del electrolito aumenta, el voltaje aplicado también aumenta. A menudo se incorpora un sistema de enfriamiento en el montaje del experimento, ya que este incremento en el voltaje también incrementa la temperatura de la solución. Típicamente las soluciones de electrolitos que contienen ácido sulfúrico generan los poros de diámetro más pequeño; con ácido oxálico se obtienen poros en el orden de 50-70 nm; mientras que con ácido fosfórico aparecen poros de diámetro de alrededor de 120 nm o mayores ^[16,43].

Para todos los electrolitos la temperatura de anodización se mantiene baja, preferiblemente por debajo de la temperatura ambiente, ya que a temperaturas altas aumenta la disolución

de la película de óxido porosa^[19-25]. Los cambios en la temperatura del electrolito también afectan la rugosidad de la superficie. Durante la anodización se genera una cantidad excesiva de calor que, sin un enfriamiento adecuado, causará esfuerzos en la película y se producirán grietas.

Younghee Na y col.^[85] estudiaron el efecto de la temperatura, en el rango de 0°C a 15°C, en las características estructurales de la porosidad crecida en membranas de aluminio anodizado en ácido sulfúrico. Se encontró que el tamaño de poro se modifica en un rango de 20-50 nm, es decir, al aumentar la temperatura el tamaño de poro aumenta aproximadamente de forma lineal. En un trabajo alterno, Zaraska y col.^[46] concluyen que el incremento de la temperatura del electrolito ácido sulfúrico de 5 a 55°C, incrementa proporcionalmente la porosidad de los soportes, además de las propiedades mecánicas como dureza y flexibilidad.

2.3.3 Potencial de anodización y tiempo

El voltaje aplicado a la muestra puede cambiar el diámetro del poro. El tamaño de la celda del poro guarda una relación lineal con el voltaje aplicado, donde la constante de proporcionalidad del tamaño de la celda por voltaje aplicado es aproximadamente 2.5 nm/V. En trabajos previos, el auto-ordenamiento ha sido observado a 15V en ácido sulfúrico. Sin embargo, a voltajes altos de anodización, el auto ordenamiento de la configuración de las celdas para el ácido sulfúrico se dificulta por la estabilidad del proceso^[35].

El comportamiento del voltaje vs tiempo en el anodizado que conlleva a una capa porosa presenta tres zonas, como se esquematiza en la Figura 2.10. La primera es la formación de la capa tipo barrera en la cual el voltaje aumenta linealmente con el tiempo^[47]; en la segunda se presenta una caída debido al comienzo en la formación de los poros; y una tercera zona conocida como estado estable, en la cual el voltaje permanece prácticamente constante, y donde existe un equilibrio entre la formación de la capa porosa y su disolución^[48].

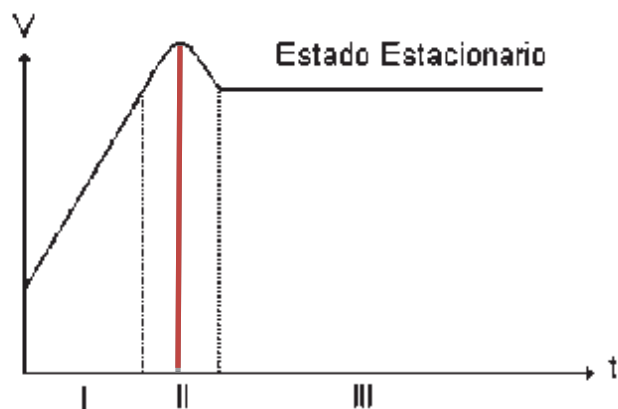


Figura 2.10 Representación esquemática de la caída del voltaje con respecto al tiempo en la formación de poros de una estructura tipo panal de abeja.

La Figura 2.11 muestra un registro real del voltaje durante el curso de un proceso de anodizado a densidad de corriente constante. Las densidades aplicadas fueron 5 y 6 A/dm². De la figura se observa que para ambas densidades de corriente no se define la primera zona característica del inicio del anodizado, y que regularmente se asocia con la formación de la capa barrera. Esto puede deberse a que su formación es casi instantánea, debido a las elevadas densidades de corriente utilizadas. En ambos casos se observa al comienzo de la curva una reducción del voltaje que se asocia a una disminución en la resistencia iónica del óxido debido a la formación de los poros. Para la tercera zona, correspondiente al estado estacionario, el voltaje se mantuvo estable con un pequeño rango de variación para ambas densidades de corriente. Posterior a ello, el aumento de voltaje puede deberse a que aumenta la resistencia a la conducción electrónica, posiblemente aliado con efectos de calentamientos locales en el interior de la película cerca de la capa barrera. Se observa además que a mayor densidad de corriente el aumento de voltaje se produce antes. Los aumentos de voltaje ocurren, debido a una combinación de eventos. La disminución del voltaje puede atribuirse a una pérdida de resistividad de la película, la cual se adelgaza o cambia sus características conductoras (de amorfa a cristalina) debido a una variación en la composición del electrolito en la interface óxido-metal.

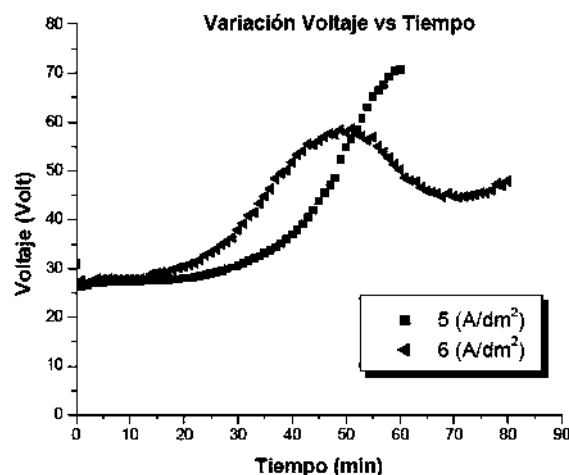


Figura 2.11 Variación del voltaje en función del tiempo durante el anodizado duro de la aleación de Al 6061 con H_2SO_4 5% vol. a 5°C a diferentes densidades de corriente ^[49].

R. S. Virk^[50] estudió el efecto de la variación del voltaje sobre la diversificación en el tamaño de poro en andamiajes de AAO. Cuando los voltajes incrementan de 40V a 60V el tamaño de poro está en rangos de 20 nm a 50 nm. Además el voltaje es un factor determinante para obtener membranas con regularidad estructural en estructuras de largo alcance. Chu y Zhao proponen que el diámetro de poro es directamente proporcional al voltaje aplicado, además de que no altera el espesor de la capa tipo barrera ^[51, 52].

Respecto al efecto del voltaje en la morfología del poro, Baley y Wood ^[53] concluyen que el incremento progresivo del voltaje induce la formación de poros con forma de embudos invertidos, debido a que los poros producidos próximos a la capa barrera tienen diámetros más grandes que los producidos inicialmente y que crecen a la superficie exterior, además de que sufren de menor disolución de sus paredes por parte del electrolito. O'Sullivan y Wood^[53] postulan que durante la anodización, la disolución química es minimizada en la profundidad de los poros debido a la alta concentración de iones aluminio en su interior como resultado de la disolución en la base de los poros, con la asistencia del campo eléctrico y posiblemente cambios en el pH en esa zona. Los autores informan además, que durante el anodizado, en la parte exterior de la película de óxido (boca del poro), que fue formada inicialmente por anodización, se produce mayor tendencia a la disolución del

óxido que en el material recién formado unido a la capa barrera. Tal disolución produce poros con forma de embudos, con amplios diámetros cerca de la superficie exterior.

La Figura 2.12 muestra la variación del espesor de la membrana anodizada con el tiempo. Conforme incrementa el tiempo de anodización, disminuye la pendiente de crecimiento del espesor. Este fenómeno puede explicarse con el hecho de que, a mayores tiempos de anodizado y con la alta densidad de corriente aplicada, la temperatura al interior de la película aumenta, ocasionando que la velocidad de disolución sea mayor que la velocidad de crecimiento. Por otra parte se obtienen mayores espesores al disminuir la concentración de ácido sulfúrico; esto puede deberse a que la velocidad de disolución de la película aumenta con la concentración del electrolito.

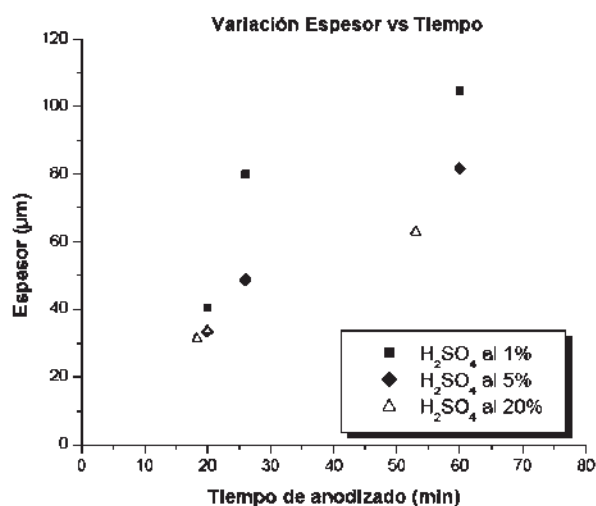


Figura 2.12 Variación del espesor de la película de óxido de aluminio en función del tiempo, durante anodizado duro del Al 6061, a 5°C, $i = 5 \text{ (A/dm}^2\text{)}$, a diferentes concentraciones del electrolito H_2SO_4 .

2.4 Estructura del óxido de aluminio anodizado

La naturaleza de la capa de óxido poroso sobre el aluminio se adjudica al método electroquímico de anodización, el cual crea una estructura porosa auto-ordenada que puede representarse como un agrupamiento de paquetes ordenados de forma hexagonal conocidos como celdas, que se caracterizan por tener un poro central Figura. 2.13. Estas estructuras altamente ordenadas se definen por parámetros como el diámetro de poro, espesor de las

paredes, espesor de la capa barrera y distancia entre poros. Los parámetros estructurales son fácilmente controlables por la alteración de las condiciones de anodización; particularmente, el diámetro de poros oscila entre 1 a 400 nm, siempre y cuando la profundidad de los canales porosos no exceden las 100 μm . Justamente, una de las características que hace del óxido de aluminio poroso una de las nanoestructuras más requeridas es su alta densidad de poros.

En cuanto al crecimiento de las nanoestructuras, la capa de óxido toma lugar entre la interface metal-óxido en el fondo de los poros, ocurriendo la generación de una capa tipo barrera sobre la superficie del aluminio, y lejos de ella, se produce un crecimiento del óxido poroso. Durante el crecimiento del óxido poroso, una delgada y compacta capa barrera entre el fondo del poro y el electrolito es constantemente disuelta, y una nueva barrera entre el metal y el óxido es reconstruida. En estado estable, la densidad de corriente bajo anodización potencioestática o galvanoestática invariable, generando durante fase la aparición de estructuras cilíndricas.

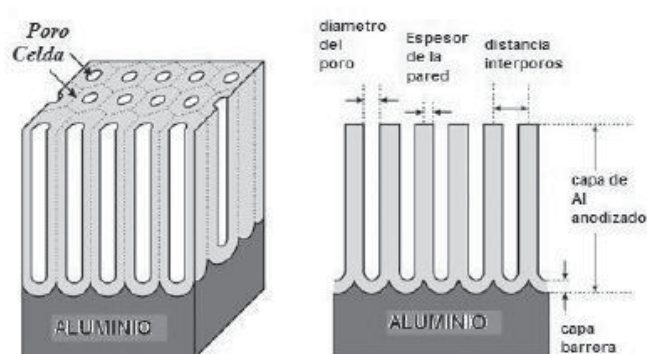


Figura 2.13 Estructura del óxido de aluminio anodizado.

2.4.1 Estructura cristalina del óxido

Diversos estudios consideran que la capa de óxido de aluminio poroso formada durante la anodización corresponde a óxidos amorfos o estructuras parcialmente amorfas con alguna forma cristalina γ Al_2O_3 o γ' Al_2O_3 . Recientes observaciones de la capa formada, a diferentes condiciones de anodización, confirman la no-presencia de alúmina cristalina en el recubrimiento. Se encontró además que la velocidad de cristalización de la película formada en diferentes soluciones electrolíticas, decrece con el incremento en el contenido

de aniones y $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ en la capa barrera. La velocidad de cristalización incrementa en el siguiente orden de acuerdo al electrolito empleado.



La cristalización en la alúmina amorfa puede ocurrir durante la compactación y el calentamiento de la capa barrera ^[16]. Recientes estudios de la película de AAP formada en ácidos fosfórico ^[17], oxálico ^[18] y sulfúrico ^[19], muestran que la forma de la película porosa del óxido es definitivamente amorfa.

2.4.2 Modelo del esfuerzo mecánico

El modelo del esfuerzo mecánico trata de explicar la formación de los arreglos porosos hexagonales propios del aluminio anodizado. El modelo considera los siguientes factores:

- Que la oxidación toma lugar en toda la interface metal/óxido principalmente por la migración iónica de especies que contienen oxígeno (O^{2-} ó OH^-) a partir del electrolito.
- La disolución y adelgazamiento de la película de óxido es principalmente debida a la reacción de hidratación de la capa del óxido formada.
- Para el crecimiento de la capa de óxido barrera sin formación de poros, se considera que todos los iones Al^{3+} que alcanzan la interface electrolito/óxido contribuyen a su formación. En el lado opuesto, la alúmina porosa es formada cuando los iones Al^{3+} viajan a través del espesor de la capa porosa, sin embargo algunos de ellos son lanzados al electrolito sin contribuir a la formación del óxido.
- Los poros crecen perpendiculares a la superficie cuando la disolución en la interface electrolito/óxido promovida por el campo eléctrico es equilibrada con el crecimiento del óxido en la interface óxido/metal.
- Se asume que el óxido formado es Al_2O_3 . La densidad atómica del aluminio en comparación con la alúmina es menor por un factor de dos que el aluminio. Esto significa que el volumen de alúmina anodizada se expande cerca de lo doble de su valor original.

- Esta expansión volumétrica genera esfuerzos de compresión durante la formación del óxido en la interface óxido/metal. La expansión en la dirección vertical empuja las paredes del poro en dirección ascendente.

De acuerdo con los estudios basados en este modelo propuesto por Jessensky y col., citado por Choi ^[23], el grado o coeficiente de expansión volumétrica del aluminio que se define como la relación entre el volumen de alúmina formada con el volumen de aluminio, ε , determina la formación de poros auto-ordenados. A su vez, el factor de expansión volumétrica depende de la velocidad de disolución en la interfase óxido/electrolito y de la incorporación de aniones ácidos; dicha incorporación incrementa con la densidad de corriente, originando un mayor volumen de óxido poroso ^[54]. Si el esfuerzo es máximo ($\varepsilon_{\max} \sim 2$), no se generan poros, disminuyendo el esfuerzo con la porosidad. Si el esfuerzo es muy pequeño ($\varepsilon < 1.2$), de tal forma que la porosidad inicial es grande, la fuerza que promueve el ordenamiento es mínima, lo que promueve un arreglo desordenado de poros. En general, si $1.3 < \varepsilon < \varepsilon_{\max}$, el tamaño de los dominios de alúmina auto-ordenada decrecerá hasta finalmente desaparecer debido a fuertes interacciones repulsivas entre ellos. Así, el crecimiento de alúmina porosa auto-arreglada responde mejor cuando las fuerzas promotoras moderadas generan un coeficiente de expansión volumétrica de $\varepsilon \approx 1.2$ ^[56] así como Müller y col. ^[22], determinaron el máximo ordenamiento para un factor de expansión volumétrica de 1.4 independiente del electrolito utilizado.

2.4.3. Regla del 10% de porosidad

Algoritmos matemáticos aplicados a las películas de alúmina auto-ordenada revelan que la relación entre el radio de los poros, r , con la distancia inter-poro, D_{int} , es constante ^[55]. K. Nielsch y col. ^[31, 56] analizaron con detalle por microscopia electrónica de transmisión la estructura de alúmina porosa con ordenamientos bien definidos cuando es anodizada bajo diferentes electrolitos Figura 2.13. Omitiendo la escala de las imágenes mostradas, las estructuras son muy similares entre sí. En todas ellas corresponde la misma relación r/D_{int} . Las paredes entre poros consisten de una capa interna de color oscuro lejos del poro, la cual es contaminada por aniones provenientes del electrolito en turno, y otra parte más espesa y clara en la periferia del poro consistente en alúmina pura y densa. Bajo esta

relación constante, los autores concluyen que la porosidad óptima para el auto-ordenamiento en membranas anodizadas es cercana a 10%, considerando que la definición de porosidad en una estructura hexagonal está dada por la ecuación:

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{D_{int}} \right)^2 \quad (2.8)$$

Por comparación, la porosidad en un régimen de crecimiento desordenado de poros es considerablemente mayor, o significativamente menor de 10%.

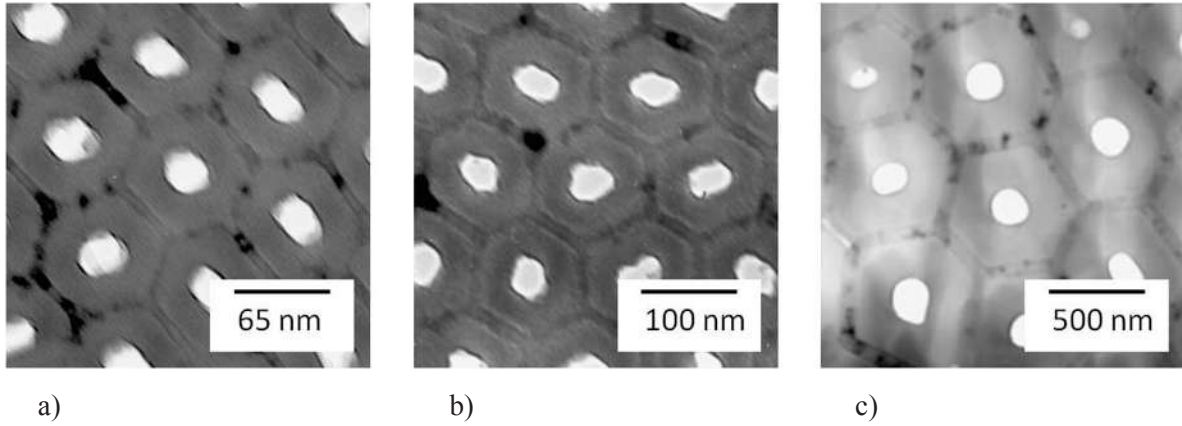


Figura 2.15 Imágenes de microscopía electrónico de transmisión de alúmina porosa auto-arreglada.

a) 25 V en H_2SO_4 0.3 M; b) 40 V en $(\text{COOH})_2$ 0.3 M; c) 195 V en H_3PO_4 0.1 M.

Adicionalmente, en alúmina porosa la distancia interporo, D_{int} , es proporcionalmente lineal al potencial de la celda aplicado, U , con una constante de proporcionalidad k de $2.5 \text{ nm/V} \leq k \leq 2.8 \text{ nm/V}$. Esta condición garantiza que no habrá nucleación de poros nuevos entre los poros ya existentes.

$$D_{int} = kU \quad (2.9)$$

A partir de las observaciones experimentales de la regla del 10%, la ecuación (2.8) puede ser escrita para un crecimiento de poro auto-ordenado como:

$$U = \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}P}} \frac{r}{k} \quad (2.10)$$

Donde bajo óptimas condiciones para el auto-ordenamiento, $P=10\%$. Con la ecuación anterior se puede calcular el potencial requerido U para obtener un crecimiento auto-

ordenado para un radio de poro determinado a su vez definido por el pH del electrolito. De esta manera, se puede obtener diferentes regímenes de auto-ordenamiento para diferentes potenciales.

METODOLOGÍA

3. Síntesis y caracterización de templates de alúmina auto arreglada

En el presente trabajo de investigación se realizó el anodizado de sustratos de aluminio en un proceso en dos etapas. El diagrama de bloques de la Figura 3.1 resume la experimentación llevada a cabo.

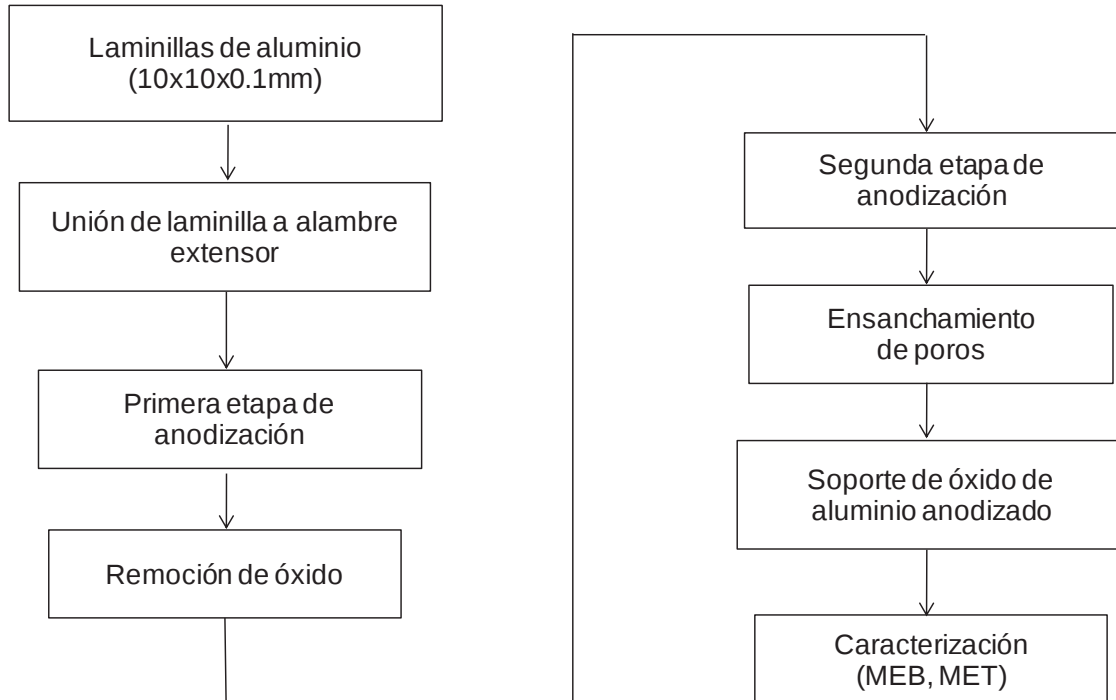


Figura 3.1 Procedimiento experimental para la síntesis de membranas de óxido de aluminio anodizado.

3.1 Preparación de andamiajes de alúmina anodizada

Se estudió la síntesis de membranas de alúmina anodizada mesoporosa por anodización en dos etapas de ánodos de aluminio y la disolución selectiva de la membrana resultante para obtener soportes de alúmina anodizada porosa libres del aluminio base y de la alúmina densa tipo barrera. Las condiciones experimentales para la síntesis de los andamiajes de aluminio anodizado mesoporoso se fijaron en base a resultados de la bibliografía y resultados previos del grupo de trabajo. Para comprobar el funcionamiento y la confiabilidad del sistema electroquímico se anodizaron decenas de muestras. Una vez dominado el método de síntesis, se evaluó el efecto de diferentes parámetros en la estructura porosa formada.

3.1.1 Materias primas

Se partió de laminillas de aluminio de ultra alta pureza (Alfa Aldrich, 99.9%, 100 μm de espesor), las cuales se seccionaron en muestras cuadradas de dimensiones 1.5x1.5 cm para la fabricación de los ánodos, donde el área anodizada fue de 1X1 cm. Como cátodo se empleó lámina de aluminio comercial 6061, el cual se preparó en las mismas dimensiones que el ánodo. Para conectar ambos electrodos a las terminales de una fuente de poder directa, se soldaron los ánodos de aluminio con soldadura MIG (Metal Inert Gas) a extensores de alambre de aluminio con un diámetro de 1/32 pulgada. La composición del material del cátodo se muestra en la Tabla III.1.

Tabla III.1 Composición nominal de la aleación Al-6063 empleada como cátodo ^[66,67]

Al-6063	Elementos de aleación (% peso)		
	Si	Mg	Al
	0.2-0.6	0.45-0.9	Remanente

3.1.2 Montaje de celda electrolítica

La Figura 3.2 muestra el esquema de la celda electrolítica experimental empleada para la anodización de las muestras. La celda electroquímica consiste de un vaso de precipitados (A), que hace las veces de reactor electroquímico, contiene el electrolito (B). Originalmente, el sistema tiene un baño refrigerante (C) que mantiene la temperatura con

agua y hielo. Una lámina de aluminio 6063 actúa como cátodo de referencia (D) y una lámina de aluminio de ultra alta pureza como ánodo de trabajo (E). Ambas laminillas fueron soldadas a alambres extensores de aluminio aleación 6061 (F) que se conectaron a las terminales negativa y positiva, respectivamente, de una fuente de poder de corriente directa (G). Al cerrar el circuito, ánodo (E) es anodizado por una sola cara de la laminilla.

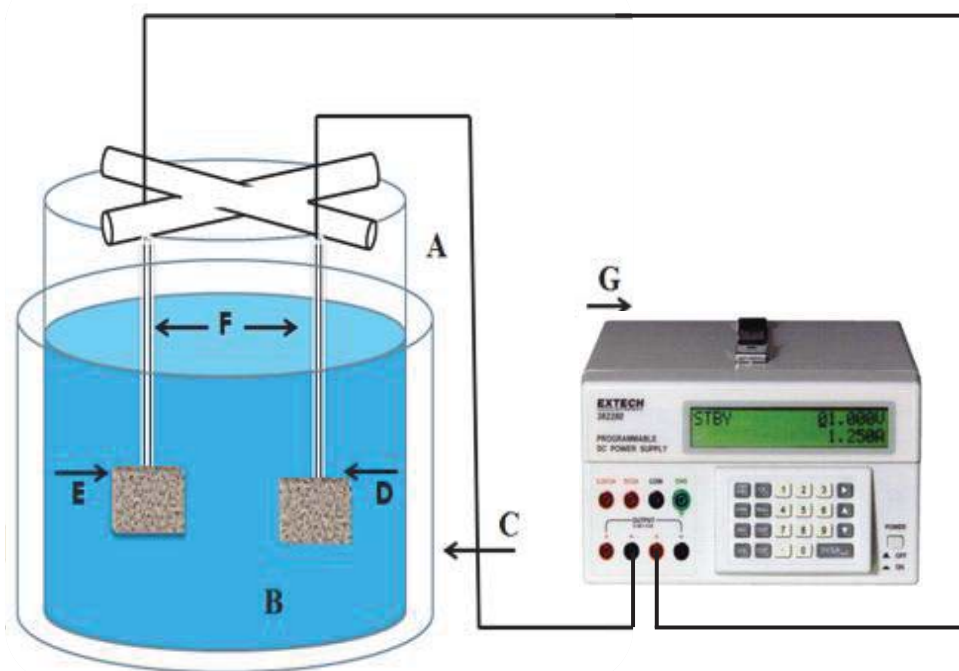


Figura 3.2 Disposición de la celda electrolítica de anodización.

Durante el proceso se utilizó una fuente de tensión CD programable *Extech 382280* de 200 vatios que ofrece salida ajustable de corriente y voltaje de 0 a 5A y 0 a 40V, respectivamente, con resolución de 1mA y mV. Las características de programación incluyen protección ajustable de sobre-voltaje.

3.1.3 Montaje de laminilla de ánodo (Al 99.9%)

En investigaciones previas del grupo de trabajo, se logró obtener membranas de alúmina anodizada porosa con densidad de poros de 3.5×10^{10} poros/cm², en un proceso a 25 Volts por 4 horas, partiendo de laminillas de aluminio Al-1010, recocidas y electropulidas, y anodizadas en ácido sulfúrico 15% peso/vol Figura 3.3 ^[10]. Sin embargo, puesto que durante el proceso de anodización la laminilla de aluminio fue inmersa y expuesta en toda su superficie a la solución del electrolito, la alúmina densa tipo barrera que resulta de la

reacción electroquímica de anodizado quedó atrapada en medio de la membrana al crecer las estructuras porosas en dirección encontrada por ambas caras de la laminilla Figura 3.4 [10].

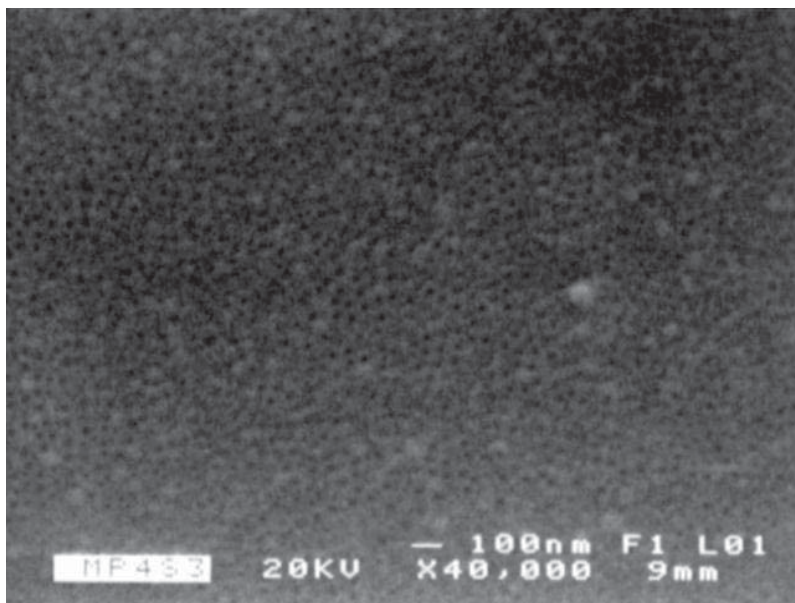


Figura 3.3 Membrana OAA anodizada en 2 etapas a 25 V por 4 horas, que presenta poros de 34-36 nm, distancia interporo de 60 nm, y densidad de poros de 3.5×10^{10} poros/cm² [10].

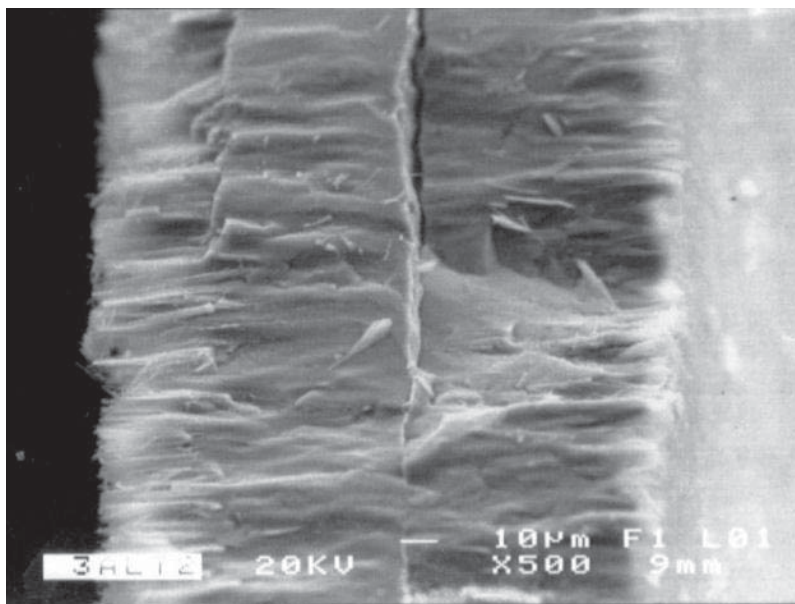


Figura 3.4 Crecimiento de membrana de OAA en ambos lados del aluminio base. El patrón poroso formado en las superficies corresponde al mostrado en la figura 3.3. El crecimiento de óxido en las superficies es bloqueado al encontrarse los frentes crecientes en la parte media de la laminilla [10].

En conclusión, el mecanismo de crecimiento logrado en el trabajo previo ^[10], impidió que los poros fueran abiertos y lograran atravesar todo el espesor de las membranas; es decir, las membranas son de poros cilíndricos y paralelos, abiertos en sus bocas a la superficie, pero cerrados en el extremo opuesto.

De la experiencia de trabajo surge la necesidad de implementar un arreglo que, permita primero, la anodización de los ánodos de aluminio por una sola cara, pero también la disolución selectiva de la membrana formada para dar paso a soportes de alúmina anodizada porosa (AAP) libres del aluminio base y de la alúmina densa tipo barrera. Para tal efecto, se implementó un dispositivo porta láminas de teflón para contener las láminas-ánodo de aluminio que garanticen el anodizado a través de una sola cara en la formación de membranas de poros abiertos auto arreglados y alta densidad de poros/cm². De esta manera, cuando se sumerge la lámina encapsulada en el electrolito, sólo la cara expuesta de frente a la lámina-cátodo es anodizada.

La Figura 3.5 muestra una representación esquemática del dispositivo de teflón empleado para encapsular la laminilla de aluminio, y cómo se coloca en la solución electrolítica. El dispositivo maquinado consiste de dos partes; una frontal que expone la laminilla al electrolito, y la otra de respaldo que evita el contacto de la laminilla con la solución. Las partes son ensambladas con tornillos de teflón, de tal manera que generan un sello hermético que, a pesar de que el ensamble es inmerso en la solución electrolítica, queda perfectamente encapsulado sin humectarse más allá de la cara que debe ser expuesta al electrolito. Este implemento asegura que la membrana de óxido de aluminio crezca en una sola dirección, permitiendo que los poros se desarrollen de lado a lado a través de la membrana.

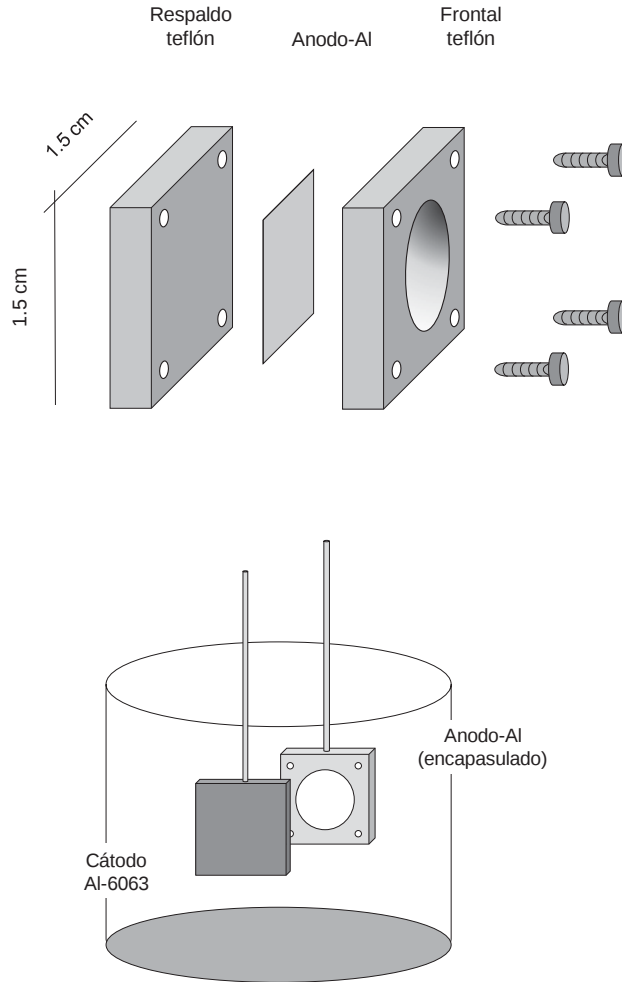


Figura 3.5 Dispositivo de teflón para encapsular el ánodo de laminilla de aluminio, quedando expuesta por una sola cara al electrolito en la celda electrolítica.

3.1.4 Primera etapa de anodización

Normalmente el grado de ordenamiento y configuración de los poros sobre la superficie del óxido de aluminio es bajo, debido al desarrollo aleatorio en el estado inicial de la anodización. Para mejorar el ordenamiento de los poros sobre la superficie, el método de anodización en dos etapas es adoptado ^[68, 69]. El proceso envuelve dos etapas independientes de anodización. La primera etapa consiste en un periodo largo de anodización para formar una alta densidad de huecos sobre la superficie óxido-Al. La segunda etapa de anodización se realiza después de remover el óxido formado en la primera etapa de oxidación; removida la capa de óxido, un arreglo de hoyuelos quedan formados

sobre el aluminio, hoyuelos que actúan como cimientos para el desarrollo de nuevos poros, generando un arreglo ordenado de largo alcance sobre la superficie óxido-Al.

Debido a que el auto-ordenamiento tiene lugar a condiciones de voltajes específicos, para determinar la combinación de voltaje, concentración y tiempo óptimos de anodización, los experimentos se llevaron a cabo a las condiciones expuestas en la Tabla II.2. En la preparación del electrolito se utilizó agua desionizada y ácido sulfúrico concentrado (J. T. Baker 97.8%) para formular las soluciones ácidas de diferente concentración. Al utilizar ácido sulfúrico como electrolítico, se reducen los tiempos de anodización y el baño puede operar a bajos voltajes.

Tabla III.2 Condiciones de operación en la primera etapa de anodización

Variable	Condición I	Condición II	Condición III
Electrolito	10% p/v	10% p/v	15% p/v
Voltaje	10V	20V	15V
Temperatura	2 $\pm$ 1 °C	2 $\pm$ 1 °C	2 $\pm$ 1 °C
Tiempo	4 h	4 h	4, 6, 8, 12 h

Como se explica con detalles en la sección de resultados, después de varios experimentos realizados, se observó un mejor auto-ordenamiento a las condiciones de 15% peso/vol y 4 horas de anodización, por lo cual se emplearon estas condiciones para generar las laminillas anodizadas en una primer etapa de anodización. Este primer proceso de anodización origina la formación de un arreglo poroso no-regular, pero suficientemente bueno para actuar como patrón de crecimiento ordenado de poros en una siguiente etapa. Para lograr las condiciones de temperatura constante de 2°C ($\pm$ 1 °C) durante largos periodos de tiempo, se optó por reemplazar el encamisado de enfriamiento por una cámara de refrigeración hermética en la cual se introduce el arreglo completo de la celda electrolítica.

3.1.5 Remoción del óxido

Puesto que el arreglo poroso del óxido anodizado de la primera etapa no tiene aun las características de ordenamiento y dimensiones requeridas, es necesario removerlo de la

superficie, dejando sólo puntuado el fondo de los poros en la superficie de la muestra para que actúen como cimientos para el desarrollo de nuevos poros con arreglo ordenado sobre la superficie óxido-Al. La remoción del primer óxido se logra por inmersión en una solución ácida de ácido fosfocrómico, con una composición de 6% peso de ácido fosfórico (Baker, 85.2%) y 1.8 % peso de ácido crómico (Aldrich, 99%+), a una temperatura de 60-62 °C durante 12 horas ^[70 - 72]. Una vez removida la capa barrera, las laminillas se lavaron con agua destilada y secaron en aire seco.

3.1.6 Segunda etapa de anodización

Después de la disolución completa de la estructura del óxido, la superficie del aluminio mantiene una textura regular de organización hexagonal proveniente del fondo de los poros generados desde la primera etapa de anodización. Las condiciones de la segunda etapa se muestran en la Tabla III.3. En este caso, la solución electrolítica se mantuvo constante a 15 % peso/vol, para sólo variar el tiempo de anodización de las muestras.

Tabla III.3 Condiciones de operación de la segunda etapa de anodización

Variable	Condición I	Condición II	Condición II	Condición IV	Condición V
Electrolito	15% p/v	15% p/v	15% p/v	15% p/v	15% p/v
Voltaje	15V	15 V	15 V	15 V	15 V
Temperatura	2 ± 1°C	2 ± 1°C	2 ± 1°C	2 ± 1°C	2 ± 1°C
Tiempo	4 h	6 h	8 h	12 h	24 h

3.1.7 Ensanchamiento de poro y remoción del aluminio base

Finalmente, con el fin de hacer más regular el diámetro de los poros, se efectuó una etapa de ensanchamiento de boca de poro mediante un ataque electroquímico por inmersión. Las laminillas oxidadas de la segunda etapa de anodización fueron inmersas en una solución de 5% peso de ácido fosfórico a 32°C por un tiempo de 10 min ^[73,74].

Para separar las membranas de óxido de aluminio poroso del residuo remanente del sustrato metálico de aluminio, se empleó una solución saturada de HgCl₂ que promueve la formación de cloruro de aluminio con el metal. Disuelto el aluminio remanente, los

templetes son lavados por enjuague en agua destilada, teniendo el cuidado de no fracturarlos pues son demasiado frágiles dadas sus características de tamaño y porosidad.

3.2 Caracterización de los soportes de alúmina anodizada porosa

Dada la geometría estructural que deben guardar los soportes porosos auto-arreglados, la caracterización de las membranas de alúmina anodizada se examinó la morfología por técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de barrido en modo de emisión de campo, y microscopía electrónica de transmisión. Las técnicas fueron útiles en la determinación de parámetros estructurales tales como diámetro de poro, distancia inter-poro, densidad de poros, alcance de la estructura porosa, grado de ordenamiento y espesor de la membrana.

3.2.1 Microscopia electrónica de barrido

La estructura y morfología de la superficie de las muestras anodizadas fue analizada en las diferentes etapas utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6400) en sus modos de electrones secundarios y retrodispersados, equipado con detector EDS para el análisis químico cualitativo y cuantitativo. Debido a la alta resistividad de las muestras cerámicas fue necesario cubrirlas con una delgada capa de oro en su superficie usando una evaporadora de metal para hacerlas conductoras (habitualmente una película de oro del orden de unos cientos de angstroms), con lo que se aumenta la producción de electrones secundarios y mejora el contraste de las imágenes. El tiempo de exposición a la nube difusa de átomos de oro fue de 60 segundos. Para su observación en el microscopio, las muestras fueron fijadas en un porta-muestras de cobre con cinta de carbono.

La técnica de microscopía es útil para obtener información acerca del tamaño de los poros y la morfología de las diferentes muestras. Las imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos; esto produce una gran cantidad de interacciones entre el material y el haz electrónico, las cuales permiten identificar los materiales presentes en la muestra, así como una caracterización morfológica de los poros y orificios de la superficie. A partir de esas imágenes se puede determinar el tamaño, la forma y estructura del poro.

3.2.2 Microscopia electrónica de emisión de campo

Los nuevos microscopios electrónicos de barrido trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (*Field Emission Gun, FEG*) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial, minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. Figura 3.6. La microscopia de emisión del campo es una técnica analítica usada en ciencias de materiales para investigar las estructuras superficiales moleculares y sus características electrónicas.

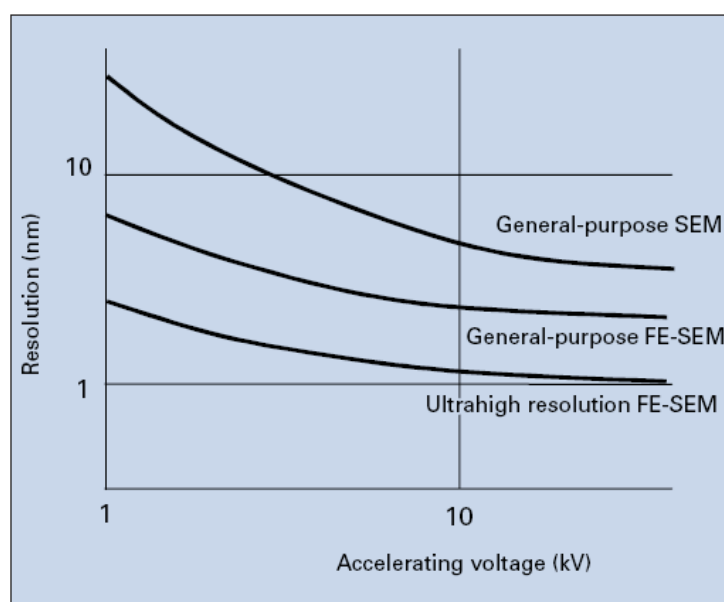


Figura 3.6 Resolución contra voltaje de aceleración en diferentes modos de microscopia de barrido^[73].

En la caracterización de los parámetros estructurales de las membranas porosas de alúmina anodizada se empleó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo de ultra alta resolución JEOL JSM-7600, equipado con un cañón de electrones cónico de alto brillo y una lente objetivo cónica de baja aberración. Las condiciones de trabajo fueron en modo de electrones secundarios a bajo voltaje de 1 keV y distancia de trabajo de 1.9 mm. Bajo estas condiciones, se logra una resolución de 1.4 nm. El instrumento empleado se encuentra en el Departamento de Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Para realizar un análisis estadístico del tamaño y distribución de tamaños de poro, además del cálculo de la densidad de poros (poros/cm²), se realizaron estudios por análisis de imágenes empleando el programa *IMAGEJ*, trabajando sobre la base de imágenes de las membranas porosas obtenidas por ambas técnicas de microscopía electrónica de barrido.

3.2.3 Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión emplea una muestra ultrafina para obtener imagen cuando los electrones atraviesan la muestra. Esta técnica de microscopía fue útil para determinar el grado de paralelismo entre los poros que crecen en los racimos porosos de las membranas anodizadas. Para ello, porciones de las muestras anodizadas fueron trituradas y dispersas en alcohol etílico grado reactivo bajo baño ultrasónico, para entonces depositar una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre y, una vez eliminado el volátil, poder ser observadas en el microscopio PHILIPS TECNAI F20 equipado con microanalizador EDS EDAEX. Los modos empleados fue tanto campo claro como campo oscuro, alta resolución y análisis químico.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Síntesis y caracterización de templates de alúmina auto arreglada

La presente sección muestra los resultados de la síntesis de andamiajes de óxido de aluminio anodizado a través de sus diferentes etapas de procesamiento. El método de caracterización de las membranas porosas fue básicamente la microscopía electrónica; las técnicas aplicadas no solamente permitieron observar características morfológicas asociadas al tamaño, forma y distribución de los poros, sino también realizar estudios por análisis de imágenes para cuantificar la densidad de poros y grado de empaquetamiento.

La caracterización de las membranas sintetizadas se basó pues en tres técnicas de microscopía. La microscopía electrónica de barrido (MEB) se empleó en la examinación preliminar de las superficies anodizadas, determinación de espesores de membranas de aluminio anodizado poroso, y detalles de estructuras anodizadas. Esta técnica de microscopía se empleó para las membranas en sus diferentes condiciones de primera anodización, y fue útil para discriminar cuales serían las muestras a ser examinadas por las otras técnicas. Debido a la resolución que ofrece la microscopía de barrido con cañón de emisión de campo (MEB con emisión de campo), la técnica permitió efectuar con precisión la medición de los parámetros tamaño de celda y diámetro de poro, a través del estudio de análisis de imágenes, determinar la densidad de poros en las membranas porosas en sus mejores condiciones de anodización, además de brindar información morfológica complementaria. El uso de la microscopía electrónica de transmisión (MET) permitió observar la uniformidad y extensión de los canales porosos a través de las membranas.

4.1 Primera etapa de anodización

Para lograr membranas de alúmina porosa anodizada con alta densidad de poros y elevado grado de empaquetamiento, es conveniente efectuar un procedimiento en dos etapas. Lo que se pretende en la primera etapa de anodización, es formar un patrón superficial de crecimiento de poros ordenados. Una vez marcado el arreglo de crecimiento en el sustrato de aluminio, los poros se pueden hacer crecer de manera más controlada en una segunda etapa de anodización al variar convenientemente el tiempo, voltaje, y concentración del electrolito. Como se indica en la sección experimental, en este trabajo se reportan tres condiciones de anodización en una primera etapa, las cuales corresponden a la concentración 10% p/v del electrolito ácido sulfúrico con voltajes aplicados de 10 y 20V, y la concentración de 10% de ácido sulfúrico para voltaje inducido de 15V.

4.1.1 Primera etapa de anodización. Condición I: H₂SO₄ 10% p/v, 10V, 4 h

En la condición de anodizado de 10V para concentración del electrolito ácido sulfúrico de 10% p/v no se logró la formación del óxido poroso de manera continua. El tamaño de dominio fue tan pequeño que puede considerarse casi nula la formación de nanoporos, con regiones bastas carentes de porosidad. Cuando las condiciones de anodizado son las adecuadas, en un proceso de anodización los nano-poros se forman y ordenan en forma espontánea. En este caso, la dificultad por encontrar ordenamientos porosos fue evidente que se considera que la combinación de voltaje y concentración de electrolito empleados no son adecuados para anodizar el metal en la formación de estructuras con nanoporosidad ordenada.

Contrario a la formación de porosidad ordenada, la muestra fue parcialmente disuelta, de tal manera que se observó una morfología macroporosa en forma de poros esféricos de 1 a 10 micras de diámetro Figura 4.1. Se encontraron también regiones libres de macroporosidad con estructura texturizada en forma cóncava. La muestra metálica es oxidada en su superficie adquiriendo una morfología muy irregular Figura 4.2.

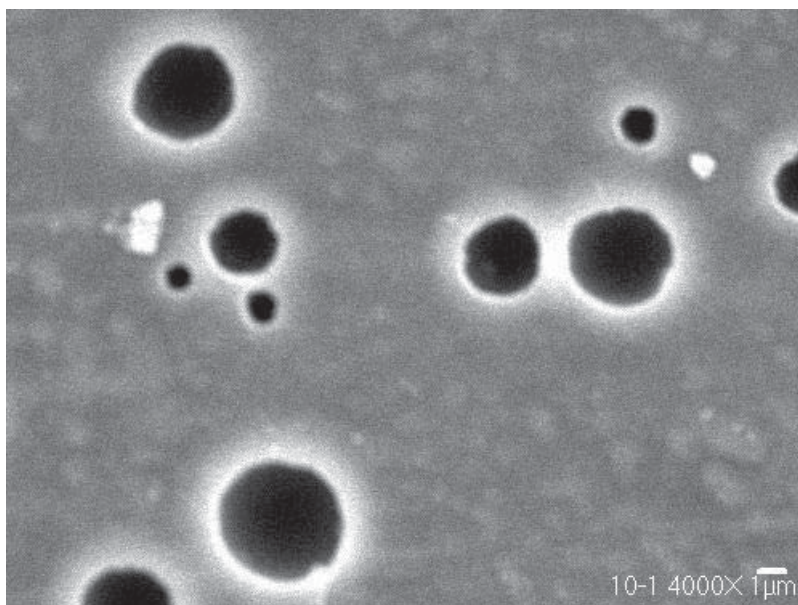


Figura 4.1 Óxido de aluminio anodizado durante 4 h en ácido sulfúrico 10% p/v y voltaje de 10V.
Se observa la formación de macroporosidad a falta de nanoporos ordenados.

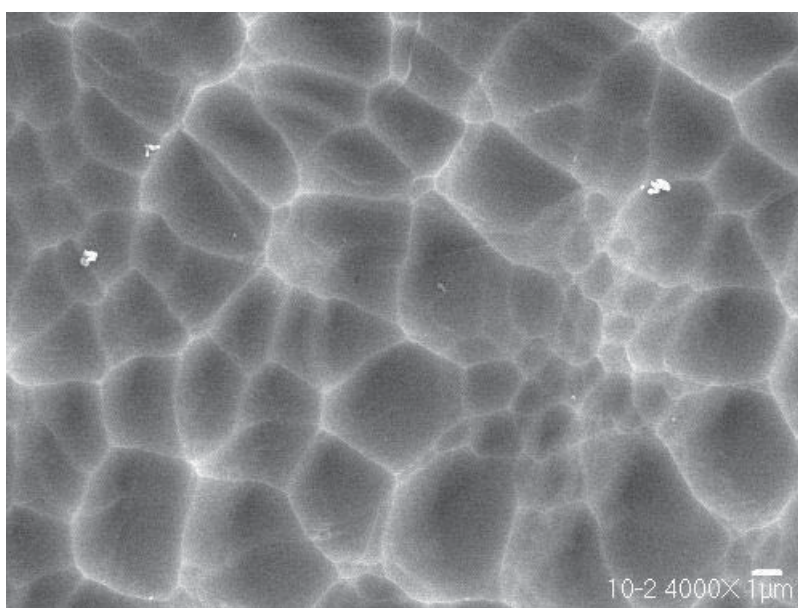


Figura 4.2 Regiones con formación de superficie texturizada en forma cóncava en muestras de óxido de aluminio anodizado durante 4 h en ácido sulfúrico 10% p/v y voltaje de 10V.

Experimentos realizados a tiempos mayores de 4 h mostraron un crecimiento aleatorio de poros a tiempos elevados de anodizado. El mayor tiempo para alcanzar la condición de

estado estacionario en la primera etapa de anodización es necesario para comenzar la formación de la estructura porosa cuando inicia su nucleación. Sin embargo, la formación de porosidad ordenada a la combinación de 10% p/v y 10V siguió siempre un patrón de corto alcance a pesar de incrementar el tiempo de anodizado hasta 24 h.

4.1.2 Primera etapa de anodización. Condición II: H₂SO₄ 10% p/v, 20V, 4 h

Al incrementar el voltaje de la celda a 20V, manteniendo constante la concentración del electrolito de ácido sulfúrico en 10% p/v, se logró la formación de estructuras porosas con un ordenamiento mediano, con tendencia a formar una estructura tipo panal de abeja, aunque el empaquetamiento de poros corresponde en pocas zonas al de un arreglo hexagonal Figura 4.3. La formación de nanoporos a la tensión de 20V se atribuye a que un voltaje mayor tiende a generar mayor cantidad de tensiones residuales en la laminilla de aluminio, dando lugar a que las tensiones tanto de compresión como de tensión entre el óxido y el aluminio formen poros.

Durante la formación de la capa porosa inducida por las tensiones mecánicas que resultan del desarrollo del óxido que crece en volumen con respecto al metal primitivo, la literatura marca que el ordenamiento hexagonal se produce cuando al factor de expansión del óxido con respecto al metal se mantiene durante todo el anodizado en un valor de 1.4 [75]. Considerando válido este parámetro de la literatura, resulta que el crecimiento de óxido en la membrana a 10% p/v y 20V fue demasiado lento, incluso aún cuando se incrementaran los tiempos de anodización más allá de 4 horas. La Figura 4.4 presenta una membrana crecida a las condiciones de 10 % p/v y 20V durante 12 horas. La micrografía por electrones secundarios confirma, efectivamente, espesores de capa de óxido en el orden de apenas unas 12 μm , Figura 4.4 siendo que el espesor original de la laminilla metálica es de aproximadamente 100 μm . Esto es, el valor de equilibrio de crecimiento de óxido, respecto a la disolución del aluminio metálico, nunca se mantuvo en la relación 1.4 a las condiciones de H₂SO₄ 10% p/v y 20V, razón por la cual no se logra un ordenamiento hexagonal del entramado poroso.

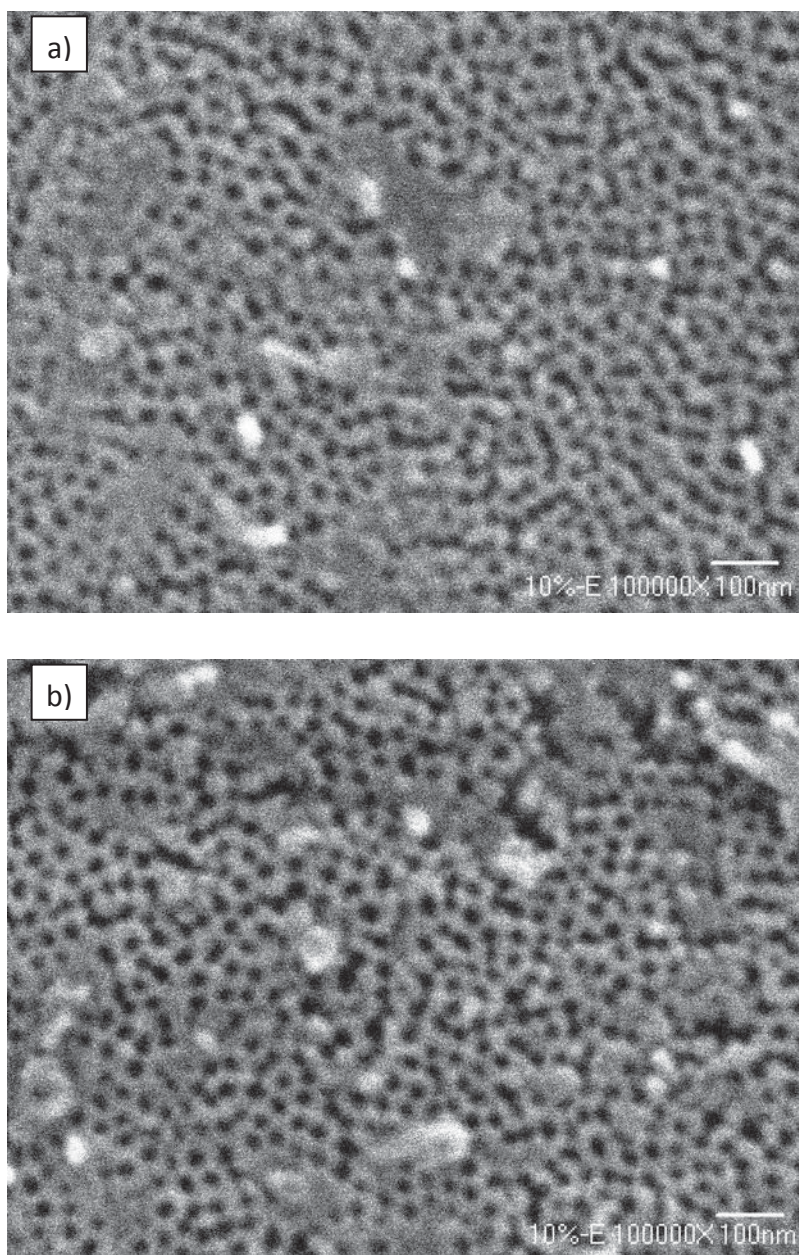


Figura 4.3 Óxido de aluminio anodizado en una etapa en ácido sulfúrico 10% p/v y voltaje de 10V durante 4 h. Se observa la formación de estructuras nanoporosas con ordenamiento mediano.

La elevada porosidad de las membranas tiene origen también en la localización de reacciones de disolución parcial en el centro de los poros bajo el elevado potencial de anodizado de 20V. Como se observa en la Figura 4.3, los poros generados se distribuyen en toda el área barrida en la micrografía, con patrones de dominios porosos con longitudes de varias micras en toda la superficie. Aunque la red porosa es continua y está distribuida

homogéneamente en toda la superficie de la membrana de AAP estudiada, ésta no tiene la característica de ser auto-ordenada, pues muestra distorsión de la red hexagonal, y en algunas partes alineamiento de poros contiguos que los hacen ver como porosidades alargadas.

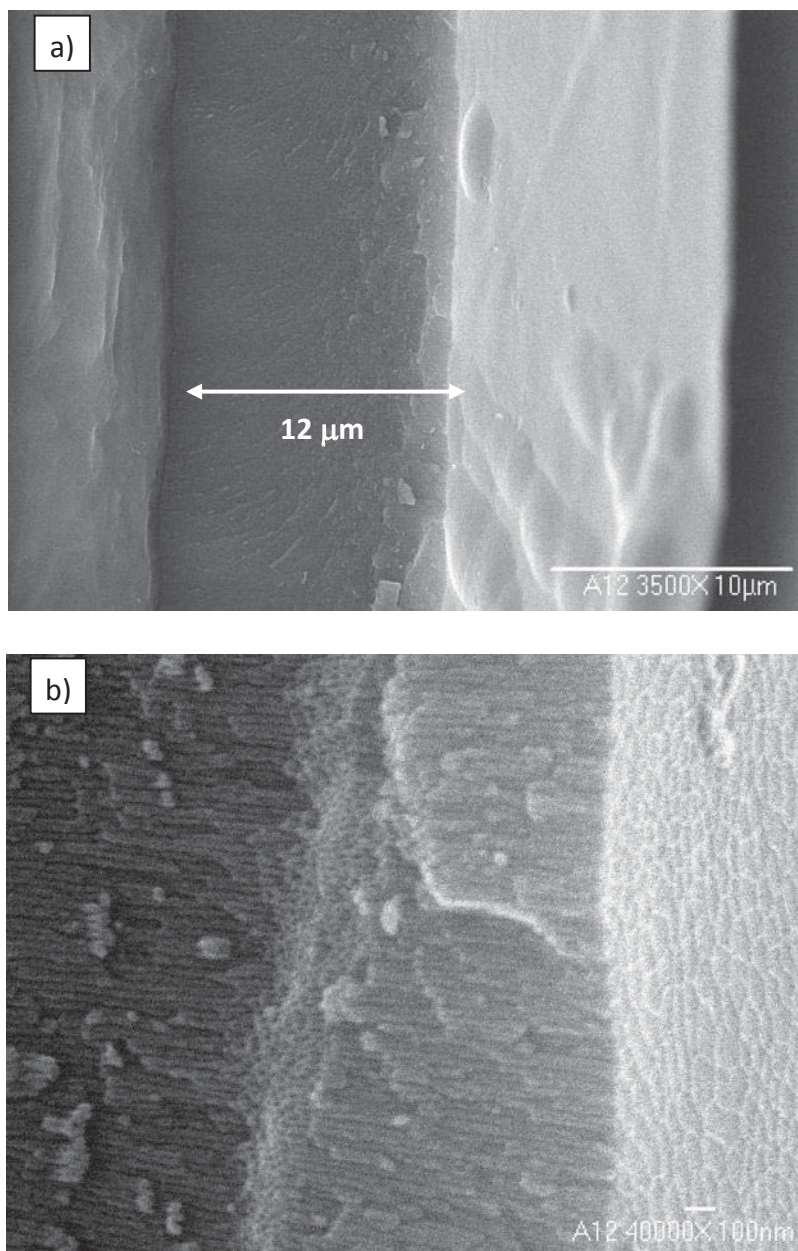


Figura 4.4 Espesor de la capa de óxido de aluminio anodizado formado a 10% p/v, 20V y 12 h. El detalle del inciso (b) muestra el arreglo de los canales nanoporosos que crecen en la superficie.

La naturaleza disímil del aluminio base y la alúmina formada indujo en muchos casos el desprendimiento de la membrana oxidada de la parte metálica, llegando a generar grietas

que rompen las estructuras porosas y en algunos casos evitando su formación. El efecto de agrietamiento se mostró a escala macroscópica en estas membranas, generando formación de nanoporosidad pero con el arreglo de bajo empaquetamiento mostrado en la Figura 4.3.

4.1.3 Primera etapa de anodización. Condición III: H_2SO_4 15% p/v, 15V, 4-24 h

En un ejercicio diferente por generar membranas porosas en una primera etapa de anodización, se incrementó la concentración del electrolito ácido sulfúrico a 15% p/v. El resultado fue que, aplicando 15V de voltaje a la celda, para tiempos de anodización estudiados de 4, 6, 8, 12 y 24 horas, se lograron membranas con poros de circunferencia menos distorsionada y con un arreglo de mayor grado de empaquetamiento. La Figura 4.5 muestra una imagen de la superficie anodizada a la mayor concentración del electrolito en un proceso a 6 horas. El dominio altamente poroso se extendió con el mismo arreglo en toda la superficie anodizada.

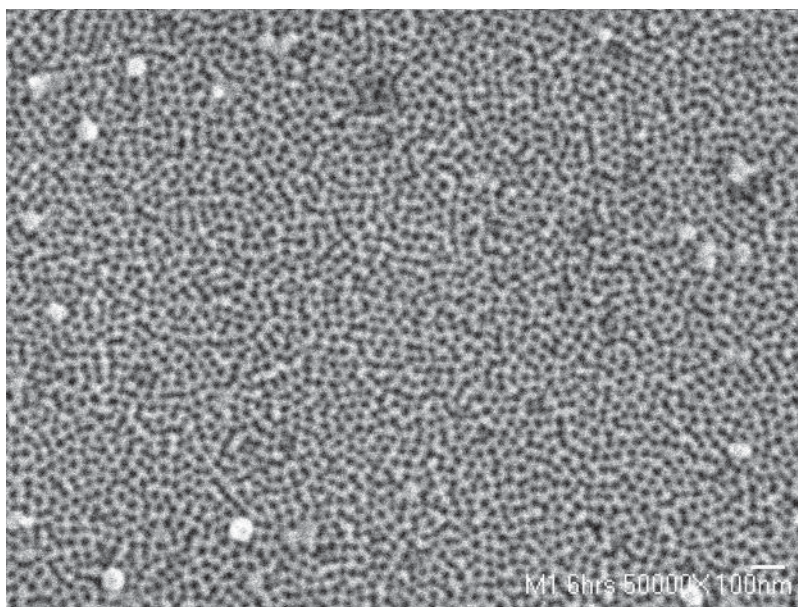


Figura 4.5 Arreglo poroso en membrana anodizada en una primera etapa a 15% p/v, 15V y 6 h. Se aprecia un arreglo altamente empaquetado de nanoporosos individuales.

La elevada porosidad de las estructuras encontradas en estas condiciones de anodización, se debe principalmente al ajuste en la concentración del electrolito. La mayor concentración del ácido en los poros provoca un crecimiento de poro mayor, así como un aumento en el

tamaño de la celda hexagonal formada con patrones regulares, de acuerdo a estudios realizados por Patermarakis^[76]. El incremento de la concentración del baño electrolítico, logró revertir la condición de baja acidez prevaleciente en las condiciones de anodización de 10% p/v y 10V, donde el mecanismo de crecimiento genera óxido con estructura de baja porosidad que dio paso a películas duras carentes de poros.

El hidrógeno juega un papel decisivo tanto en la formación como en la disolución selectiva de los poros. Al anodizar el aluminio, los iones Al^{3+} atraviesan la interfase metal-óxido y salen al electrolito. Además la descomposición de agua en el cátodo forma hidrógeno y oxígeno según la reacción:



Los iones O^{-2} migran hacia el ánodo por el campo eléctrico desde la interfase electrolito-óxido a través del óxido, hasta la interfase óxido-metal donde se forma el Al_2O_3 . En la formación de la capa de óxido amorfo los protones de hidrógeno generados por la descomposición del agua son neutralizados localmente por la reacción:



Por el contrario, en la capa de óxido poroso los protones pueden disolver localmente más óxido. Esta es la reacción que realmente distingue a un proceso donde se generan poros y donde no. La reacción ocurre preferencialmente en la parte inferior de los poros y mantiene la capa porosa unida a la capa amorfa. La disolución es uniforme mientras se forma la capa amorfa; en la capa porosa la disolución es más agresiva (mayor concentración de corriente) en el centro de cada poro. La reacción en tal caso está dada por:



Se ha determinado que sobre el 30% de la corriente producida se genera para disolver la muestra, mientras que el resto, alrededor del 70% de la corriente produce el óxido sólido, estableciendo un equilibrio de formación-disolución^[75].

El incremento del tiempo de anodización hasta 24 horas, mantuvo la formación de poros de buenas características en forma y grado de empaquetamiento Figura 4.6. Fue posible mantener el auto-ordenamiento, incrementando ligeramente el crecimiento de la alúmina anodizada a voltaje constante. De acuerdo a la literatura, el aumento del tiempo de anodizado al mantener el voltaje constante, es un procedimiento útil para modular el crecimiento de una capa de alúmina auto-ordenada en el aluminio y controlar el fenómeno de desordenamiento, agrietamiento o aumento de estrés en la capa formada ^[77].

Sin embargo, a pesar de las buenas características del arreglo poroso, en el tiempo de anodizado de 24 horas se observó la formación de grietas y delaminación que origina zonas escalonadas de la superficie Figura 4.7a. Si bien se logra conservar la formación de poros en las superficies expuestas, la pieza anodizada ya no representa una superficie regular para someterla a una segunda etapa de anodización, a pesar que evidencia de muestras fracturadas muestran el paralelismo y continuidad de los canales porosos formados Figura 4.7b).

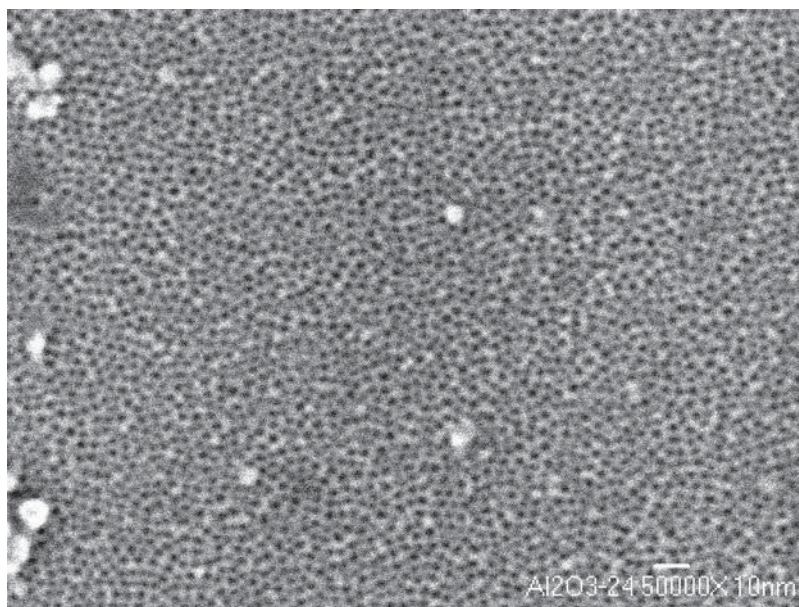
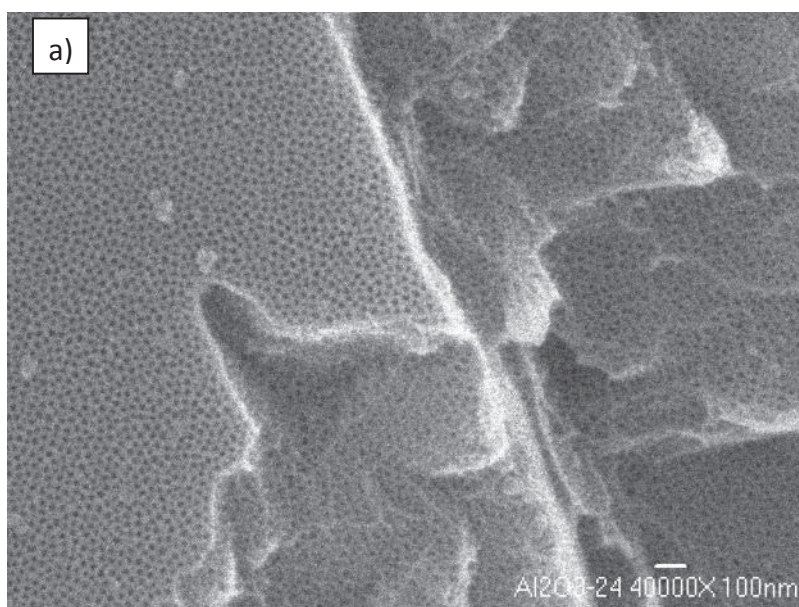


Figura 4.6 Arreglo poroso en membrana anodizada en una primera etapa a 15% p/v y 15V, incrementando el tiempo a 24 h de anodizado. Se aprecia un arreglo poroso altamente ordenado.



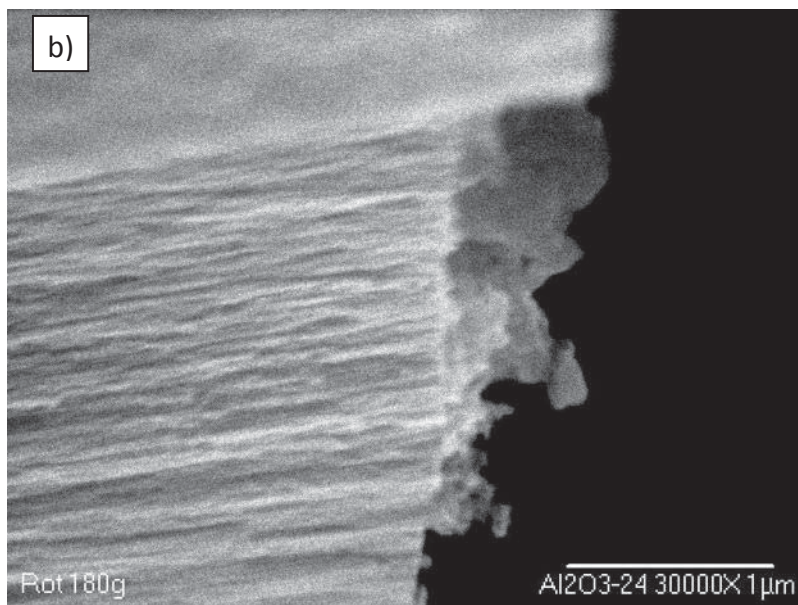


Figura 4.7 Arreglo poroso en membrana anodizada en una primera etapa a 15% p/v y 15V.
a) Evidencia de defectos por esfuerzos en la superficie porosa. b) Vista lateral de muestra fracturada donde se aprecia la continuidad y paralelismo de los canales porosos.

4.2 Segunda etapa de anodización

Las membranas resultantes de las tres combinaciones de concentración del electrolito y voltaje de anodización en la primera etapa, muestran que las mejores condiciones para lograr membranas de primera anodización con alta porosidad, corresponden a concentración de ácido sulfúrico 15% p/v y voltaje de 15V. Se concluye que a pesar de que el tiempo de anodización induce un ligero crecimiento del espesor de la capa de óxido poroso formado, también implica defectos superficiales por laminación y grietas. Por tanto, por el alto arreglo empacado y homogeneidad de distribución de poros en toda el área anodizada, las mejores membranas para continuar con el proceso de anodización en dos etapas, son aquellas membranas anodizadas a concentración de 15% p/v, voltaje de 15V y tiempo de 4 horas.

4.2.1 Remoción del primer óxido de anodización

Para efectuar una segunda etapa de anodización de las membranas, es necesario acondicionar primero la superficie para el crecimiento ordenado de los nanoporos. El uso de una segunda etapa de anodización en membranas anodizadas de primera etapa, se justifica por la necesidad de obtener membranas con poros aún más regulares en forma y de estrecha distribución de tamaño de boca del poro. Esta necesidad es patente por las aplicaciones de alta tecnología de las membranas de alúmina porosa anodizada, lo que incluye aplicaciones en sensores, biofiltros, soportes de almacenamiento de datos de alta densidad, dispositivos fotónicos, cabezales ink-jet, electrodos miniaturizados, condensadores, baterías, nanohilos y células fotovoltaicas, entre otros.

Para mejorar las características de ordenamiento y dimensiones de nanoporos en membranas de primera anodización, es necesario remover primero el óxido poroso de la superficie. Se presume que la eliminación del primer óxido anódico genera en la superficie del aluminio un patrón de concavidades puntuales, cada cavidad con dimensiones de apenas algunas unidades de nanómetros. En la parte inferior de la película porosa, es donde se encuentra la capa delgada de óxido barrera que cubre el fondo de los poros. La capa barrera no es plana sino que consiste en un arreglo periódico de crestas y valles irregulares. La fluctuación cambia la superficie del sustrato de aluminio en un paisaje ondulado y con orificios que tiene el mismo orden espacial como la capa de barrera. Después de la eliminación de la película porosa, la parte cóncava periódica produce patrones que permanecen para el crecimiento ordenado, actuando como una plantilla auto-ordenada para la segunda etapa de anodización. Como se indica en la sección experimental, la remoción del primer óxido se logró por inmersión en una solución de ácido fosfocrómico. La inspección microscópica de las superficies una vez removida la capa oxidada, mostró superficies casi planas y sin imperfecciones importantes.

4.2.2 Microestructura superficial y espesor de la membrana de óxido en función del tiempo de anodización

Considerando los resultados obtenidos en la primera etapa de anodización, la concentración del electrolito H_2SO_4 se mantuvo constante en 15% p/v para la segunda etapa, así como el voltaje aplicado en 15V. Motivo de estudio fue el tiempo de anodización, el cual se ajustó en 4, 6, 8, 12 y 24 horas, para definir las mejores condiciones de ordenamiento de porosidad y crecimiento de poros. De manera general, e independientemente del tiempo de anodización, se encontró que el patrón puntuado de las muestras con remoción de óxido cumple de forma importante con su función de cimientado para el desarrollo de nuevos poros con arreglo ordenado sobre la superficie óxido-aluminio.

La Figura 4.8 presenta una membrana de óxido de aluminio anodizado en una segunda etapa a 15% p/v y 15V por un tiempo de 4 horas. Se observa el ordenamiento hexagonal de la capa porosa. El proceso de anodizado sobre la superficie texturizada disminuye el tamaño del poro, estrechando la distancia interporo con su crecimiento. En la imagen a menor magnificación Figura 4.8a, se aprecia el alto grado de empaquetamiento de los nanoporos. Prácticamente todos los poros se manifiestan como hoyuelos individuales, sin haber alineamiento próximo entre ellos que los haga colapsar en poros elongados. Este patrón de formación de poros se manifiesta en toda la superficie de la muestra expuesta al electrolito; la elevada porosidad es característica de todos los tiempos de anodización. De manera complementaria, la imagen por microscopía electrónica de barrido de la Figura 4.8b, muestra detalles de la geometría de la boca del poro. Los poros son esféricos con pared de poro perfectamente delineada entre ellos. A la resolución que permite la técnica de microscopía empleada, los poros tienen un tamaño aproximado de 25 nm, con un estrecho rango de distribución de tamaños y bastante redondez. En la imagen se ilustra de manera esquemática el arreglo hexagonal de empaquetamiento.

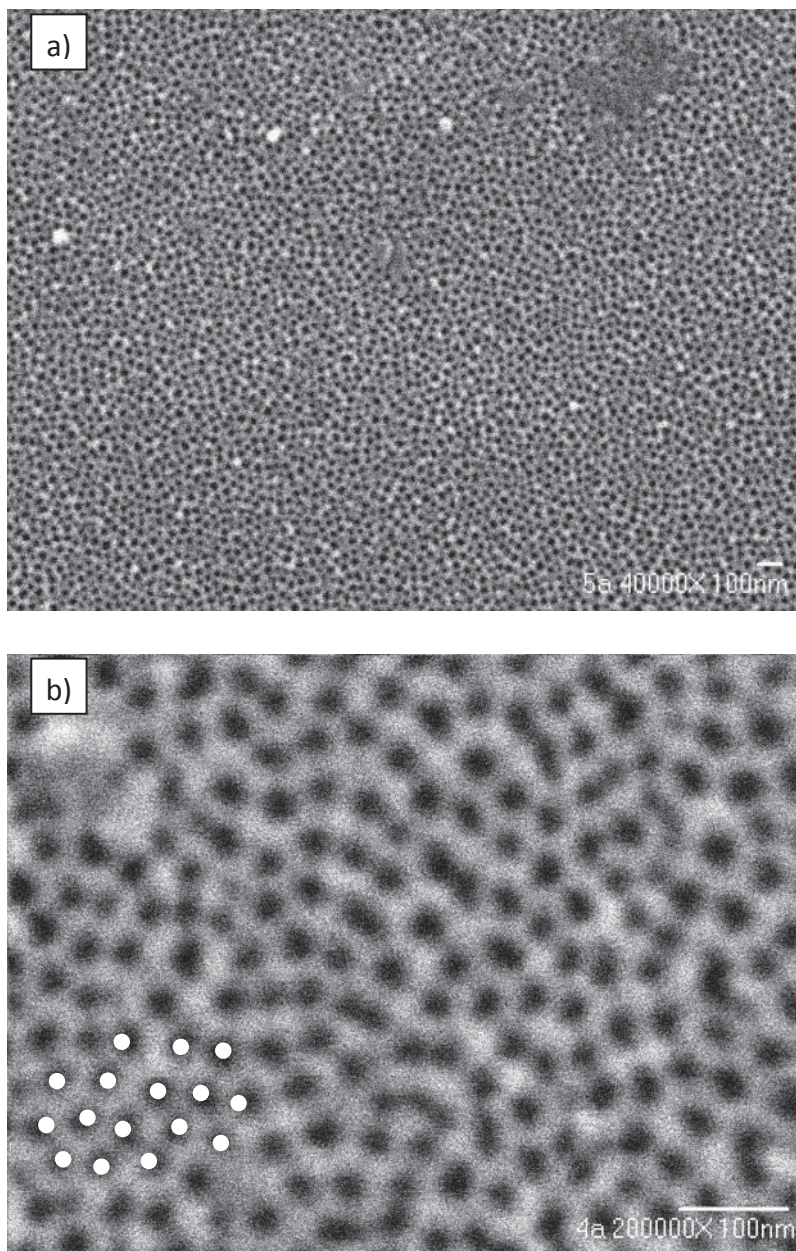


Figura 4.8 Membrana porosa de segunda anodización a 15% p/v y 15V por 4 horas.
a) El patrón poroso es constante en toda la muestra. b) Detalle de forma y tamaño de poros.

En general, a los diferentes tiempos de anodización se obtuvieron poros de boca esférica y estrecho rango de tamaño. Las estructuras porosas son homogéneas y de tamaño de celda casi ideal, sin embargo el espesor de la membrana varió con el tiempo de anodización de 4-6 μm para 4 horas, hasta 18-21 μm a 24 horas de anodización. El gráfico de la figura 4.9 muestra el espesor del óxido formado por observación directa al microscopio electrónico de barrido.

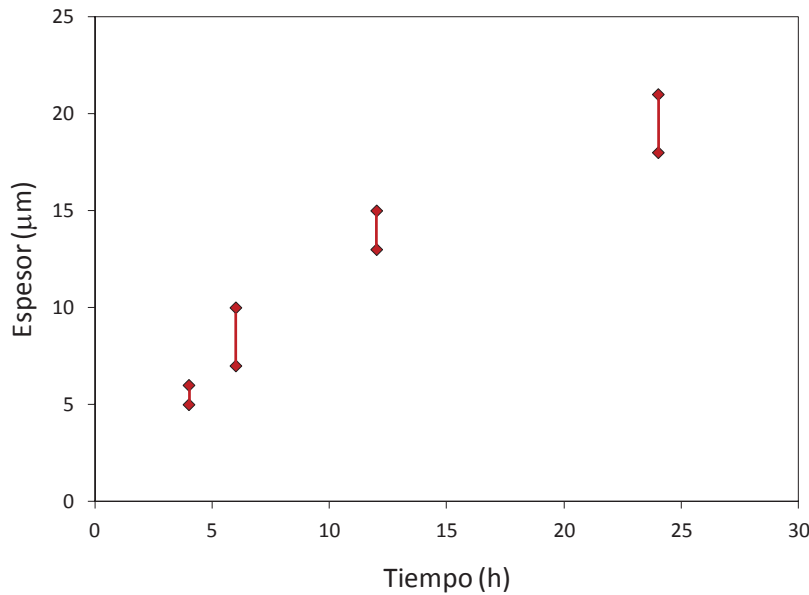


Figura 4.9 Espesor de óxido poroso en función del tiempo de anodización en membranas de segunda anodización en H_2SO_4 15% p/v y voltaje de 15V.

Del gráfico de espesor se observa que el crecimiento de la capa de óxido es aproximadamente lineal con el tiempo de anodización, pero la velocidad de crecimiento disminuye ligeramente con el tiempo. La literatura marca que a voltaje constante el tiempo incrementa la densidad de poros en la membrana anodizada, lo que implica poros más estrechos que evitan que el electrolito penetre completamente, retrasando así el crecimiento del poro. Un tiempo largo de anodizado también produce dominios libres de defectos, ya que a largos periodos de tiempo disminuyen las dislocaciones y defectos que pueden presentarse ^[78].

Patermarakis y col. ^[79] reportan un crecimiento lineal de la capa oxidada en la anodización de membranas de óxido de aluminio en ácido oxálico. El espesor de la película barrera, que separa la capa porosa del metal, no cambia una vez que se alcanza el estado de equilibrio de crecimiento de la capa porosa anódica. La tasa de desplazamiento de la interface metal-óxido en dirección del metal debe ser igual a la tasa de desplazamiento de la base del poro en dirección del óxido para que exista un aumento de espesor de la membrana porosa. La conducta de crecimiento observada por Patermarakis se muestra en la Figura 4.10. El

crecimiento de los canales porosos no se considera el de un cilindro ideal, pues existe un diámetro mayor en la base de la boca que lo asemeja a un cono Figura 4.11. Es de hacer notar que las áreas de los hexágonos individuales son más pequeñas para el ácido sulfúrico que para el electrolito de ácido oxálico, pues el voltaje mayor empleado en una celda de anodización de ácido oxálico genera poros de boca más grande durante el anodizado y, en consecuencia, la densidad de poros de membranas anodizadas en ácido sulfúrico resulta mayor.

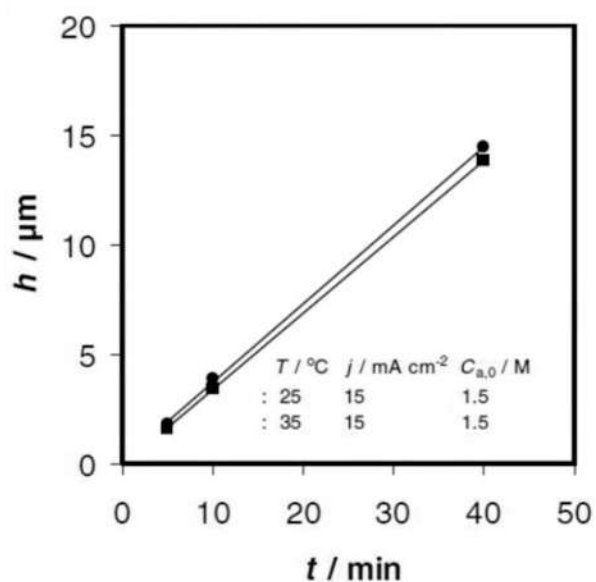


Figura 4.10 Comportamiento del espesor de óxido formado en electrolito de ácido oxálico como función del tiempo según Patermarakis ^[76].

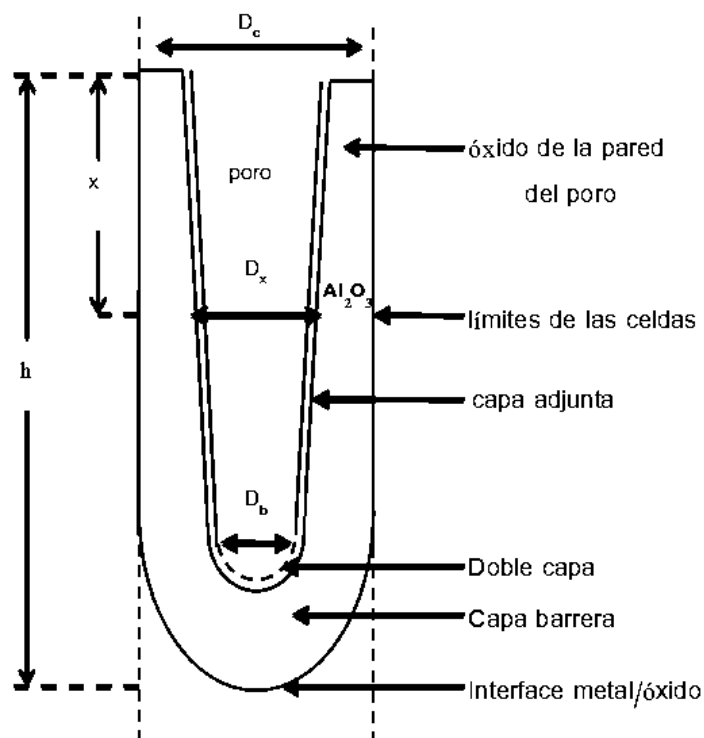


Figura 4.11 Estructura de crecimiento de un poro en membrana anodizada ^[76]. Los diámetros representados en la figura corresponden a: D_x , diámetro del poro a una distancia x de la superficie; D_b , diámetro del poro base; D_c , ancho de la celda; h , espesor de la película.

La determinación experimental del espesor de la alúmina barrera no pudo llevarse a cabo a partir del análisis de imágenes de microscopía electrónica. Sin embargo, referencias bibliográficas ^[65] como la mostrada en la Tabla IV.1 establecen que el espesor de la capa barrera está determinado de manera directamente proporcional al voltaje de anodización y no depende del tiempo de procesamiento. De acuerdo a esta tabla, para la anodización en ácido sulfúrico a 15% p/v la velocidad de formación de la alúmina barrera es de $10 \text{ \AA/V}$, lo que significa que para las condiciones de formación de las presentes membranas en su segunda etapa de anodización (15V), el espesor de la capa barrera correspondiente es de aproximadamente $150 \text{ \AA}$ (15 nm). Como se aprecia, el espesor de la capa de alúmina barrera es muy delgado; si este valor estimado es correcto, el espesor de la capa de alúmina mostrado en el gráfico de la Figura 4.9, prácticamente corresponde a la longitud de los canales porosos en las membranas anodizadas.

Tabla IV.1 Velocidades de anodización para la formación de las películas de óxido tipo barrera ^[65]

Electrolito	Velocidad de anodización ($\text{\AA V}^{-1}$)
15% Ac. Sulfúrico	10.0
2% Ac. Oxálico	11.8
4% Ac. Fosfórico	11.9
3% Ac. Crómico	12.5
Electrolitos para la alúmina tipo barrera	13 – 13.7

Es importante mencionar que a mayor tiempo de anodización, también se reduce la posibilidad de formación irregular de las celdas hexagonales. Esto es, en los bordes se concentran menor cantidad de esfuerzos que provoquen tensiones internas y el rompimiento o propagación de grietas en la estructura. Las micrografías hasta ahora mostradas para los procesos de anodización a dos etapas, corresponden a membranas de AAP que después de la síntesis por anodización, han sido sometidas al proceso de eliminación del aluminio base y a un posterior ensanchamiento de poros en ácido fosfórico por espacio de 10 minutos, como se marca en la sección experimental. El efecto del ácido genera una mejor definición de los poros, haciéndolos más apreciables en la micrografía. En el ensanchamiento no sucede crecimiento de la boca del poro, pero si detalla de residuos a la superficie, mejorando la redondez del poro y exponiendo por completo la superficie porosa.

Se ha mostrado ya con resultados cómo con el tiempo de anodización crece el espesor de la membrana formada; también se ha citado continuamente que a voltaje constante, el tiempo de anodización incrementa la porosidad en la membrana anodizada, lo que implica poros más estrechos y porosidad más empacada. A través de cuantificación por análisis de imágenes se determinó el parámetro densidad de poros, esto es, la cantidad total de poros en un centímetro cuadrado. Los resultados muestran que a tiempos cortos de anodización, la densidad de poros se mantuvo en el orden de 10^9 poros/cm²; sin embargo, al tiempo de exposición de 24 horas el incremento fue mayor. Así por ejemplo, las membranas anodizadas a 12 horas tienen una densidad de poros de 4.1×10^9 poros/cm²; cuando el tiempo se incrementa hasta 24 horas, el proceso de anodizado resulta en una densidad de poros de 5.4×10^{10} poros/cm².

Evidentemente, la densidad de poros incrementa con el tiempo de anodización, pero su comportamiento depende mucho de la preparación de la superficie texturizada del proceso de primera etapa de anodización y remoción del primer óxido. En el presente estudio todas las membranas de segunda etapa de anodización se hacen crecer en sustratos preparados de la misma forma en una primer etapa (15% p/v, 15V, 4h), acondicionamiento que resultó adecuado para el crecimiento de las membranas finales. La literatura ^[80] marca que la rugosidad formada por la película tipo barrera de primera anodización deja una topografía que provoca que los poros crezcan en dirección de los ejes x o y dependiendo de la textura formada, tal y como se representa en la Figura 4.12.

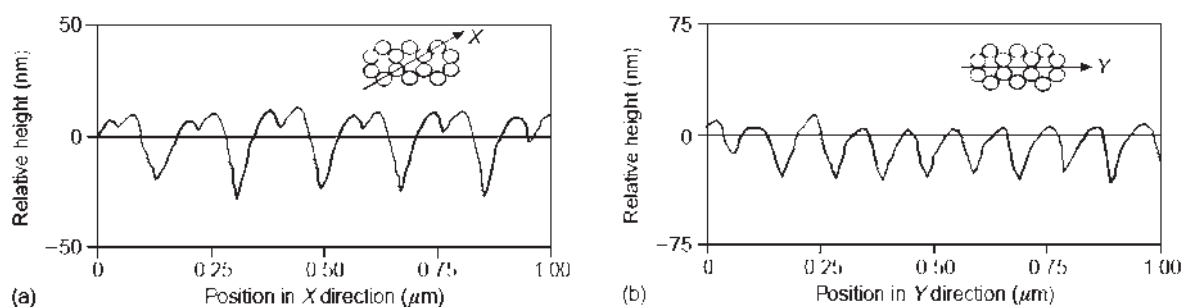


Figura 4.12 Efecto del texturizado de la capa de alúmina barrera de la primera anodización en el crecimiento de nanoporos en una segunda etapa de anodizado ^[80].

De acuerdo a lo mostrado, cuando la porosidad crece en el eje x, las estructuras hexagonales se hacen más irregulares, dando paso a una menor densidad de poros debido a que existe mayor irregularidad en la superficie de la muestra; por el contrario, cuando la superficie es mas lisa el crecimiento se lleva a cabo en el eje y, obteniendo estructuras regulares con arreglos hexagonales perfectos y mayor cantidad de poros ^[80].

La Figura 4.13 muestra la membrana anodizada que combina los mejores resultados de densidad de poros, grado de empaquetamiento y espesor de membrana, muestra experimental que corresponde a una segunda etapa de anodización a las condiciones de 15% p/v, 15V, 24h. Esta membrana se seleccionó para realizar mayores estudios microestructurales por microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido en modo emisión de campo.

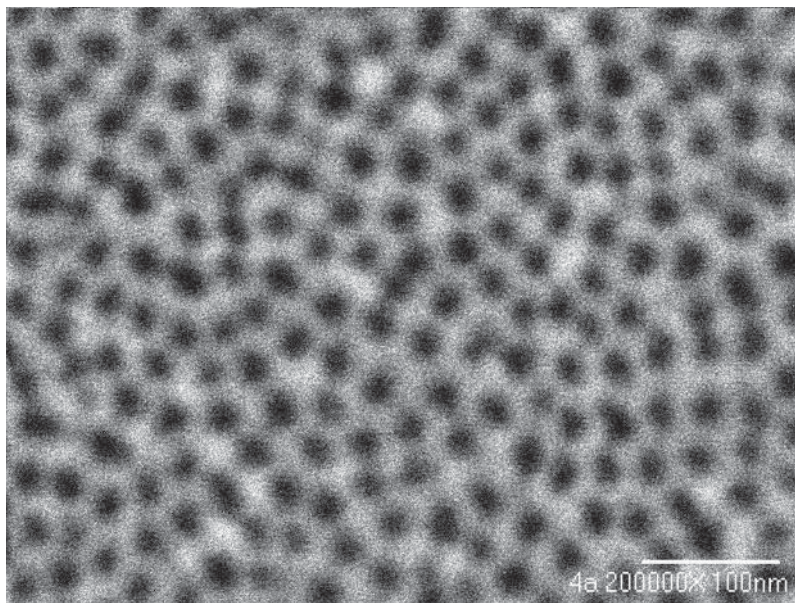


Figura 4.13 Membrana de alúmina anodizada porosa (AAP) de segunda etapa de anodización (H_2SO_4 15% p/v, 15V, 24h) con ensanchamiento de poro y remoción de aluminio residual.

4.2.3 Configuración de las celdas porosas en membrana AAP (H_2SO_4 15% p/v, 15V, 24h)

La Figura 4.14 presenta una imagen de microscopía electrónica de barrido de la membrana de alúmina anodizada porosa que muestra las mejores características microestructurales de densidad de poros, tamaño y regularidad de boca del poro, arreglo empaçado de poros, y espesor de membrana. Esta combinación se logró con la anodización en dos etapas, siendo las condiciones finales de 15% p/v de concentración del electrolito ácido sulfúrico, voltaje aplicado de 15V y 24 horas de anodización. La imagen corresponde a una muestra que ha sido sometida al proceso final de ensanchamiento de boca de poro mediante ataque electroquímico por inmersión en ácido fosfórico; posteriormente, separada del sustrato metálico de aluminio residual por inmersión en solución de cloruro de mercurio; y finalmente lavada en agua destilada y secada en aire. La membrana tiene características frágiles dado su espesor de 20 μm , pero es suficientemente resistente para su manipulación. Una característica importante es su apariencia transparente. Una vez removido el aluminio metálico residual, la membrana de alúmina amorfa pierde opacidad y se observa translúcida.

Es evidente que la membrana porosa cumple con la condición de crecimiento de poros de lado a lado.

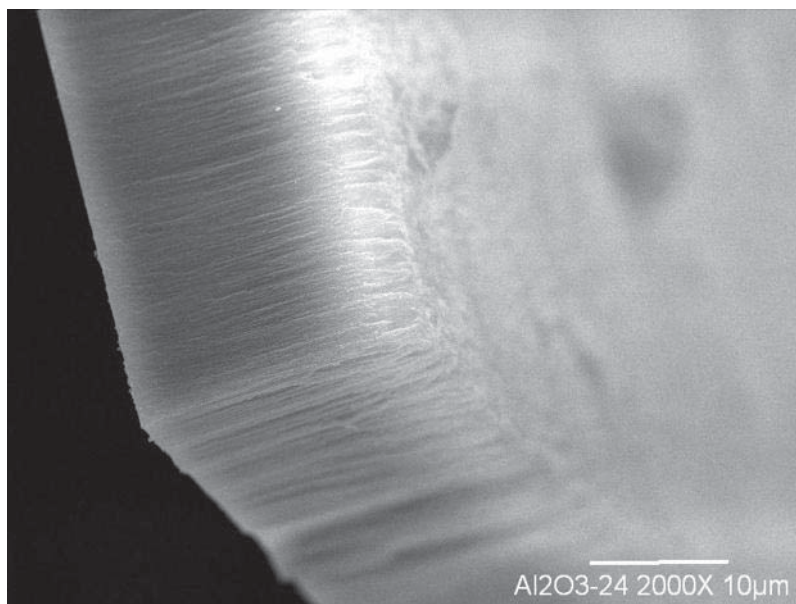


Figura 4.14 Membrana de alúmina anodizada porosa (AAP) de segunda etapa de anodización (H_2SO_4 15% p/v, 15V, 24h).

De la imagen de la membrana se observan canales porosos altamente alineados y paralelos en su perfil. Sin embargo, por la resolución de la imagen de microscopía electrónica de barrido, los racimos porosos parecieran ser canales individuales. Para definir con mayor detalle el alineamiento de los nanoporos, se procedió a la examinación de las membranas por microscopía electrónica de transmisión.

La técnica fue particularmente útil para determinar el grado de paralelismo entre los poros que crecen en los racimos porosos de las membranas anodizadas. Para ello, la membrana anodizada fue finamente molida en un mortero de ágata, hasta la generación de partículas nanométricas de AAP lo suficientemente delgadas como para poder observar características de los canales porosos.

La Figura 4.15 muestra imágenes por microscopía electrónica de transmisión donde los nanoporos se muestran como canales perfectamente alineados con un alto grado de paralelismo. Con esta evidencia se demuestra que las membranas de 20 μm de espesor presentan nanoporos que, además de crecer de lado a lado de la membrana, también lo

hacen de forma paralela y con diámetro constante en toda su longitud. El alto alineamiento se debe al arreglo hexagonal con que crecen estas estructuras. La membrana con densidad de poros de 5.4×10^{10} poros/cm² es completamente permeable, con características que las hacen potenciales no solamente como templetes para el crecimiento de nanoestructuras en aplicaciones nanotecnológicas, sino también como membranas con propiedades en nanofiltración.

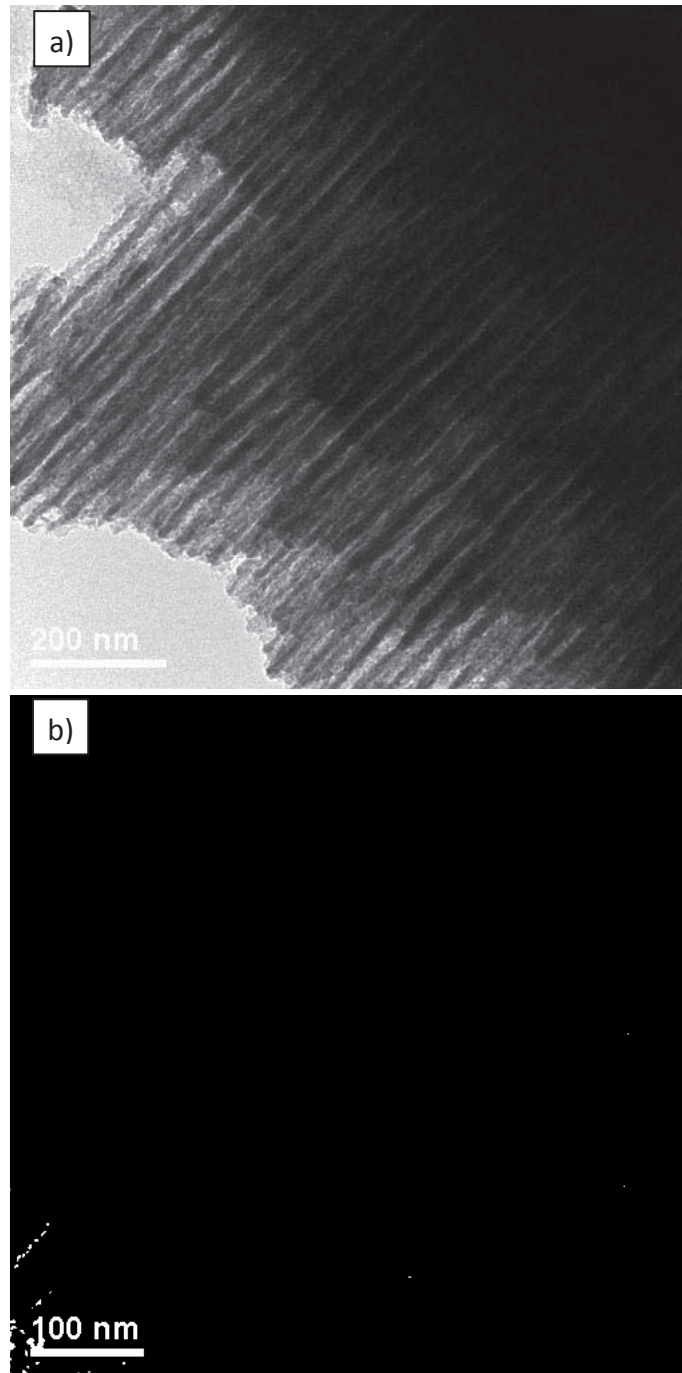


Figura 4.15 Imágenes MET que muestran el paralelismo y periodicidad de los nanoporos en membranas AAP de segunda etapa de anodización (H_2SO_4 15% p/v, 15V, 24h).

La caracterización de las membranas de alúmina anodizada se complementó por la técnica de microscopía electrónica de barrido en modo de emisión de campo. En esta técnica, el cañón de emisión de campo proporciona haces de electrones de alta y baja energía más

focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial. La técnica permitió el análisis de parámetros tales como grado de ordenamiento, configuración de las celdas porosas, distribución de tamaño de poro y distancia inter-poro en una resolución de 1.4 nm.

La imagen de la Figura 4.16 es una micrografía por emisión de campo obtenida a voltaje de aceleración de 1 kV en modo de electrones secundarios, correspondiente a la superficie de la membrana anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h. Se aprecia que toda la superficie contiene poros de tamaño uniforme y boca de poro circular. Por las características de linealidad y continuidad observadas en los canales porosos, los poros deben ser muy cercanamente cilíndricos. Se observa también que la película de AAP tiene una estructura hexagonal con un arreglo de poros altamente empaçado. La estructura sigue un modo geométrico tipo panal de abeja. La configuración porosa no se pierde con la posición y no se observa un rompimiento de la red de poros.

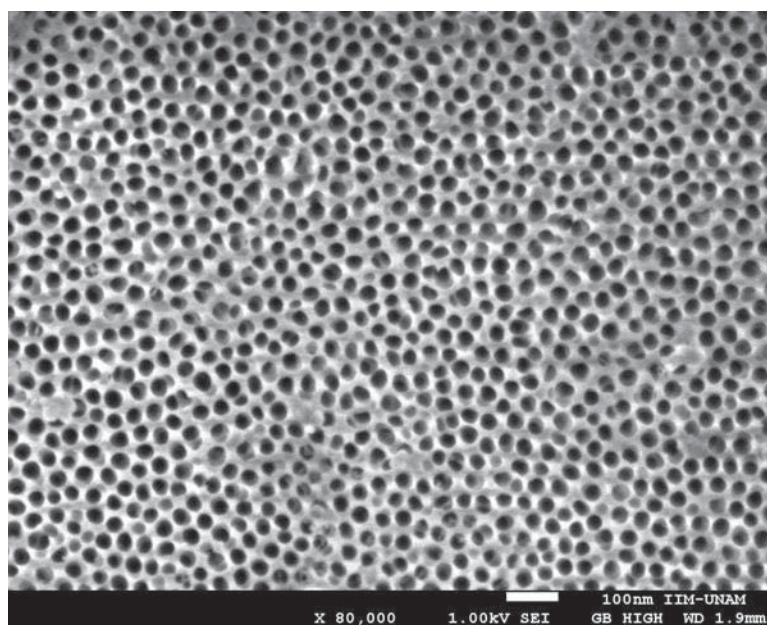


Figura 4.16 Micrografía electrónica por barrido en emisión de campo de la membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h.

El auto-ordenamiento poroso de largo alcance de una estructura hexagonal tipo panal de abeja se representa esquemáticamente en la Figura 4.17. Esta estructura ideal representa el máximo empaquetamiento de poros en una membrana AAP con superficie ordenada. En ella se distinguen las características más importantes de la celda como son el poro, tamaño

de celda, distancia inter-poro y pared de alúmina. Para su comparación, inmediatamente se muestra una micrografía a mayor magnificación de la estructura AAP a dos anodizaciones Figura. 4.18.

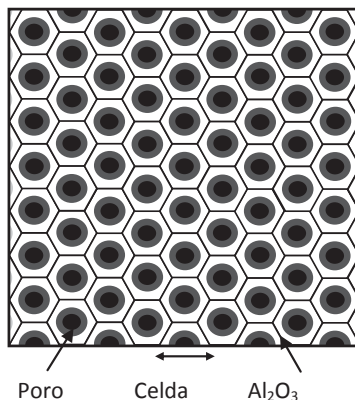


Figura 4.17 Representación gráfica de ordenamiento hexagonal ideal de las membranas.

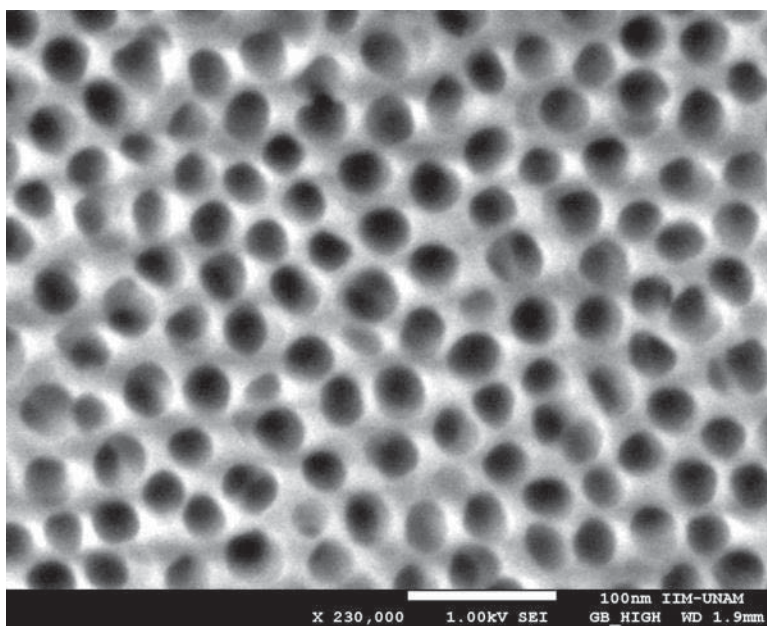


Figura 4.18 Detalle de forma de los poros y pared por micrografía electrónica de barrido de emisión de campo de la membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h.

Aun cuando la membrana anodizada tiene una densidad de poros de 5.4×10^{10} , existen algunos defectos por ausencia o mal acomodo de algún poro lo que ocasiona distorsiones localizadas en la red hexagonal, por lo que no se logra el arreglo compacto hexagonal ideal.

Aplicando la Regla del 10% Ecuación. 2.8 mostrada en el capítulo II de revisión de la literatura, parámetro que define el grado de empaquetamiento hexagonal de una membrana porosa auto-ordenada, se encontró que al analizar las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido y microscopia de emisión de campo, de donde se estiman valores de diámetro de poro promedio de 26 nm (radio, 13 nm) y distancia interporo de 40 nm, el parámetro de porosidad calculado por la Ecuación. 2.8 es aproximadamente 18.8%. La Regla del 10% indica que cuando un valor es muy próximo al 10%, tiende a tener un arreglo ideal auto-ordenado hexagonal. Es decir, que la celda es libre de defectos, teniendo hexágonos perfectos en toda su estructura. Sin embargo mientras más se aleje este valor del 10%, significa que existen defectos que provocaron que el arreglo hexagonal no se dé en zonas localizadas de la membrana, defectos que pueden ser vacancias, dislocaciones o tensiones internas en el metal base del cual se parte.

La Tabla IV.2 compara parámetros estructurales de las presentes membranas anodizadas y el valor del parámetro P de la Regla del 10% de porosidad calculado, respecto a parámetros de membranas experimentales reportadas por Gösele ^[55]. Las membranas reportadas corresponden a aquellas mostradas en la Figura 2.13 de la revisión bibliográfica, las cuales a las diferentes condiciones de electrolito empleadas muestran un ordenamiento muy próximo al ideal. Las presentes membranas son de excelente estructura con distorsiones puntuales, pero no llegan a lograr el empaquetamiento de las reportadas por Gösele. Aún así, un parámetro P de 18.8% representa membranas de alta densidad de poros y buen grado de ordenamiento.

Tabla IV.2 Parámetro estructural P de la Regla del 10% ^[55]

Electrolito	P	D_p (2r)	D_{int}	Referencia
H ₂ SO ₄	12%	24 nm	66.3nm	[55]
(COOH) ₂	8%	31nm	105nm	[55]
H ₃ PO ₄	9%	158.4nm	501nm	[55]
Electrolito	P	D_p (2r)	D_{int}	
H ₂ SO ₄	18.8%	26 nm	40 nm	Trabajo actual

La Figura 4.19 muestra la membrana anodizada con algunos señalamientos del tamaño de poro observado como referencia. Empleando diversas micrografías por microscopía electrónica de barrido y emisión de campo, se efectuó un análisis de imágenes empleando el programa *IMAGEJ* para calcular de manera más precisa el tamaño y distribución de tamaño de la boca de los poros en las membranas anodizadas. El histograma de distribución de frecuencias de la Figura 4.20, muestra la distribución de tamaño de los poros por clases de tamaños. Se observa que casi el 50% de los poros en las membranas se ubica en la clase de tamaños de 21-25 nm. Una porción mínima de poros está por encima de 33 nm, y el mayor porcentaje entre 17 a 30 nm, aproximadamente. Estadísticamente, el tamaño promedio de los poros es de 26 nm de diámetro.

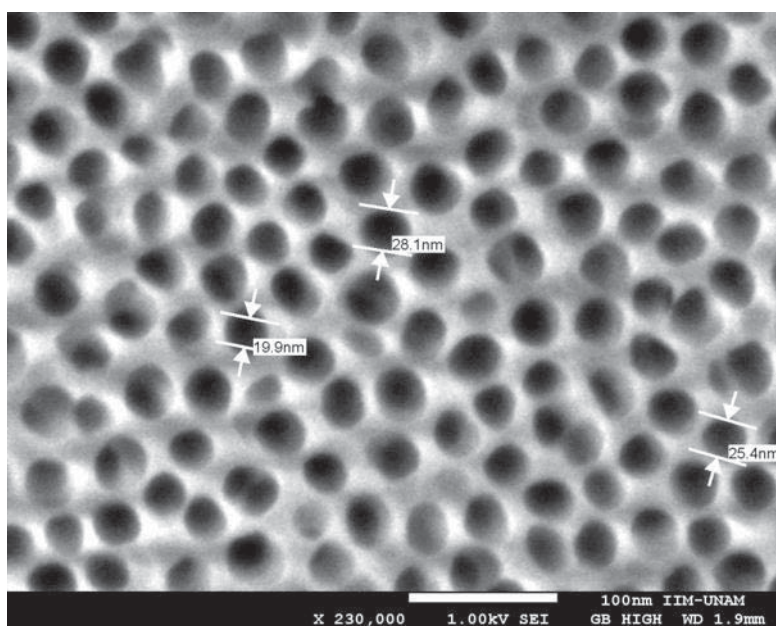


Figura 4.19 Micrografía electrónica de barrido de emisión de campo de la membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h, con detalles de tamaño de boca de poro.

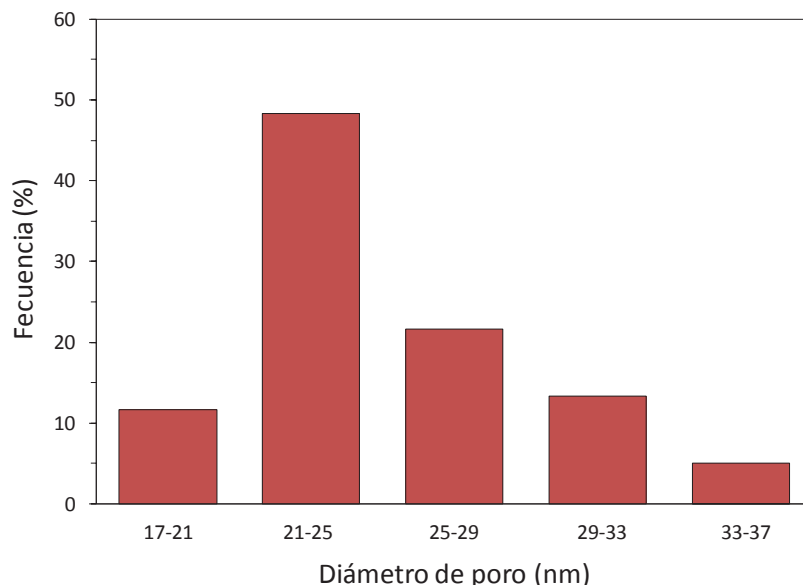


Figura 4.20 Histograma de distribución de frecuencia del tamaño de poro en alúmina anodizada porosa AAP a 15% p/v, 15V por 24 h.

La relación de aspecto de los poros (longitud/diámetro), es un parámetro de suma importancia en la síntesis de nanoestructuras sobre soportes, parámetro que determina su funcionalidad y aplicación. Mientras más grande sea el valor de este parámetro en un soporte, éste es mejor candidato para la síntesis de nanoestructuras que no puedan ser formadas en base a otras técnicas como la litografía. La relación de aspecto de los poros formados en nuestras membranas en base al diámetro promedio de poro y la longitud calculada es aproximadamente 850 en las mejores condiciones de anodización de la membrana porosa. Aparte de eso, la importancia de las presentes membranas radica en el espesor de 20 μm de porosidad continua, alineación de poros, y elevada densidad de poros de 5.4×10^{10} . La uniformidad de diámetro de los poros y paralelismo a lo largo de toda su longitud, es una combinación difícil de lograr y encontrar en membranas para aplicaciones como nanofiltros y crecimiento de estructuras ordenadas. Esa no bifurcación de los nanoporos en las presentes membranas, es una característica importante que puede evitar la distorsión de nanoestructuras crecidas en ella como template, o el bloqueo de su condición permeable por taponeamiento con sólidos.

Finalmente, la Tabla IV.3 resume las características estructurales de las membranas de alúmina anodizada a las mejores condiciones en una segunda etapa de anodización, con concentración de electrolito de 15% p/v, 15V y 24 horas. El patrón de periodicidad del arreglo poroso mostrado en la imagen por microscopía electrónica de transmisión de la Figura 4.21, destaca la reproducibilidad de la estructura porosa, que resulta práctica y económica para el alcance nanotecnológico que puede llegar a ofrecer.

Tabla IV.3. Parámetros estructurales de membrana de alúmina anodizada porosa en dos etapas de anodización a 15% p/v de H₂SO₄, 15V y 24 horas de anodización

Parámetro	Valor
Densidad de poros	5.4X10 ¹⁰ poros/cm ²
Tamaño de boca de poros	20-30 nm
Espesor de pared	10-20 nm
Distancia interporo promedio	40 nm
Longitud de canales porosos	20 micras
Relación de aspecto	850

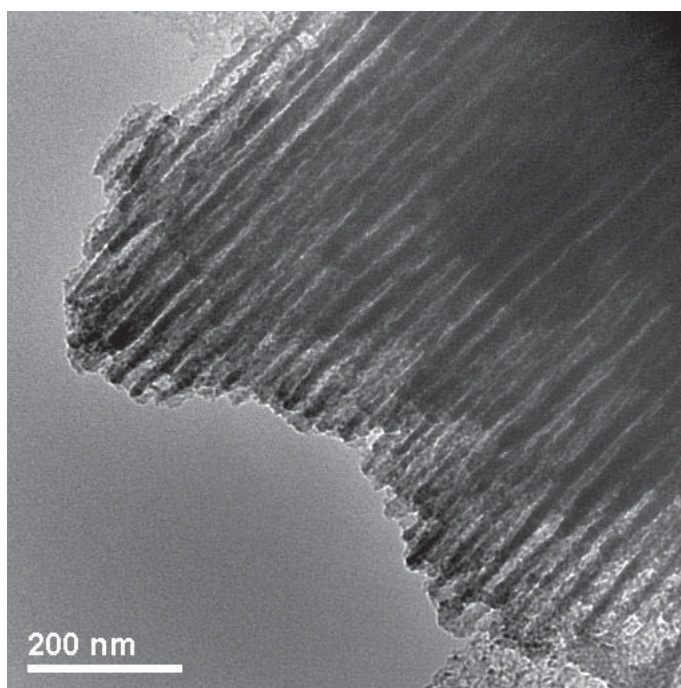


Figura 4.21 Imagen por microscopía electrónica de transmisión de membrana AAP anodizada a 15% p/v, 15V por 24 h, que muestra la periodicidad del arreglo alineado de poros.

CONCLUSIONES

1. Mediante una ruta de anodización en dos etapas, empleando un dispositivo encapsulador de las laminillas de aluminio base, fue posible exponer el metal en una sola de sus caras a la solución electrolítica, resultando en un arreglo práctico y eficiente, para lograr membranas de alúmina anodizada reproducibles que crezcan en porosidad lineal y auto-ordenada a lo largo de todo su espesor.
2. Las mejores condiciones para lograr membranas de primera anodización con alta porosidad, corresponden a concentración de ácido sulfúrico 15% p/v y voltaje de 15V. Se concluye que a pesar de que el tiempo de anodización induce un ligero crecimiento del espesor de la capa de óxido poroso formado, también implica defectos superficiales por laminación y grietas. Por tanto, por el alto arreglo empacado y homogeneidad de distribución de poros en toda el área anodizada, las mejores membranas para continuar con el proceso de anodización en dos etapas, son aquellas membranas anodizadas a concentración de 15% p/v, voltaje de 15V y tiempo de 4 horas.
3. Para mejorar las características de ordenamiento y dimensiones de nanoporos en membranas de primera anodización, se removió el primer óxido anódico generado en la superficie. El patrón de concavidades puntuales, cada cavidad con dimensiones de apenas algunas unidades de nanómetros, actúa como una plantilla de crecimiento texturizada que genera arreglo porosos de alto ordenamiento en la segunda etapa de anodización.
4. Se encontró que las membranas de alúmina anodizada de aproximadamente 20 μm de espesor, están constituidas de poros cilíndricos en un arreglo tipo panal de abeja, con diámetro de poro en un rango de 20 – 30 nm; espesor de pared de 10 – 20 nm;

distancia interporo promedio de 40nm; y densidad de poros de 5.4×10^{10} poros/cm². Estas características corresponden a poros con una relación de aspecto promedio de 850. Esto significa que pueden dar paso a nanomateriales de gran interés tecnológico con un largo hasta aproximadamente 850 veces más que su ancho.

REFERENCIAS

- [1] *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self- organization in anodic alumina.* **A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch y U. Gösele.** 11, s.l. : J. Appl. Physics, 1998, Vol. 84.
- [2] *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina.* **O. Jessensky, F. Müller y U. Gösele.** 1998. 10, s.l. : Appl. Physics Letters, 1998, Vol. 72.
- [3] *Influence of anodizing condition on the ordered pore formation in anodic alumina.* **L. Ba, W. S. Li.** 2000. s.l. : J. Phys., 2000, Vol. 33.
- [4] *A facile approach to formation of throughhole porous anodic aluminium oxide film.* **Y. Zhao, M. Chen, Y. Zhang, T. Xu W. Liu.** 2005. 59, s.l. : Materials Letters, 2005.
- [5] *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step replication of honeycomb structures of anodic alumina.* **Fukuda, H. Masuda y K.** 1995. s.l. : Science, 1995, Vol. 268.
- [6] *An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina.* **W. Chen, J. S. Wu, J. H. Yuan, X. H. Xia y X. H.** 2007. s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, Vol. 600.
- [7] *Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates.* **Shingubara, S.** 2003. 17-30, s.l. : Journal of Nanoparticle Research , 2003, Vol. 5.
- [8] *Electrochemical Fabrication of CdS/Co Nanowire arrays in porous aluminum oxide templates.* **Suh, C. Yoon y J. Sang.** 2002. 11, s.l. : Korean Chem. Soc., 2002, Vol. 23.
- [9] *Carbon Nanotube Membranes and possible applications to electrochemical Energy storage and Production.* **G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin.** 1998. s.l. : Nature, 1998, Vol. 393.
- [10] *Síntesis de sustratos mesoporosos de alumina anodizada para el crecimiento de nanoalambres.* **Flores, M. Paula Proa.** 2005. Morelia, Mich : s.n., 2005.
- [11] **Aluminio, Manual del.** 1975. *Aluminio Alcan de Colombia.* 1975.
- [12] *Manual Técnico.* **Guillen, L.** 2006. 363, s.l. : Novelis Market Center, 2006.
- [13] **Alwitt, R. S.** *Electrochemisty Encyclopedia.* [<http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl>]
- [14] *Anodic oxide films on aluminum.* **J. W. Diggle, Thomas C. Downie, y C. W. Goulding.** 1969. s.l. : Chem. Rev., 1969, Vol. 69.

- [15] *Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer.* **D. Crouse, Y. Lo, A. E. Miller y M. Crouse. 2000.** s.l. : Appl. Phys. Lett, 2000, Vol. 76.
- [16] *Theoretical modeling of porous oxide growth on aluminum.* **Shershulsky, V. P. Parkhutik y V. I. 1992.** s.l. : Appl. Phys, 1992, Vol. 25.
- [17] *Structural features of oxide coatings on aluminum.* **F. Keller, M. S. Hunter y D. L. Robinson. 1953.** 411, s.l. : J. Electrochem. Soc, 1953, Vol. 100.
- [18] **Paredes, Y. Sepúlveda. 2004.** *Anodizado del aluminio.* [http://www.acapomil.cl/investigacion/boletines/boletin_2004/articulos.htm] 2004.
- [19] *Mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium.* **Mott, T. P. Hoar y N.F. 1957.** s.l. : J. Phys. Chem Solids, 1957, Vol. 9.
- [20] *Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications.* **Thompson, G. E. 1997.** s.l. : Thin Solid Films, 1997, Vol. 297.
- [21] *Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretexted Al.* **H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura y H. Masuda. 2001.** s.l. : J. Electrochem. Soc. , 2001, Vol. 148.
- [22] *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self- organization in anodic alumina.* **A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch y U. Gösele. 1998.** 11, s.l. : J. Appl. Physics, 1998, Vol. 84.
- [23] *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina.* **O. Jessensky, F. Müller y U. Gösele. 1998.** 10, s.l. : Appl. Physics Letters, 1998, Vol. 72.
- [24] *Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina.* **L. Ba, W. S. Li. 2000.** 33, s.l. : Appl. Phys, 2000.
- [25] *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step replication of Honeycomb structures of anodic Alumina.* **Fukuda, H. Masuda y K. 1995.** s.l. : Science, 1995, Vol. 268.
- [26] *Non-lithographic Approach to the fabrication of polymeric nanostructures with a close-packed 2D hexagonal array.* **Lee, W. Lee y J. K. 2002.** 17, s.l. : Adv. Mater, 2002, Vol. 14.
- [27] *Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects.* **H. Chik, J. M. Xu. 2004.** s.l. : Materials Science and Engineering R., 2004, Vol. 43.
- [28] *Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays.* **K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barhel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer, H. Kronmüller. 2001.** s.l. : Appl. Phys. Lett, 2001, Vol. 79.
- [29] *Carbon Nanotube Membranes and possible applications to electrochemical Energy storage and Production.* **G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin. 1998.** s.l. : Nature, 1998, Vol. 393.

- [30] *Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method*. **G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E. R. Fisher, R. S. Ruoff**. 1998. s.l. : Chem. Mater., 1998, Vol. 10.
- [31] *Modelling histeresis of interacting nanowires arrays*. **M. Vázquez, K. Nielsch, P. Vargas, J. Velázquez, D. Navas, K. Pirota. E. Vogel J. Cartes, R. Whersphon, U. Gösele**. 2004. s.l. : Physica B., 2004, Vol. 343.
- [32] *Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication materials, and prospects*. **H. Chik, J. M. Xu**. 2004. s.l. : Materials science and engineering, 2004, Vol. R 43.
- [33] *Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid*. **G. D. Sulka, K. G. Parko a**. 2007. 52, s.l. : Electrochimica Acta, 2007.
- [34] **W. F. Smith. Ciencias e Ingenieria de los materiales. 2004. Ciencias e ingenieria de los materiales**. s.l. : International Thomson Editores, 2004.
- [35] *Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pore in phosphoric acid solution*. **H. Masuda, K. Yada y A. Osaka**. 1998. s.l. : J. Appl. Phys, 1998, Vol. 37.
- [36] *Structural geology of rocks and regions: Cap. 4: Deformation Mechanisms and Microstructures*. **Reynolds, G. H. Davis y S. J.** 1996. s.l. : Jonh Wiley & Sons, 1996, Vol. 202.
- [37] *Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires*. **G. Meng, Y. J. Jung, A. Cao, R. Vajtai, Y P. M. Ajayan**. 2005. 20, s.l. : PNAS, 2005, Vol. 102.
- [38] *Nanostructure Materials in Electrochemistry*. **Eftekhari, A**. 2008. s.l. : Wiley-Vch Verlag GmbH & KGaA, Weinheim, 2008.
- [39] *Computer Simulation of Inorganic membrane morpholy Part. 3. Anodic alumina films and membranes*. **J. Randon, P. P. Mardilovich, A. N. Goyyadinov y R. Paterson**. 1995. s.l. : Journal of Colloid and interface science, 1995, Vol. 169.
- [40] *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films aluminium*. **Wood, J. P. O'Sullivan and G. C**. 1970. s.l. : Proc. Roy. Soc., 1970, Vol. 317.
- [41] *Ciencias e ingenieria de los materiales* **Askeland, D. R**. 1998.. s.l. : International Thomson editors, 1998.
- [42] *Application of nanoporous alumina surfaces as substrates for pore suspended lipid membranes*. **AG, J. P. K. Instruments**. 2003. s.l. : Application Report nanowizardTM, 2003.
- [43] *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. **Eftekhari, A**. 2008. s.l. : Wiley-VCH,Cleveland Ohio, 2008.
- [44] *Fabrication of Gold nanodot array using anodic porous* . **Satoh, Hideki Masuda y Masahiro**. 1996. s.l. : Japanese Journal of Applied Physics, 1996.

[45] *Síntesis y caracterización de nanoestructuras porosas de aluminio anodizado*. **Botero, Lina M. Sanchez. 2009.** 2009.

[46] *Synthesis and optimization of porous anodic aluminum oxide nano-template for large area device applications*. **Younghee Na, Umme Farva, Sung Min Cho, and Chinho Park. 2009.** 6, s.l. : Korean J. Chem. Eng., 2009, Vol. 26.

[47] *Corrosion Aqueous Processes and passive films, treatise on material science and technology*. **Wood, G. E. Thompson and G. C. 1983.** London : J. C. Scully, Academic Press Inc., 1983, Vol. 23.

[48] *Nanoestructuras*. **Calderon, H. C. 2003.** *Cuarto Congreso Nacional de Cristalografía*. s.l. : Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C., 2003.

[49] *The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium*. **Wood, J. P. O'Sullivan and G. C. 1970.** s.l. : Proc. Roy. Soc, 1970, Vol. 317.

[50] *Acid Concentration and Temperature on nanopore attributes of anodized aluminum*. **Voltage, R. S. Virk. Study of. 2005.** s.l. : San Jose State Univ., 2005.

[51] *Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotube arrays by high field anodization*. **Chu, S. Z. Wada K. Inoue, S. Isogai, M. Yasumori A. 2005.** s.l. : Adv. Mater, 2005, Vol. 17.

[52] *Statistical study of effective anisotropy field in ordered ferromagnetic nanowire arrays*. **Zhao, S., Clime, L., Chan, K. Normandin F., Roberge, H., Yelon, A., Cochrane, R. W., 2007.** s.l. : J. Nanosci. Nanotechnol, 2007, Vol. 7.

[53] *The Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum*. **Wood, J. P. Sullivan y G. C. 1970.** s.l. : Proc. Roy. Soc. Lond. A., 1970, Vol. 317.

[54] *Effect of the current density on the volume expansion of the deposited films of aluminium during porous oxide formation*. **I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckendbach et al. 2003.** s.l. : Applied surface science, 2003, Vol. 220.

[55] *Dissertation*. **Jinsub Choi, Max Planck. 2003..** 2003.

[56] *Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% Porosity Rule*. **Kornelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, Falf B. Wehrspohn and Ulrich Gosele. 2002.** 7, s.l. : American Chemical Society, 2002, Vol. 2.

[57] *Non-lithographic approach to the fabrication of polymeric*. **Lee, W. Lee y J. K. 2002.** 17, s.l. : Adv. Mater, 2002, Vol. 14.

[58] *Elements of X-ray Diffraction*. **Cullity, B. D. 1978.** s.l. : Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978.

- [59] *Hydrogen sensing of nanoporous palladium films supported by anodic aluminum oxides.* **D. Ding, Z. Chen, C. Lu.** 2006. s.l. : Sensors and actuators B, 2006, Vol. 120.
- [60] *Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes.* **S. Ono, M. Saito y H. Asoh.** 2005. s.l. : Electrochimica Acta, 2005, Vol. 51.
- [61] *Synthesis of well-aligned diamond nanocylinders.* **H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao, A. Fujishima.** 2001. s.l. : Adv. Mater, 2001, Vol. 13.
- [62] *Alumina nanostructures prepared by two-step anodization process.* **G. W. Zhao J. H. Zhaou, J. P. He.** 2007. s.l. : Trans. Nonferrous Met, Soc, China, 2007, Vol. 17.
- [63] *Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6-19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process.* **F. Zhang, X. Liu, C. Pan y J. Zhu.** 2007. s.l. : Nanotechnology, 2007, Vol. 18.
- [64] *Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid.* **G. D. Sulka, K. G. Parko a.** 2007. 52, s.l. : Electrochimica Acta, 2007.
- [65] *Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures.* **S. Ko. D. Lee, H. Park, K. Lee y W. Hwang.** 2006. s.l. : Thin solid films, 2006, Vol. 515.
- [66] *Preparation of transparent anodic alumina with ordered nanochannels by through-thickness anodic oxidation of aluminum sheet.* **M. Mehmood, A. Rauf, M. A. Rasheed, S. Saeed, J. I. Akhter, J. Ahmad y M. Aslam.** 2007. s.l. : Materials Chemistry and Physics, 2007, Vol. 104.
- [67] *Cyclic voltammetry as a tool to estimate the effective pore density of an anodic aluminium oxide template.* **X. Cui, Zhao, Z. Li, Z. Sun y Z. Jiang.** 2007. s.l. : Nanotechnology, 2007, Vol. 18.
- [68] *Preparation of open-through anodized aluminium oxide films with a clean method.* **S. Zhao, K. Chan, A. Yelon y T. Veres.** 2007. s.l. : Nanotechnology, 2007, Vol. 18.
- [69] *Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous alumina membranes.* **Z. L. Xiao, C. Y. Han, U. Welp, H. H. Wang, W. K. Kwok, G. A. Willing, J. M. Hiller, R. E. Cook, D. J. Miller, y G. W. Crabtree.** 2002. s.l. : Nanoletters, 2002, Vol. 2.
- [70] *Crystallographic dissolution of high purity aluminium.* **E. V. Koroleva G. E. Thompson, P. Skeldon y B. Noble.** 2007. s.l. : Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2007, Vol. 463.
- [71] *Characterization of nanopores ordering in anodic alumina.* **Piriaux, Matefi-Tempfli y L.** 2008. s.l. : Thin Solid Films, 2008, Vol. 516.
- [72] **Metrology, SPIPTM Image.** [<http://www.imagemet.com>]

[73] *Growth and characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe Crystals with high Zn concentrations.* **J. J. Perez Bueno, M. E. Rodriguez, O. Zelaya-Angel, R. Baquero, J. Gonzalez-Hernandez, L. Baños, B. J. Fitzpatrick. 2000.** s.l. : Journal of Crystal Growth, 2000, Vol. 209.

[74] *The Magnetic and Transport properties of template-synthesised carbon-based and related nanomaterials.* PhD. Thesis. **Friedman, Adam Louis. 2009.** s.l. : University, Boston, Massachusetts, 2009.

[75] *The Morphology of Anodic Films formed on aluminium in Oxalic Acid.* **Bailey, G. and Wood, G. C. 1974.** s.l. : Inst. Metal Finish, 1974, Vol. 52.

[76] *Aluminium anodising in low acidity sulphate baths: growth mechanism and nanostructure of Porous anodic films* **G. Patermarakis.** Journal of materials science letters.2010

[77] *Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure.* **J.M. Mortero, M. Sarret, C. Müller.** ScienceDirect 2010.

[78] *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina.* **Hideki Masuda and Kenji Fukuda.** .sciencemag. 1995.Vol 268.

[79] *Formulation of a holistic model for the kinetics of steady state growth of porous anodic alumina films.* **G. Patermarakis & J. Chandrinis & K. Masavetas.** Journal of materials science letters.2010

[80] *Cellular growth of highly ordered porous anodic films on aluminium.* **L. Zhang, H. S. Cho, F. Li, R. M. Metzger, W. D. Doyle.** Journal of materials science letters. 1998. No.17

[81] *Growth of carbon nanotubes with anodic aluminum oxide formed on the catalytic metal-coated Si substrate.* **M. J. Kim, T. Y. Lee, J. H. Choi et al. 2003.** s.l. : Diamond and Related Materials, 2003, Vol. 12.

[82] *Synthesis of Multi Branched Carbon Nanotubes in Porous Anodic Aluminum Oxide Template.* **Y. C. Sui, J. A. Gonzalez-Leon, A. Bermudez, J. M. Saniger. 2001.** s.l. : Carbon, 2001, Vol. 39

[83] *Mechanical Propieties of Highly Ordered Nanoporous Anodic Alumina Membranes.* **X. Xia, Lriester, B. W. Sheldon et al. 2004.** s.l. : Advanced Materials Science, 2004, Vol. 6.

[84] *Characterization of anodic porous alumina by AFM.* **Y. Ch. Sui, J. M. Saniger. 2001.** s.l. : Materials Letteers, 2001, Vol. 48.

[85] *GaN Based Nanomaterials Fabrication with anodic aluminium oxide by MOCVD.* **Y. Wang, M. Sander, Ch. Peng et al.** s.l. : Institute of materials research and engineering.

[86] *Development of a theory for the determination of the composition of the anodizing solution insid the pores during the groenth of porous anodic Al₂O₃ Films on aluminium by a transport*

phenomenon analysis. **Patermarakis, H. 1998.** s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, Vol. 447.

[87] *Fabrication of Ni-W-P nanowire arrays by electroless deposition and magnetic studies*. **X. Y. Yuan, T. Xien, G. S. Wu, et al. 2004.** s.l. : Physica E., 2004, Vol. 23.

[88] *Acid Concentration and Temperature on nanopore attributes of anodized aluminum*. **Voltage, R. S. Virk. Study of. 2005.** s.l. : San Jose State Univ., 2005.

[89] *Synthesis and optimization of porous anodic aluminum oxide nano-template for large area device applications*. **Younghee Na, Umme Farva, Sung Min Cho, and Chinho Park. 2009.** 6, s.l. : Korean J. Chem. Eng., 2009, Vol. 26.

[90] **T. Aerts, Th. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer, H. Tercyn, Surf. 2007.** s.l. : Coat Technol., 2007, Vol. 201

[91] *Structure and thermal characterization of nanostructured alumina template*. **T. Kemmitt I. W.M. Brown, M. E. Bowden. 2006.** s.l. : Current Applied Physics, 2006, Vol. 6.

[92] *Ceramic Transaction - Porous Materials*. **Ishizaki Sheppard, Okada, Hamasaki, and Huybrechts. 1993.** s.l. : Am. Ceram. Soc., 1993, Vol. 31.

[93] *Mechanical properties and residual stress measurements in anodic aluminium oxid structures using nanoindentation*. **S. H. Ko, D. W. Lee, S. E. Jee, H. C. Park and W. Hwang. 2004.** 3, s.l. : Chemistry and materials science, 2004, Vol. 31.

[94] *Novel structure formation at the bottom surface of porous anodic alumina fabricated by single step anodization process*. **Ghafar Ali, Maqsood Ahmad, Javed Iqbal Khater, Muhammad Maqbool, Sung Oh Cho.** S. I. ScienceDirect, 2010.

[95] *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. **Eftekhari, A. 2008.** s.l. : Wiley-VCH, Cleveland Ohio, 2008.

[96] *Fabrication and Microstructuring of Hexagonally Ordered Two-Dimensional Nanopore Arrays in Anodic Alumina*. **An-Ping, Li, Frank Müller, Albert Bimer, Kornelius Nielsch, and Ulrich Gösele.** Wiley-VCH .1999. Vol. 11

[97] **Frank, K. 1992.** *El aluminio y sus aleaciones*. Mexico, D. F. : Limusa S. A. de C. V., 1992.

[98] *Alumina nanostructures prepared by two-step anodization process*. **G. W. Zhao J. H. Zhaou, J. P. He. 2007.** s.l. : Trans. Nonferrous Met, Soc, China, 2007, Vol. 17.

[99] *Characterization of anodic porous alumina by AFM*. **YuCheng Sui, Jose' M. Saniger.** Elsevier. 2001.

[100] *Porosity of anodic alumina membranes from electrochemical measurements* **C. Sunseri & C. Spadaro & S. Piazza & M. Volpe F. Di Quarto.** Journal of materials science letters.2010

[101] **Hadju, Glenn O. Mallory & Juan B.** *Electroless Plating, Fundamentals & Applications*. s.l. : American Electroplaters and surface finishers society.

[102] *Microporosity of dense anodic Al₂O₃* . **E. A. Repnikova N. M. Yakovleva, A. N. Yakovleva, A. N. Yakovlev. 2003.** s.l. : Thin Solid Films, 2003, Vol. 39.

RECOMENDACIONES

- 1) Complementar la caracterización de las membranas por la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica, para determinar de forma mas precisa los parámetros diámetro de poro, distancia inter-poro y alcance de los dominios arreglados. Así mismo mejorar la técnica de preparación de muestras de las membranas AAP para su inspección vía MET en orden de determinar de manera experimental el espesor de la alúmina tipo barrera y estudiar la uniformidad y grado de paralelismo de las celdas porosas a lo largo de la membrana AAP.
- 2) Realizar pruebas de nano-dureza para poder llevar acabo la manipulación de las membranas meso-porosas y así mismo mejorar sus propiedades mecánicas para su posterior aplicación en los diversos campos.
- 3) Estudiar la variación de la densidad de corriente del ánodo en función del tiempo de anodización para diferentes condiciones de voltaje y naturaleza y concentración del electrolito; el efecto de estos parámetros de densidad de corriente de las curvas resultantes permitirían, con ayuda de la caracterización física de las membranas resultantes, cuantificar su efecto en proceso de evolución formativa de poros y por tanto el diseño estructural del soporte.
- 4) Aprovechar la estructura porosa para llevar acabo las diversas aplicaciones como son filtros o en su caso crecimiento de nanoestructuras de materiales catalíticos.