

# **Tesis de Maestría**

## **“ÓXIDO MIXTO TIPO PEROVSKITA EMBEBIDO EN MEMBRANAS DE ALÚMINA POROSA: DISEÑO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN”**

**Lic. Marcelo Salguero Salas**



Facultad  
de Matemática,  
Astronomía, Física  
y Computación



FCQ  
Facultad  
de Ciencias  
Químicas

**2019**

Lugares de trabajo: *Grupo de Nuevos Materiales (Departamento de Físicoquímica-FCQ) y Grupo Ciencia de Materiales (FaMAF)*

**Facultad de Ciencias Químicas**

*Universidad Nacional de Córdoba*

*Tesis presentada para acceder al grado de Magíster  
en Ciencias Químicas*

**Directora de tesis:**

.....  
Dra. Valeria C. Fuertes

**Co-directora de tesis:**

.....  
Dra. Noelia Bajales Luna

**Comisión evaluadora:**

.....  
Dr. Luis Reinaudi

.....  
Dra. Luciana Schmidt

.....  
Dr. Diego Lamas  
Universidad Nacional de General San Martín  
(Evaluador externo)

# DEDICATORIA



*A mis padres.*

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su apoyo incondicional, por guiar mi camino y ser ejemplo de trabajo duro y dedicación.

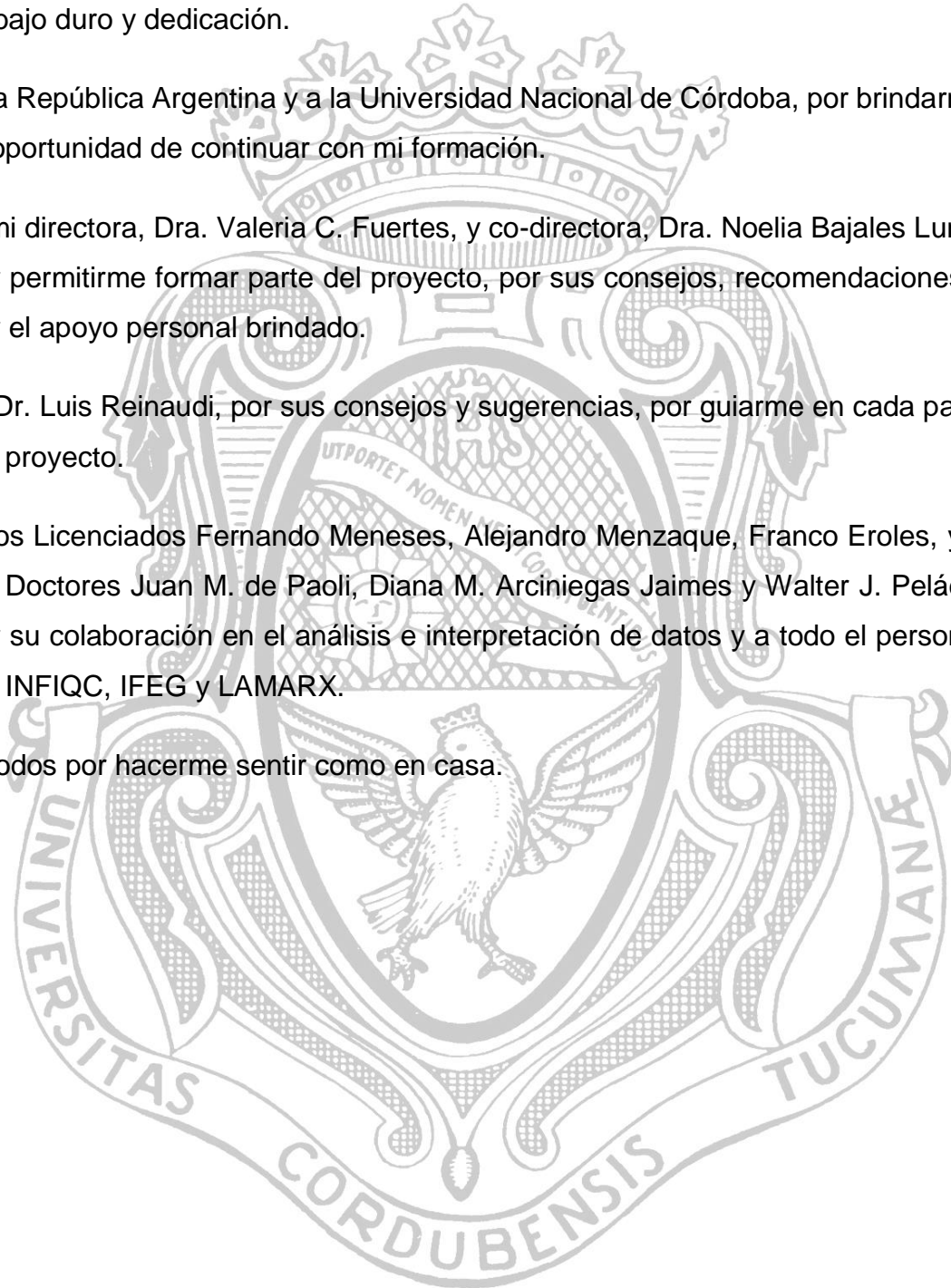
A la República Argentina y a la Universidad Nacional de Córdoba, por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación.

A mi directora, Dra. Valeria C. Fuertes, y co-directora, Dra. Noelia Bajales Luna, por permitirme formar parte del proyecto, por sus consejos, recomendaciones y por el apoyo personal brindado.

Al Dr. Luis Reinaudi, por sus consejos y sugerencias, por guiarme en cada paso del proyecto.

A los Licenciados Fernando Meneses, Alejandro Menzaque, Franco Eroles, y a los Doctores Juan M. de Paoli, Diana M. Arciniegas Jaimes y Walter J. Peláez, por su colaboración en el análisis e interpretación de datos y a todo el personal del INFIQC, IFEG y LAMARX.

A todos por hacerme sentir como en casa.



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

Resumen .....	2
Abstract.....	3
Introducción .....	4
<b>Capítulo I: Marco teórico .....</b>	<b>9</b>
1.1 Características generales.....	9
1.2 Materiales nanoestructurados .....	9
1.2.1 Clasificación de los materiales nanoestructurados .....	9
1.2.1.1 Materiales cero-dimensionales (0-D) .....	10
1.2.1.2 Materiales uni-dimensionales (1-D) .....	10
1.2.1.3 Materiales bi-dimensionales (2-D) .....	11
1.2.1.4 Materiales tri-dimensionales (3-D).....	11
1.2.2 Síntesis de materiales nanoestructurados.....	12
1.2.2.1 Métodos físicos .....	13
1.2.2.2 Métodos químicos .....	13
1.3 Perovskitas .....	14
1.3.1 Generalidades.....	14
1.3.2 Óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y el factor de tolerancia	15
1.4 Diseño y síntesis de nuevos materiales .....	16
1.4.1 Métodos de síntesis por vía seca .....	17
1.4.2 Métodos de síntesis por vía húmeda.....	17
1.4.2.1 Método sol-gel.....	18
1.4.2.2 Método de Pechini.....	18
1.5 Membranas de alúmina porosa .....	19
1.5.1 Generalidades.....	19
1.5.2 Proceso de anodizado .....	20
1.5.2.1 Anodizado doble (AD) .....	21
1.5.2.2 Anodizado fuerte (AF) .....	22
1.5.3 Mecanismo de crecimiento de óxido y formación de poros .....	22
1.5.4 Auto-ordenamiento de poros .....	24

1.5.5	Parámetros característicos de una membrana de alúmina porosa con patrón de poros auto-ordenados .....	25
1.5.6	Aplicaciones de membranas de alúmina porosa (MAPs).....	25
1.6	Rellenado de MAPs.....	26
1.6.1	Técnica de mojado de poros .....	28
<b>Capítulo II: Materiales y métodos .....</b>		<b>30</b>
2.1	Metodología de trabajo experimental .....	30
2.2	Equipamiento y acondicionamiento de la muestra para la síntesis de MAPs .....	30
2.2.1	Fuentes de tensión.....	31
2.2.1.1	Fuentes de tensión para anodizado doble (AD).....	31
2.2.1.2	Fuentes de tensión para anodizado fuerte (AF).....	32
2.2.2	Sistemas de enfriamiento (SE).....	32
2.2.2.1	SE para AD .....	32
2.2.2.2	SE para AF.....	34
2.2.3	Celda de anodizado o síntesis .....	35
2.2.4	Pretratamiento de la muestra .....	36
2.3	Síntesis de MAPs.....	37
2.3.1	Síntesis por AD .....	37
2.3.2	Síntesis por AF .....	39
2.4	Síntesis de perovskitas empleando el método sol-gel.....	40
2.4.1	Síntesis de perovskitas masivas .....	40
2.4.1.1	Síntesis sol-gel por descomposición de citratos metálicos .....	40
2.4.1.2	Síntesis sol-gel por descomposición de tartratos metálicos.....	41
2.4.2	Síntesis de perovskitas embebidas en MAPs.....	41
2.4.2.1	Tratamiento para la remoción de aluminio.....	42
2.4.2.2	Tratamiento para ensanchamiento de poros .....	43
2.4.2.3	Método de relleno de MAPs (empleando un equipo de succión al vacío) y tratamiento térmico .....	43
2.5	Disolución de la matriz o MAP.....	45
2.6	Técnicas de caracterización.....	45
2.6.1	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) .	45

2.6.2	Difracción de Rayos X (DRX) .....	47
2.6.3	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) .....	48
<b>Capítulo III: Resultados y discusión .....</b>		<b>52</b>
3.1	Fuentes de tensión.....	52
3.1.1	Síntesis por anodizado fuerte (AF) .....	52
3.2	Sistemas de enfriamiento (SE).....	52
3.2.1	Síntesis por AD .....	52
3.2.2	Síntesis por AF .....	54
3.3	Pretratamiento de las MAPs.....	54
3.4	Síntesis de las MAPs .....	54
3.4.1	Síntesis por AD .....	55
3.4.2	Síntesis por AF .....	59
3.5	Síntesis de perovskitas .....	63
3.5.1	Síntesis de perovskitas masivas .....	64
3.5.1.1	Síntesis sol-gel por descomposición de citratos .....	64
3.5.1.2	Síntesis sol-gel por descomposición de tartratos.....	68
3.6	Transiciones de fase y caracterización de las MAPs.....	72
3.7	Síntesis de la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAPs .....	77
3.7.1	Pretratamiento a 900 °C.....	77
3.7.2	Calcinación a la temperatura final de síntesis .....	82
<b>Capítulo IV: Conclusiones y perspectivas futuras .....</b>		<b>91</b>
4.1	Conclusiones generales .....	91
4.2	Perspectivas futuras.....	92
<b>Bibliografía .....</b>		<b>93</b>
<b>Anexos .....</b>		<b>106</b>
Anexo 1: Parámetros que caracterizan a una membrana de alúmina porosa con patrón de poros auto-ordenados .....		107
Anexo 2: Cálculos para la obtención del producto: $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ .....		108
Anexo 2A: Perovskita masiva por descomposición de citratos metálicos .....		110

Anexo 2B: Perovskita masiva por descomposición de tartratos metálicos.....	110
Anexo 2C: Perovskita embebida en MAP por descomposición de citratos metálicos.....	111
Anexo 2D: Perovskita embebida en MAP por descomposición de tartratos metálicos.....	111
Anexo 3: Índices de la calidad del refinamiento o factores de acuerdo obtenidos por método Rietveld .....	112
Anexo 4: Cursos realizados .....	115
Obligatorios.....	115
Electivos.....	115
Seminarios .....	116
Jornadas o talleres .....	117
Anexo 5: Presentaciones a congresos .....	119
Nacionales .....	119
Internacionales.....	121



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1:</b> Parámetros de celda unidad y factores de acuerdo obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de la muestra estudiada por DRX a temperatura ambiente. ....	65
<b>Tabla 3.2:</b> Valores de porcentaje en peso de los elementos encontrados en la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ empleando ácido cítrico como agente de coordinación. ....	67
<b>Tabla 3.3:</b> Valores de porcentaje en peso de los elementos encontrados en la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ empleando ácido tartárico como agente de coordinación. ....	70
<b>Tabla 3.4:</b> Composición elemental porcentual de la muestra $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP con ácido cítrico como agente de coordinación. ....	84
<b>Tabla 3.5:</b> Composición elemental porcentual de la muestra $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP con ácido tartárico como agente de coordinación. ....	87
<b>Tabla A1.1:</b> Parámetros que caracterizan una MAP con patrón de poros auto-ordenados. ....	107
<b>Tabla A2.1:</b> Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas masivas por descomposición de citratos metálicos. ....	110
<b>Tabla A2.2:</b> Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas masivas por descomposición de tartratos metálicos. ....	110
<b>Tabla A2.3:</b> Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas embebidas en MAPs por descomposición de citratos metálicos. ....	111
<b>Tabla A2.4:</b> Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas embebidas en MAPs por descomposición de tartratos metálicos. ....	111
<b>Tabla A3.1:</b> Índices de la calidad del ajuste o factores de acuerdo. ....	112

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1.1:</b> Materiales heterogéneos nanoestructurados con diferentes morfologías .....	12
<b>Fig. 1.2:</b> Síntesis de materiales nanoestructurados mediante “ <i>Top-down</i> ” y “ <i>Bottom-Up</i> ” .....	13
<b>Fig. 1.3:</b> Estructura ideal de la perovskita.....	15
<b>Fig. 1.4:</b> Esquema de membrana de alúmina porosa y sus parámetros característicos.....	20
<b>Fig. 1.5:</b> Esquema del proceso de doble anodizado electroquímico utilizado en la síntesis de películas de alúmina porosa con poros altamente ordenados: a) electropulido, b) primer anodizado, c) decapado y, d) segundo anodizado .....	21
<b>Fig. 1.6:</b> Esquema del proceso de anodizado electroquímico con rampa de voltaje continuo utilizado en la síntesis de películas de alúmina porosa.....	22
<b>Fig. 1.7:</b> Mecanismo de crecimiento de óxido y formación de poros. ....	23
<b>Fig. 1.8:</b> Esquema que muestra la estructura típica de MAPs y las principales aplicaciones para este material nanoestructurado .....	26
<b>Fig. 1.9:</b> Enfoques para modificar superficies de MAPs mediante técnicas químicas húmedas y en fase gaseosa .....	27
<b>Fig. 2.1:</b> Esquema de la metodología experimental desarrollada en el presente trabajo de investigación. ....	30
<b>Fig. 2.2:</b> a) Fuente de tensión para AD, b) conectores tipo banana. ....	31
<b>Fig. 2.3:</b> a) Componentes de la fuente de tensión para AF, b) placa Arduino y esquema del circuito eléctrico construido.....	32
<b>Fig. 2.4:</b> Esquema de sistema de enfriamiento para AD. Los valores mostrados corresponden a magnitudes medidas en centímetros. ....	33
<b>Fig. 2.5:</b> Sistemas de Enfriamiento: a) SE-1, b) SE-2 y, c) SE-3.....	33
<b>Fig. 2.6:</b> Baño refrigerante de marca Numak-Neocientífica S.A. ....	34

<b>Fig. 2.7:</b> Sistema de enfriamiento (SE-1) utilizado para la síntesis de MAPs por AD.....	34
<b>Fig. 2.8:</b> Sistema de enfriamiento utilizado para la síntesis de MAPs por AF..	35
<b>Fig. 2.9:</b> Celda de síntesis y sus componentes: a) base de acero inoxidable, b) cuerpo o celda, c) complemento de celda y, d) grilla de dióxido de titanio recubierta con platino.....	35
<b>Fig. 2.10:</b> Lámina de aluminio de alta pureza de marca Alfa Aesar-Puratronic®, de la que se obtienen las piezas circulares.....	36
<b>Fig. 2.11:</b> Esquema representativo de las etapas comprendidas en el lavado de los discos de aluminio.....	36
<b>Fig. 2.12:</b> Esquema representativo del proceso de electropulido de los discos de aluminio.....	37
<b>Fig. 2.13:</b> Esquema representativo del proceso de primer anodizado.....	38
<b>Fig. 2.14:</b> Esquema representativo del proceso de decapado.....	38
<b>Fig. 2.15:</b> Esquema representativo del proceso de segundo anodizado.....	39
<b>Fig. 2.16:</b> Esquema representativo del proceso de síntesis de MAPs mediante el método de AF.....	39
<b>Fig. 2.17:</b> Formación del gel precursor de la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ .....	41
<b>Fig. 2.18:</b> a) Vista superior y, b) vista inferior de una MAP.....	42
<b>Fig. 2.19:</b> Esquema representativo del proceso de remoción de aluminio metálico presente en la cara inferior de una MAP.....	42
<b>Fig. 2.20:</b> Equipo de succión al vacío empleado para el rellenado de MAPs con la solución precursora.....	43
<b>Fig. 2.21:</b> Procedimiento para sintetizar la perovskita embebida $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ : a) colocación de la MAP dentro del equipo de succión al vacío, b) preparación de la solución precursora, c) remoción del borde de aluminio para efectuar el posterior tratamiento térmico.....	44
<b>Fig. 2.22:</b> Proceso de rellenado de una MAP empleando el sistema de succión al vacío.....	44
<b>Fig. 2.23:</b> Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido.....	46

<b>Fig. 2.24:</b> Microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss Sigma FEG del LAMARX-FaMAF-UNC. ....	46
<b>Fig. 2.25:</b> Difractómetro de rayos X PANalytical X'pert Pro del INFIQC-FCQ-UNC. ....	48
<b>Fig. 2.26:</b> Tipos de vibraciones moleculares .....	49
<b>Fig. 2.27:</b> Espectrómetro IFS 28 FT-IR Bruker del INFIQC-FCQ-UNC. ....	50
<b>Fig. 3.1:</b> Curvas de termalización correspondientes a los sistemas de enfriamiento utilizados en la síntesis de MAPs por AD. ....	53
<b>Fig. 3.2:</b> Micrografías de una MAP de 40 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AD: a) cara superior (magnificación 148,52 kX), b) cara superior (magnificación 87,95 kX), c) cara inferior (magnificación 59,37 kX) y, d) corte transversal (magnificación 2,41 kX), en donde se indica el espesor del óxido	55
<b>Fig. 3.3:</b> Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.2b: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro. ....	56
<b>Fig. 3.4:</b> Micrografías de una MAP de 40 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AD y tratada químicamente con $H_3PO_{4(ac)}$ 20% V/V durante 10 minutos: a) magnificación 29,28 kX y, b) magnificación 65,88 kX. ....	57
<b>Fig. 3.5:</b> Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.4b para una MAP sintetizada a 40 V por AD y tratada químicamente con $H_3PO_{4(ac)}$ 20% V/V por 10 minutos: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro. ....	58
<b>Fig. 3.6:</b> Micrografías de una MAP de 100 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AF: a) cara superior (magnificación 57,16 kX), b) cara inferior (magnificación 22,87 kX), c) cara inferior (magnificación 12,81 kX) y, d) corte transversal (magnificación 5,87 kX) en donde se indica el espesor estimado del óxido. ....	59
<b>Fig. 3.7:</b> Micrografías de la cara superior de una MAP de 100 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AF y tratada químicamente con $H_3PO_{4(ac)}$ 20% V/V por 80 minutos: a) magnificación 22,87 kX y, b) magnificación 57,16 kX..	60
<b>Fig. 3.8:</b> Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.7b: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro. ....	61
<b>Fig. 3.9:</b> Micrografías de la cara inferior de una MAP con diámetro promedio de poros de 100 nm sintetizada por AF y tratada químicamente con $H_3PO_{4(ac)}$ 20%	

V/V durante 80 minutos: a) magnificación 7,62 kX y, b) magnificación 22,87 kX. .....	62
<b>Fig. 3.10:</b> Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.9b para una MAP con diámetro promedio de poros de 100 nm sintetizada por AF y tratada químicamente con H <sub>3</sub> PO <sub>4(ac)</sub> 20% V/V durante 80 minutos: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro. ....	62
<b>Fig. 3.11:</b> Refinamiento por análisis Rietveld de los datos de DRX tomados a temperatura ambiente de la muestra SrCo <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> sintetizada por el método sol-gel (descomposición de citratos) y calcinada a 1100 °C. ....	65
<b>Fig. 3.12:</b> Micrografías de la muestra masiva SrCo <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> sintetizada por el método sol-gel (descomposición de citratos): a) magnificación 5,72 kX, b) magnificación 11,43 kX, c) magnificación 22,87 kX y, d) magnificación 59,51 kX. .....	66
<b>Fig. 3.13:</b> Espectro de EDS correspondiente al óxido mixto masivo SrCo <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> sintetizado por el método sol-gel (descomposición de citratos). .....	67
<b>Fig. 3.14:</b> Comparación entre los patrones de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas con diferentes agentes de coordinación y a diferentes temperaturas. .....	68
<b>Fig. 3.15:</b> Micrografías de la muestra masiva SrCo <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> sintetizada por el método sol-gel (descomposición de tartratos): a) magnificación 1,14 kX, b) magnificación 11,43 kX, c) magnificación 22,87 kX y, d) magnificación 114,33 kX. .....	69
<b>Fig. 3.16:</b> Espectro de EDS correspondiente al óxido mixto masivo SrCo <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> sintetizado por el método sol-gel (descomposición de tartratos). .....	70
<b>Fig. 3.17:</b> Espectros FT-IR de las perovskitas masivas SrCo <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub> sintetizadas a partir del método sol-gel empleando los diferentes agentes de coordinación.....	71
<b>Fig. 3.18:</b> Esquema representativo de los intervalos generales de temperaturas a las que ocurren transiciones de fases en Al <sub>2</sub> O <sub>3(s)</sub> .....	72
<b>Fig. 3.19:</b> MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro (~50 nm de diámetro promedio final): a) sin tratamiento térmico (magnificación 29,28 kX), b) 900 °C (magnificación 22,87 kX), c) 975 °C (magnificación 22,87 kX) y, d) 1100 °C (magnificación 22,87 kX). ....	73

<b>Fig. 3.20:</b> Diámetro promedio de poro obtenido por estadística realizada sobre la micrografía de la figura 3.19b. ....	74
<b>Fig. 3.21:</b> Patrones de DRX correspondientes a las MAPs sintetizadas por AD a partir de Al AP y sometidas a diferentes temperaturas. ....	75
<b>Fig. 3.22:</b> Espectros FT-IR correspondientes a las MAPs sintetizadas por AD a partir de Al AP y sometidas a diferentes temperaturas. ....	76
<b>Fig. 3.23:</b> Micrografías de la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 900 °C: a) con ácido cítrico (magnificación 114,33 kX), b) con ácido tartárico (magnificación 114,33 kX), c) con ácido cítrico expuesta a $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ 4,0 M (magnificación 100,00 kX) y, d) con ácido tartárico expuesta a $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ 4,0 M (magnificación 114,33 kX). ....	77
<b>Fig. 3.24:</b> Espectros de EDS correspondientes a la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro: a) con ácido cítrico, b) con ácido tartárico, c) con ácido cítrico expuesta a $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ 4,0 M y, d) con ácido tartárico expuesta a $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ 4,0 M. ....	79
<b>Fig. 3.25:</b> Patrones de DRX pertenecientes a las muestras sintetizadas a 900 °C durante 12 h en atmósfera de aire utilizando distintos agentes de coordinación. Las curvas azul y fucsia representan los difractogramas obtenidos luego de la disolución parcial con $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$ 4,0 M. ....	80
<b>Fig. 3.26:</b> Difractograma obtenido para la muestra inmersa en gel precursor de ácido cítrico, calcinada a 900 °C durante 12 h y disuelta en medio básico, junto con las reflexiones de Bragg de las fases sugeridas por la base de datos. ....	81
<b>Fig. 3.27:</b> Difractograma obtenido para la muestra inmersa en gel precursor de ácido tartárico, calcinada a 900 °C durante 12 h y disuelta en medio básico, junto con las reflexiones de Bragg de las fases sugeridas por la base de datos. ....	82
<b>Fig. 3.28:</b> Micrografías de la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 1100 °C: a) magnificación 57,16 kX y, b) magnificación 114,33 kX. ....	83
<b>Fig. 3.29:</b> Espectro de EDS correspondiente a la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 1100 °C. ....	83
<b>Fig. 3.30:</b> Refinamiento Rietveld de los datos de DRX correspondientes a la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en alúmina porosa, sintetizada a partir de una solución con ácido cítrico como agente de coordinación y sometida a 1100 °C en aire durante 24 h. ....	85

<b>Fig. 3.31:</b> Micrografías de la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 975 °C: a) magnificación 38,11 kX y, b) magnificación 51,52 kX.....	85
<b>Fig. 3.32:</b> Espectro de EDS correspondiente a la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 975 °C.....	86
<b>Fig. 3.33:</b> Refinamiento Rietveld de los datos de DRX correspondientes a la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en alúmina porosa, sintetizada a partir de una solución con ácido tartárico y sometida a 975 °C en aire durante 36 h.....	88
<b>Fig. 3.34:</b> Espectros FT-IR para MAPs y perovskitas embebidas en MAPs. ...	89

## ***Abreviaturas y Símbolos***

0-D	Cero-dimensional
1-D	Uni-dimensional
2-D	Bi-dimensional
3-D	Tri-dimensional
AD	Anodizado doble
AF	Anodizado fuerte
ALD	Deposición de capa atómica
AP	Alta Pureza
AFM	Microscopía de fuerza atómica
CB	Capa barrera
CVD	Deposición química de vapor
d	Diámetro de poro
D	Distancia inter-poro
DRX	Difracción de rayos X
E	Campo eléctrico
e/c	Interfase electrolito-cátodo
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
EG	Etilenglicol
FAD	Modelo de disolución asistida por campo
FE-SEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
ICDD	“International centre for diffraction data”
ICSD	“Inorganic crystal structure database”
IT-SOFCs	Celdas de combustible de óxido sólido de temperatura Intermedia
MAP	Membrana de alúmina porosa
MIECs	Conductores mixtos iónico-electrónicos
m/o	Interfase metal-óxido



MOFs	Estructuras metal-orgánicas
NTs	Nanotubos
NWs	Nanoalambres
o/e	Interfase óxido-electrolito
PDF	“Powder diffraction files”
PMMA	Polimetacrilato de metilo
PSCs	Celdas solares de perovskita
SOFCs	Celdas de combustible de óxido sólido
SE	Sistema de enfriamiento

# Resumen

---

La perovskita cúbica de alta temperatura  $\text{SrCoO}_3$  es un material prometedor como cátodo constituyente de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), debido a su alta conductividad eléctrica y flujo de permeación de oxígeno. Tradicionalmente, las SOFCs operan por encima de los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , pero estas elevadas temperaturas pueden causar problemas, como la sinterización de los materiales o reacciones interfaciales entre los electrodos y el electrolito. Para evitarlo, es deseable operar las celdas en un intervalo de temperatura intermedia entre  $550$  y  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , conformando así las llamadas celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs). Sin embargo, la disminución de la temperatura de operación conduce a una significativa caída en el potencial de celda. Además, la perovskita  $\text{SrCoO}_3$  no es estable por debajo de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que provoca una transición de la fase cúbica-3C a la fase hexagonal-2H, esta última de naturaleza aislante. Para evitar esta transición, se busca sustituir parte del sitio de cobalto por iones de alto estado de oxidación. La introducción de hasta un 5% de átomos dopantes en las posiciones de Co evita completamente la estabilización de la fase hexagonal, lo que constituye una de las principales mejoras requeridas para la comercialización de IT-SOFCs, razón que motiva el desarrollo de nuevos conductores mixtos iónico-electrónicos (MIECs) por tener mayor rendimiento.

Por otra parte, los materiales nanoestructurados exhiben llamativas propiedades superlativas respecto de las que poseen los materiales masivos. Además, cuando los nanomateriales se organizan en arreglos regulares, se agregan efectos de proximidad y ordenamiento, por lo que las propiedades macroscópicas se vuelven sensibles a la configuración geométrica del conjunto.

Ambas razones condujeron a plantear el objetivo central de este trabajo: diseñar, sintetizar y caracterizar el óxido mixto con estructura tipo perovskita ( $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ ), embebido en membranas de alúmina porosa (MAPs).

En una primera etapa, se sintetizaron MAPs mediante el método de anodizado doble de aluminio de alta pureza, presentando poros con un alto grado de ordenamiento. Posteriormente, fueron inmersas en soluciones precursoras conteniendo los cationes de interés, mediante el método de “mojado de poros”, y gelificadas a través del método de descomposición de citratos o tartratos. De esta manera, pudo sintetizarse el óxido mixto  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ , al cual se le realizó la caracterización estructural mediante análisis Rietveld de los patrones de DRX, morfológica mediante FE-SEM, elemental por medio de EDS y espectroscópica, empleando FT-IR.

# Abstract

---

The high temperature cubic perovskite  $\text{SrCoO}_3$  is a promising material as a cathode constituent of solid oxide fuel cells (SOFC), due to its high electrical conductivity and oxygen permeation flow. Traditionally, SOFCs operate above  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , but these high temperatures can lead to problems such as the sintering of materials or interfacial reactions between the electrodes and the electrolyte. In order to avoid them, it is desirable to operate the cells in an intermediate temperature range between  $550$  and  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , generating the so-called intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). However, the decrease of the operating temperature produces a significant drop in cell potential. In addition,  $\text{SrCoO}_3$  is not stable below  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . This behavior gives rise to a transition from the cubic-3C phase to the hexagonal-2H phase, this latter of an insulating nature. To prevent this transition, an efficient strategy consists of replacing part of the cobalt site with ions of high oxidation state. Thus, the introduction of up to 5% of doping atoms in the Co positions avoids the stabilization of the hexagonal phase, constituting one of the main improvements required for the marketing of IT-SOFCs.

On the other hand, nanostructured materials exhibit striking properties, due to their extremely small size. In fact, they exhibit properties that are different from the corresponding bulk materials. In addition, when nanomaterials are organized in regular arrangements, effects of proximity and order are added, so that the macroscopic properties become sensitive to the geometric configuration of the whole system.

Both reasons led to the main goal of this work: to design, synthesize and characterize mixed oxides with perovskite structure ( $\text{SrCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ ), embedded inside porous anodic aluminum oxide (AAO).

In a first stage, AAO templates were synthesized by means of the high purity aluminum double anodized method. Through this latter, a high degree of pores ordering was obtained. Subsequently, the AAO templates were immersed into precursor solutions containing the cations of interest, by applying the "pore wet" method and followed by a gelification process based on the citrate or tartrate decomposition method. In this way, the mixed oxide  $\text{SrCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$  could be successfully synthesized. Structural characterization was performed by Rietveld's analysis of the XRD patterns, while morphological, elemental and spectroscopic characterizations were carried out by FE-SEM, EDS and FT-IR, respectively.

# Introducción

---

Los materiales nanoestructurados “diseñados a medida” exhiben novedosas y llamativas propiedades, revolucionando tanto las ciencias básicas como las aplicadas por sus potenciales impactos en diversas disciplinas. Esto se debe a que los materiales nanoestructurados tienen propiedades sobresalientes o distintas a las de los materiales masivos [1–3]. Además, cuando los nanomateriales se organizan en arreglos regulares, se agregan efectos de proximidad y ordenamiento, por lo que las propiedades macroscópicas se vuelven sensibles a la configuración geométrica del conjunto. Por ello y debido a la complejidad inherente al comportamiento de los sistemas nanoscópicos, es necesario abordar un estudio detallado e interdisciplinario que permita alcanzar un entendimiento integral de los mismos.

En los últimos años, ha habido un creciente impulso enfocado en el desarrollo de métodos de fabricación de nanoestructuras para diversas aplicaciones, tales como almacenamiento ultra denso de información, llaves magnéticas, biosensores, fluidos magnéticos, catálisis, biotecnología, biomedicina, imágenes por resonancia magnética, almacenamiento de datos, remediación ambiental, entre otros [4–11]. En especial, existe una fuerte motivación por explorar las propiedades de óxidos mixtos nanoestructurados de tipo perovskita ( $ABO_3$ ), debido a su potencial implementación en dispositivos para conversión o almacenamiento de energía. En efecto, recientes investigaciones han mostrado que nanotubos (NTs) basados en óxidos de manganeso y tierras raras, obtenidos mediante técnica de mojado de poros [12, 13], nanoalambres (NWs) monocristalinos de  $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ , sintetizados por métodos hidrotermales [14] y nanocubos monocristalinos de  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  [15], son prometedores para su empleo como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) [1], por presentar una gran superficie específica.

En adición, Sacanell y colaboradores [16] investigaron sobre la síntesis de NTs de  $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$  y  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_3$ , que presentaron una significativa actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno, conductividad mixta iónica-electrónica, en el intervalo de temperatura de operación de las celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs). Dichos materiales fueron obtenidos por inmersión de moldes de policarbonato, con diámetro de poros de 100, 200, 400 y 800 nm, en un líquido precursor seguido de un apropiado tratamiento térmico asistido por microondas [12, 13, 16]. Asimismo, otros autores informaron la síntesis por sol-gel de nanopartículas, películas delgadas, nanotubos y nanoalambres de la perovskita  $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$ . Los NTs y NWs se obtuvieron rellenando poros de 100 nm y 40-60 nm respectivamente, dispuestos en una membrana de alúmina porosa (MAP) [17].

En particular, la perovskita  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  es un importante compuesto para el desarrollo de una serie de materiales funcionales. Este material base puede doparse y, según la naturaleza del elemento dopante y el grado de dopaje, el material puede formar conductores mixtos iónico-electrónicos (MIEC) [18], ferromagnéticos [19] o termoeléctricos [20]. El  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  presenta varias estructuras de fase, siendo el óxido con fase cúbica el que presenta la conductividad iónica y de oxígeno más alta a  $\sim 950$  °C [21]. Sin embargo, esta fase no es estable a temperaturas inferiores a 900 °C y sufre una transición a una fase dieléctrica hexagonal-2H [22]. Afortunadamente, la fase cúbica de alta temperatura puede retenerse a temperaturas más bajas, mediante la introducción de incluso un 5% en moles de átomos dopantes en las posiciones de Co, evitando de esta manera la estabilización de la fase 2H hexagonal competitiva. Por lo tanto, la inclusión de un catión altamente cargado en la posición octaédrica induce efectos de repulsión electrostática que desestabilizan la configuración hexagonal [23] y asegura una mayor conductividad iónica. En este marco, hay varios artículos que analizan el efecto de las sustituciones parciales de cobalto por  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  [24],  $\text{Nb}^{5+}$  [25],  $\text{Sb}^{5+}$  [23],  $\text{Mo}^{6+}$  [26] o  $\text{Ta}^{5+}$  [27], en los cuales se reporta la estabilización de la fase cúbica a temperatura ambiente. Estos nuevos materiales muestran una alta conductividad eléctrica y reducen las variaciones de vacantes de oxígeno en comparación con el  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  sin dopar.

Por otro lado, en los últimos años se ha dado un significativo crecimiento en cuanto a la investigación de celdas solares híbridas basadas en perovskitas (PSCs, por sus siglas en inglés) y moldes o plantillas porosas [28]. La eficiencia de las PSCs se ha incrementado optimizando la composición de la perovskita, el método de deposición y haciendo modificaciones en la arquitectura del dispositivo [29]. Así, Bi y colaboradores [30, 31] prepararon películas de perovskita de alta calidad electrónica empleando polimetacrilato de metilo (PMMA) como plantilla para controlar la nucleación y el crecimiento de cristales, alcanzando un 21,6% de eficiencia. Este es un antecedente, que sumado a otros, demuestra que el uso de plantillas o moldes puede mejorar la estabilidad y las propiedades de estos dispositivos, siendo actualmente la alúmina porosa el material más empleado [32], por su versatilidad, bajo costo de producción y fácil implementación.

Algunos ejemplos que pueden citarse son el de Si y colaboradores [33], que emplearon una capa aislante delgada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para separar la capa de transporte de electrones y la capa de perovskita, logrando mejorar la eficiencia de la PSC. Además, comprobaron que el uso de esta capa aislante disminuye significativamente la velocidad de degradación de la perovskita. De igual manera, Dong y colaboradores [34] reportaron que el empleo de capas compactas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejoran la estabilidad y eficiencia de las PSC orgánicas e inorgánicas. Conjuntamente, otros estudios afirman que cuando el dispositivo es

mesoporoso tiene mejor estabilidad [35], que el espesor de la capa mesoporosa está directamente relacionado con la estabilidad de los dispositivos [36], y que el reemplazo de  $\text{TiO}_2$  por alúmina mesoporosa mejora enormemente la estabilidad de las PSCs bajo iluminación [37], entre otras ventajas.

Los materiales mencionados constituyen sólo algunos ejemplos de los considerables esfuerzos realizados para desarrollar métodos de preparación de nanomateriales con diámetros bien definidos y homogéneos [38, 39]. De esta manera, la propuesta de métodos que permitan realizar cambios de manera controlada en los tamaños de estos sistemas, podría dar lugar a nuevas propiedades físicas y a novedosas posibilidades para sintonizarlas a medida para su uso en distintas aplicaciones [40, 41].

En cuanto a las técnicas que permiten una modificación controlada de las propiedades de un sistema a nivel nanométrico, existe un amplio marco de posibilidades: deposición por capa atómica, sol-gel, electrodeposición, deposición química en fase vapor, síntesis hidrotermal, entre otras. Los mencionados métodos de síntesis, en su mayoría son muy sofisticados o poco accesibles a los investigadores. Sin embargo, existen alternativas que son eficientes y de fácil implementación en el laboratorio para la fabricación de nanoestructuras, siendo las más empleadas la electrodeposición y la impregnación por vacío en moldes o plantillas. Por un lado, la electrodeposición con un costo relativamente bajo, implica un mínimo requerimiento de energía, ya que en la mayoría de los casos las electrodeposiciones son realizadas a temperatura ambiente, o próxima a ella [38–41]. Por otro lado, la impregnación por vacío, con costos relativamente bajos y alta eficiencia, resulta ser de implementación medianamente sencilla. En este último caso, se utilizan preferentemente como soporte, plantillas de policarbonato o de alúmina porosa [42–44].

En el presente trabajo, se abordó un estudio estratégico desde lo interdisciplinar; así pues, el objetivo general del mismo se enmarcó en el diseño, síntesis y caracterización estructural y fisicoquímica de estructuras tipo perovskita, sintetizadas en membranas de alúmina mesoporosa, cuya potencial aplicación está encaminada hacia el diseño de dispositivos que puedan transformar o acumular energía. Para ello, fue necesario fabricar y caracterizar plantillas nanoestructuradas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), en donde se sintetizaron los óxidos mixtos tipo perovskita. Para ello, se estudió la influencia del control ejercido sobre los distintos parámetros que intervienen en los procesos de fabricación (tensión aplicada, temperatura de anodización, composición y concentración del medio ácido electrolítico) sobre las características de estos materiales, tales como, porosidad, diámetro de poro, distancia inter-poro y espesor. Asimismo, los diferentes métodos de síntesis de las perovskitas

propuestas. Para el mencionado fin, se trabajó en etapas, cumpliendo con los siguientes objetivos específicos:

- Fabricar MAPs con diámetro de poros de 40 y 100 nm.
- Estudiar mediante FE-SEM las propiedades estructurales y morfológicas de las membranas fabricadas en distintas condiciones.
- Sintetizar por métodos húmedos (método de Pechini), óxidos mixtos unidimensionales con estructura de tipo perovskita.
- Estudiar las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).

A continuación se presenta el desarrollo de este trabajo de investigación, organizado de la siguiente manera:

En el Capítulo I, se describen el marco teórico del tema, abordando características generales de los materiales nanoestructurados, perovskitas y membranas de alúmina porosa.

En el Capítulo II, se especifican los métodos de síntesis y caracterización, tanto de perovskitas como de membranas de alúmina porosa. Asimismo, se describen los métodos de rellenado de membranas, disolución y caracterización de la estructura final. Además, se detallan las técnicas de caracterización: DRX, FE-SEM, EDS y FT-IR.

En el Capítulo III, se muestran los resultados obtenidos con su respectiva discusión para cada etapa del proceso.

Por último, en el Capítulo IV se presentan las conclusiones y proyecciones futuras.

# **CAPÍTULO I**

## **Marco teórico**



# Capítulo I: Marco teórico

## 1.1 Características generales

Los avances tecnológicos surgidos en los años ´80 permitieron el desarrollo del microscopio de barrido de efecto túnel, con el cual, en primera instancia, fue posible captar imágenes de la estructura atómica de la materia [45]. El posterior perfeccionamiento y desarrollo de nuevos equipos instrumentales proveyeron la capacidad para manipular la materia a escala nanométrica. Dicha manipulación ha permitido ejercer un control sobre sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, orientando así el desarrollo y mejora de nuevos materiales, denominados materiales nanoestructurados o nanomateriales [46–48].

En la década de los ´90 surgió el interés de la comunidad por el diseño inteligente de materiales con nuevas funcionalidades, logrando avances sustanciales para la síntesis y el procesamiento de nanomateriales. Actualmente se reconoce que las propiedades de los nanomateriales están directamente relacionadas con su composición química, tamaño y forma [48].

## 1.2 Materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados son materiales que poseen al menos una de sus dimensiones en el intervalo de la nanoescala (entre 1 y 100 nanómetros) y que manifiestan propiedades mecánicas, físicas o químicas diferentes a los materiales masivos o en su defecto, pueden adquirir novedosas propiedades. Además, si estos nanomateriales se organizan en arreglos regulares, se añaden efectos de proximidad y ordenamiento, por lo que las propiedades macroscópicas se vuelven sensibles a la configuración geométrica del conjunto [1–3, 49, 50].

### 1.2.1 Clasificación de los materiales nanoestructurados

Los nanomateriales pueden ser enmarcados en gran diversidad de criterios o parámetros, como por ejemplo: su funcionalidad, forma, tamaño, tipo de material, dimensiones, topografía, reactividad, entre otros. Esto desencadena un sinnúmero de posibilidades en cuanto a su clasificación. A pesar de ello, actualmente existen criterios de clasificación bastante arraigados, entre los que podemos citar el descrito por López y Valcárcel [51], que cataloga a los nanomateriales en cuatro grandes grupos, según: el tipo de material, el uso de nanomateriales como analitos, el alcance analítico de acuerdo a sus propiedades

y, el aprovechamiento del tamaño nanométrico. Esto, a su vez, lleva a precisar tres tipos de sistemas analíticos: nanotecnológicos, nanométricos y nanosistemas analíticos. Esta forma de clasificación puede exhibir una complejidad inherente, ya que conlleva una división en varios subgrupos o familias.

La clasificación reportada por Pokropivny y Skorokhod [50], es posiblemente la más fácil de comprender. Ésta está dada en base a las dimensiones del nanomaterial; estableciendo cuatro categorías: 0-D, 1-D, 2-D y 3-D, indicándose con esta nomenclatura, cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. En este punto es necesario aclarar que la 3-D hace referencia a aquellos materiales en los que se utilizan nanoestructuras (0-D, 1-D ó 2-D) como bloques de construcción, replicados en las tres direcciones del espacio de forma ordenada [52].

#### **1.2.1.1 Materiales cero-dimensionales (0-D)**

Las estructuras denominadas cero-dimensionales, se refieren a aquellas que poseen las tres dimensiones en el rango de la nanoescala. A este grupo pertenecen las nanopartículas, que son nanoestructuras amorfas o semicristalinas de entre 10 nm y 1  $\mu\text{m}$ ; nanocristales, que son nanoestructuras monocristalinas de entre 1 y 30 nm y, los nanoclusters, que se diferencian de las nanopartículas, únicamente por su rango de tamaño menor, de entre 1 y 10 nm [47].

#### **1.2.1.2 Materiales uni-dimensionales (1-D)**

Los nanomateriales uni-dimensionales pueden ser definidos como aquellos materiales en los cuales, una de sus dimensiones supera el rango de la nanoescala o aquellos materiales que conservan dos de sus dimensiones en el rango de la nanoescala; es decir, el confinamiento electrónico únicamente se da en dos direcciones; por lo tanto, el movimiento de los electrones está restringido [47]. A este grupo pertenecen, fundamentalmente, los nanohilos, que son estructuras cristalinas alargadas y, los nanotubos, que se refieren a estructuras tubulares con su interior hueco [53–55].

El interés en cuanto a la fabricación de nanomateriales 1-D ha tomado gran impulso, por la diversidad de funcionalidades que éstos pueden presentar. Son candidatos versátiles fácilmente funcionalizables. Así por ejemplo, para aplicaciones en el área de la energía, Mai y colaboradores [56] reportaron que estos sistemas exhiben transporte eléctrico con corriente continua, menor

longitud de difusión de iones y mayor expansión de volumen a comparación de las nanopartículas. Otro ejemplo es el reportado por Huang y Gao [57], donde hacen referencia a las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas de los nanohilos bimetálicos o tipo “core-shell”, prometedoras en sus aplicaciones en celdas solares. Wei y colaboradores [58], investigaron el uso de materiales nanoestructurados uni-dimensionales sintetizados a partir de materiales porosos, como estrategia para obtener elevada área superficial y corta longitud de difusión de iones, lo cual a su vez expande su posible campo de aplicación en sectores como conversión y almacenamiento de energía, detección y almacenamiento de gases, adsorción, catálisis, biodetección, entre otras.

### **1.2.1.3 Materiales bi-dimensionales (2-D)**

Los nanomateriales bi-dimensionales están definidos como aquellos que superan el rango de la nanoescala en dos de sus dimensiones. Asimismo, se definen como nanoláminas, nanocapas y nanofilms cuyo espesor se encuentra dentro del rango de la nanoescala. El confinamiento de electrones está sólo en una dimensión [47, 52]. Estos materiales son interesantes para el desarrollo de sensores, nanoreactores, fotocatalizadores, entre otros, así como también moldes o bloques de construcción para estructuras de otros materiales [59].

El interés por este tipo de nanomateriales se incrementó exponencialmente tras el descubrimiento del grafeno, pues éste presenta una variedad de excepcionales propiedades electrónicas, ópticas, mecánicas y térmicas [60]. Sus actuales aplicaciones impactan en diversas áreas que van desde la miniaturización de dispositivos electrónicos hasta la elaboración de prótesis inteligentes biocompatibles [61].

### **1.2.1.4 Materiales tri-dimensionales (3-D)**

Como ya se mencionó con anterioridad, los nanomateriales tri-dimensionales se refieren a aquellos materiales en los que se emplean nanoestructuras 0-D, 1-D ó 2-D como bloques de construcción. Por tanto, se los puede denominar como nanomateriales “a granel” [47]. La porosidad en este tipo de materiales desempeña un papel importante en cuanto a sus propiedades. Así por ejemplo, las estructuras metal-orgánicas (MOFs, por sus siglas en inglés) porosas, son una gran promesa en cuanto a la adsorción de líquidos y gases, eliminación de componentes tóxicos del combustible, entre otras. En general, su enfoque se ha inclinado a las tecnologías de limpieza, especialmente para purificación de aire y agua residual [62, 63].

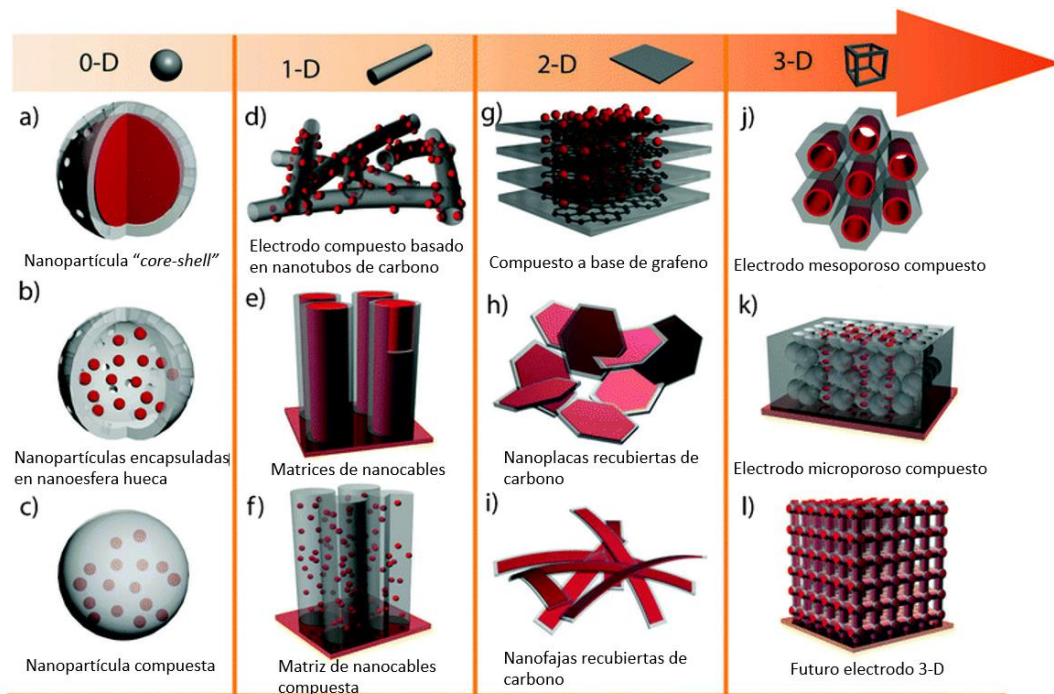


Fig. 1.1: Materiales heterogéneos nanoestructurados con diferentes morfologías [64].

### 1.2.2 Síntesis de materiales nanoestructurados

Para la obtención de materiales nanoestructurados se han establecido de forma teórica, así como también de forma experimental, dos métodos generales: “*top-down*” o *método descendente* y “*bottom-up*” o *método ascendente* [48, 65, 66].

El método “*top-down*” consiste en disminuir el tamaño de agregación de una pieza de gran tamaño (bloque de material), mediante grabado o molienda hasta alcanzar tamaños nanométricos. Con ella se pueden obtener, con gran precisión, dispositivos complejos como microprocesadores o chips. Sin embargo, también tiene cierta limitación, como el requerimiento de gran cantidad de energía y la generación excesiva de desperdicios [65, 66].

Por el contrario, el método “*bottom-up*” consiste en construir materiales de mayor tamaño partiendo de componentes atómicos o moleculares. Es decir, obtener estados de agregación de proporciones nanométricas partiendo de una dispersión molecular o en su defecto, la fabricación de este tipo de estructuras átomo por átomo. El ejemplo más representativo se da en la molécula de ADN. Este método, a comparación del “*top-down*”, tiene requerimientos mínimos de energía, genera pocos desperdicios y sobre todo, permite un mejor control en cuanto a la forma y tamaño de la estructura que se desea obtener [48, 65, 66].

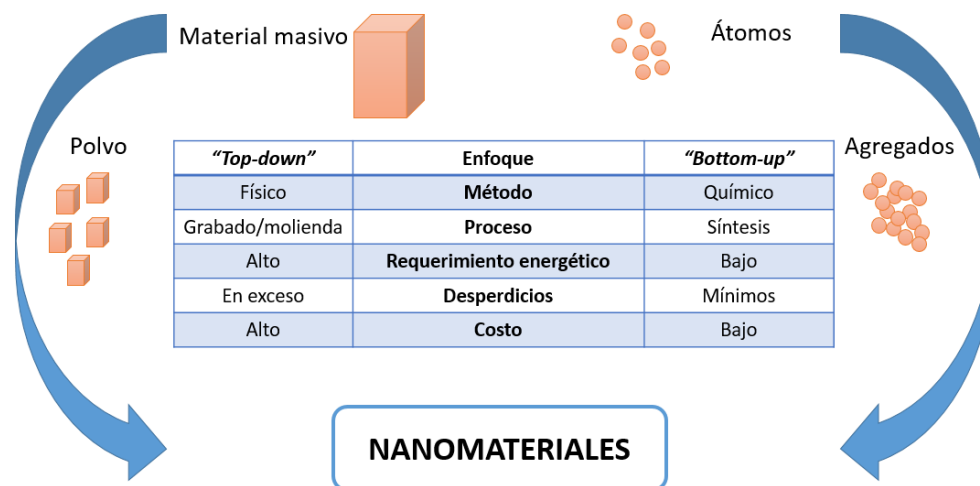


Fig. 1.2: Síntesis de materiales nanoestructurados mediante "Top-down" y "Bottom-Up".

### 1.2.2.1 Métodos físicos

Los métodos físicos permiten la fabricación de materiales nanoestructurados con superficies limpias [47, 52]. Si bien es cierto que estos métodos, por lo general, consumen gran cantidad de energía e implican un requerimiento de tiempo bastante considerable, esto puede evitarse utilizando la estrategia de sintetizar los nanomateriales a elevadas temperaturas. Su principal ventaja radica en que no requieren solventes y las partículas que generan son monodispersas y uniformes [47].

Los métodos físicos para la síntesis y fabricación de nanomateriales son diversos. Entre ellos podemos mencionar: molienda de alta energía con bolas, mezcla en estado fundido, técnicas de evaporación, técnicas de "sputtering", procesos litográficos, plasma caliente y frío, atomización pirolítica, técnica de condensación de fase gaseosa inerte, irradiación con microondas, ablación con láser pulsado, deposición por arco catódico, entre otras [47, 52].

### 1.2.2.2 Métodos químicos

Los métodos químicos han desempeñado un papel importante para el desarrollo de nanomateriales con propiedades tecnológicas. La principal ventaja del empleo de este tipo de métodos radica en la versatilidad para el diseño y la síntesis, ofreciendo una mejor homogeneidad de los componentes químicos a través de la mezcla. Su principal desventaja está en que requiere de un uso continuo de reactivos durante la síntesis, lo cual hace inevitable la introducción de subproductos, por lo que se requieren etapas de purificación posteriores a la

síntesis. A pesar de las mencionadas limitaciones, los métodos químicos tienen cierta predilección, ya que permiten fabricar nanomateriales de forma simple y a bajo costo [47, 52].

Al igual que en los métodos físicos, existe gran diversidad de métodos químicos para la preparación de nanoestructuras, entre los que podemos mencionar: técnicas hidrotermales y solvotermales, reducción fotoquímica, deposición química en fase de vapor, pirólisis láser, técnicas de microemulsión, electrodeposición, técnica sol-gel, entre otros. Se destacan, por su sencillez y versatilidad, la electrodeposición y el método sol-gel.

Existe una gran variedad de clasificaciones y de enfoques para la fabricación de materiales nanoestructurados. Por ello, se hace imprescindible en primera instancia, establecer qué tipo de material se desea obtener, así como también la aplicación a la cual será destinado, pues de ello dependerá la elección de la ruta a seguir para la síntesis de dicho material.

### **1.3 Perovskitas**

#### **1.3.1 Generalidades**

En las últimas décadas, surgió el interés por el estudio de una familia de materiales denominados perovskitas, puesto que las propiedades presentadas por los mismos mostraron ser un punto de inflexión para el desarrollo en múltiples campos de la ciencia y la tecnología [67]. Así por ejemplo, hoy en día, este tipo de materiales lidera investigaciones en cuanto a la superconductividad, magnetorresistencia, la conductividad iónica o propiedades dieléctricas, importantes en las telecomunicaciones y la microelectrónica [68].

La perovskita propiamente dicha corresponde al cristal del mineral  $\text{CaTiO}_3$ , descubierto por el alemán Gustav Rose en 1839 y nombrado en honor del mineralogista ruso Lev A. Perovski [69–71]. Posteriormente, cualquier estructura que estuviera enmarcada bajo la fórmula general  $\text{ABX}_3$  fue denominada “estructura tipo perovskita”; donde A corresponde a un catión grande como un metal alcalino, alcalinotérreo o tierra rara, el cual se ubica en el sitio cubooctaédrico central; B corresponde a un catión más pequeño, como los elementos de transición y se ubica en el interior de los octaedros unidos por los vértices, y X corresponde a un anión de elementos no metálicos, siendo el de oxígeno el más usual [71, 72].

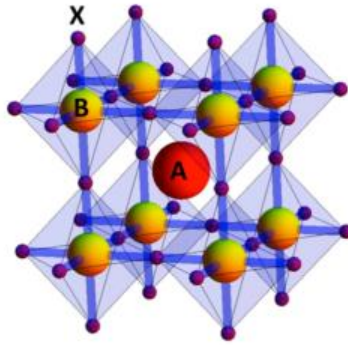


Fig. 1.3: Estructura ideal de la perovskita [71].

La característica fundamental que ha desencadenado un amplio estudio de esta estructura está en su compatibilidad con un gran número de elementos de la tabla periódica, por lo que se ha llegado a denominarla el “camaleón inorgánico” [73]. Así pues, la cantidad de compuestos derivados de la perovskita aumenta enormemente al realizar una sustitución catiónica de los sitios A y B [73]. Es importante tomar en cuenta que no todas las perovskitas ostentan una estructura cúbica ideal, ya que pueden cristalizar en estructuras de menor simetría.

### 1.3.2 Óxidos mixtos con estructura tipo perovskita y el factor de tolerancia ( $t$ )

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita se refieren a aquellas estructuras cuya fórmula general es  $ABO_3$ . Como ya se mencionó con anterioridad, las sustituciones permiten combinar diferentes cationes, pudiendo controlarse distintas propiedades físicas [74, 75]. Un ejemplo de ello lo constituye la perovskita  $LaCoO_3$ , que se comporta como semiconductora hasta una temperatura de 400 K y por encima de ésta, su conductividad va en aumento, alcanzando su máximo entre 823 K y 1200 K. Al superar los 1200 K, su comportamiento es metálico [76]. Otro ejemplo lo constituye el óxido mixto  $SrTiO_3$ , que presenta propiedades magnéticas y dieléctricas [77]. Estos son sólo algunos ejemplos de un sinnúmero de óxidos con estructura de tipo perovskita, los cuales presentan propiedades notables.

Para óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, comúnmente se calcula un parámetro empírico conocido como “factor de tolerancia”. Este factor es empleado para estimar la desviación respecto de a la estructura ideal cúbica, fue introducido por Goldschmidt [78] y respaldado por Galasso [79].

Al asumir que la estructura tipo perovskita es totalmente iónica y suponer que los iones son esferas rígidas en contacto entre sí, el factor puede ser

calculado a partir de las distancias interatómicas A-O y B-O, que se definen como:  $r_A + r_o = \frac{a}{\sqrt{2}}$  y  $r_B + r_o = \frac{a}{2}$  respectivamente, donde  $a$  corresponde al parámetro de celda unitaria cúbica. Por lo tanto, el factor de tolerancia estará regido por la ecuación 1.1:

$$t = \frac{r_A + r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde,  $r_A$  y  $r_B$  representan los radios iónicos de los cationes  $A$  y  $B$ , y  $r_o$  es el radio del anión óxido.

Para el cálculo de  $t$  se emplean los radios iónicos, dependientes del número de coordinación [80]. Cuando este valor es igual a la unidad, se predice una estructura cúbica ideal y cuando se aleja se espera una estructura distorsionada y de menor simetría. Empíricamente se ha encontrado que para el intervalo  $0,80 < t < 1,07$ , la estructura de tipo perovskita es estable [81].

Es importante tener en cuenta que este parámetro es una aproximación bastante buena para predecir la formación y estabilidad de la estructura.

#### 1.4 Diseño y síntesis de nuevos materiales

El diseño de nuevos materiales fundamentado en la rigurosa aplicación de los principios de la cristalografía y la química inorgánica, complementado por un fino análisis estructural con todas las técnicas de difracción de polvos disponibles, nos da una alta probabilidad de sintetizar compuestos que puedan tener propiedades novedosas, tanto desde el punto de vista de la ciencia básica como desde el punto de vista de la tecnología, convirtiendo a esta área en un campo de interés multidisciplinario [82]. La etapa de diseño implica la identificación del tipo de estructura a la cual se quiere llegar y el análisis de la combinación de elementos y composición adecuada para generar las propiedades deseadas. Esta etapa luego requerirá de un método de síntesis acertado [83].

El tipo de síntesis de sólidos inorgánicos puede enmarcarse bajo dos diferentes metodologías generales: vía seca, cuando se realizan las reacciones en estado sólido, y vía húmeda, cuando la reacción ocurre en solución.

Respecto de la síntesis de óxidos mixtos en general, es necesario enfatizar que el método de síntesis influirá de manera directa sobre el éxito en la preparación del material de interés y con él, las propiedades tecnológicas



buscadas. Además, se recurre generalmente a emplear métodos que garanticen la formación de una fase químicamente pura, que resulten sencillos respecto de las condiciones y variables experimentales, y que sean lo más económicos posible [67].

#### **1.4.1 Métodos de síntesis por vía seca**

Para la síntesis de óxidos metálicos existen varios métodos por vía seca. Entre los más conocidos y de mayor relevancia están el método cerámico, la deposición química de vapores, la ablación láser, la molienda reactiva y el plasma [84]. Sin embargo, debido a su sencillez, el método cerámico o método de estado sólido, es uno de los más empleados para la preparación de materiales sólidos policristalinos [85, 86]. Consiste en la reacción directa entre óxidos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos u otras sales de los metales involucrados, cuyos aniones son volátiles.

Los reactivos de partida se mezclan en cantidades estequiométricas mediante molienda, hasta alcanzar una mezcla homogénea. La mezcla es sometida a sucesivos tratamientos térmicos, a temperaturas que oscilan entre los 900 y 1400 °C, y períodos de tiempo prolongados [73, 82, 85, 86]. La reacción se da en las interfases y supone ruptura y formación de enlaces químicos, para lo cual se requiere una elevada energía de activación. Inicialmente, se da la nucleación del nuevo sólido y seguidamente, ocurre el crecimiento de la interfase. La velocidad de reacción está limitada por la difusión de los cationes [86].

El empleo de este método puede darse para la síntesis de perovskitas termodinámicamente estables si los reactivos de partida reaccionan con facilidad y éstos no se descomponen o volatilizan. A pesar de su sencillez, puede presentar problemas con la velocidad de reacción, la formación de productos no homogéneos y presencia de fases secundarias [86].

#### **1.4.2 Métodos de síntesis por vía húmeda**

Los métodos por vía húmeda, también conocidos como métodos blandos, son empleados en gran medida para la obtención de muestras más homogéneas a temperaturas menores, comparados con los métodos por vía seca. Además, permiten la estabilización de estados de oxidación poco comunes de algunos metales de transición [87]. Los métodos por vía húmeda son variados, siendo los más conocidos los denominados métodos sol-gel y el método de polimerización con ácido carboxílico o método de Pechini [84].

### 1.4.2.1 Método sol-gel

El método sol-gel abarca una serie de transformaciones físicas y químicas como la hidrólisis, polimerización, gelificación, deshidratación y secado. El nombre del método se debe al cambio repentino del “sol” hacia el “gel” precursor de la fase deseada. Esto ocurre cuando el sol es sometido a calentamiento, para poco a poco ir incrementando su viscosidad hasta convertirse en un gel.

Cuando se habla de sol, se está haciendo referencia a óxidos, nitratos, carbonatos o cualquier otra sal de los iones metálicos de interés solubilizada en agua y coordinada por un ligando orgánico, como por ejemplo ácido cítrico, ácido tartárico, etilenglicol, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), urea, entre otros. A menudo, se hace necesario agregar pequeñas cantidades de ácido nítrico con la finalidad de mejorar la solubilidad de ciertos reactivos, como los óxidos y carbonatos, o para disolver hidróxidos u óxidos precipitados [73, 82, 85, 88].

Una vez disueltas las sales se procede a calentar la solución manteniendo la agitación constante, pues de esta manera se facilita la evaporación del agua y la formación del gel precursor de forma más homogénea. Posteriormente, el gel obtenido se somete a un tratamiento térmico escalonado, el cual inicia en aproximadamente 120 °C, para evaporar por completo el agua, luego se eleva la temperatura hasta 300 °C, para eliminar posibles restos de humedad, y comenzar con el quemado de la materia orgánica presente, proceso que finaliza a los 600 °C. En este punto, se tiene una mezcla amorfa de los iones deseados, derivados orgánicos y el agente de coordinación agregado. A temperaturas mayores a 600 °C, ocurre el reordenamiento y cristalización de los iones dentro del sólido. Las escalas de temperatura y la duración de los tratamientos dependen del compuesto que se desee obtener [73, 82, 85, 88].

### 1.4.2.2 Método de Pechini

El método de Pechini [89], también denominado método del ácido cítrico modificado con polioles o método de polimerización con ácido carboxílico, se fundamenta en la capacidad de ciertos ácidos carboxílicos, como es el caso de los ácidos cítrico, tartárico y láctico, para formar compuestos de coordinación con cationes metálicos. Esta característica se debe a la polibasicidad que presentan mencionados ácidos. Entre los precursores de cationes metálicos más empleados están los carbonatos, nitratos, acetatos y haluros, y el ácido cítrico como ligando para el procesamiento de materiales cerámicos. La fuerte coordinación entre el ion citrato y el ion metálico permiten la estabilidad del ion complejo metal-citrato. Para ello, generalmente están implicados dos grupos carboxílicos y uno hidroxilo.

En otras palabras, para el proceso de síntesis por el método de Pechini, los óxidos o sales de metales se mezclan en una solución de ácido (cítrico, tartárico o láctico) y se procede a calentar a temperatura moderada. Es importante recalcar que generalmente se emplea etilenglicol (EG), con la finalidad de formar ésteres que optimicen la homogeneidad y estabilidad de la mezcla [90]. Posteriormente, cuando el tratamiento térmico supera los 100 °C empieza la policondensación del ácido, debido a la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo en su estructura. De esta forma inicia la formación de una estructura polimérica amorfa, la cual finalmente da paso a la formación de gel polimérico de citrato. Sucintamente, la reacción se da en dos etapas: en la primera se forma un complejo tipo quelato coordinado al metal y en la segunda, el complejo se va deshidratando y polimerizando para generar un poliéster con los iones metálicos distribuidos homogéneamente. Cuando el tratamiento térmico supera los 400 °C, inicia la oxidación de la matriz polimérica para formar un óxido amorfo o precursor con un alto grado de homogeneidad y dispersión [86]. Por lo general, el tratamiento térmico continúa con temperaturas que superan los 600 °C [67].

Las principales ventajas de este método están en la homogeneidad que proporciona a los multicomponentes en escala nanoscópica y en el control preciso de la estequiometría del sistema complejo a temperaturas relativamente bajas [84]. Gracias a la posibilidad de coordinar a la mayoría de los cationes, especialmente con ácido cítrico, es posible mantenerlos en disoluciones estables, lo que permite a su vez, la preparación de óxidos con diferentes estequiometrías [67].

La creciente importancia que se les está dando a las estructuras tipo perovskita, debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas, ha desencadenado mayor investigación en cuanto a nuevos métodos de síntesis o, en su defecto, a la mejora de los ya existentes. Los mismos buscan, principalmente, la obtención de óxidos micro- y nanoestructurados a menores temperaturas, con mayor ahorro energético, con fases puras y propiedades específicas para su posterior uso [67].

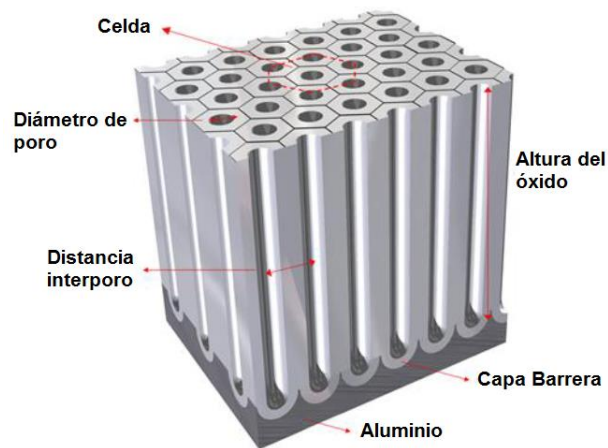
## **1.5 Membranas de alúmina porosa**

### **1.5.1 Generalidades**

Como se mencionó en la sección 1.2.2, existen dos métodos generales para la síntesis de materiales nanoestructurados: “*top-down*” y “*bottom-up*”, siendo el segundo, el más usado por permitir la fabricación de nanomateriales de forma simple y a bajo costo. Por ello, en esta sección nos enfocaremos en el método “*bottom-up*”, y más específicamente en la técnica electroquímica con la cual es posible obtener membranas de alúmina porosa [91].

El óxido de aluminio anódico (AAO, por sus siglas en inglés) o membranas de alúmina porosa (MAPs), hace referencia a la capa porosa de óxido que crece sobre aluminio, cuando éste entra en contacto con una solución electrolítica de concentración específica y se le aplica un determinado voltaje continuo. Esta capa porosa está compuesta por una fina película de óxido que se encuentra en contacto directo con el aluminio, denominada capa barrera (CB), y una película de óxido de mayor espesor, constituida por nanoporos que se extienden desde la CB hasta la superficie de la película [92].

Cuando las condiciones electroquímicas están bien definidas, las celdas de óxido se auto-organizan y se disponen en forma hexagonal compacta, formando una estructura tipo panal de abejas [91, 92], como se observa en la figura 1.4.



*Fig. 1.4: Esquema de membrana de alúmina porosa y sus parámetros característicos [93].*

La forma y tamaño de la celda, altura y ancho del óxido, diámetro de poro, distancia inter-poro y el espesor de la capa barrera dependerán de las condiciones de síntesis aplicadas. Las membranas de alúmina porosa resultan actualmente una alternativa atractiva para la síntesis de materiales nanoestructurados en una dimensión, debido a su bajo costo y fácil implementación [94].

### 1.5.2 Proceso de anodizado

El inicio del proceso de anodizado del aluminio se remonta al año 1857, cuando H. Buff descubrió que este metal puede ser oxidado electroquímicamente en presencia de una solución acuosa [95]. En efecto, la

formación de una capa de óxido de mayor espesor en comparación con el óxido nativo (2 nm aproximadamente), se produce cuando el metal reacciona con el oxígeno del entorno que lo rodea [96]. Durante la década de 1920, comenzó a implementar este fenómeno para aplicaciones a escala industrial, inicialmente para proteger a los hidroaviones de la corrosión del agua de mar [97], y posteriormente para la galvanoplastia, pintura y coloración decorativa permanente [94]. Este proceso desplegó su interés en el campo de la nanotecnología a partir de los trabajos de Masuda y colaboradores, los cuales informaron sobre MAPs auto-ordenadas [98] y el proceso de anodizado en dos etapas [91].

En otras palabras, el proceso de anodizado del aluminio consiste en la formación de una película de óxido de aluminio sobre la superficie de un electrodo de aluminio, por acción de un procedimiento electroquímico. La película de alúmina formada sirve como revestimiento, por su resistencia al ataque de agentes corrosivos [93]. Hay que notar que el proceso de anodizado es empleado con mucha frecuencia para la obtención de películas de óxidos de una gran variedad de metales como titanio, cromo, cobre, zinc, hierro, níquel, entre otros [99].

### 1.5.2.1 Anodizado doble (AD)

La síntesis de membranas mesoporosas por anodizado doble, como su nombre lo indica, consiste en un proceso que implica dos etapas de anodizado, en donde se emplea un electrolito que permite el crecimiento y disolución de óxido de forma equilibrada, aunque la velocidad de crecimiento debe ser ligeramente mayor a la de disolución, al aplicar un voltaje continuo. Las etapas de anodizado están separadas por un proceso intermedio (decapado), en el cual se remueve la capa de óxido crecida durante el primer anodizado, pues la misma crece de forma desordenada [93].

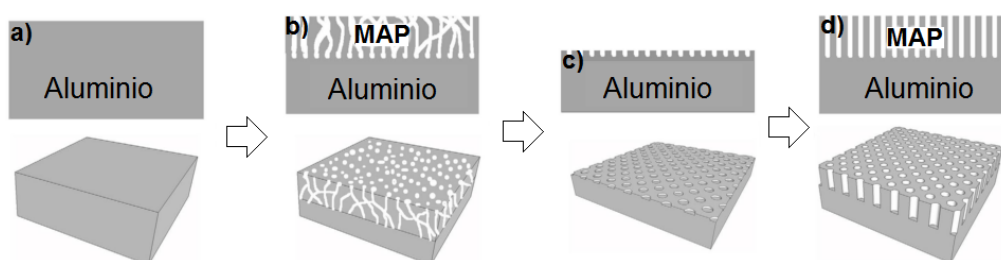
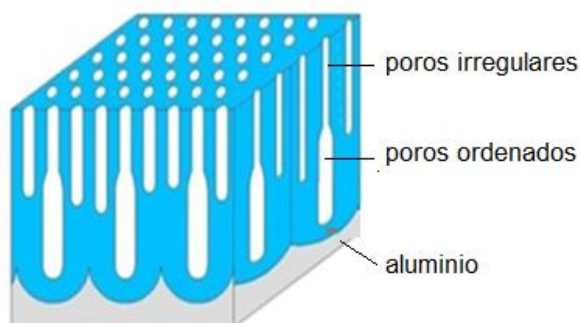


Fig. 1.5: Esquema del proceso de doble anodizado electroquímico utilizado en la síntesis de películas de alúmina porosa con poros altamente ordenados: a) electropulido, b) primer anodizado, c) decapado y, d) segundo anodizado [100].

A partir de los primeros reportes de Masuda y Fukuda [98], se han realizado innumerables estudios para determinar las condiciones óptimas de síntesis.

### 1.5.2.2 Anodizado fuerte (AF)

La síntesis de membranas porosas por anodizado fuerte, a diferencia del AD, implica un sólo proceso de anodizado, empleando una rampa de voltaje continuo. Esta rampa de voltaje continuo permite la apertura de poros que crecerán de manera descontrolada. Posteriormente, con el aumento del voltaje, el crecimiento se hará uniforme, para finalmente llegar a un punto de estabilización en el cual el crecimiento y la formación de poros se da en forma homogénea. El electrolito empleado en el proceso de AF comparte las mismas condiciones detalladas en el proceso de AD, es decir, permite el crecimiento y la disolución del óxido de forma prácticamente equilibrada.



*Fig. 1.6: Esquema del proceso de anodizado electroquímico con rampa de voltaje continuo utilizado en la síntesis de películas de alúmina porosa (adaptado de Kim y colaboradores [101]).*

### 1.5.3 Mecanismo de crecimiento de óxido y formación de poros

Los primeros modelos para explicar el mecanismo de crecimiento de óxido y formación de poros se remontan al año 1959, cuando Hoar y Mott [102] sugirieron que, debido a la acción de un campo eléctrico, los iones  $O^{2-}$  migraban desde la interfase óxido-electrolito hacia la interfase metal-óxido para oxidar al  $Al^0$ ; mientras que, los iones  $Al^{3+}_{(ac)}$  se desplazaban en dirección opuesta al campo eléctrico a través de la CB hasta llegar al electrolito. Posteriormente, O'Sullivan y Wood [103] argumentaron que el crecimiento y formación de poros se fundamenta en la disolución asistida por campo en la parte inferior de los poros.

Consecutivamente, a partir de estos primeros modelos surgieron muchos otros o en su defecto “correcciones” de los mismos.

Actualmente el modelo de disolución asistida por campo (FAD, por sus siglas en inglés), es el más aceptado. Se basa en un mecanismo de “salto”, en el que la energía de activación para el salto de iones es dependiente del campo eléctrico ( $E$ ). Las reacciones se dan de forma dinámica de manera que, al llegar al estado estacionario, se equilibran dando lugar al crecimiento de poros y a la disminución de aluminio, de forma paralela.

El modelo describe cuatro etapas: a) formación de la CB, b) formación de poros, c) crecimiento y homogeneización de poros y, d) crecimiento longitudinal de poros.

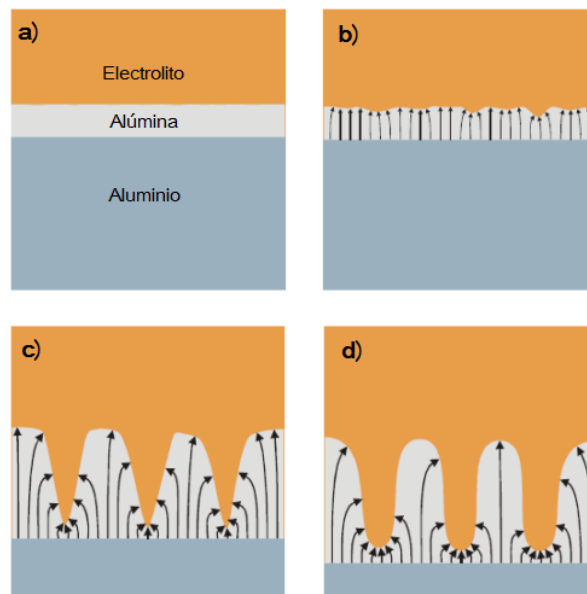


Fig. 1.7: Mecanismo de crecimiento de óxido y formación de poros [104].

Para cada etapa, se detallan los siguientes procesos: **a)** en la etapa inicial se forma una capa de óxido de aluminio, en la interfase metal-óxido (m/o), a la cual se la denomina capa barrera (CB); **b)** se origina la formación de poros de forma aleatoria sobre la interfase óxido-electrolito (o/e) debido a las irregularidades que presenta la capa de alúmina. Estas pequeñas irregularidades de la alúmina, provocan variaciones en el campo eléctrico haciéndolo no homogéneo, lo cual se manifiesta por los distintos valores que toma la relación entre el ritmo de formación del óxido en la interfase m/o y la tasa de disolución del óxido que se ve favorecida por  $E$  en la interfase (o/e); **c)** como el espesor de la CB de óxido en el fondo de los poros es menor,  $E$  aumenta en gran medida, lo que a su vez genera un aumento en la tasa de oxidación del aluminio para formar alúmina, y la tasa de disolución de la alúmina formada; **d)** contrariamente,

en esta etapa,  $E$  disminuye enormemente en la región situada entre los poros por tanto, esas zonas no se alteran.

En resumen, cuando el anodizado es constante, surge un equilibrio dinámico entre la formación de óxido de aluminio en la interfase (m/o) y su disolución asistida por el campo eléctrico en la interfase (o/e). Lo cual desencadena el crecimiento en espesor de la capa de alúmina porosa a un ritmo que es prácticamente constante; mientras que, el espesor de la CB permanece constante durante el proceso de anodizado [94, 104–107].

#### 1.5.4 Auto-ordenamiento de poros

El mecanismo exacto de la distribución de poros crecidos sobre alúmina debido al proceso de anodizado (auto-ordenamiento) no se ha logrado elucidar completamente hasta la fecha. Desde los primeros trabajos de anodización realizados, ya se intuía que el empaquetamiento y el diámetro de celda dependen del potencial eléctrico. Masuda y Fukuda [98] analizaron cómo influían las diferentes condiciones de anodización en el auto-ordenamiento. Para ello, establecieron condiciones muy específicas de composición del electrolito y de potencial eléctrico. Observaron que se producían poros cerrados de gran alcance, lo que les llevó a determinar que para cada electrolito, según su composición y concentración, es necesario aplicar un potencial de anodización diferente.

Consecutivamente, se propusieron varios mecanismos para dar explicación al interrogante del auto-ordenamiento. Es así que, Jessensky y colaboradores [105] propusieron que la repulsión entre poros, que se da por la tensión mecánica generada por la expansión del volumen de alúmina respecto del aluminio de partida, puede desencadenar la formación de patrones hexagonales debido a que esta configuración minimiza tensiones y es energéticamente favorable. Mencionada expansión se debe a que la densidad atómica del aluminio en la alúmina es del orden de la mitad que en el aluminio metálico, lo que significa que un rendimiento del 100% en el proceso de oxidación de aluminio implicaría que el volumen se duplique, dando un coeficiente de expansión igual a 2 [105, 108].

Experimentalmente Jessensky y colaboradores [105], y Wehrspohn y colaboradores [109], determinaron que si el coeficiente de expansión es menor que 1 no se da ninguna fuerza de repulsión y cuando el valor es muy cercano a 2, las tensiones generadas son demasiado fuertes; por lo tanto, en estos casos no se da el auto-ordenamiento. Para obtener membranas porosas ordenadas, el coeficiente de expansión debe estar entre 1,2 y 1,4, es decir, una expansión moderada que implique un consumo de aluminio de entre el 60% y el 70% durante el proceso de anodizado, y el resto de aluminio pasa a formar parte de



la disolución. Seguidamente, Nielsch y colaboradores [110], determinaron que el auto-ordenamiento era viable independientemente de las condiciones de anodización, siempre y cuando la porosidad fuera del 10%, según la ecuación:

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{r}{D_{int}} \right)^2 \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde  $P$  representa la porosidad,  $r$  el radio de los poros y  $D_{int}$  la distancia inter-poro. En otras palabras, se puede dar auto-ordenamiento con cualquier distancia inter-poro si es que, el tamaño de celda y el tamaño de poros concuerdan con una porosidad del 10%. Tiempo después, Lee y colaboradores [111] determinaron que, empleando una anodización fuerte, el auto-ordenamiento era factible aun cuando la porosidad sea de alrededor del 3%.

### **1.5.5 Parámetros característicos de una membrana de alúmina porosa con patrón de poros auto-ordenados**

Los parámetros que caracterizan a una membrana de alúmina porosa con patrón de poros auto-ordenados son: el diámetro de poro, distancia inter-poro, el espesor del óxido, la capa barrera y la porosidad (ver ANEXO 1). Los mencionados parámetros son dependientes de las siguientes variables: voltaje aplicado, composición y concentración del electrolito empleado, tiempo de anodizado, temperatura del proceso y pH del electrolito [96].

### **1.5.6 Aplicaciones de membranas de alúmina porosa (MAPs)**

Con la exploración del fenómeno de auto-ordenamiento durante el proceso de anodizado electroquímico de metales anteriormente mencionado [99], se ha logrado una exitosa fabricación de estructuras altamente ordenadas de óxidos de metales, entre las cuales podemos citar: silicio poroso [112], nanotubos de óxido de titanio [113, 114] y MAPs [96, 105, 111]. Esta última genera mayor interés por su aplicabilidad en diversas áreas, debido a su gran versatilidad y notables propiedades [4].

Las aplicaciones principales a las cuales estaban enfocadas las MAPs, constituían membranas de filtración [5, 115] o acopladas a sensores electroquímicos o biosensores [7, 8, 116, 117]. Sin embargo, sus potenciales aplicaciones aumentaron rápidamente y en gran medida, pues el uso de las mismas como moldes o plantillas permitió generar gran variedad de desafiantes nanoestructuras a manera de compósitos o nanoestructuras uni-dimensionales.

Además, proporcionó una alternativa más rentable ante las técnicas litográficas y procedimientos que requieren mucho tiempo, equipamiento sofisticado y costoso [4].

Hoy en día, las MAPs se encuentran entre los materiales más populares, ya que sus potenciales aplicaciones abarcan diversas áreas entre las que se incluyen: catálisis [9, 118], separación molecular [10], aplicaciones biomédicas [119, 120], liberación de fármacos [11, 121, 122], nanocondensadores, generación y almacenamiento de energía [6], dispositivos semiconductores, electrónica, fotónica, baterías de ion litio, celdas solares, entre otras [123, 124].

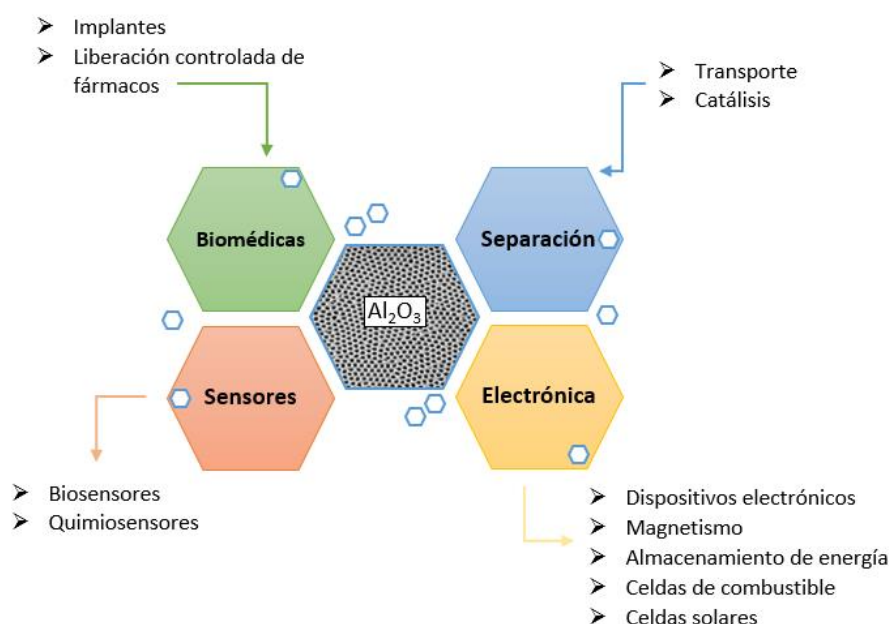


Fig. 1.8: Esquema que muestra la estructura típica de MAPs y las principales aplicaciones para este material nanoestructurado (adaptado de Jani y colaboradores [4]).

## 1.6 Rellenado de MAPs

El presente trabajo se enfoca en la obtención de materiales compósitos basados en óxidos mixtos de tipo perovskita y alúmina porosa. Para ello, se requieren de técnicas que permitan el relleno o funcionalización de las MAPs con los precursores deseados. Un referente significativo de las técnicas principales es el propuesto por Jani y colaboradores [4], donde plantean una división en dos grandes grupos: síntesis química húmeda y técnicas de fase gaseosa.

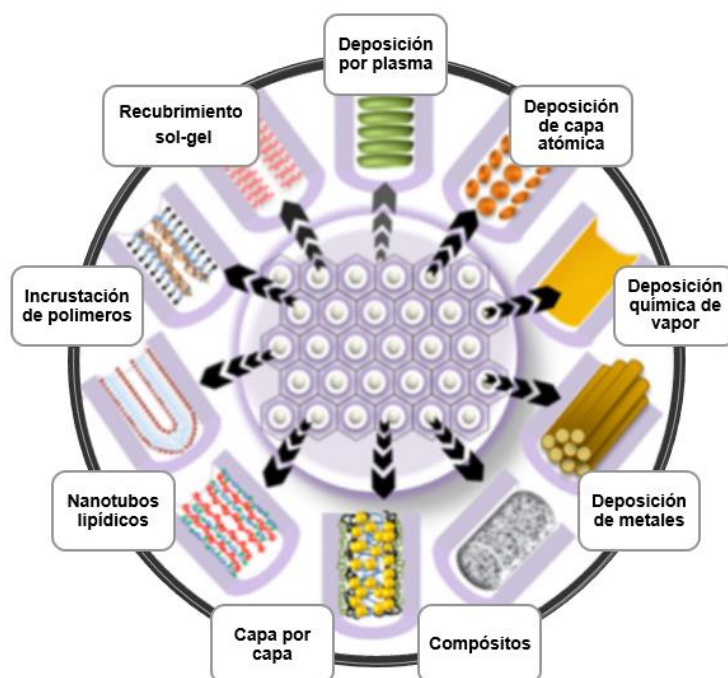


Fig. 1.9: Enfoques para modificar superficies de MAPs mediante técnicas químicas húmedas y en fase gaseosa (adaptado de Jani y colaboradores [4]).

La síntesis química húmeda incluye procesos de auto-ensamblaje, inserción de polímeros, ensamblaje sol-gel por hidrólisis de soluciones precursoras (ya sea por inmersión, recubrimiento por centrifugado [4] o humectación de poros [12, 13]) y deposición electroquímica de metales. Por otro lado, las técnicas de fase gaseosa incluyen la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), deposición de capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) y polimerización por plasma [4].

Estas técnicas, en su mayoría, son muy sofisticadas o poco accesibles debido al requerimiento de equipamiento costoso. Sin embargo, de las mencionadas, se destacan dos técnicas que son eficientes, y de fácil implementación en el laboratorio con costos relativamente bajos: la electrodeposición (que implica un mínimo requerimiento de energía, ya que en la mayoría de los casos las electrodeposiciones son realizadas a temperatura ambiente o próxima a ella [38–41]); y, la impregnación por vacío en moldes o plantillas. Entre las más empleadas se pueden mencionar las de policarbonato y de alúmina porosa [42–44].

En el contexto de este trabajo, únicamente nos enfocaremos en el relleno de MAPs con precursores para la síntesis de un óxido con estructura de tipo perovskita, empleando el método de impregnación al vacío, también llamado método o técnica de "mojado de poros", partiendo de la premisa planteada por Levy y colaboradores [12, 13].

### 1.6.1 Técnica de mojado de poros

La denominada técnica de mojado de poros surge en los antecedentes reportados por Leyva y colaboradores [13], que combinan la técnica de humectación de poros con el método de síntesis de precursor líquido, seguido de un tratamiento térmico asistido por microondas para la obtención de una estructura de óxido mixto, a manera de alambres cuyo diámetro externo estuvo definido por la plantilla empleada.

De aquí en más, definiremos como técnica de mojado de poros al método de rellenado de poros de una MAP (sintetizada a partir de AD o AF), empleando un mecanismo de succión al vacío. Dicho proceso contempla el rellenado de poros, de diferentes diámetros, con una solución precursora que contiene los cationes de interés, con el objeto de sintetizar óxidos con estructura de tipo perovskita. Como ha sido mencionado anteriormente, el molde rellenado luego es sometido a diversos tratamientos térmicos y posterior remoción de la alúmina empleando soluciones alcalinas.

En este punto, es importante recalcar que la eliminación de la MAP puede resultar total o parcial, dependiendo de las fases de alúmina estabilizadas a las diferentes temperaturas de síntesis. Cuando la eliminación de la MAP es total, el producto final obtenido corresponde a óxidos mixtos uni-dimensionales; mientras que, si la disolución es parcial, se consiguen compósitos de óxido mixto y alúmina.

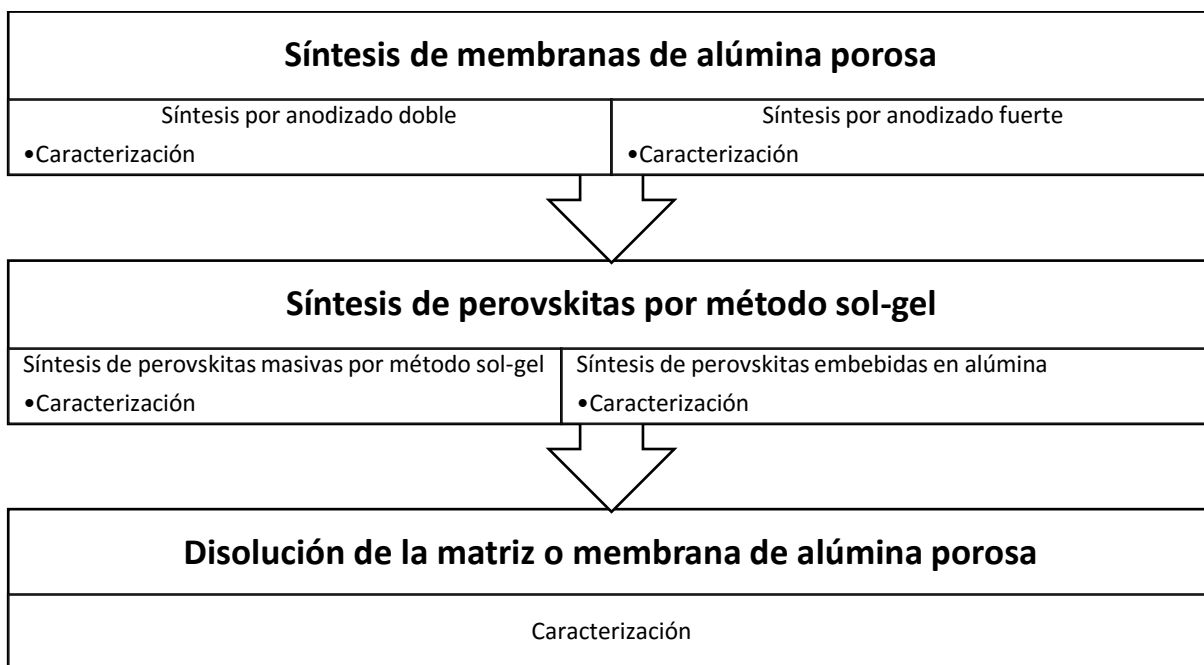
# **CAPÍTULO II**

## **Materiales y métodos**

## Capítulo II: Materiales y métodos

### 2.1 Metodología de trabajo experimental

La metodología de trabajo experimental se llevó a cabo en tres etapas, las cuales se detallan en la figura 2.1.



*Fig. 2.1: Esquema de la metodología experimental desarrollada en el presente trabajo de investigación.*

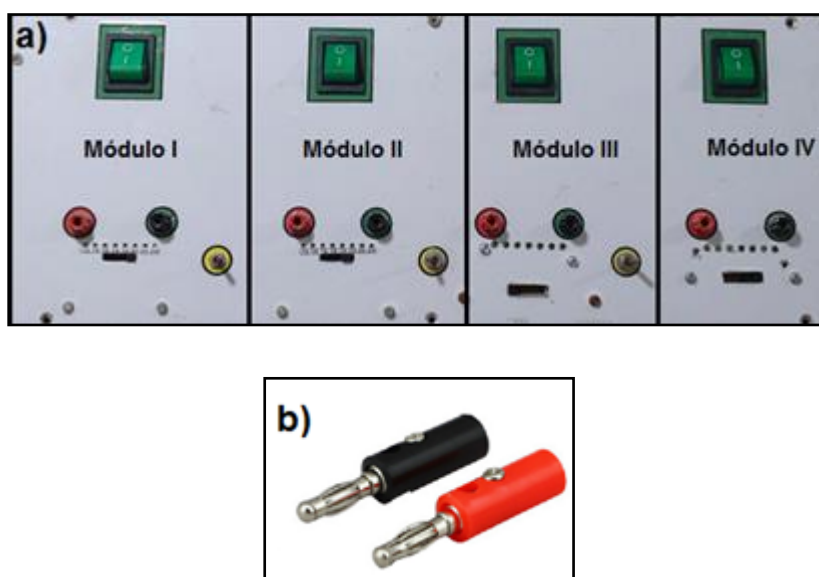
### 2.2 Equipamiento y acondicionamiento de la muestra para la síntesis de MAPs

La fabricación de MAPs de espesor micrométrico, se puede lograr con procesos de anodizado, partiendo de una lámina de aluminio de alta pureza. Para ello, se emplea voltaje continuo en una celda de configuración horizontal, utilizando distintos medios ácidos, temperaturas y tiempos de tratamiento de acuerdo a los antecedentes reportados [38, 96, 128–131, 98, 105, 108, 110, 111, 125–127]. Para proporcionar un voltaje continuo se emplearon diferentes fuentes de tensión, según el tipo de anodizado. Asimismo, se utilizaron distintos sistemas de enfriamiento.

## 2.2.1 Fuentes de tensión

### 2.2.1.1 Fuentes de tensión para anodizado doble (AD)

Para la síntesis de MAPs por AD, se empleó una fuente de tensión constituida por cuatro módulos conectados en serie (figura 2.2a), donde cada módulo consiste en una fuente conmutada. La misma puede proporcionar hasta 96 V de tensión continua y 4 A de corriente, empleando llaves que permiten el paso de corriente entre cada módulo. Es decir, se puede emplear la fuente de cada módulo por separado o pueden trabajar en serie, dependiendo de los requerimientos de voltaje. Para la conexión eléctrica a la celda, se emplearon conectores tipo banana-banana (figura 2.2b).



*Fig. 2.2: a) Fuente de tensión para AD, b) conectores tipo banana.*

La fuente mostrada en la figura 2.2a es de fabricación casera. El prototipo fue presentado por el Grupo Ciencia de Materiales de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba (FaMAF, UNC), en colaboración con el taller de Electrónica de la facultad, en el marco del proyecto titulado: “Fabricación de membranas de alúmina nanoestructuradas: Implementación y optimización de nuevas configuraciones experimentales” [128].

### 2.2.1.2 Fuentes de tensión para anodizado fuerte (AF)

En este caso, se empleó un novedoso diseño de fuente digital con 256 niveles de tensión entre 0 V y 140 V y corriente máxima de 4 A. La fuente es controlada por una placa Arduino UNO R3, de 8 bits, que emplea diferentes tensiones mediante la combinación estratégica de fuentes conmutadas y relés (figura 2.3).

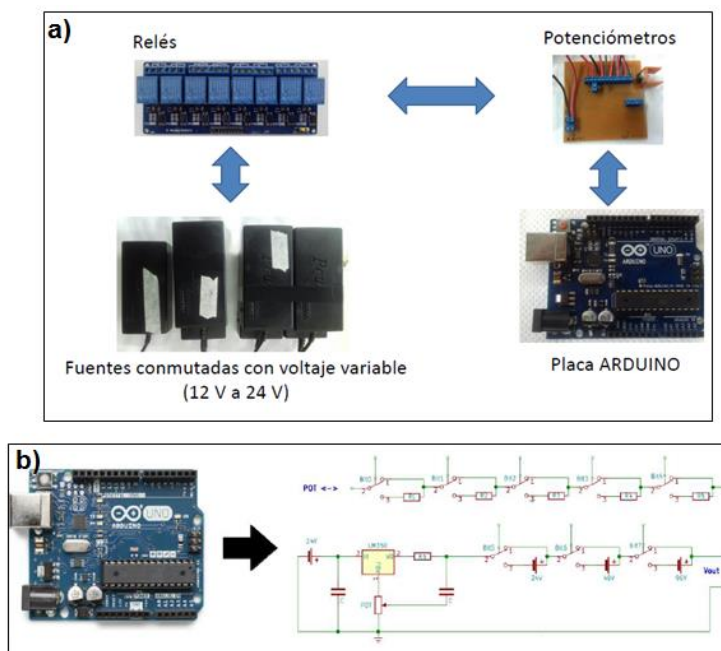


Fig. 2.3: a) Componentes de la fuente de tensión para AF, b) placa Arduino y esquema del circuito eléctrico construido.

La fuente mostrada en la figura 2.3 se diseñó y fabricó en el Grupo Ciencia de Materiales de la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la Universidad Nacional de Córdoba (FaMAF, UNC), en colaboración con el Lic. Sebastián García (integrante del Laboratorio de Materiales y Análisis de Rayos X (LAMARX)), en el marco del presente trabajo como prototipo inicial para la síntesis de membranas macroporosas.

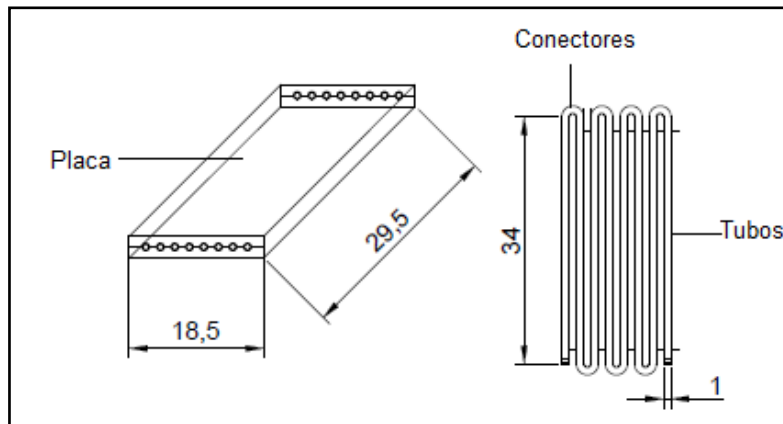
## 2.2.2 Sistemas de enfriamiento (SE)

### 2.2.2.1 SE para AD

Para la síntesis de MAPs por AD, se ensayaron tres diferentes SE. En la figura 2.4 se muestra, de manera general, la conformación de un SE. Las

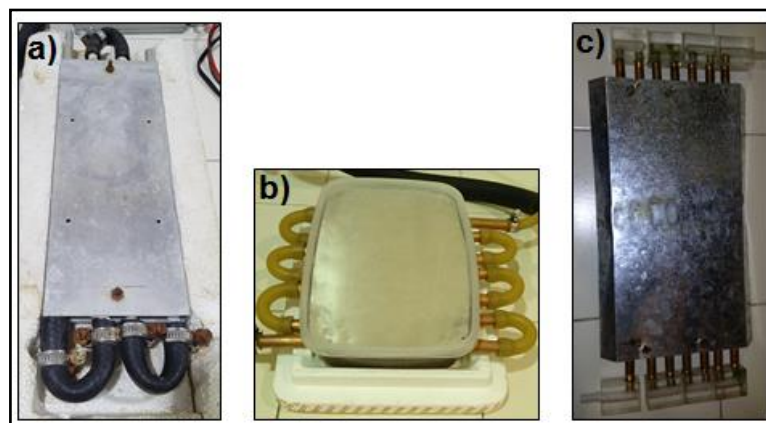


dimensiones representadas corresponden al sistema de enfriamiento que denominamos SE-3.



*Fig. 2.4: Esquema de sistema de enfriamiento para AD. Los valores mostrados corresponden a magnitudes medidas en centímetros.*

Como se observa, los sistemas de enfriamiento están constituidos de una placa, tubos y conectores. En el caso del sistema de enfriamiento 1 (SE-1) (figura 2.5a), la placa y los tubos son de aluminio, estos últimos unidos por mangueras atórmicas. Por otro lado, el sistema de enfriamiento 2 (SE-2) (figura 2.5b), está constituido de una placa de aluminio y tubos de cobre, los cuales están conectados entre sí por mangueras de goma para refrigeración. Finalmente, el sistema de enfriamiento 3 (SE-3) (figura 2.5c), se compone por una placa de aluminio y tubos de cobre, cuyos empalmes se realizaron con piezas transparentes de acrílico para facilitar el seguimiento del flujo del líquido refrigerante.



*Fig. 2.5: Sistemas de Enfriamiento: a) SE-1, b) SE-2 y, c) SE-3.*

Todos los sistemas de enfriamiento están acoplados a un baño refrigerante de marca Numak-Neocientífica S.A. (ver figura 2.6) con circulación de etilenglicol. Para todas las síntesis de MAPs, el "set point" se fijó en  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



*Fig. 2.6: Baño refrigerante de marca Numak-Neocientífica S.A.*

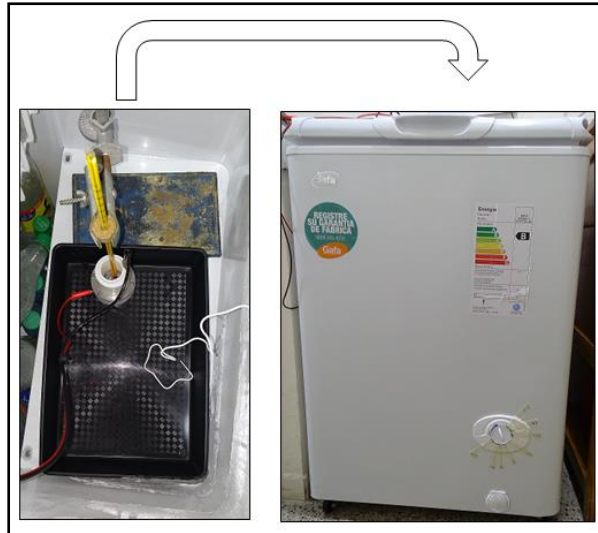
En la figura 2.7 se presenta, a modo de ejemplo, el SE-1 acoplado a la heladera y aislado con poliestireno expandido. Este dispositivo fue empleado para la síntesis de MAPs obtenidas por anodizado doble.



*Fig. 2.7: Sistema de enfriamiento (SE-1) utilizado para la síntesis de MAPs por AD.*

#### **2.2.2.2 SE para AF**

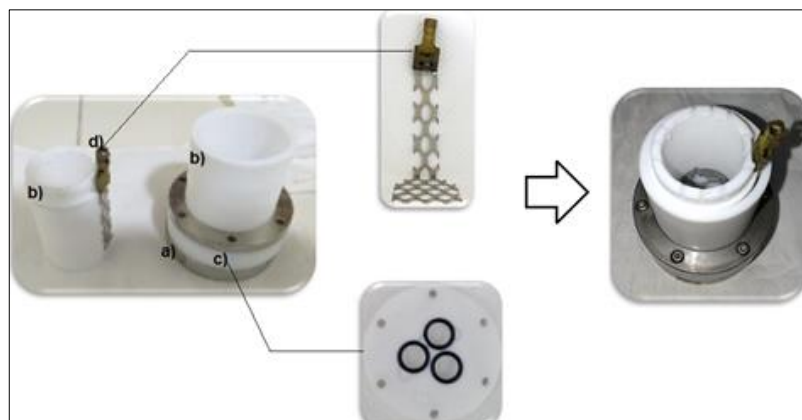
Para el caso de las síntesis de MAPs por AF, se empleó el Freezer Eternity S120 Full de marca Gafa<sup>®</sup>, dentro del cual se colocó la celda sobre una bandeja (ver figura 2.8).



*Fig. 2.8: Sistema de enfriamiento utilizado para la síntesis de MAPs por AF.*

### **2.2.3 Celda de anodizado o síntesis**

Para las síntesis de MAPs por AD y AF, se empleó la misma celda de anodizado de configuración horizontal (ánodo y cátodo enfrentados en forma horizontal), constituida por una base de acero inoxidable, el cuerpo o celda propiamente dicha (dos piezas: parte interna y parte externa), un complemento de celda y una grilla de dióxido de titanio recubierta con platino, como se observa en la figura 2.9. El cuerpo y el complemento de celda están contruidos con teflón para evitar su degradación e interacción con la muestra.

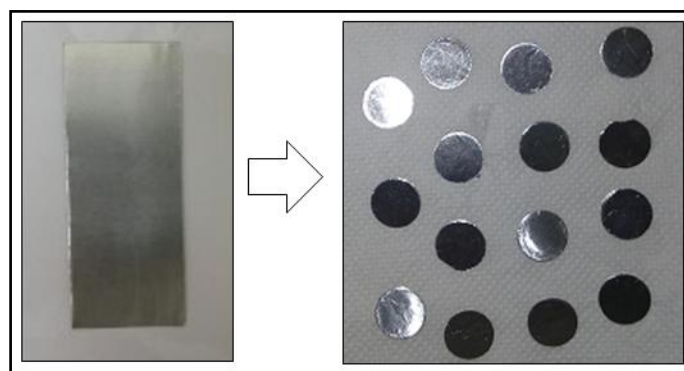


*Fig. 2.9: Celda de síntesis y sus componentes: a) base de acero inoxidable, b) cuerpo o celda, c) complemento de celda y, d) grilla de dióxido de titanio recubierta con platino.*

## 2.2.4 Pretratamiento de la muestra

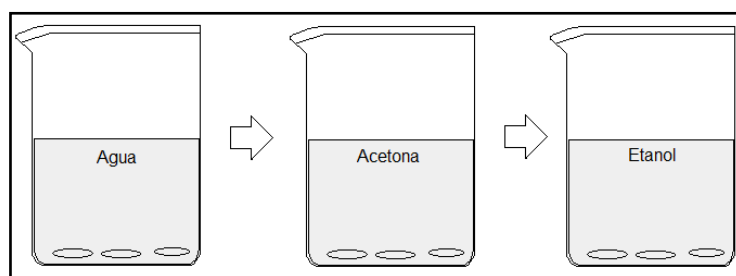
Previo al proceso de anodización, ya sea utilizando AD o AF, fue necesario un acondicionamiento de la muestra, el cual implicó tres etapas: corte de la muestra, lavado y electropulido.

Las láminas de aluminio Alfa Aesar-Puratronic® (99,997% de pureza y 0,1 mm de espesor) fueron cortadas con sacabocados, en porciones circulares de 1 cm de diámetro, como se observa en la figura 2.10.



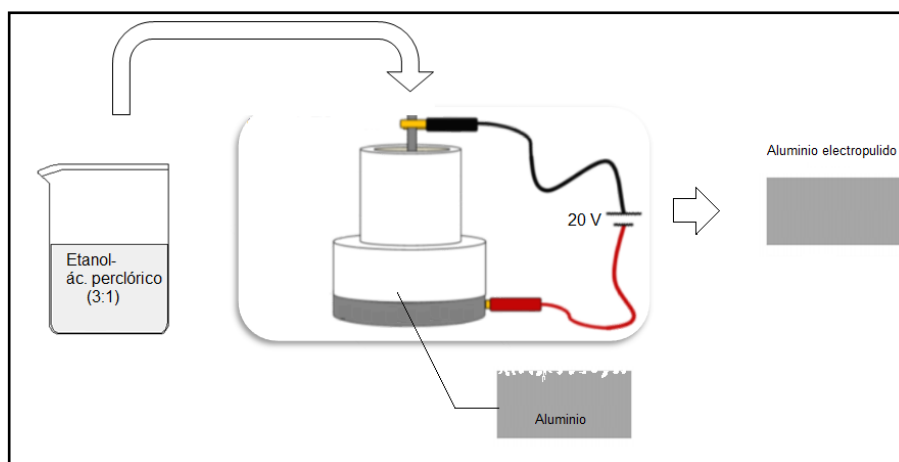
*Fig. 2.10: Lámina de aluminio de alta pureza de marca Alfa Aesar-Puratronic®, de la que se obtienen las piezas circulares.*

Las piezas circulares se lavaron sistemáticamente con agua ultra pura, acetona (líquido, 99%, Cicarelli®) y etanol absoluto (líquido, 99,5%, Cicarelli®) (ver figura 2.11). En primer lugar, la muestra se sumergió en agua ultra pura para eliminar los posibles contaminantes adsorbidos sobre la superficie del aluminio; en segundo lugar, la muestra se sumergió en acetona y se expuso a ultrasonido (Ultrasonic-cleaner Laborette 17, Fritsch) por un período de 10 minutos, a fin de desengrasar la superficie del aluminio; finalmente, se realizó un enjuague de la muestra con etanol, para eliminar los restos de acetona.



*Fig. 2.11: Esquema representativo de las etapas comprendidas en el lavado de los discos de aluminio.*

Para el proceso de electropulido se colocó la muestra en la celda de anodizado, se agregó una mezcla de etanol-ácido perclórico (líquido, 70%, Cicarelli®) en proporción 3:1 y se aplicó una tensión de 20 V por un período de 2 minutos [38, 96, 128–131, 98, 105, 108, 110, 111, 125–127], a fin de reducir la rugosidad de la superficie (figura 2.12).



*Fig. 2.12: Esquema representativo del proceso de electropulido de los discos de aluminio.*

## 2.3 Síntesis de MAPs

### 2.3.1 Síntesis por AD

La síntesis de MAPs por anodizado doble se realizaron de acuerdo a una serie de pasos, comprendidos por: primer anodizado, decapado y segundo anodizado [38, 96, 129, 98, 105, 108, 110, 125–128].

Para realizar el primer anodizado, los discos de aluminio se colocaron en la celda de anodizado, se agregó una solución de ácido oxálico (polvo, Anedra®) 0,3 M y se llevó el sistema al medio de enfriamiento. Una vez que el sistema termalizó a 10 °C, se aplicó una tensión de  $(40,0 \pm 1,0)$  V por un período de 4 horas. En esta primera etapa la alúmina crece de manera desordenada (figura 2.13).

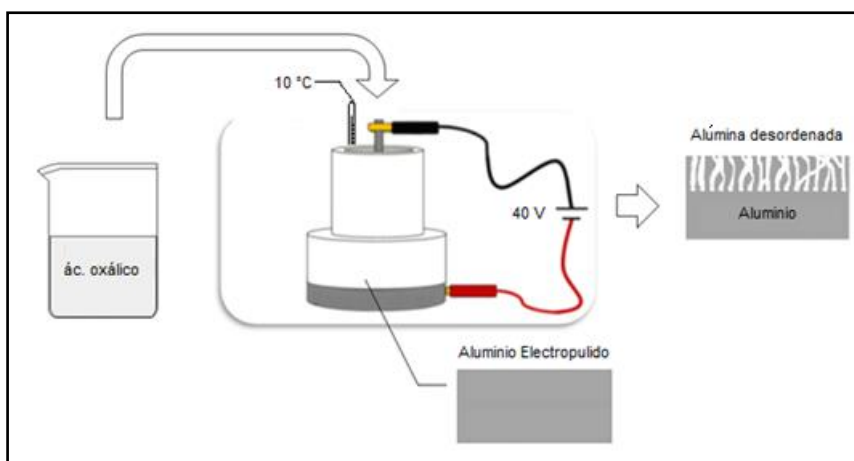


Fig. 2.13: Esquema representativo del proceso de primer anodizado.

Para el proceso de decapado, la muestra fue sumergida en una solución corrosiva constituida por óxido de cromo (III) (polvo, 98%, Cicarelli®) 0,2 M y ácido fosfórico (líquido, 85%, Cicarelli®) 0,4 M por un período de 40 minutos y  $(60\pm 5)$  °C de temperatura. Este proceso permite remover toda la alúmina que crece de forma desordenada (figura 2.14).

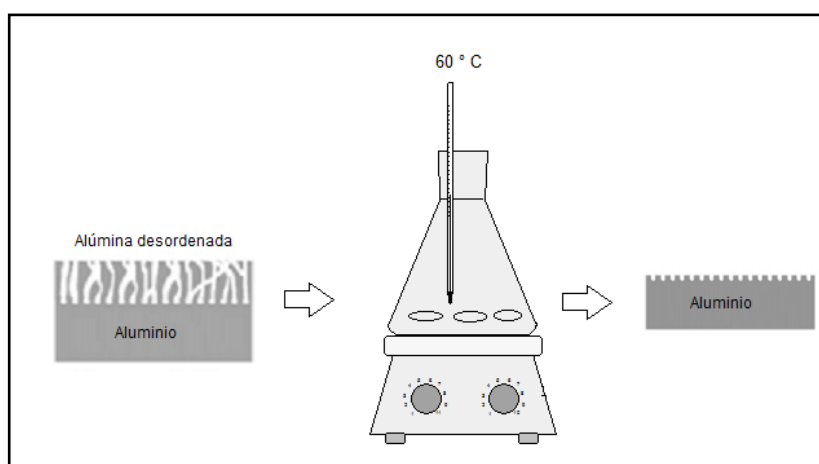


Fig. 2.14: Esquema representativo del proceso de decapado.

El segundo anodizado se realizó en las mismas condiciones que las del primer anodizado, excepto que el tiempo de exposición duró 48 horas, para permitir que la capa de alúmina crecida de manera ordenada sea lo suficientemente gruesa, del orden de ~25 micrómetros de espesor, para facilitar su manipulación en las etapas posteriores (ver figura 2.15).

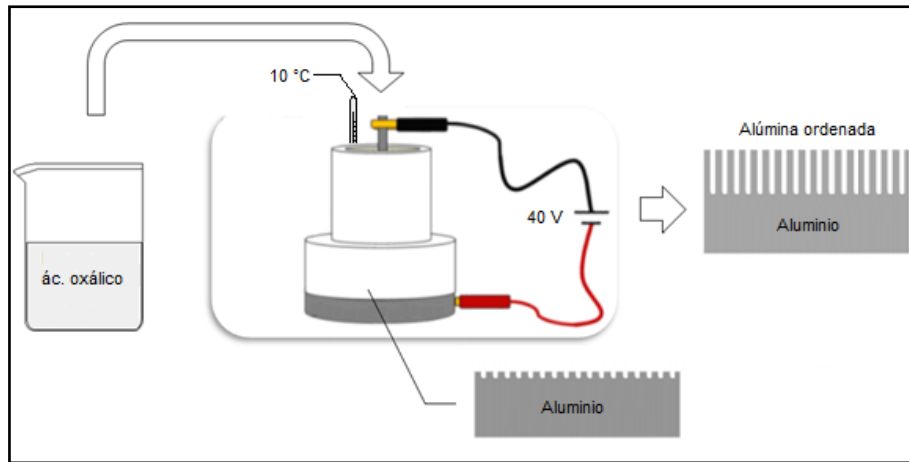


Fig. 2.15: Esquema representativo del proceso de segundo anodizado.

### 2.3.2 Síntesis por AF

El anodizado fuerte, a diferencia del anodizado doble, se da en una sola etapa que incluye una rampa de voltaje [111, 130, 131]. Para este proceso, se colocó la muestra en la celda de anodizado, se agregó una solución de ácido oxálico 0,3 M y se la llevó al sistema de enfriamiento. Una vez que el sistema termalizó a 0 °C, se aplicó una tensión inicial de  $(40,0 \pm 0,5)$  V por un período de 300 segundos. Transcurrido este tiempo, se programó la rampa de manera que la tensión se suministró a razón de 0,08 V/s hasta llegar a una tensión final de  $(100,0 \pm 0,5)$  V, la cual se mantuvo por un período de 1200 segundos (figura 2.16).

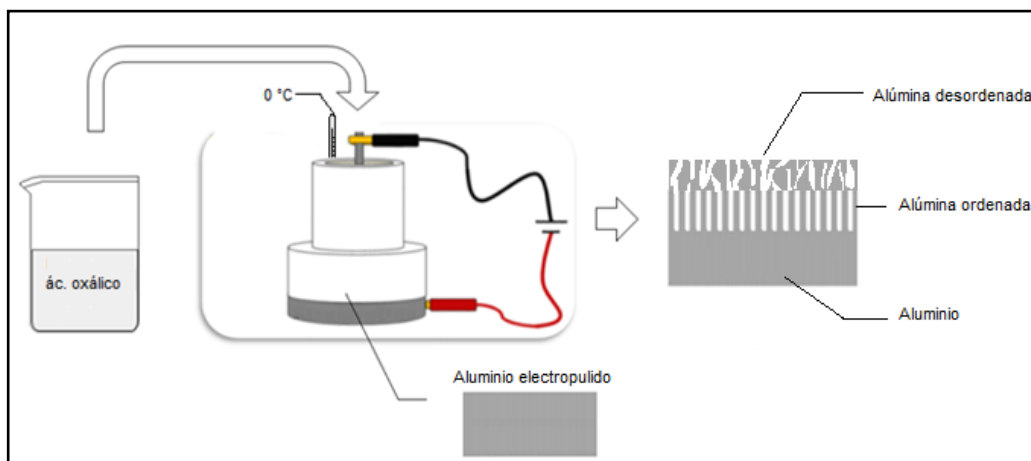


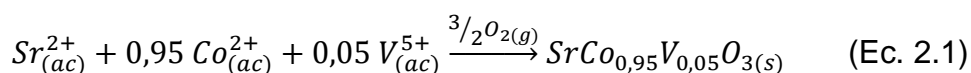
Fig. 2.16: Esquema representativo del proceso de síntesis de MAPs mediante el método de AF.

## 2.4 Síntesis de perovskitas empleando el método sol-gel

### 2.4.1 Síntesis de perovskitas masivas

Todas las muestras se sintetizaron por el método sol-gel [90, 132, 133], a partir de la mezcla estequiométrica de nitrato de estroncio (polvo, 99%, Strem Chemicals®), nitrato de cobalto hexahidratado (polvo, 98%, Tetrahedron®) y metavanadato de amonio (polvo, 99%, Strem Chemicals®), empleando agua ultra pura como disolvente. Además, se usó ácido cítrico (polvo, 100%, Anedra®) o ácido tartárico (polvo, 99%, Anedra®) como agente de coordinación cuya relación en moles fue equivalente al doble de la suma, de los cationes totales; y etilenglicol (líquido, 99%, Dorwil®) como agente polimerizante.

Las cantidades de reactivos empleadas fueron ajustadas para la obtención de 300 mg del producto  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  (ver ANEXO 2), de acuerdo a la siguiente ecuación química:



La solución resultante, conteniendo los cationes de interés, se somete a agitación y calentamiento empleando un agitador digital con placa cerámica de calentamiento de marca Velp Scientifica®. El material obtenido denominado "precursor" consiste en un polvo finamente dividido, amorfo, con una gran reactividad en el cual los iones coordinados por ligandos orgánicos, están mezclados homogéneamente, y a partir del cual se sintetizarán los óxidos mixtos con estructura de tipo perovskita.

En todos los casos, los geles obtenidos fueron tratados térmicamente utilizando un horno tubular de marca Carbolite modelo STF 16/50, siguiendo un mecanismo escalonado de tres etapas. En primer lugar, el gel es sometido a 100 °C durante 10 horas a fin de evaporar el agua remanente, luego es calcinado a 300 °C durante 3 horas y finalmente, llevado a 600 °C por 20 horas para eliminar nitratos y restos de materia orgánica a través de la formación de  $CO_2$  y  $NO_x$  gaseosos, provenientes de la disolución de los nitratos metálicos hidratados.

#### 2.4.1.1 Síntesis sol-gel por descomposición de citratos metálicos

Se pesaron las cantidades estequiométricas de reactivos a fin de formar 300 mg teóricos de producto (ver ANEXO 2A) y se procedió a mezclarlas en un vaso de precipitación con agua ultrapura, junto al ácido cítrico y al etilenglicol



[90]. Posteriormente, la mezcla homogénea se sometió a agitación (600 rpm) y calentamiento (100 °C) hasta la formación del gel, el cual fue pulverizado en un mortero de ágata. Finalmente, el polvo finamente dividido se llevó a tratamiento térmico siguiendo un mecanismo escalonado en varias etapas: 300 °C por 2 h, 600 °C por 6 h, 900 °C por 6 h y 1100 °C por 24 h. El aumento de temperatura fue a razón de 5 °C/min.

#### 2.4.1.2 Síntesis sol-gel por descomposición de tartratos metálicos

A diferencia de la síntesis descrita en la sección anterior, en este caso se empleó como agente de coordinación ácido tartárico (ver ANEXO 2B) y el tratamiento térmico final alcanzó una temperatura máxima de 975 °C durante 36 horas. El resto del proceso, se realizó exactamente en las mismas condiciones. A continuación, la figura 2.17 expone de manera generalizada el procedimiento de síntesis de perovskitas como material masivo mediante el método sol-gel.

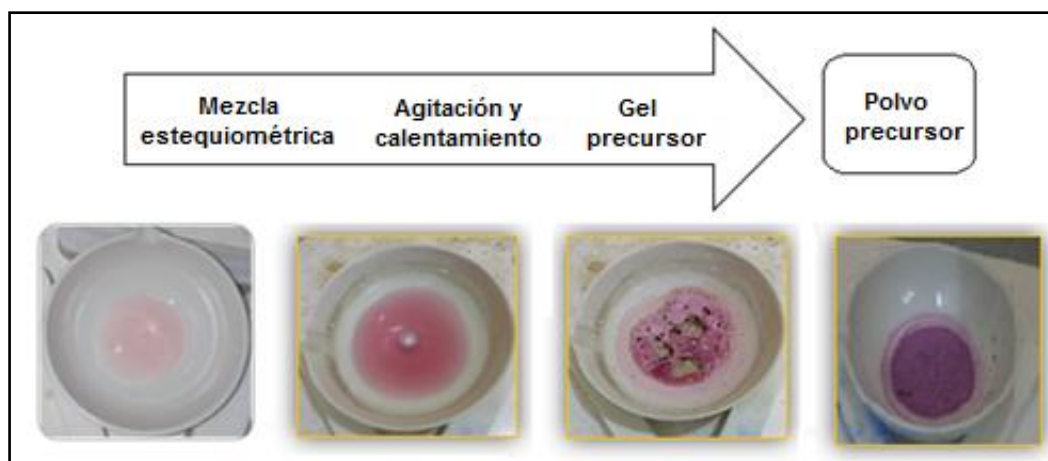


Fig. 2.17: Formación del gel precursor de la perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ .

#### 2.4.2 Síntesis de perovskitas embebidas en MAPs

Para la síntesis del óxido mixto  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebido en MAPs, se emplearon membranas de 40 nm de diámetro promedio de poro (ver figura 2.18). Previo a las síntesis, las MAPs se sometieron a tratamientos químicos para la remoción de aluminio (cara inferior de la muestra) y ensanchamiento de poros. Además, en el marco del presente trabajo, se adaptó un equipo que permitió el rellenado eficiente de las MAPs con la solución precursora del óxido mixto de interés.

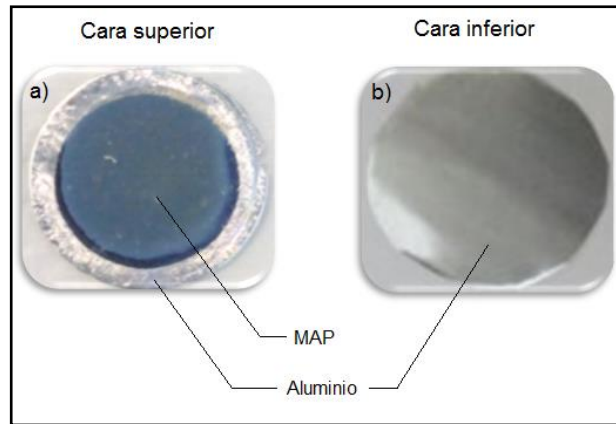


Fig. 2.18: a) Vista superior y, b) vista inferior de una MAP.

#### 2.4.2.1 Tratamiento para la remoción de aluminio

Para la remoción del aluminio, se colocó la muestra con la cara inferior hacia arriba en el complemento de celda, diseñado para tal fin. Posteriormente, se realizó una limpieza de la muestra con acetona (líquido, 99%, Cicarelli®). Se aplicó gota a gota una solución de sulfato de cobre pentahidratado 1,0 M (100%, J.T Baker®). Una vez terminada la reacción, se lavó con agua ultra pura y se repitió el proceso reiteradas veces, hasta la remoción completa del aluminio (figura 2.19).

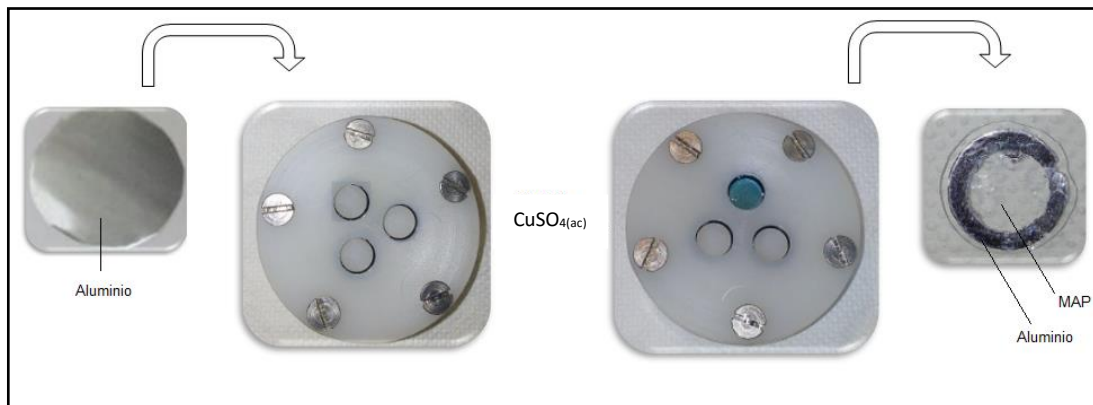


Fig. 2.19: Esquema representativo del proceso de remoción de aluminio metálico presente en la cara inferior de una MAP.

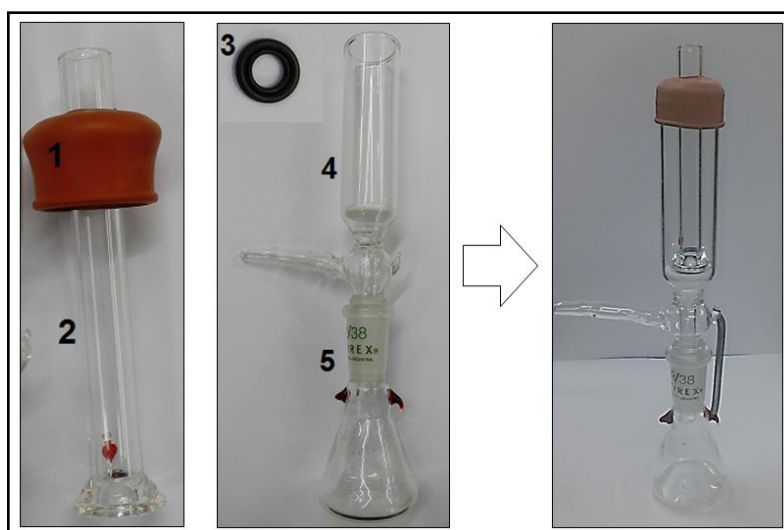
El complemento de celda corresponde a una estructura similar a la de la celda de síntesis. La diferencia radica en que el diámetro de los spots (o región de contacto) es ligeramente menor, lo cual permite conservar un pequeño borde de aluminio alrededor de la MAP para una manipulación adecuada.

### 2.4.2.2 Tratamiento para ensanchamiento de poros

Una vez removido el aluminio de la cara inferior, se procedió a realizar el ensanchamiento de poros. Para ello, se expuso la muestra en una solución de ácido fosfórico (85%, Cicarelli®) al 20% V/V, por un período de 10 minutos.

### 2.4.2.3 Método de rellenado de MAPs (empleando un equipo de succión al vacío) y tratamiento térmico

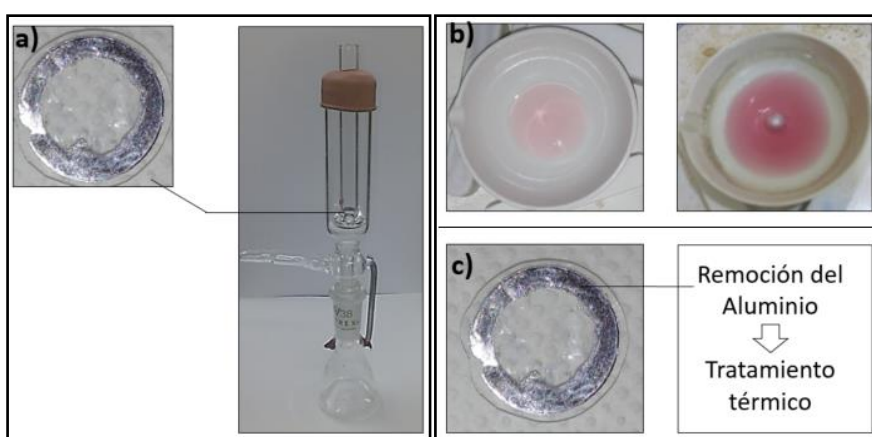
A fin de sintetizar el óxido mixto  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebido en una MAP, se diseñó un equipo de succión al vacío. Dicho equipo, permitió el rellenado de las membranas con la solución precursora conteniendo los cationes de interés. Para ello, se emplearon diferentes elementos numerados a continuación: 1) goma tipo tapón, para el sellado hermético del sistema, 2) tubo de vidrio de 0,8 cm de diámetro interno con base de 1,2 cm de diámetro y ranura interna perimetral, 3) o-ring colocado en la ranura, para evitar pérdidas de la solución precursora, 4) tubo externo de 1,5 cm de diámetro con base esmerilada y brazo de conexión al sistema de vacío y, 5) matraz Büchner (o kitasato), para contener la solución filtrada excedente (ver figura 2.20).



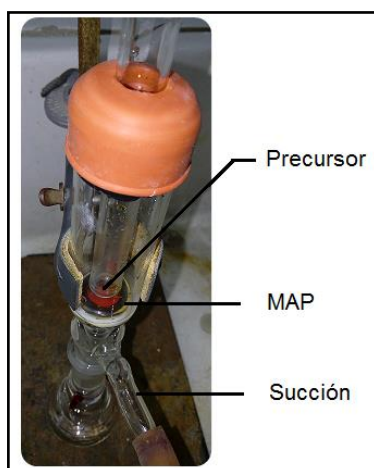
*Fig. 2.20: Equipo de succión al vacío empleado para el rellenado de MAPs con la solución precursora.*

Una vez removido el aluminio de la cara inferior de la MAP y ensanchado el diámetro de poros hasta aproximadamente 50 nm, se procedió al lavado exhaustivo de la misma con agua ultra pura. Posteriormente, se la colocó dentro del equipo de succión al vacío (figura 2.21a). A continuación, se preparó la solución precursora del óxido de interés disolviendo los reactantes junto con el

ácido cítrico y el etilenglicol (ver ANEXO 2C). Esta mezcla homogénea se sometió a agitación constante (a 400 rpm) y calentamiento (a 50 °C) durante 45 minutos, obteniéndose una mezcla de mayor viscosidad (ver figura 2.21b). Se procedió al rellenado de la MAP (ver figura 2.22), proceso que tardó alrededor de 4 horas. Cumplida esta etapa, la membrana se lavó cuidadosamente con agua ultra pura (ver figura 2.21c) y se separó del borde de aluminio (preservado previamente para su correcta manipulación) mediante cortes realizados con bisturí. De esta manera, la membrana conteniendo la solución precursora fue sometida a un tratamiento térmico escalonado cuyas etapas fueron: 300 °C por 2 horas, 600 °C por 6 horas y 900 °C por 12 horas. El aumento de temperatura fue a razón de 5 °C/min.



*Fig. 2.21: Procedimiento para sintetizar la perovskita embebida  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ : a) colocación de la MAP dentro del equipo de succión al vacío, b) preparación de la solución precursora y, c) remoción del borde de aluminio para efectuar el posterior tratamiento térmico.*



*Fig. 2.22: Proceso de rellenado de una MAP empleando el sistema de succión al vacío.*

## 2.5 Disolución de la matriz o MAP

Concluido el tratamiento térmico, se procedió a disolver la MAP. Para ello, se expuso la muestra a una solución de  $\text{NaOH}_{(ac)}$  4,0 M, durante 168 horas y 4 horas en ultrasonido.

Finalmente, luego de un cuidadoso lavado con agua ultra pura, se calentó la muestra a una temperatura máxima de 1100 °C por 24 horas. Cabe aclarar que las muestras sintetizadas a partir de ácido tartárico como agente de coordinación (ver ANEXO 2D), se sometieron a una temperatura final de síntesis de 975 °C durante 36 horas, permaneciendo constante el resto del proceso de calentamiento.

## 2.6 Técnicas de caracterización

En esta sección se describen las técnicas experimentales empleadas para la caracterización de los materiales obtenidos, así como también sus utilidades y características más relevantes consideradas para la interpretación de los resultados obtenidos.

### 2.6.1 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La microscopía electrónica es una técnica que permite la obtención de imágenes generadas por haces de electrones que atraviesan el espesor (transmisión) o recorren la superficie (barrido) de un material [134].

Particularmente, la microscopía electrónica de barrido genera imágenes de una superficie con alta resolución y con apariencia tri-dimensional, permitiendo la caracterización morfológica de materiales [134]. El fundamento de la técnica radica en que un haz de electrones provenientes de un filamento, emitidos por un cátodo, pasa a través de una columna que se encuentra en ultra alto vacío. El haz de electrones es focalizado y se minimiza hasta un diámetro puntual por acción de lentes electromagnéticas, y mediante bobinas de exploración se desplaza por toda la superficie de la muestra efectuando un barrido [134]. El barrido del haz está sincronizado con un tubo de rayos catódicos de manera que la información proveniente desde un punto de la muestra, se reproduce en la misma posición relativa en la pantalla, existiendo así, una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida y la del tubo de rayos catódicos. Es decir, se genera una representación morfológica de la muestra [135]. En la figura 2.23 se señalan las partes de un microscópico electrónico de barrido antes mencionadas.

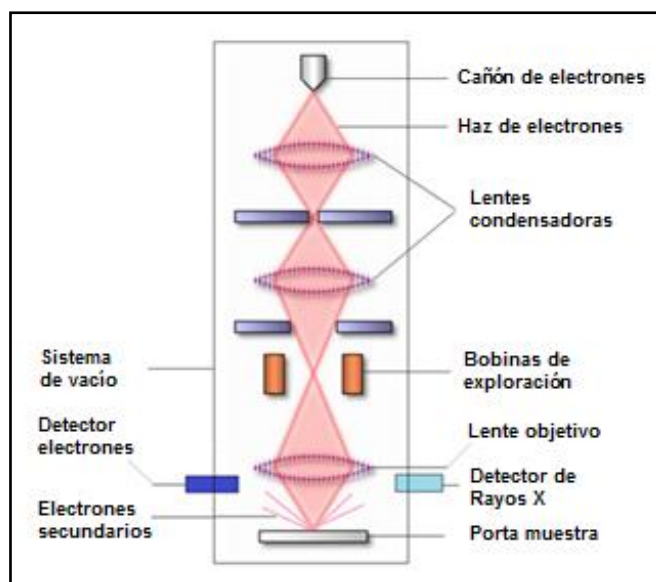


Fig. 2.23: Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido (adaptado de Morph [136]).

Para la caracterización morfológica de las muestras, se empleó el microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss Sigma FEG (figura 2.24), empleando una tensión entre 3 y 5 kV, 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de apertura y detector inLens. Las muestras no se metalizaron, pues dicho tratamiento hubiese recubierto los poros, impidiendo un análisis adecuado de la estructura. El análisis de datos fue realizado con el software (Smart SEM). Adicionalmente, se realizó un análisis elemental EDS (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) empleando las mismas herramientas. Este equipamiento se encuentra instalado en el Laboratorio de Análisis de Materiales por espectrometría de Rayos X (LAMARX) de la Universidad Nacional de Córdoba.



Fig. 2.24: Microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss Sigma FEG del LAMARX-FaMAF-UNC.

## 2.6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X constituye una técnica muy versátil que ha sido aplicada a diferentes problemas asociados a la identificación y estudio de las estructuras (fases) cristalinas. Cada sólido cristalino genera su propio patrón de difracción o difractograma. La DRX permite un análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas obtenidas, determinar la pureza de una muestra, composición, refinar estructuras cristalinas, entre otras. La difracción ocurre cuando la radiación electromagnética de una adecuada longitud de onda ( $\lambda$ ), incide sobre el material de estudio e interactúa con los átomos o iones que componen el cristal.

Según la ley de Bragg, para que se observe el fenómeno de difracción, debe ocurrir una interferencia constructiva entre las ondas reflejadas por los diferentes planos cristalográficos sobre los cuales se encuentran los átomos de un cristal [137]. Para ello, la diferencia del espacio recorrido por los dos haces que llegan a distintos planos tiene que ser un múltiplo entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente [137–139]. Esta condición de Bragg es fundamental para que exista un pico de difracción y su ecuación matemática está dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{Ec. 2.2})$$

donde  $n$  corresponde al orden de difracción,  $d_{hkl}$  espacio interplanar y  $\theta$  el ángulo incidente del haz sobre los planos; es decir, el ángulo en el que se observa la interferencia constructiva.

Para la obtención de los patrones de difracción de las muestras, se empleó el difractómetro de rayos X PANalytical X'pert Pro<sup>®</sup> (ver figura 2.25), alimentado por un generador de rayos X Philips PW3040/60 (40 kV, 40 mA) y equipado con una lámpara de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) con detector Pixcell 1D. El intervalo de medición se estableció de  $15^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$  y  $0,02^\circ$  de paso. El análisis de los datos se realizó empleando el software X'Pert HighScore Plus v2.0. Este equipo se encuentra ubicado en el INFIQC-Dpto. de Fisicoquímica-Facultad de Ciencias Químicas-Universidad Nacional de Córdoba.



*Fig. 2.25: Difractómetro de rayos X PANalytical X'pert Pro del INFIQC-FCQ-UNC.*

### **2.6.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)**

La región IR del espectro electromagnético está comprendida entre los 12.800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ . La misma se divide en tres porciones: IR cercano (NIR), abarca desde 12.800 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ ; IR medio, entre 4.000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  e IR lejano, entre 400 y 10  $\text{cm}^{-1}$ . La zona del IR medio es la que registra el mayor número de aplicaciones [139]. Los espectros IR son característicos de cada compuesto; por lo tanto, dos moléculas que presentan diferentes estructuras no tendrán nunca el mismo patrón de bandas. Un espectro IR puede ser empleado como “huella dactilar” para identificar muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia [140].

Los fotones de luz infrarroja no tienen la energía suficiente para generar transiciones electrónicas, pero pueden provocar la vibración de grupos de átomos respecto de los enlaces que poseen [141]. Los espectros en la región infrarroja están asociados a transiciones entre niveles de energía vibracional, que corresponden a vibraciones de tensión y flexión de los enlaces. Además de otros movimientos complejos que registran las moléculas [142]. En una vibración de tensión se produce un cambio continuo en la distancia entre átomos a lo largo del eje de enlace; mientras que, las vibraciones de flexión se dan por cambios en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: balanceo, tijereteo, aleteo y torsión (figura 2.26).



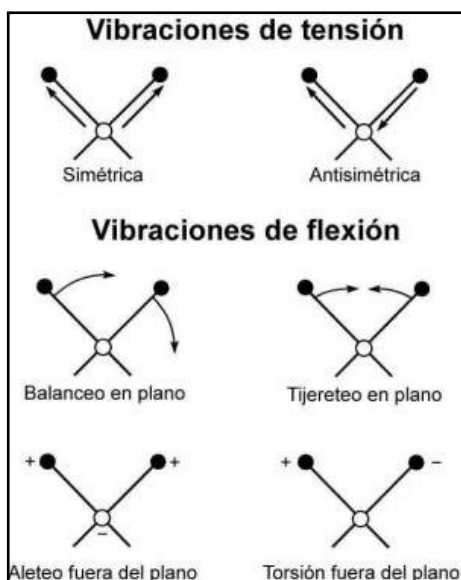


Fig. 2.26: Tipos de vibraciones moleculares [139].

La radiación en el infrarrojo puede medirse con dos componentes básicos: una fuente de radiación y un detector sensible a la misma. En principio, los equipos de IR fueron equipos dispersivos de red y no dispersivos, los cuales generalmente tenían detectores térmicos y piroeléctricos. Posteriormente, los equipos dispersivos fueron remplazados por espectrofotómetros de transformadas de Fourier (FT-IR), los cuales no contienen elementos de dispersión sino un interferómetro de Michelson con el cual se obtiene un interferograma (representa la intensidad en función de la frecuencia). La transformada de Fourier separa las frecuencias de absorción del interferograma para generar un espectro. El FT-IR ofrece mayor sensibilidad y resolución en relación con los equipos dispersivos [139].

Para la obtención de los espectros FT-IR de perovskitas embebidas en MAPs, se empleó el espectrómetro IFS 28 FT-IR Bruker® (figura 2.27). La lectura de las muestras se realizó en el rango del IR medio ( $4.000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ), 10 barridos y resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron soportadas en pastillas de KBr, cuya relación muestra:KBr fue de 1:200. Para cada caso, se realizó la correspondiente corrección de la línea base. La lectura de las muestras fue realizada en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.



*Fig. 2.27: Espectrómetro IFS 28 FT-IR Bruker del INFIQC-FCQ-UNC.*

# **CAPÍTULO III**

## **Resultados y discusión**

## **Capítulo III: Resultados y discusión**

### **3.1 Fuentes de tensión**

#### **3.1.1 Síntesis por anodizado fuerte (AF)**

Como hemos descrito en el apartado 2.2.1.2, para las síntesis de MAPs por AF se construyó una fuente digital mediante la combinación estratégica de fuentes conmutadas y relés. Esta fuente permitió el suministro de voltaje empleando diferentes tensiones para la síntesis de MAPs de 100 nm de diámetro promedio de poro. La rampa de tensión aplicada fue inicialmente de  $(40,0 \pm 0,5)$  V por un período de 300 segundos y finalizó con  $(100,0 \pm 0,5)$  V por un período de 1200 segundos, el incremento de tensión fue a razón de 0,08 V/s. No se observaron caídas de tensión apreciables durante el proceso de síntesis de las membranas macroporosas con 100 nm de diámetro promedio de poros. Se lograron establecer las condiciones experimentales apropiadas, tales como tiempos y voltajes iniciales y finales, características de rampa, entre otros parámetros, para obtener resultados reproducibles y confiables.

Es importante mencionar que esta fuente se presenta como prototipo para la síntesis de membranas macroporosas (de poro  $>50$  nm), cuyas pruebas iniciales únicamente están enfocadas en MAPs de 100 nm de diámetro de poro. Sin embargo, hay que destacar que la fuente tiene la capacidad de suministrar tensiones comprendidas entre 0 V y 140 V, permitiendo además la síntesis de membranas mesoporosas (de poro= 2-50 nm).

### **3.2 Sistemas de enfriamiento (SE)**

#### **3.2.1 Síntesis por AD**

Para las síntesis de MAPs por AD se ensayaron tres diferentes sistemas de enfriamiento, descritos en el apartado 2.2.2.1. Estos sistemas de enfriamiento fueron acoplados a un baño refrigerante con circulación de etilenglicol y se determinó la correlación entre temperatura y tiempo, la cual se muestra en la figura 3.1.

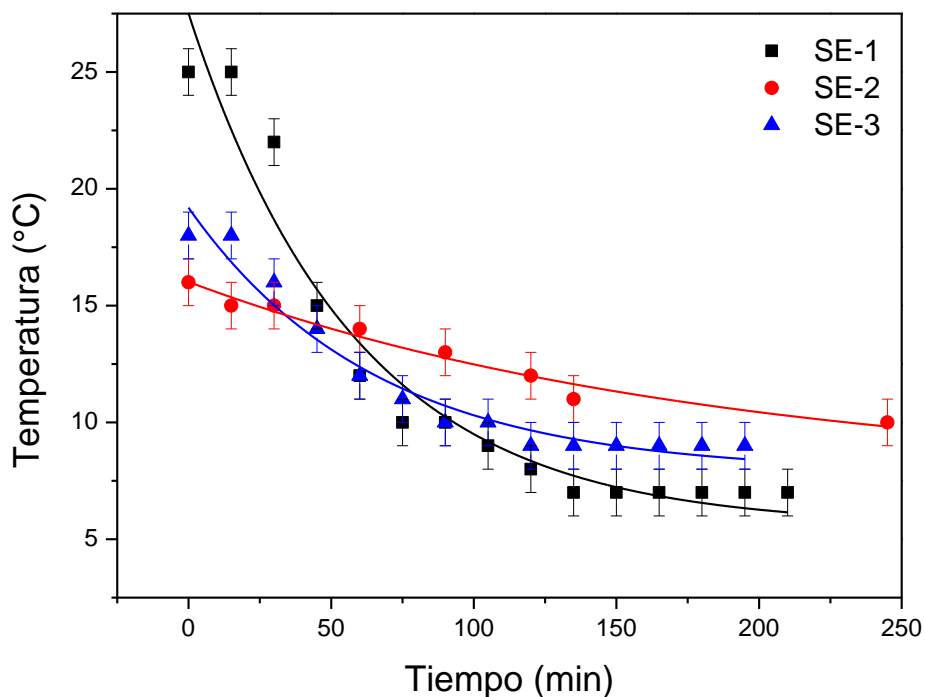


Fig. 3.1: Curvas de termalización correspondientes a los sistemas de enfriamiento utilizados en la síntesis de MAPs por AD.

En las curvas de termalización se aprecia la variación de la temperatura con respecto al tiempo de los tres sistemas de enfriamiento ensayados. El decaimiento exponencial de la temperatura es mayor para el SE-1, cuya estabilización se logró en  $(7\pm 1)$  °C en un tiempo de 210 minutos. Por otro lado, el SE-2 se estabilizó en  $(10\pm 1)$  °C a los 245 minutos; mientras que, el SE-3 se estabilizó en  $(9\pm 1)$  °C a los 195 minutos, siendo este último el que requirió de menor tiempo, comparativamente.

Basándonos en antecedentes previamente reportados [38, 96, 128–131, 98, 105, 108, 110, 111, 125–127] y en la experiencia del grupo de Ciencia de Materiales de la FaMAF-UNC [127, 128], se pudo demostrar que los tres SE son competentes para la fabricación de MAPs por AD, pues cuando la temperatura de los anodizados es inferior a los 12 °C, el ordenamiento de los poros no se ve afectado de manera significativa cuando el voltaje aplicado es del orden de los 40 V. No obstante, se optó por emplear finalmente el SE-1, ya que los resultados de caracterización morfológica de las MAPs sintetizadas empleando este sistema, mostraron un ordenamiento de poros levemente superior respecto de aquellas MAPs obtenidas con los otros sistemas, en iguales condiciones de síntesis.

### 3.2.2 Síntesis por AF

Para la síntesis de MAPs por AF nos basamos en antecedentes reportados [111, 130, 131] que indican que la temperatura óptima de trabajo no debe ser superior a 5 °C. En nuestro caso se empleó el SE descrito en el apartado 2.2.2.2, cuyo modo de regulación de temperatura permitió mantenerla entre  $(-2\pm 1)$  °C y  $(0\pm 1)$  °C. En este punto, es importante recalcar que la síntesis procedió a  $(0\pm 1)$  °C, puesto que la concentración del electrolito empleado (ácido oxálico) resultó relativamente baja (0,3 M). Es decir, su punto de congelación fue próximo al del agua pura. Concretamente, la síntesis de MAPs por este método no hubiese resultado eficiente si la temperatura hubiese sido fijada por debajo de 0 °C, ya que podría haber resultado en el congelamiento de la solución electrolítica, impidiendo así el proceso de anodizado del Al AP.

### 3.3 Pretratamiento de las MAPs

Como ya fue descrito en el apartado 2.2.4, el pretratamiento de la muestra conllevó tres etapas: corte de la muestra, lavado y electropulido. Este último, que consiste en una oxidación electroquímica del Al AP para reducir la rugosidad de la superficie y dotarla de estructura y forma bien definidas, es el proceso determinante para garantizar MAPs de poros ordenados [96]. La mezcla de ácido perclórico-etanol tiene que regularse de manera tal que el pH de la solución sea inferior a 7 para permitir la oxidación del Al, y la cantidad de etanol no sea tan elevada como para generar resistencia al paso de la corriente a través de la capa de óxido. Dicho de otra manera, la proporción debe ser adecuada para que la cinética de disolución sea ligeramente mayor a la de formación de la capa de óxido, permitiendo así alcanzar una superficie lisa. El análisis realizado por Pourjafari y colaboradores [125], sugiere que la proporción 1:4, de la mezcla ácido perclórico-etanol, es la ideal. Sin embargo, bajo las condiciones de electropulido previamente establecidas por el grupo de Ciencia de Materiales de la FaMAF-UNC (tensión aplicada:  $(20,0\pm 1,0)$  V; tiempo: 2 minutos) [127, 128], la mezcla de ácido perclórico y etanol en proporción 1:3 resultó ser más efectiva, pues generó una superficie lisa, espejada y uniforme para el Al AP. Esta diferencia en cuanto a las proporciones, posiblemente se deba a las diferentes marcas comerciales de los reactivos empleados, influyendo de manera directa en la concentración de las soluciones preparadas; así como también en las diferencias de tensión aplicada y tiempos de anodizado.

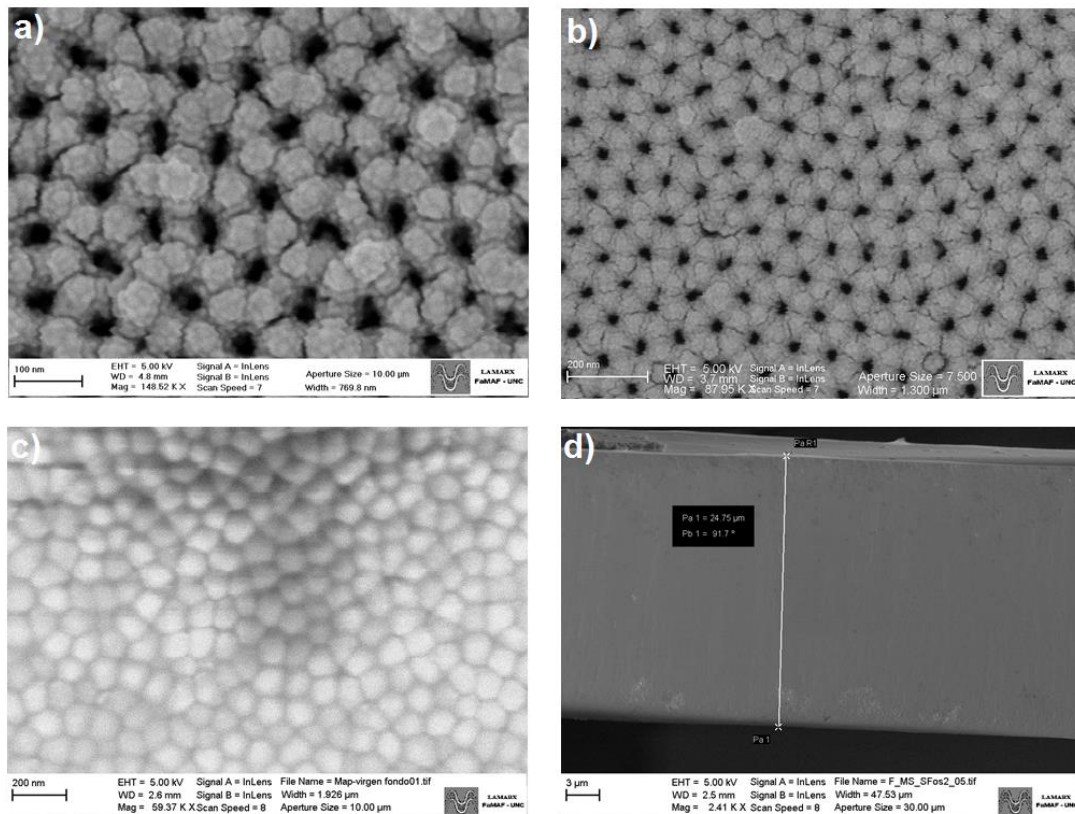
### 3.4 Síntesis de las MAPs

La síntesis de MAPs de espesor micrométrico a partir de aluminio de alta pureza (Al AP), se vuelve relativamente sencilla cuando el control de los

parámetros que caracterizan la morfología de la membrana son controlados apropiadamente [38, 96, 128–131, 98, 105, 108, 110, 111, 125–127]. Es así que, el control del voltaje aplicado durante la síntesis, la temperatura y el tiempo de anodizado, permitieron obtener MAPs de 40 nm y 100 nm de diámetro promedio de poro.

### 3.4.1 Síntesis por AD

En la figura 3.2 se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM de las MAPs sintetizadas por AD a partir de Al AP, según los pasos descritos en el apartado 2.3.1.

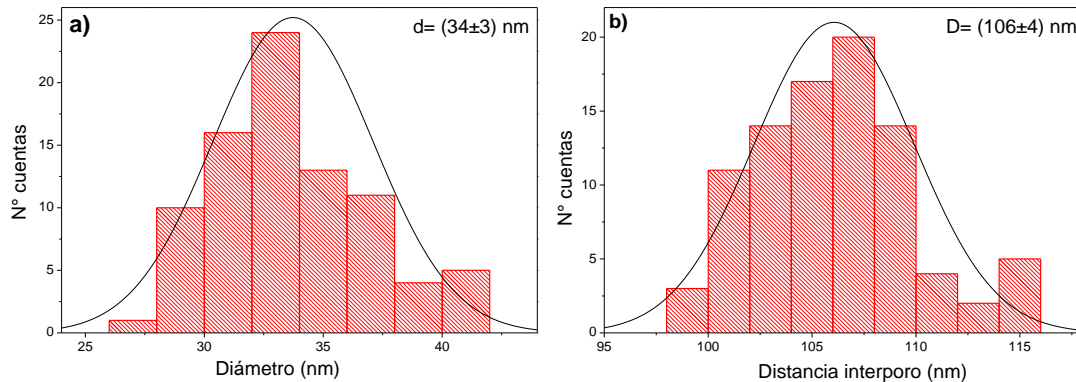


*Fig. 3.2: Micrografías de una MAP de 40 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AD: a) cara superior (magnificación 148,52 kX), b) cara superior (magnificación 87,95 kX), c) cara inferior (magnificación 59,37 kX) y, d) corte transversal (magnificación 2,41 kX), en donde se indica el espesor del óxido.*

En las figuras 3.2a y 3.2b se presentan micrografías, con diferente magnificación, de la cara superior de la MAP. En ellas se aprecia un ordenamiento de poros de largo alcance, presentando la estructura hexagonal característica conocida como "panal de abejas". Pueden notarse poros abiertos

cuya circularidad es bastante uniforme. Sin embargo, se observa que la superficie no es completamente plana; puesto que, en este caso, la MAP no fue sometida a tratamiento químico para minimizar la rugosidad de su superficie y promover la apertura de poros de su cara inferior. Por otra parte, la apertura del poro en la cara inferior de las MAPs no ocurre durante el mismo proceso de síntesis, pues la CB y el aluminio presentes en esta zona impiden su apertura “natural”. Por lo tanto, se requiere de un tratamiento adicional con  $H_3PO_4(ac)$ . La figura 3.2c evidencia lo último mencionado: la cara inferior de la MAP muestra aglomeraciones con estructuras de simetría hexagonal y en varios casos pentagonal, pero sin evidencia de poros abiertos. En la figura 3.2d se aprecia la MAP vista lateralmente. Este corte transversal permitió estimar el espesor de la misma, arrojando un valor de  $\sim 25 \mu m$ . Cabe recordar que dicha membrana fue sintetizada por AD y sometida a un período de 48 horas durante el segundo anodizado.

En la figura 3.3 se presentan los histogramas obtenidos, a partir del conteo de poros, que muestran el diámetro promedio de poro y la distancia promedio inter-poro referidos a membranas de 40 nm sintetizadas por AD a partir de Al AP. Esta estadística se realizó sobre la micrografía presentada en la figura 3.2b, empleando para ello el software ImageJ.



*Fig. 3.3: Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.2b: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro.*

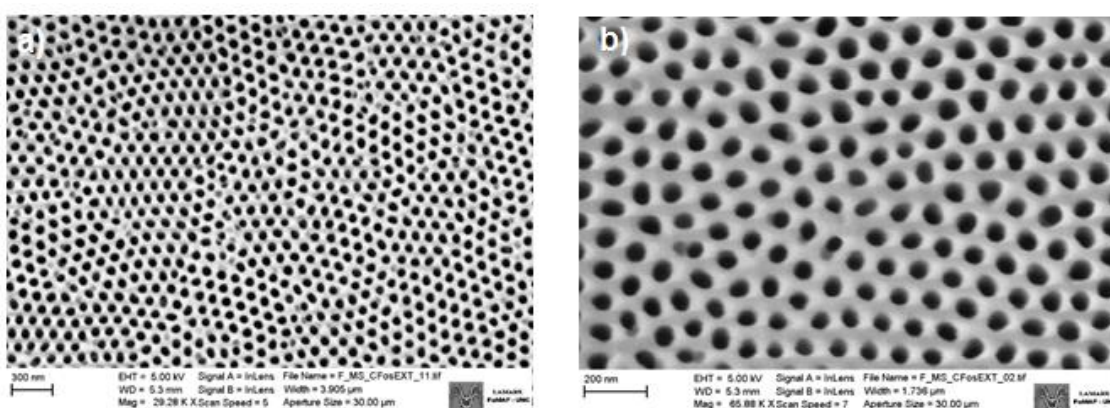
En la figura 3.3a se observa el histograma correspondiente al diámetro promedio de poro. Puede notarse un buen acuerdo respecto de la curva de distribución normal, en la cual el valor de la media corresponde a  $(34 \pm 3) \text{ nm}$ . Es decir, la distribución de tamaño de poro es homogénea y su diámetro promedio se encuentra dentro del rango esperado. Antecedentes previos [96, 127] indican que la tensión aplicada durante el anodizado se relaciona proporcionalmente con el diámetro de poro final. Tomando en cuenta que la tensión aplicada para la presente síntesis fue de  $(40,0 \pm 1,0) \text{ V}$ , el diámetro de poro final resultó menor a



lo esperado. Por lo tanto, las membranas deben ser sometidas a un tratamiento con  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  para homogeneizar su superficie. Por otro lado, el análisis estadístico de la figura 3.3b, correspondiente a la distancia promedio inter-poro arroja un valor de  $(106 \pm 4)$  nm, en buen acuerdo con la bibliografía de referencia para este caso [94, 96, 127, 128].

En este punto, es importante recordar que las MAPs fueron preparadas a fin de ser empleadas como moldes para la síntesis de óxidos mixtos de tipo perovskita de tamaño nanométrico. Por lo tanto, el tratamiento realizado con  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  no sólo estuvo previsto para homogeneizar la superficie sino también para inducir la apertura de los poros para su posterior relleno. Para ello, el tratamiento fue realizado bajo condiciones específicas que fueron ajustándose tras varios ensayos realizados. Finalmente, una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V fue empleada durante un período de 10 minutos, lográndose una apertura de poro de diámetro promedio  $\sim 50$  nm.

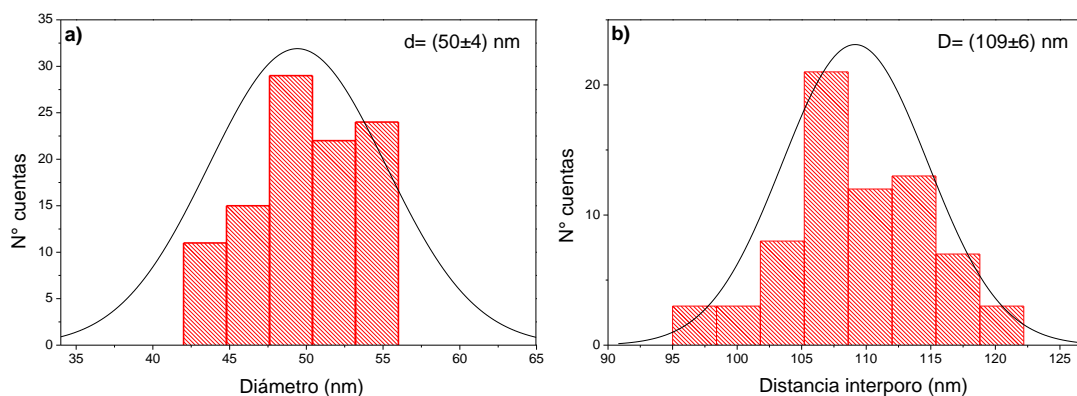
En la figura 3.4, se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM de MAPs con diámetro promedio de poro de 40 nm expuestas a una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V durante 10 minutos.



*Fig. 3.4: Micrografías de una MAP de 40 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AD y tratada químicamente con  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V durante 10 minutos: a) magnificación 29,28 kX y, b) magnificación 65,88 kX.*

En las figuras 3.4a y 3.4b se presentan las micrografías con diferente magnificación correspondientes a una MAP sometida a  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V. Se evidencia un ordenamiento de largo alcance, con poros abiertos y circularidad uniforme. Además, comparando con las figuras 3.2a y 3.2b, la superficie se presenta menos rugosa y homogénea. Para comprobar la efectiva apertura del diámetro de poro, al igual que en el caso anterior, se realizó un análisis estadístico mediante el uso del software ImageJ.

En la figura 3.5 se presentan los histogramas calculados, a partir del conteo de poros, que muestran el diámetro promedio de poro y la distancia promedio inter-poro referidos a membranas sintetizadas a 40 V por AD a partir de Al AP y tratadas químicamente con  $H_3PO_4(ac)$  20% V/V por 10 minutos. Esta estadística se realizó sobre la micrografía presentada en la figura 3.4b.



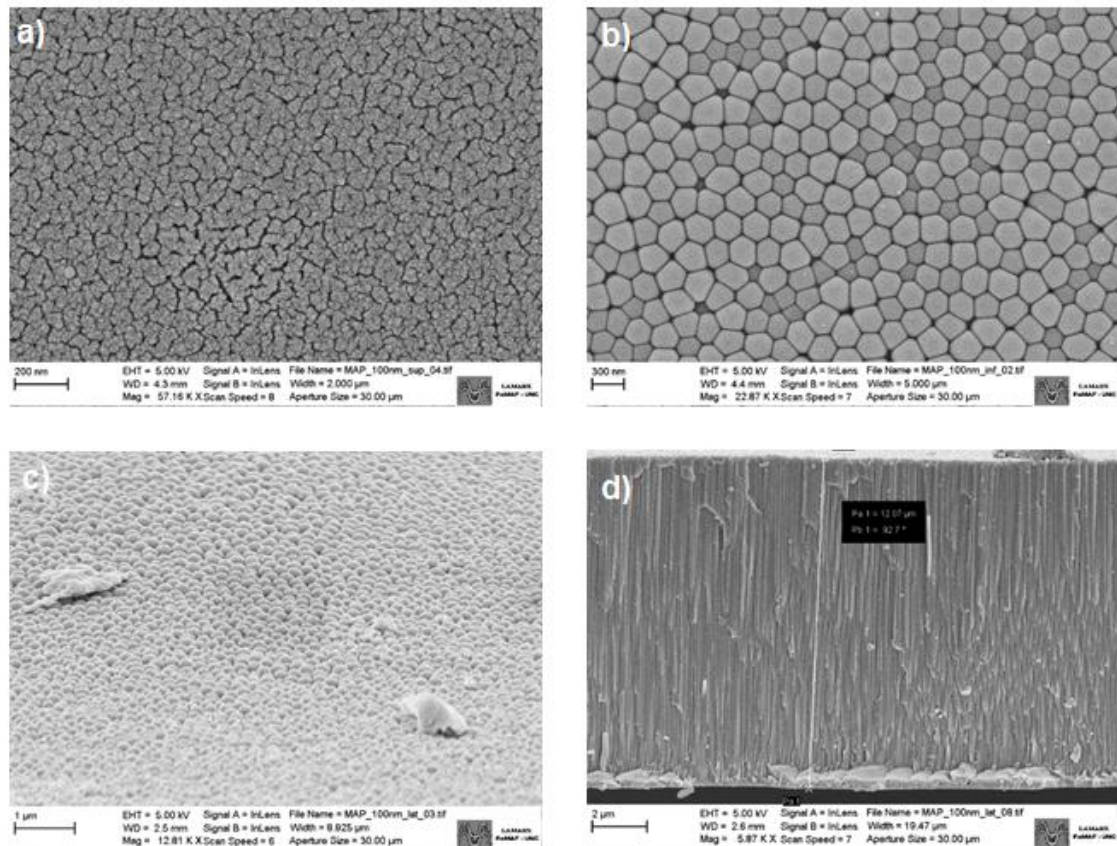
*Fig. 3.5: Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.4b para una MAP sintetizada a 40 V por AD y tratada químicamente con  $H_3PO_4(ac)$  20% V/V por 10 minutos: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro.*

En la figura 3.5a el histograma correspondiente al diámetro de poro evidencia una gran cantidad de valores en torno al valor medio. Es decir, tiende a una mejor correlación con una curva de distribución leptocúrtica. Esta característica particular se debe a que los valores de los diámetros de poro se encuentran acotados en un intervalo específico, entre los 42 y 56 nm. Por consiguiente, el tratamiento para la apertura del diámetro de poros empleando  $H_3PO_4(ac)$  20% V/V por 10 minutos resultó bastante efectivo, pues mencionada concentración del ácido y tiempo de exposición, permitieron una apertura de poro por encima de los 40 nm, más precisamente en el intervalo comprendido en  $(50 \pm 4)$  nm. Puede notarse también la preservación de los poros, es decir que los mismos no colapsaron.

Por otro lado, en la figura 3.5b se aprecia una ligera asimetría del histograma, correspondiente a la distancia inter-poro, con respecto a la curva de distribución, cuyo valor medio corresponde a  $(109 \pm 6)$  nm. Sin embargo, esta magnitud es del orden de la obtenida para la MAP sin tratamiento químico de apertura de poros  $(106 \pm 4)$  nm), demostrando así la efectividad del método ya que, teniendo en cuenta que la apertura de poros es debida al adelgazamiento del espesor de pared, la distancia inter-poro no se ve afectada.

### 3.4.2 Síntesis por AF

En la figura 3.6 se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM de las MAPs de 100 nm de diámetro promedio de poro sintetizadas por AF a partir de Al AP, según los pasos descritos en el apartado 2.3.2.



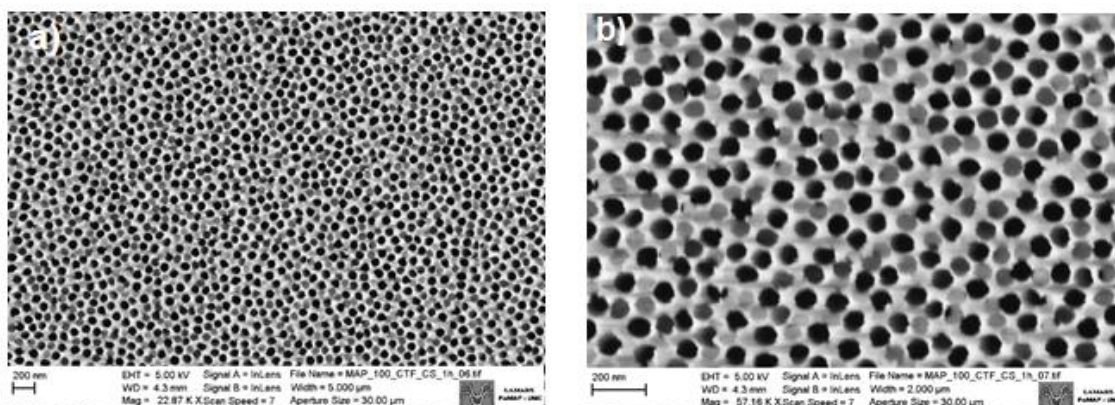
*Fig. 3.6: Micrografías de una MAP de 100 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AF: a) cara superior (magnificación 57,16 kX), b) cara inferior (magnificación 22,87 kX), c) cara inferior (magnificación 12,81 kX) y, d) corte transversal (magnificación 5,87 kX) en donde se indica el espesor estimado del óxido.*

En la figura 3.6a, correspondiente a la micrografía de la cara superior de la MAP, se evidencia una estructura sin morfología definida similar a una superficie agrietada o colapsada. La misma corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  crecido durante la primera etapa de anodizado, es decir, la primera capa de óxido formada por el suministro de  $(40,0 \pm 1,0)$  V durante 300 segundos. Antecedentes previos para la síntesis de MAPs por AF [111, 130, 131], indican que la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  crece de forma irregular, donde la formación de poros no se define por completo. Esta capa, comparándola con la lograda por AD, sería equivalente al  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  crecido durante el primer anodizado. Asimismo, algunos autores [111,

**130, 131]**, sugieren una “pre-síntesis” por AD durante un período corto de tiempo, previo al AF, para conseguir la apertura de poros en esta cara de la membrana y un crecimiento más regular de los canales. Sin embargo, en nuestro caso se prescindió de la “pre-síntesis” por AD, pues un adecuado tratamiento con  $H_3PO_{4(ac)}$  nos permitió remover la capa de  $Al_2O_{3(s)}$ , que crece de forma irregular, lográndose una membrana de morfología muy regular, con poros circulares y canales bien definidos.

En la figura 3.6b se aprecia la cara inferior de la MAP, la cual evidencia aglomeraciones con morfología hexagonal o pentagonal, sin presencia de poros abiertos. Por lo tanto, se acudió nuevamente a un tratamiento químico con  $H_3PO_{4(ac)}$ . En adición, la figura 3.6c muestra una vista de la cara inferior de la MAP con menor magnificación, en donde se hace evidente la presencia de poros cerrados, distribuidos de manera regular en todo el campo observado a largo alcance. Finalmente, en la figura 3.6d se aprecia la MAP vista en su corte transversal. Esta imagen permitió visualizar que la membrana sintetizada por AF a  $(100,0 \pm 1,0)$  V durante 1200 segundos, alcanzó un espesor cercano a  $12 \mu m$  que comparado con los de las MAPs sintetizadas por AD, es aproximadamente la mitad. No obstante, no debe perderse de vista que los tiempos de anodizado son significativamente diferentes: 48 horas para AD frente a 20 minutos para AF; lo que demuestra que el crecimiento ordenado de la capa de óxido por AF requiere sólo una fracción del tiempo invertido en su crecimiento por AD.

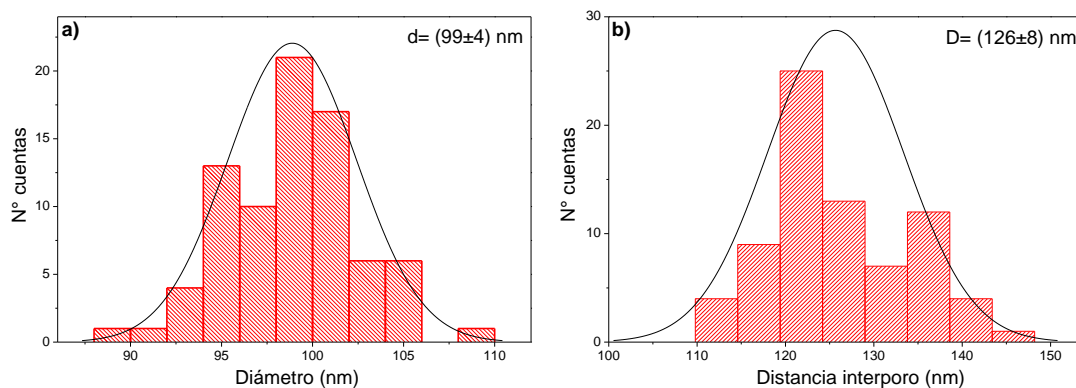
En la figura 3.7 se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM correspondientes a las MAPs sometidas a tratamiento químico con  $H_3PO_{4(s)}$  20% V/V para la remoción de  $Al_2O_{3(s)}$  y la apertura de los poros (cara superior).



*Fig. 3.7: Micrografías de la cara superior de una MAP de 100 nm de diámetro promedio de poro sintetizada por AF y tratada químicamente con  $H_3PO_{4(ac)}$  20% V/V por 80 minutos: a) magnificación 22,87 kX y, b) magnificación 57,16 kX.*

En las figuras 3.7a y 3.7b se presentan las micrografías de diferente magnificación correspondientes a una MAP de 100 nm cuya cara superior fue

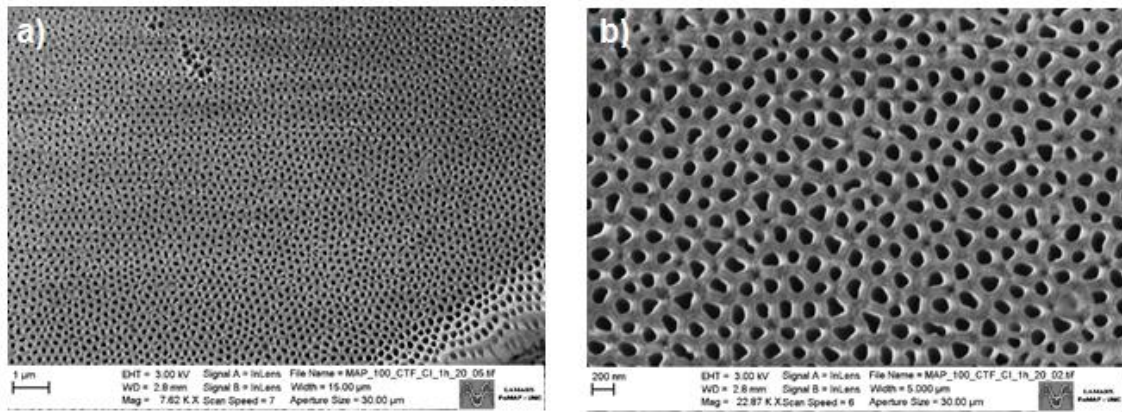
sometida a  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V durante 80 minutos. La duración del tratamiento fue establecida en base a pruebas preliminares. Puede apreciarse que la superficie de la misma no resultó completamente uniforme, indicando que el tiempo de exposición al ácido no resultó adecuado. Sin embargo, se observó claramente un ordenamiento de largo alcance, con poros abiertos de circularidad aceptable. Por lo tanto, resultó factible el análisis estadístico utilizando el software ImageJ para determinar el diámetro promedio y la distancia promedio inter-poro. Dicho análisis se presenta en la figura 3.8.



*Fig. 3.8: Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.7b: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro.*

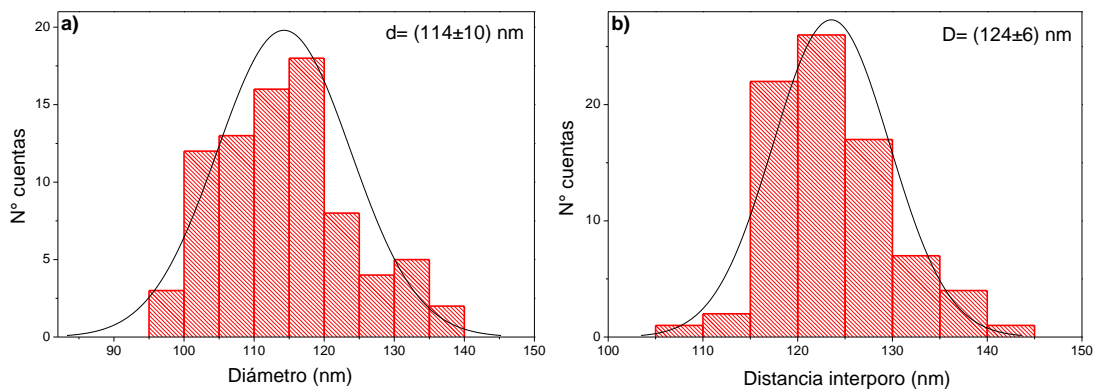
En la figura 3.8a se aprecia el histograma correspondiente al diámetro de poro, el cual evidencia una distribución normal. El valor de la media corresponde a  $(99 \pm 4)$  nm. Vale la pena resaltar que el diámetro promedio obtenido acuerda perfectamente con el diámetro de poro que se pretendía obtener. Por lo tanto, puede decirse que los parámetros bajo los cuales se desarrolló la síntesis fueron los adecuados para desarrollar MAPs con diámetros de poro promedio de 100 nm. Por otro lado, la figura 3.8b expone el histograma calculado para la distancia inter-poro. En él, puede apreciarse una ligera asimetría con respecto a la curva de distribución normal, es decir, los valores de la media se encuentran desplazados, ratificando que el tratamiento con  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  no fue tan conveniente en cuanto al tiempo de exposición. El valor de la media correspondiente a la distancia inter-poro es de  $(126 \pm 8)$  nm.

En adición, en la figura 3.9 se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM de las MAPs sometidas a tratamiento con  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  para la apertura de los poros (cara inferior).



*Fig. 3.9: Micrografías de la cara inferior de una MAP con diámetro promedio de poros de 100 nm sintetizada por AF y tratada químicamente con  $H_3PO_4(ac)$  20% V/V durante 80 minutos: a) magnificación 7,62 kX y, b) magnificación 22,87 kX.*

En las figuras 3.9a y 3.9b se presentan las micrografías de la cara inferior de una MAP con diámetro promedio de poros de 100 nm sometida a tratamiento con  $H_3PO_4(ac)$  20% V/V durante 80 minutos, para lograr la apertura de los poros. Puede observarse un ordenamiento de largo alcance de poros abiertos. Sin embargo, la circularidad de los mismos se ve comprometida puesto que, en ciertas zonas, presentan deformación o alargamiento. A pesar de ello, se realizó el correspondiente análisis estadístico para el diámetro de poro y distancia interporo. Dichos resultados se presentan en la figura 3.10.



*Fig. 3.10: Estadística realizada a partir de la micrografía de la figura 3.9b para una MAP con diámetro promedio de poros de 100 nm sintetizada por AF y tratada químicamente con  $H_3PO_4(ac)$  20% V/V durante 80 minutos: a) diámetro promedio de poro y, b) distancia promedio inter-poro.*

En la figura 3.10a se muestra el histograma obtenido para el diámetro de poro. Puede notarse que el mismo presenta un ligero desplazamiento, con una media de  $(114 \pm 10)$  nm. Este valor resultó mayor al esperado debido

probablemente a que el tiempo de exposición al ácido resultó elevado. Por otro lado, el histograma correspondiente a la distancia inter-poro (figura 3.10b) presenta un buen acuerdo con respecto a la curva de distribución normal. El valor es de (124±6) nm, en consonancia con resultados ya registrados para otras MAPs, denotando que la apertura del poro es consecuencia del adelgazamiento de las paredes.

Recapitulando, la exposición de la membrana en el medio ácido durante 80 minutos derivó en la formación de tubos o canales cónicos, ya que en la cara superior el diámetro promedio de poro logrado fue de ~100 nm mientras que, en la cara inferior, el diámetro alcanzado fue mayor (~114 nm). Si bien un pequeño ajuste en el tiempo de tratamiento químico será necesario en un futuro para obtener mayor regularidad en la forma y tamaño de los poros y canales, los resultados obtenidos en el presente trabajo han sido satisfactorios y funcionales al objetivo propuesto para su uso como moldes.

### 3.5 Síntesis de perovskitas

Como se mencionó en la sección 1.3.2, puede estimarse la estabilidad de una estructura cristalina, que puede presentar sustituciones catiónicas parciales, realizando el cálculo semiempírico del factor de tolerancia de Goldschmidt ( $t$ ). Para simplificar, el cálculo de  $t$  se realizó considerando que un 95% de los iones totales de cobalto corresponde a  $\text{Co}^{4+}$  y el resto a  $\text{Co}^{3+}$ . Esta aproximación corresponde a que la mayor parte de iones cobalto debe estar en el estado de oxidación más alto, y la menor parte en el estado de oxidación más bajo, para compensar al dopante de mayor carga ( $\text{V}^{5+}$ ). De esta manera, la Ec. 1.1 adopta la siguiente expresión:

$$t = \frac{r_{\text{Sr}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}}}{\sqrt{2} (0,9025 \cdot r_{\text{Co}^{4+}} + 0,0475 \cdot r_{\text{Co}^{3+}} + 0,05 \cdot r_{\text{V}^{5+}} + r_{\text{O}})} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde los radios iónicos informados por Shannon [80] para  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{V}^{5+}$  son, respectivamente: 1,44 Å, 1,26 Å, 0,53 Å, 0,61 Å y 0,54 Å. Para los iones cobalto, se consideró un número de coordinación 6 y una configuración de alto espín. El factor de tolerancia obtenido fue igual a 1,04; lo que sugiere que la muestra diseñada puede efectivamente presentar una estructura estable y no demasiado distorsionada respecto de la estructura cúbica ideal. Determinado esto, se procederá a describir las etapas involucradas en la síntesis del material.

En el apartado 2.4, se indicó que la síntesis de óxidos mixtos con estructura de tipo perovskita se realizó mediante el método sol-gel. Para ello, se disolvieron

cantidades estequiométricas de los nitratos de estroncio y cobalto, y metavanadato de amonio como fuente de catión dopante en sitio B ( $V^{5+}$ ). Además se emplearon como agentes de coordinación ácido cítrico o ácido tartárico, en una relación en moles equivalente al doble de la suma de cationes totales, y etilenglicol como agente polimerizante. La proporción entre ellos, agente de coordinación y polimerizante, puede desencadenar la formación de materiales nanoparticulados [90] y según lo informado, la proporción 60/40 es ideal para dicho fin.

### 3.5.1 Síntesis de perovskitas masivas

Para sintetizar las perovskitas masivas (en polvo) se probaron dos agentes de coordinación. En las secciones siguientes se detallarán las variables experimentales que se modificaron por ello.

#### 3.5.1.1 Síntesis sol-gel por descomposición de citratos

La síntesis del óxido mixto  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$ , empleando ácido cítrico como ligando de coordinación, se realizó en base a trabajos previamente publicados [24, 90]. El tratamiento térmico se llevó a cabo en varias etapas alcanzando una temperatura máxima de 1100 °C por un período de 24 horas, tal como lo informaron dichos autores. En la figura 3.11 se muestra el patrón de DRX refinado con un modelo cúbico de grupo espacial  $Pm-3m$  (#221), obtenido a partir de la ficha ICSD N°77142, correspondiente al modelo isoestructural de la fase  $SrCoO_3$ , sin dopar. La tabla 3.1 contiene los parámetros de celda unidad y los factores de acuerdo obtenidos en el refinamiento por análisis Rietveld de la estructura estudiada a temperatura ambiente. Este análisis reveló la presencia de la fase deseada con un ~99% de pureza, acompañada por una cantidad insignificante de fase tetragonal (señalada con asteriscos en la figura 3.11).



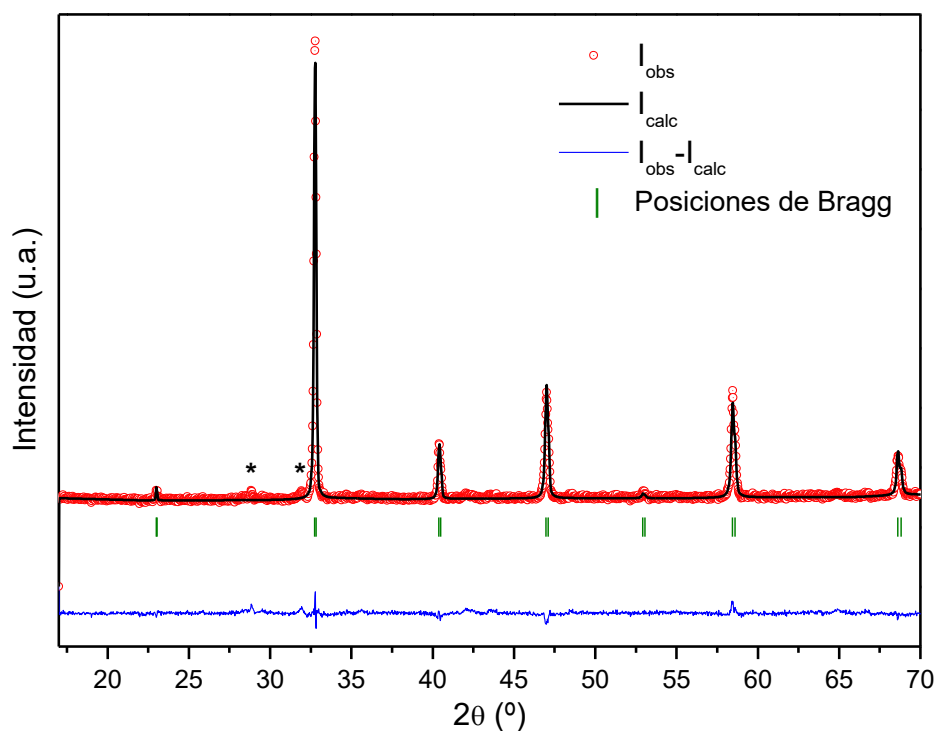


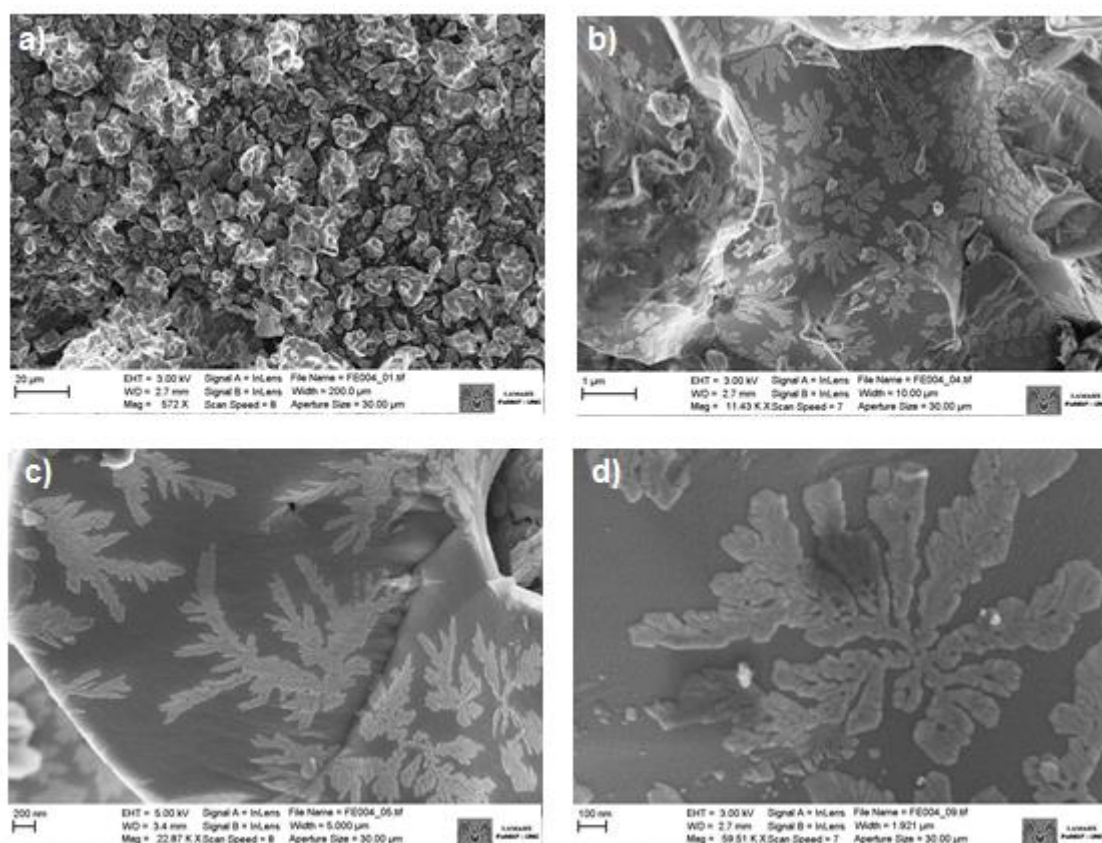
Fig. 3.11: Refinamiento por análisis Rietveld de los datos de DRX tomados a temperatura ambiente de la muestra SrCo<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub> sintetizada por el método sol-gel (descomposición de citratos) y calcinada a 1100 °C.

Tabla 3.1: Parámetros de celda unidad y factores de acuerdo (ver ANEXO 3) obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de la muestra estudiada por DRX a temperatura ambiente.

SrCo <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Parámetros de celda</b>	
$a$ (Å)	3,8653(2) <sup>†</sup>
$V$ (Å <sup>3</sup> )	57,749(5)
<b>Factores de acuerdo</b>	
$R_p$	25,2
$R_{wp}$	11,8
$R_{exp}$	7,05
$\chi^2$	2,80
$R_{Bragg}$ (%)	9,39

<sup>†</sup>El número entre paréntesis representa la incerteza en la última cifra significativa.

Para determinar la microestructura de la muestra, se realizaron medidas mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes obtenidas por FE-SEM se presentan en la figura 3.12, donde puede observarse una morfología nanomicroométrica. Una superficie mixta de este tipo, en donde se observa un arreglo dendrítico nanométrico crecido sobre partículas microscópicas del mismo material, podría presentar una nueva perspectiva desde un aspecto catalítico, para la construcción de electrodos aplicables en IT-SOFC o supercapacitores. Por lo que sabemos, no hay reportes previos que muestren este tipo de morfología en cobaltitas de estroncio sustituidas parcialmente en sitio B.



*Fig. 3.12: Micrográficas de la muestra masiva  $SrCo_{0.95}V_{0.05}O_3$  sintetizada por el método sol-gel (descomposición de citratos): a) magnificación 5,72 kX, b) magnificación 11,43 kX, c) magnificación 22,87 kX y, d) magnificación 59,51 kX.*

Asimismo, haciendo uso del detector de energía dispersiva (EDS), incorporado en el microscopio electrónico de barrido, se llevó a cabo el análisis elemental del producto de síntesis. En la figura 3.13 se presenta el espectro de EDS correspondiente a la perovskita  $SrCo_{0.95}V_{0.05}O_3$  sintetizada a partir de la descomposición de citratos metálicos. En él se observan varios picos que indican la presencia de los elementos estroncio, cobalto, vanadio y oxígeno, siendo el pico de cobalto el de mayor intensidad relativa (con un valor de 34,56% en peso).

Estos elementos se corresponden en su totalidad con los elementos que constituyen el óxido mixto. Además, se aprecia un pico correspondiente al elemento carbono, con una intensidad relativa significativa, originado por la película de grafito adhesiva que soporta la muestra. La tabla 3.2 resume los valores relativos (%<sub>peso</sub>) con sus correspondientes incertezas.

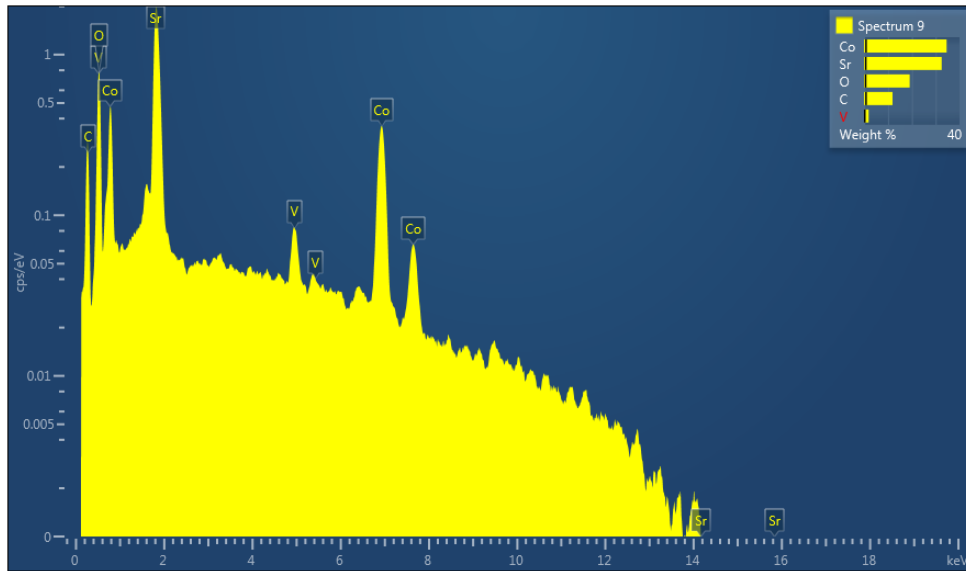


Fig. 3.13: Espectro de EDS correspondiente al óxido mixto masivo  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  sintetizado por el método sol-gel (descomposición de citratos).

Tabla 3.2: Valores de porcentaje en peso de los elementos encontrados en la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  empleando ácido cítrico como agente de coordinación.

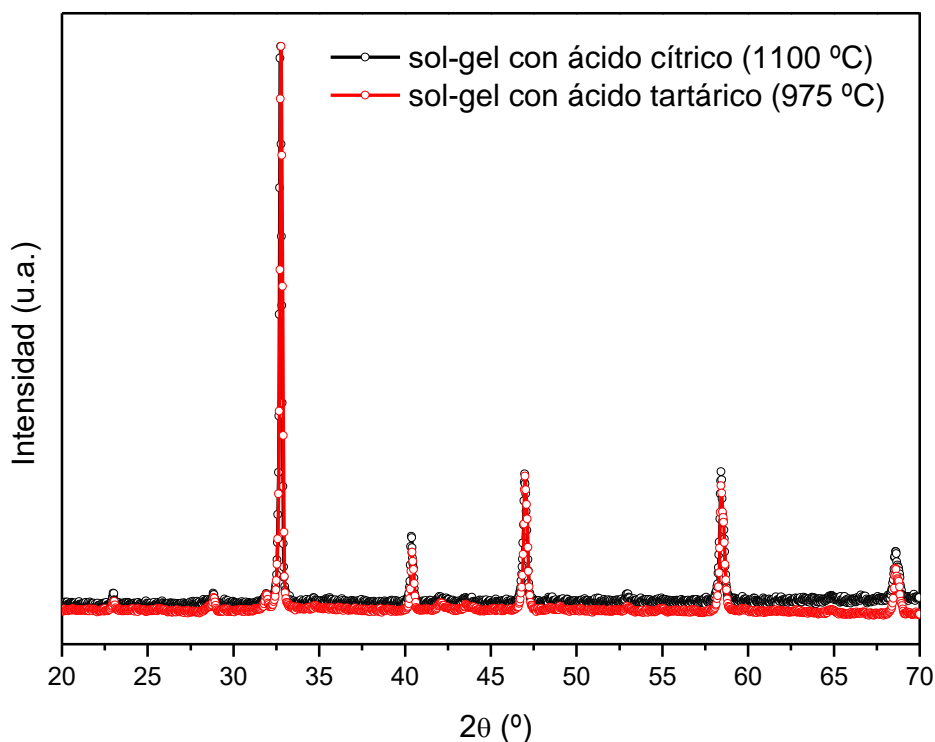
Elemento	Tipo de Línea	Porcentaje en peso (%)	Incerteza (%)
C	K	11,93	0,80
O	K	19,11	0,65
V	K	1,88	0,26
Co	K	34,56	0,82
Sr	L	32,53	0,68

En la Tabla 3.2, puede apreciarse que el Co se encuentra en mayor proporción, seguido por el Sr, O, C. Vanadio se encuentra en menor proporción, en concordancia con la estequiometría del óxido.

### 3.5.1.2 Síntesis sol-gel por descomposición de tartratos

La síntesis de la perovskita empleando ácido tartárico como agente de coordinación se llevó a cabo de manera similar a la informada en la sección anterior. La modificación se halló en la temperatura final alcanzada en el tratamiento térmico, ya que la misma estructura se obtuvo a 975 °C, calcinando la muestra durante 36 horas.

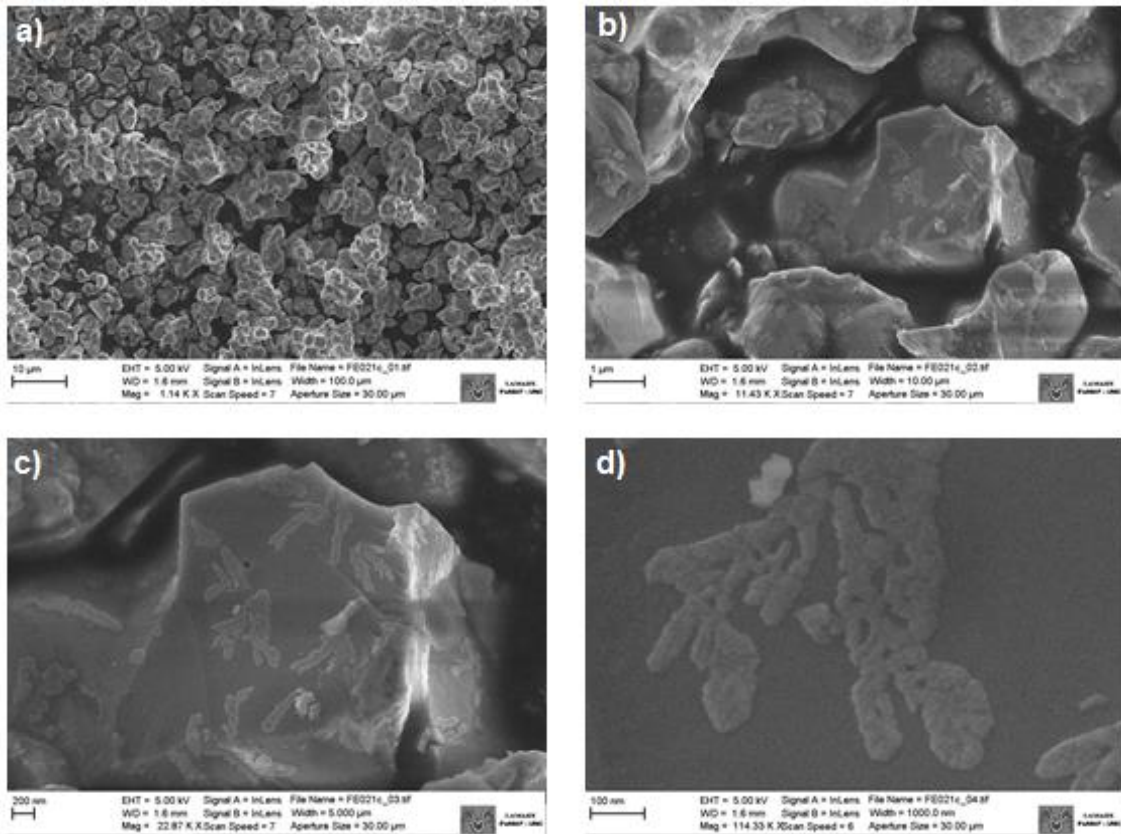
En la figura 3.14 se muestra una excelente correlación entre los patrones de DRX medidos a temperatura ambiente para las muestras de las perovskitas sintetizadas por descomposición de citratos (1100 °C) y por descomposición de tartratos (975 °C). De esta manera, puede demostrarse que el empleo de diferentes ligandos de coordinación permite estabilizar la fase cúbica deseada a diferentes temperaturas de síntesis.



*Fig. 3.14: Comparación entre los patrones de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas con diferentes agentes de coordinación y a diferentes temperaturas.*

De la misma manera que a la muestra obtenida por descomposición de citratos, al polvo sintetizado por descomposición de tartratos se le realizó un análisis microscópico a fin de conocer su morfología y tamaño de cristalitas. En la figura 3.15 se presentan las microfotografías con distintas magnificaciones. Una

vez más puede evidenciarse una morfología mixta, presentando un arreglo dendrítico nanométrico crecido sobre partículas microscópicas del mismo material.



*Fig. 3.15: Micrografías de la muestra masiva  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  sintetizada por el método sol-gel (descomposición de tartratos): a) magnificación 1,14 kX, b) magnificación 11,43 kX, c) magnificación 22,87 kX y, d) magnificación 114,33 kX.*

En la figura 3.16 se presenta el espectro de EDS correspondiente a la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  sintetizada a partir de la descomposición de tartratos metálicos. En él se evidencian varios picos que indican la presencia de los elementos estroncio, cobalto, vanadio y oxígeno. Estos elementos se corresponden en su totalidad con los elementos que constituyen el óxido mixto. A diferencia de la muestra obtenida por descomposición de citratos, no se evidencia la presencia de carbono proveniente de la cinta adhesiva. La tabla 3.3 resume los valores relativos (%<sub>peso</sub>) con sus correspondientes incertezas.

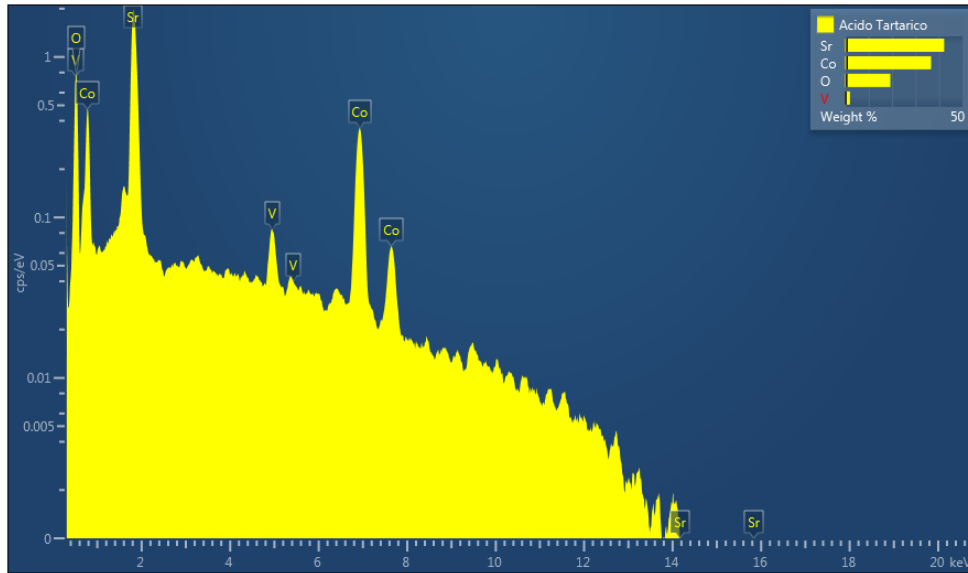


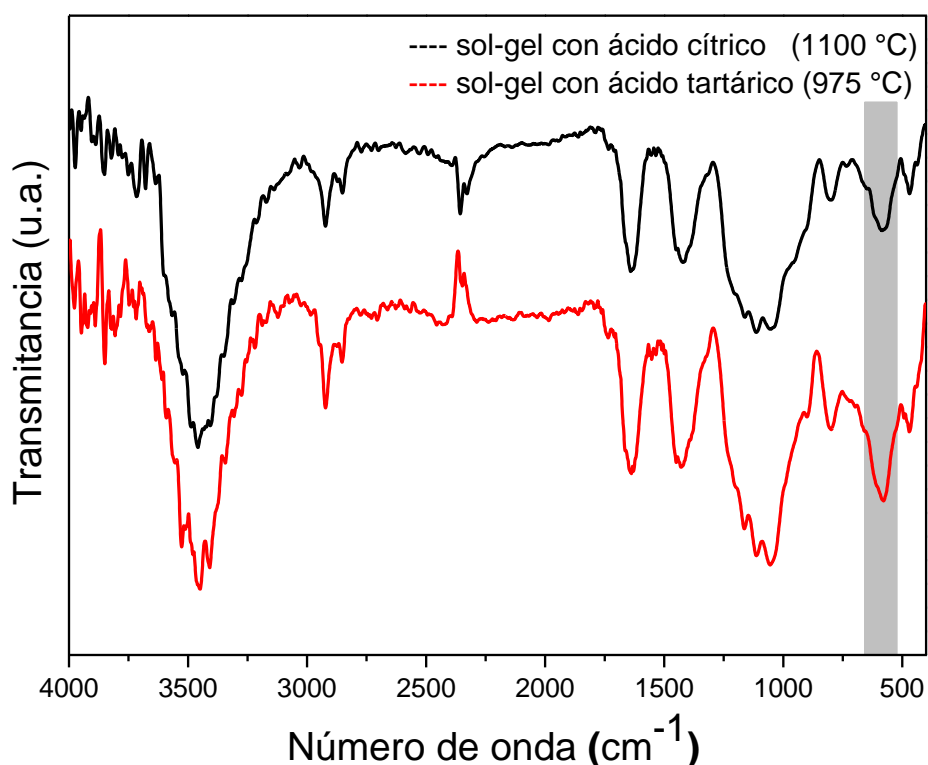
Fig. 3.16: Espectro de EDS correspondiente al óxido mixto masivo  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  sintetizado por el método sol-gel (descomposición de tartratos).

Tabla 3.3: Valores de porcentaje en peso de los elementos encontrados en la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  empleando ácido tartárico como agente de coordinación.

Elemento	Tipo de Línea	Porcentaje en peso (%)	Incerteza (%)
O	K	19,11	---
V	K	2,02	0,28
Co	K	36,58	0,82
Sr	L	42,18	0,76

En la Tabla 3.3, puede apreciarse que el elemento Sr se encuentra en mayor proporción relativa (con un valor de 42,18% en peso), seguido por los elementos Co y O. El elemento en menor proporción es vanadio, en concordancia con la estequiometría del óxido.

Finalmente, para complementar los estudios realizados por DRX, FE-SEM y EDS, y ratificar la formación del óxido mixto con estructura de perovskita, se realizaron análisis de FT-IR de los productos de síntesis. En la figura 3.17 se presentan los espectros correspondientes a las muestras sintetizadas por método sol-gel con los dos agentes de coordinación probados.



*Fig. 3.17: Espectros FT-IR de las perovskitas masivas  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  sintetizadas a partir del método sol-gel empleando los diferentes agentes de coordinación.*

En la figura 3.17 se evidencia una buena correspondencia entre ambos espectros en cuanto a las posiciones e intensidades de las bandas, puesto que el producto final de síntesis, a pesar de haber empleado diferentes ligandos de coordinación, es el mismo.

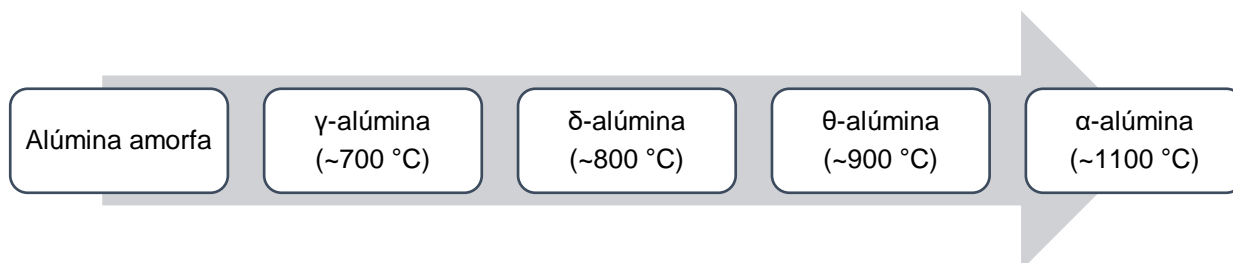
Los óxidos mixtos de tipo perovskita presentan una banda intensa entre 580 y 620  $cm^{-1}$ , atribuida al estiramiento asimétrico de los enlaces B-O presentes en los octaedros  $BO_6$  de la estructura, donde B representa al metal de transición [143–146]. A  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda ancha e intensa, atribuible al estiramiento del grupo funcional hidroxilo (O-H) presente en el agua absorbida sobre la superficie de la muestra, también manifestado a  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ . Los pequeños picos de absorción presentes alrededor de  $2340\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  y  $2920\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a moléculas de  $CO_{2(g)}$  presentes en el aire y a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C-H, respectivamente [145]. Cabe señalar aquí que la presencia de tales bandas no se ha considerado como contaminación de la muestra, pudiendo estar relacionada con la materia orgánica residual.

Finalmente, puede notarse que la banda centrada a  $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de color rojo se encuentra “invertida”. Es decir, el pico apunta en sentido inverso respecto del resto de picos. Este efecto puede ser debido a una

presencia significativa de  $\text{CO}_2(\text{g})$  en el ambiente. Es probable que cuando se determinó el espectro de referencia, conocido como “blanco”, la concentración de este gas en el ambiente haya sido mayor que cuando se determinó el espectro de la muestra; entonces, al realizar la curva diferencia entre ambos espectros, este tipo de señales (ausentes o de menor intensidad) aparecen invertidas en el espectro final. Esto es sólo un detalle experimental que no acarrea mayores inconvenientes ni trae aparejado un corrimiento en la frecuencia de las bandas analizadas.

### 3.6 Transiciones de fase y caracterización de las MAPs

Una vez establecidas las condiciones óptimas de síntesis del óxido mixto  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  como material masivo, particularmente en lo que respecta a la temperatura máxima del tratamiento térmico, se realizó un análisis del comportamiento de las MAPs frente a diferentes temperaturas. En base a los antecedentes reportados [147–154], se estableció el siguiente diagrama general que establece las transiciones de fase que ocurren en el óxido de aluminio:

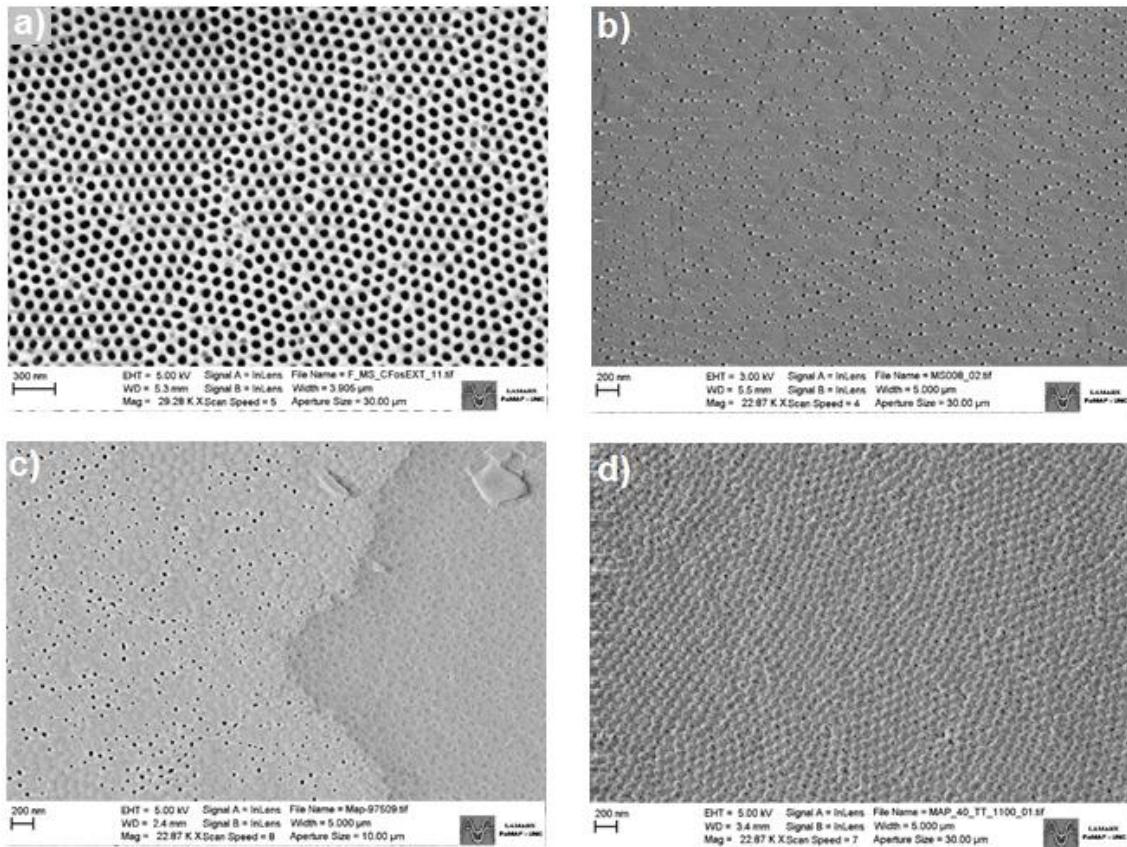


*Fig. 3.18: Esquema representativo de los intervalos generales de temperaturas a las que ocurren transiciones de fases en  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$  (no debe considerarse un "diagrama de fases").*

Los valores de temperatura informados para la transiciones de fase de la alúmina varían según los óxidos de aluminio de partida [149, 155] y el tiempo de tratamiento o, en su defecto, si se parte de alúmina amorfa [151]. Algunas fases conocidas del óxido de aluminio son  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  y  $\rho$ , cada una con estructura cristalina diferente y estable en un rango de temperatura dado. Es por esto que resulta fundamental determinar la fase de alúmina estabilizada a diferentes temperaturas de calcinación. En este trabajo, se identificaron las diferentes estructuras de alúmina obtenidas a 900 °C, 975 °C y 1100 °C.

En la figura 3.19 se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM de una MAP sintetizada por AD a partir de Al AP, tratada químicamente con  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V y sometida a diferentes temperaturas.



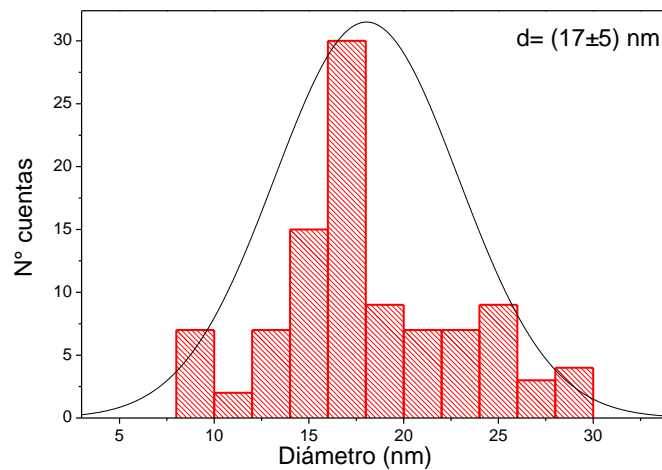


*Fig. 3.19: MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro (~50 nm de diámetro promedio final): a) sin tratamiento térmico (magnificación 29,28 kX), b) 900 °C (magnificación 22,87 kX), c) 975 °C (magnificación 22,87 kX) y, d) 1100 °C (magnificación 22,87 kX).*

En la figura 3.19a se presenta la micrografía correspondiente a la MAP sin tratamiento térmico. En ella se aprecia un ordenamiento de poros de largo alcance, con estructura hexagonal característica y poros abiertos con un diámetro promedio de 50 nm, tal como se discutió en el apartado 3.4.1. La figura 3.19b, corresponde a la MAP tratada térmicamente a 900 °C por un período de 12 horas. En ella se aprecian poros abiertos con aparente disminución en cuanto a su diámetro y ordenamiento, en comparación con los de la MAP que no fue tratada térmicamente. Por otro lado, la figura 3.19c corresponde a la MAP tratada térmicamente a 975 °C por un período de 36 horas. Se observa un comportamiento bastante particular: se evidencian dos zonas diferentes, una de ellas con poros cerrados y la otra con poros abiertos. No obstante, la zona de poros abiertos no refleja un ordenamiento de largo alcance y el diámetro es menor, comparado con el diámetro promedio de poros de la MAP sin tratamiento térmico. En la figura 3.19d se presenta la micrografía correspondiente a la MAP

tratada térmicamente a 1100 °C por un período de 24 horas. En ella se observa a lo largo de todo el campo observado la presencia de poros cerrados.

En la figura 3.20 se presenta el histograma correspondiente al diámetro promedio de poro de la micrografía presentada en la figura 3.19b. Puede notarse que el acuerdo respecto de la curva de distribución normal no es satisfactorio. Es decir, los valores no se distribuyen homogéneamente con respecto a la curva de distribución normal, sino que se evidencia mayor cantidad de valores en los extremos de la misma. El valor de la media establecido en  $(17\pm 5)$  nm confirma lo expuesto en las figuras 3.19b y 3.19c, ya que es menor a 50 nm (diámetro de poro promedio calculado para la MAP, sin tratamiento térmico).



*Fig. 3.20: Diámetro promedio de poro obtenido por estadística realizada sobre la micrografía de la figura 3.19b.*

La caracterización estructural de MAPs sintetizadas por AD y calcinadas a diferentes temperaturas se llevó a cabo empleando DRX. En la figura 3.21 se presentan los patrones de difracción obtenidos.

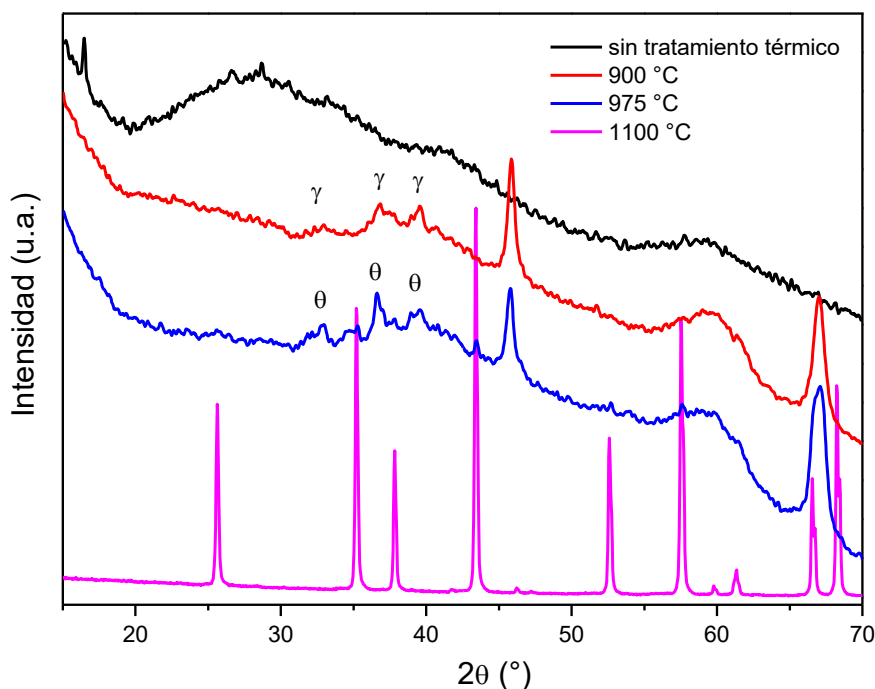


Fig. 3.21: Patrones de DRX correspondientes a las MAPs sintetizadas por AD a partir de Al AP y sometidas a diferentes temperaturas.

La línea en color negro corresponde al patrón de DRX de la MAP no sometida a tratamiento térmico, en donde pueden apreciarse picos anchos que sugieren amorfismo del material. Posteriormente, la MAP tratada térmicamente a 900 °C (color rojo) muestra el comienzo de ordenamiento a largo alcance con picos anchos y de baja intensidad en 32,8°, 36,5° y 39,0° en  $2\theta$ , y picos más cristalinos en 45,5° y 67,0° en  $2\theta$ , que corresponden a la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [155, 156]. El patrón de DRX representado en color azul corresponde a la MAP tratada térmicamente a 975 °C. El aumento en intensidad y mejor definición de los picos a 32,8° y 36,5° en  $2\theta$ , permiten establecer el inicio de la formación de la fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [156]. Por último, el patrón de difracción correspondiente a la MAP tratada térmicamente a 1100 °C (en fucsia) evidencia picos agudos e intensos a 25,6°, 35,0°, 37,7°, 43,4°, 52,6°, 57,5°, 66,4° y 68,3° en la posición  $2\theta$  que corresponden a la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [148, 156, 157]. Puede apreciarse que esta fase presenta la mayor cristalinidad.

En cuanto al análisis vibracional, en la figura 3.22 se presentan los espectros FT-IR obtenidos para las MAPs sintetizadas por AD a partir de Al AP y sometidas a diferentes temperaturas. El espectro de color negro corresponde a la MAP sin exposición a temperatura y denota una banda ancha y asimétrica comprendida entre 1110–945 cm<sup>-1</sup> que no puede atribuirse a la vibración del enlace Al–O [158, 159].

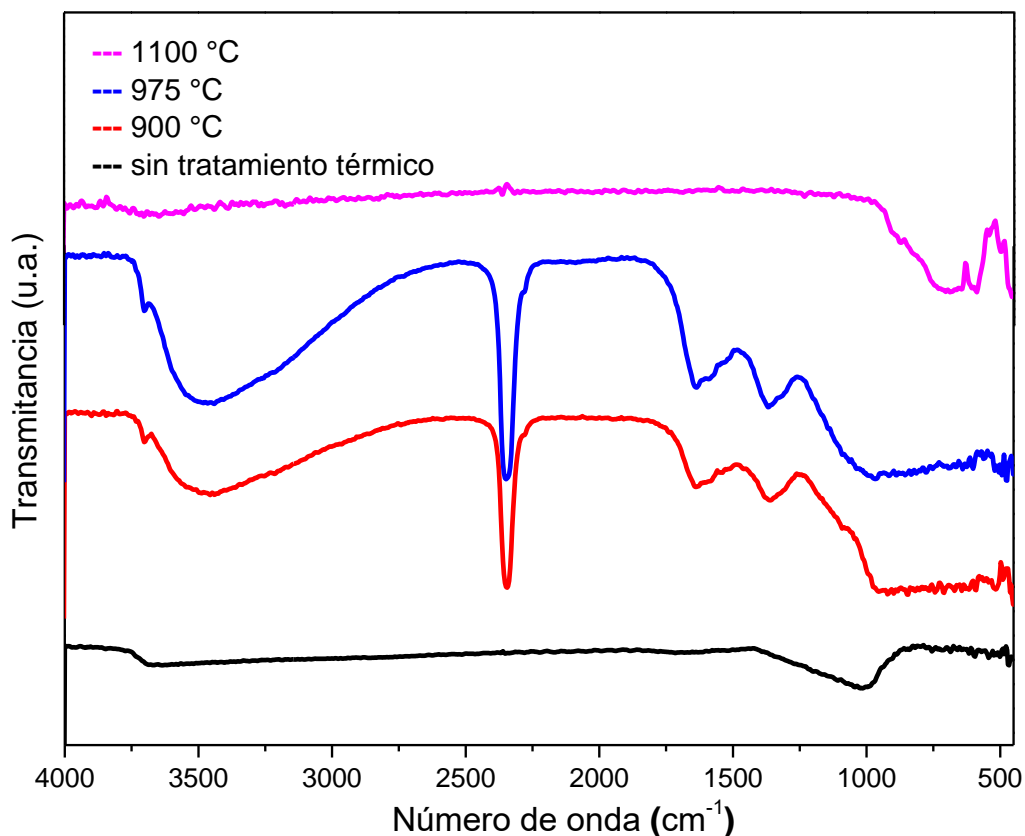


Fig. 3.22: Espectros FT-IR correspondientes a las MAPs sintetizadas por AD a partir de Al AP y sometidas a diferentes temperaturas.

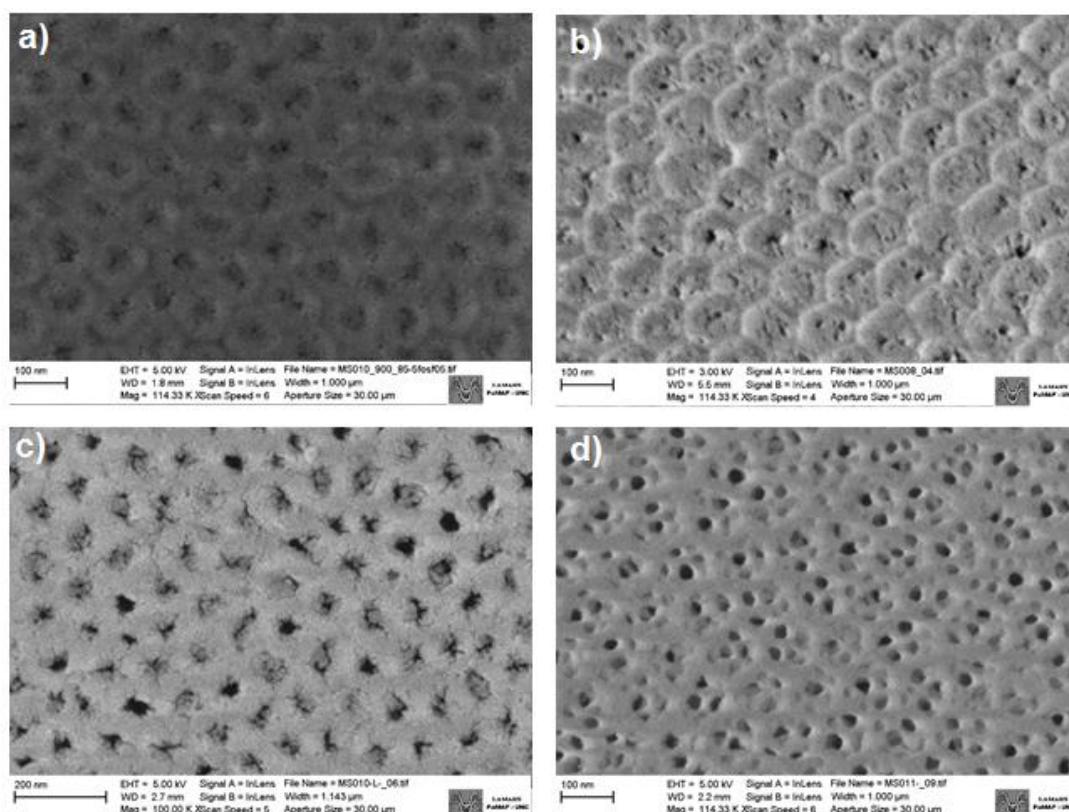
Los espectros correspondientes a las MAPs calcinadas a 900 °C (curva roja) y a 975 °C (curva azul) son semejantes. A  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda ancha y medianamente intensa, atribuible al estiramiento del grupo funcional hidroxilo (O-H) presente en el agua absorbida sobre la superficie de la MAP, también manifestado a  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ . Las bandas presentes alrededor de  $2340 \text{ cm}^{-1}$  y  $1350 \text{ cm}^{-1}$  pueden deberse a moléculas de  $\text{CO}_{2(g)}$  presentes en el aire [145]. En la zona comprendida entre  $960$  y  $450 \text{ cm}^{-1}$  se aprecia una banda no muy definida que se atribuye a la vibración del enlace Al-O [158, 160] y que señala la transición desde alúmina amorfa hacia  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , asimismo puede estar presente la fase  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, mediante espectroscopia FT-IR no es posible discriminar entre estas fases [161]. Finalmente, en la curva fucsia se presenta el espectro correspondiente a la MAP sometida a  $1100 \text{ °C}$ , en el cual se evidencian dos bandas anchas a  $\sim 584$  y  $690 \text{ cm}^{-1}$  que son atribuidas a la fase  $\alpha$ -alúmina [161–163].

### 3.7 Síntesis de la perovskita $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ embebida en MAPs

#### 3.7.1 Pretratamiento a 900 °C

Habiendo observado por DRX que a 900 °C comienza a ocurrir la transición de alúmina amorfa a cristalina; sabiendo que las películas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosas crecidas en soluciones ácidas pueden disolverse parcialmente en  $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$  [153], y que la estructura cristalina de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (también conocida como *corindón*) es la más estable [148, 149, 151], decidió realizarse un pretratamiento que condujera a la formación inicial de la estructura deseada y luego a la disolución parcial de la MAP.

En la figura 3.23 se presentan las micrografías obtenidas por FE-SEM de las MAPs inmersas en la solución precursora de la perovskita, sometidas a tratamiento térmico en varias etapas (descrito en el apartado 2.4.2.3), cuya temperatura final alcanzó los 900 °C por un período de 12 horas.



*Fig. 3.23: Micrografías de la perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 900 °C: a) con ácido cítrico (magnificación 114,33 kX), b) con ácido tartárico (magnificación 114,33 kX), c) con ácido cítrico expuesta a  $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$  4,0 M (magnificación 100,00 kX) y, d) con ácido tartárico expuesta a  $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$  4,0 M (magnificación 114,33 kX).*

En las membranas de las figuras 3.23a y 3.23b, se observan poros mayoritariamente cerrados con ordenamiento regular y morfología comparable al caso de MAPs no rellenas y calcinadas a una temperatura de 1100 °C. La morfología de poros rellenos tratados a 900 °C es comparable a la morfología de poros de MAPs sin rellenar tratadas a 1100 °C, por lo que el efecto de la inclusión del precursor puede asociarse a una disminución en el diámetro de los poros con marcada morfología hexagonal a menor temperatura, respecto de iguales condiciones en el tratamiento térmico de la MAP sin precursor. Por el contrario, las micrografías de las figuras 3.23c y 3.23d, correspondientes a las mismas muestras parcialmente disueltas en medio básico, evidencian como consecuencia poros más abiertos, en cuyo interior se observa lo que se presume es el precursor del óxido mixto de interés.

Es importante mencionar que la facilidad con la que puede disolverse total- o parcialmente la alúmina depende directamente de si ésta es amorfa o cristalina [153, 164]. En el caso de membranas porosas, la solubilización parcial es posible [153].

En la figura 3.24 se presentan los EDS obtenidos para el óxido mixto  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebido en MAPs sometidas a una temperatura final de 900 °C por 12 horas. El espectro a), corresponde a la perovskita sintetizada mediante el método sol-gel por descomposición de citratos, mientras que el b), es el resultado de la muestra sintetizada utilizando ácido tartárico. Ambas muestras no fueron expuestas a la solución alcalina. Ambos espectros señalan picos de aluminio y oxígeno, es decir que únicamente se evidencia la presencia de alúmina. Una vez más, la presencia de carbono se atribuye al adhesivo de grafito sobre el cual las muestras fueron fijadas.

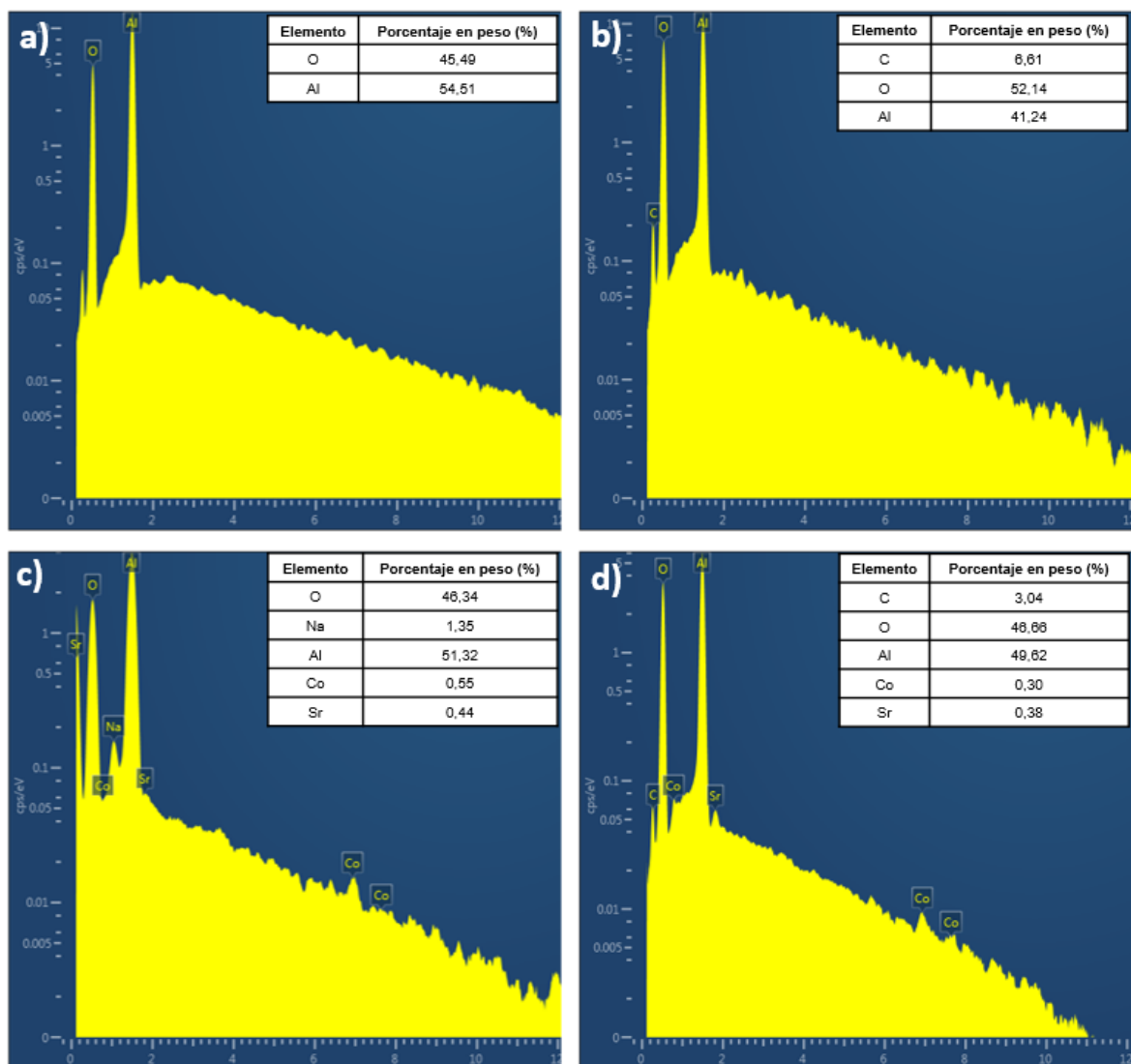


Fig. 3.24: Espectros de EDS correspondientes a la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro: a) con ácido cítrico, b) con ácido tartárico, c) con ácido cítrico expuesta a  $NaOH_{(ac)}$  4,0 M y, d) con ácido tartárico expuesta a  $NaOH_{(ac)}$  4,0 M.

Las figuras 3.24c y 3.24d corresponden a espectros de las mismas muestras disueltas parcialmente con  $NaOH_{(ac)}$  4 M. En ambos espectros pueden notarse los picos correspondientes a los elementos Al, O, Sr y Co; constituyendo los dos últimos una clara evidencia de que la disolución de la alúmina permite la exposición superficial del óxido mixto de interés. Sin embargo, la pequeña sustitución por vanadio en la estructura no puede detectarse, y la presencia de Na se vincula con la posible cristalización de la solución básica empleada, que pudo haber quedado remanente después de los lavados de las MAPs.

Estos resultados se correlacionan perfectamente con los obtenidos mediante DRX. En la figura 3.25, se presentan los patrones de difracción obtenidos para cada una de las muestras.

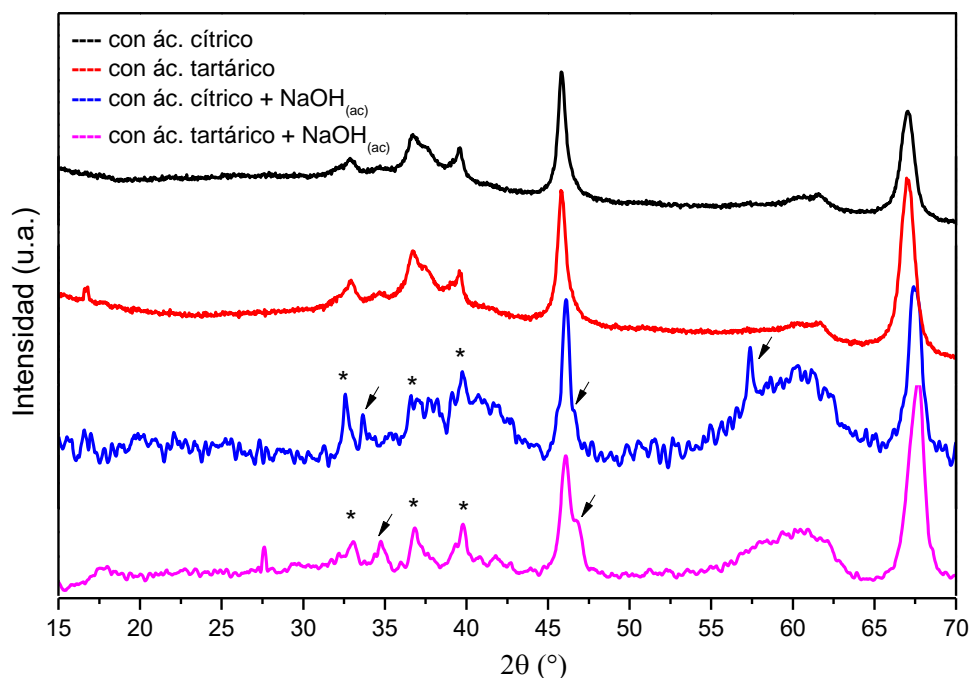


Fig. 3.25: Patrones de DRX pertenecientes a las muestras sintetizadas a 900 °C durante 12 h en atmósfera de aire utilizando distintos agentes de coordinación. Las curvas azul y fucsia representan los difractogramas obtenidos luego de la disolución parcial con  $\text{NaOH}_{(ac)}$  4,0 M.

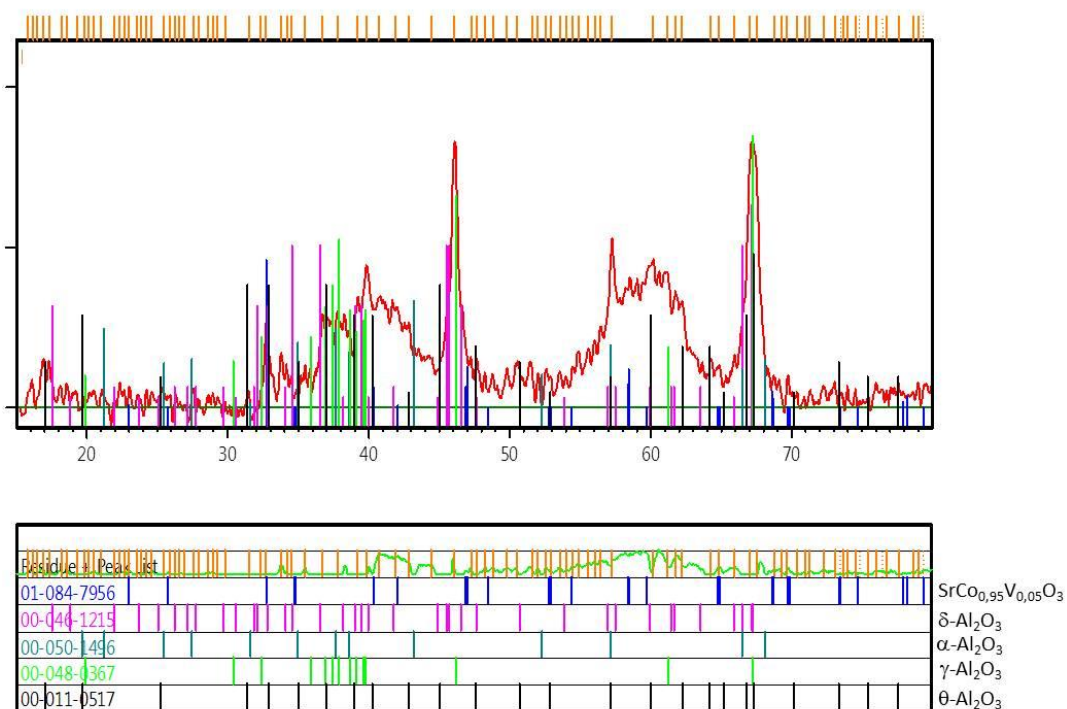
Los difractogramas presentados en colores negro y rojo corresponden a las muestras embebidas y calcinadas a 900 °C durante 12 horas, sin posterior exposición a la solución básica. Puede notarse similitud entre ambos patrones de DRX, y a su vez, respecto del obtenido para la MAP sin inmersión en gel precursor, calcinada a 975 °C (ver figura 3.21). Estos diagramas dan cuenta de la presencia de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, vale la pena recordar que la MAP sin inmersión calcinada a 900 °C era rica en la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , entonces, la estabilización de una fase de alúmina diferente puede deberse a la sinergia entre los iones que la conforman y los pertenecientes al óxido con estructura de tipo perovskita.

Por otra parte, los patrones de DRX de las muestras tratadas en medio básico (curvas azul y fucsia) muestran variaciones en la relación de intensidades de los picos centrados en 36,5° y 39,0° en  $2\theta$ , y además, se evidencia un pico en 32,8° y otros picos característicos de la estructura tipo perovskita, todos señalados con asteriscos. Asimismo, se aprecian nuevos picos y hombros de difracción (señalados con flechas). Tales cambios son indicio de una remoción parcial de la MAP y la aparición de la fase de interés.

Posteriormente, estos datos fueron evaluados empleando la base de datos ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción, por sus siglas en



inglés) contenida en el programa HighScore 3.0 de PANalytical B.V. En la figura 3.26 se presenta un análisis cualitativo de la muestra inmersa en el gel precursor de ácido cítrico, calcinada a 900 °C durante 12 horas y disuelta en NaOH<sub>(ac)</sub> 4 M.



*Fig. 3.26: Difractograma obtenido para la muestra inmersa en gel precursor de ácido cítrico, calcinada a 900 °C durante 12 h y disuelta en medio básico, junto con las reflexiones de Bragg de las fases sugeridas por la base de datos.*

Como puede verse, este análisis sugiere la presencia de diferentes fases de alúmina ( $\delta$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  y  $\theta$ ), y además, del óxido mixto buscado (SrCo<sub>0,95</sub>V<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub>) previamente informado, como material masivo, por Cascos y colaboradores [24]. Por lo tanto, la exposición de la MAP embebida al medio básico efectivamente promovió una remoción parcial de la alúmina, permitiendo así evidenciar la presencia de la fase correspondiente a la estructura de tipo perovskita.

De igual manera, se realizó el análisis cualitativo del patrón de DRX de la muestra inmersa en el gel precursor de ácido tartárico, calcinada a 900 °C durante 12 horas y disuelta en NaOH<sub>(ac)</sub> 4,0 M (ver figura 3.27).

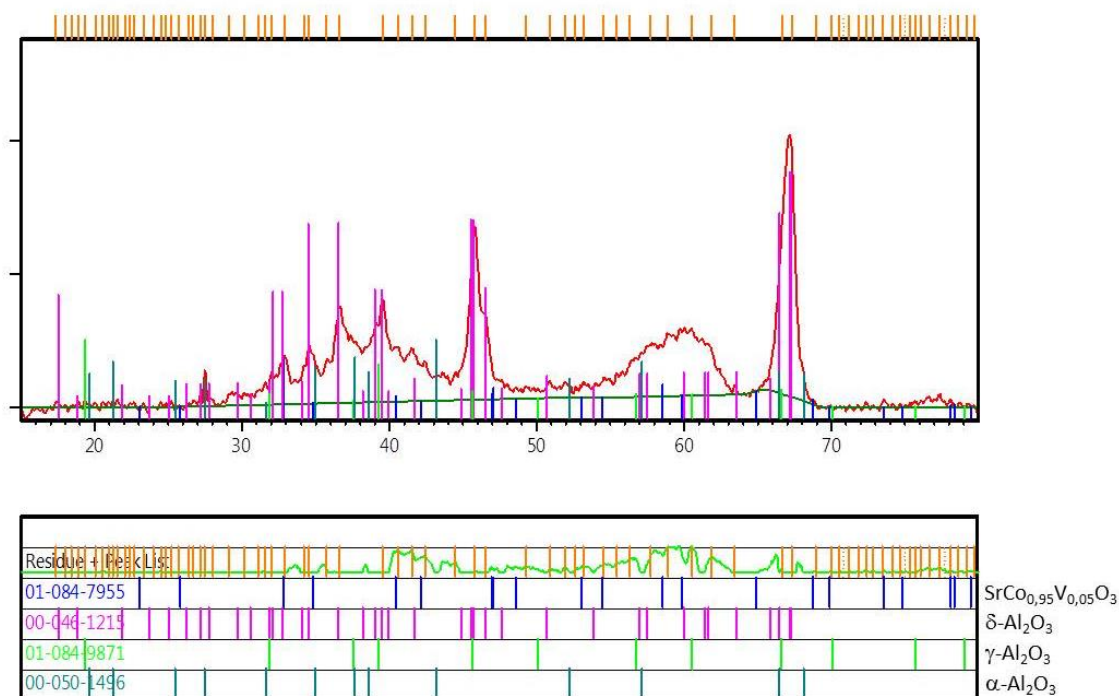


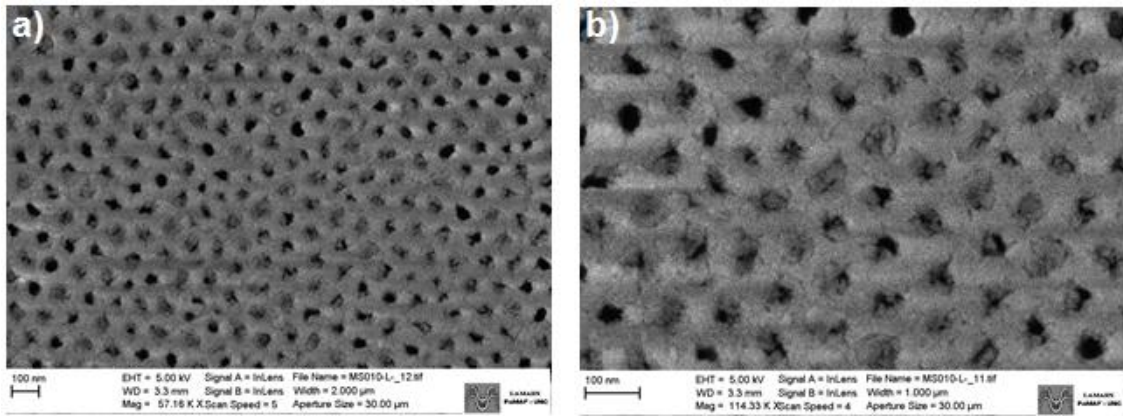
Fig. 3.27: Difractograma obtenido para la muestra inmersa en gel precursor de ácido tartárico, calcinada a 900 °C durante 12 h y disuelta en medio básico, junto con las reflexiones de Bragg de las fases sugeridas por la base de datos.

Nuevamente se observa la presencia de distintas fases de alúmina ( $\delta$ ,  $\gamma$  y  $\alpha$ ) y la fase  $\text{SrCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ . Al igual que para el caso anterior, una remoción parcial de la alúmina tuvo lugar y permitió observar mediante DRX el óxido mixto formado.

### 3.7.2 Calcinación a la temperatura final de síntesis

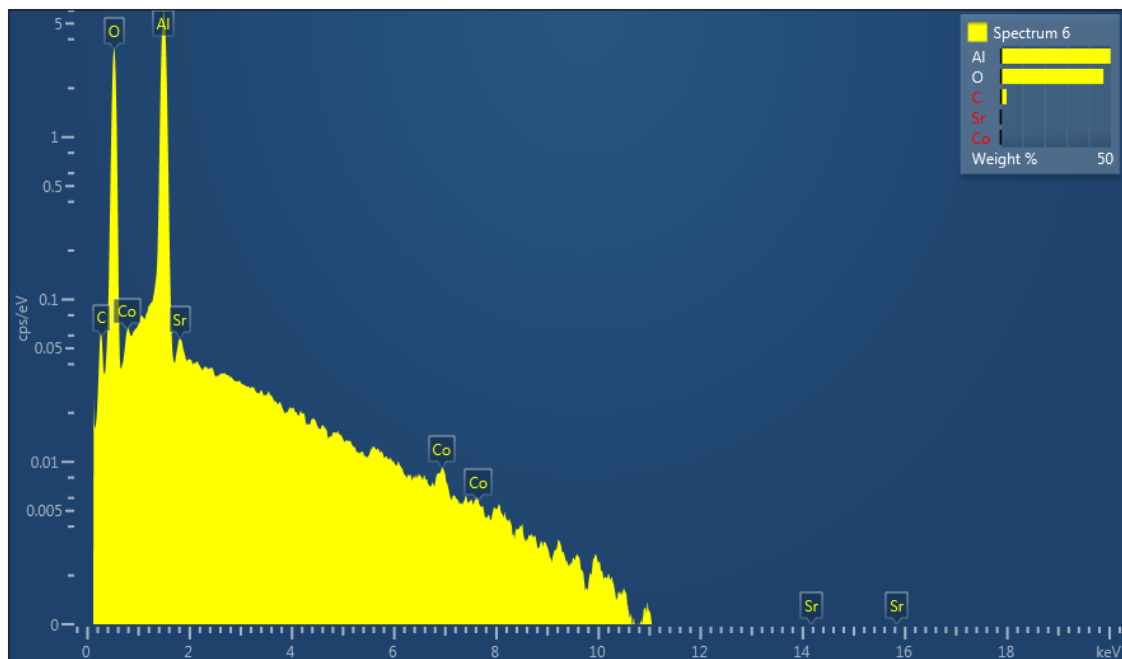
En la sección anterior se mostró que la estructura deseada ( $\text{SrCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_3$ ) comenzó a formarse durante el pretratamiento térmico a 900 °C. Sin embargo, con el fin de asegurar la formación completa de la perovskita, decidió elevarse la temperatura del molde impregnado hasta las temperaturas finales alcanzadas en las síntesis de óxidos masivos (ver secciones 2.4.1.1 y 2.4.1.2).

Para el caso del óxido mixto embebido en MAP cuyo gel precursor contuvo ácido cítrico como agente de coordinación, se realizó un tratamiento térmico a 1100 °C por un período de 24 horas. En la figura 3.28 se muestran las micrografías obtenidas por FE-SEM para dicha muestra.



*Fig. 3.28: Micrografías de la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 1100 °C: a) magnificación 57,16 kX y, b) magnificación 114,33 kX.*

Pueden verse, al igual que en la figura 3.23 (correspondiente a la muestra pretratada a 900 °C), poros de circularidad irregular que conservan un ordenamiento de largo alcance, algunos de los cuales están rellenos. Asimismo, en la figura 3.29 se muestra el EDS correspondiente que denota la presencia de los elementos Sr, Co, O y Al. Sin embargo, no se observa presencia de V, posiblemente debido a su baja proporción en la perovskita y a la limitación de la técnica. El pico de C se atribuye al adhesivo sobre el cual se fijó la muestra.



*Fig. 3.29: Espectro de EDS correspondiente a la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 1100 °C.*

En la tabla 3.4 se presentan los valores porcentuales obtenidos por EDS para los elementos identificados en el material estudiado. Puede apreciarse que los elementos Al y O se encuentran en mayor proporción, seguidos por C, y en menor proporción los elementos Sr y Co. Comparado con el espectro correspondiente al material masivo, las cantidades de Sr y Co son significativamente menores ya que estos elementos están contenidos dentro del molde de alúmina y no resultan fácilmente detectables. La presencia de vanadio no se evidencia. Sin embargo, una buena proporción de este elemento pudo identificarse en el espectro proporcionado por el material masivo.

*Tabla 3.4: Composición elemental porcentual de la muestra  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  embebida en MAP con ácido cítrico como agente de coordinación.*

Elemento	Tipo de Línea	Porcentaje en peso (%)	Incerteza (%)
C	K	2,80	0,32
O	K	46,63	0,27
Al	K	49,84	0,28
Co	K	0,30	0,13
Sr	L	0,42	0,12

Por otra parte, en la figura 3.30 se presenta el patrón de DRX de esta muestra. El refinamiento de las estructuras cristalinas de sus fases constituyentes se llevó a cabo mediante análisis Rietveld [165] empleando el programa FullProf [166]. El perfil o forma de los picos de difracción fue representado mediante una función Pseudo-Voigt ( $\eta L + (1 - \eta)G$ ), donde  $\eta$  es el parámetro de mezcla, L una función Lorentziana y G una función Gaussiana. Se refinó la métrica de la celda unidad y el parámetro W, en todos los casos. A causa de la inestabilidad generada en algunos refinamientos, los parámetros U y V se refinaron sólo en algunas oportunidades. También fueron ajustados el background (previamente escogido en forma manual), el corrimiento del cero y los factores de escala (relacionados con las intensidades de todos los picos de una determinada fase). Pudo observarse una buena correlación entre los datos experimentales y los modelos elegidos. Estos últimos se obtuvieron a partir de la base de datos ICSD (ver sección 3.5.1.1). El ajuste resultó muy bueno y pudo obtenerse el parámetro de celda unidad para el óxido sintetizado ( $a = 3,8475(0)$  Å).

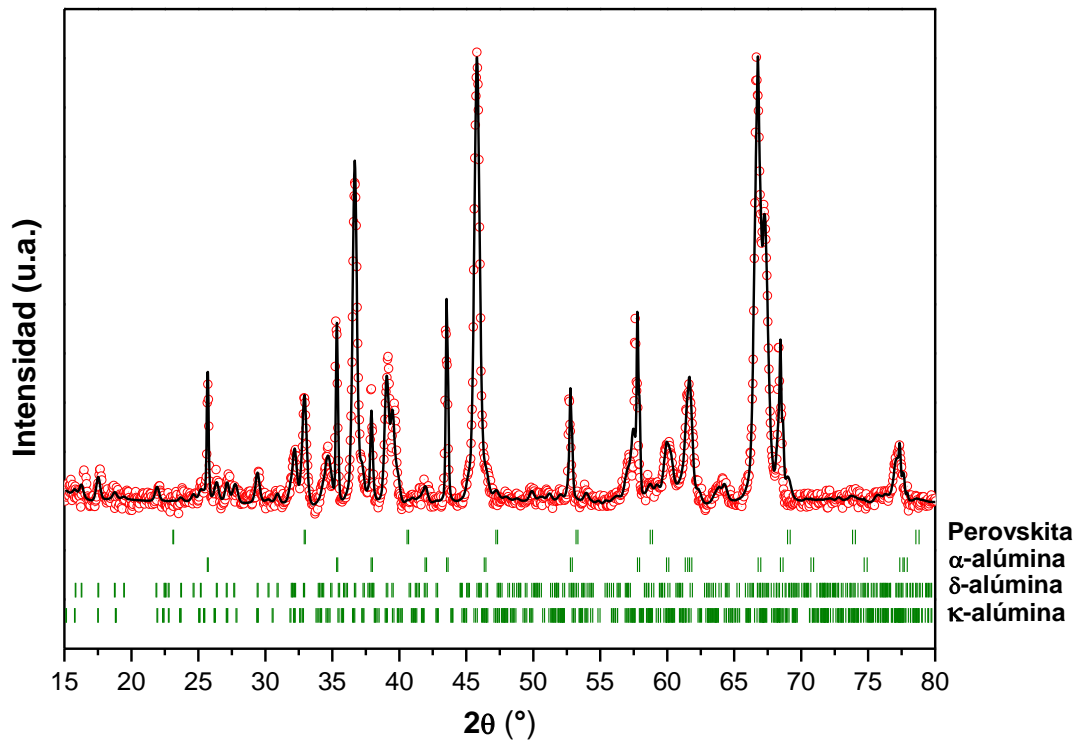


Fig. 3.30: Refinamiento Rietveld de los datos de DRX correspondientes a la perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebida en alúmina porosa, sintetizada a partir de una solución con ácido cítrico como agente de coordinación y sometida a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  en aire durante 24 h.

Para el caso del óxido mixto embebido en MAP cuyo gel precursor contuvo ácido tartárico como agente de coordinación, se realizó un tratamiento térmico a  $975\text{ }^\circ\text{C}$  por un período de 36 horas. En la figura 3.31 se muestran las micrográficas obtenidas por FE-SEM para dicha muestra.

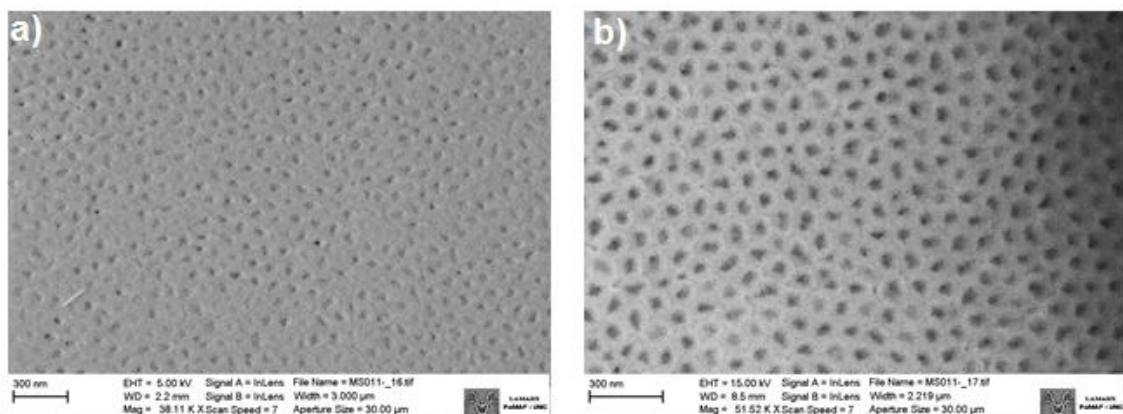
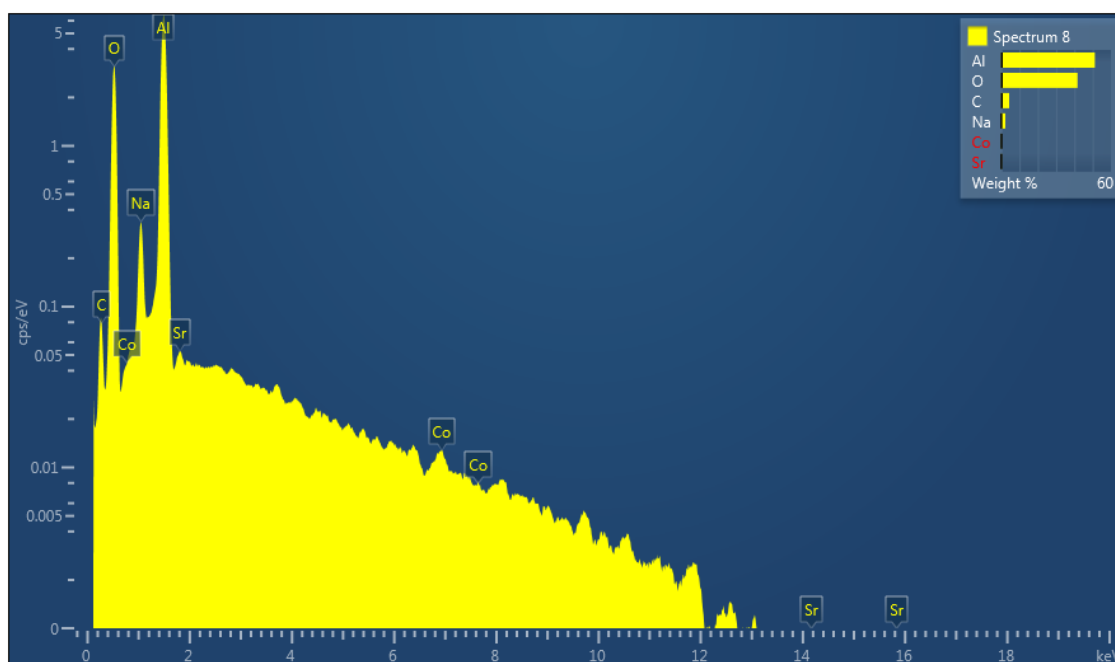


Fig. 3.31: Micrográficas de la perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a  $975\text{ }^\circ\text{C}$ : a) magnificación 38,11 kX y, b) magnificación 51,52 kX.

Pueden verse, al igual que en la figura 3.23 (correspondiente a la muestra pretratada a 900 °C), poros de circularidad irregular que conservan un ordenamiento de largo alcance. En este caso, el mojado o rellenado de poros por succión resultó muy efectivo, ya que no se aprecian poros vacíos. Además, no se evidencia colapso o deformaciones en los poros de la MAP causados por la disolución o la temperatura.

En la figura 3.32 se presenta el EDS que muestra la presencia de los elementos Sr, Co, O y Al, correspondientes al óxido mixto y a la membrana. Nuevamente, la ausencia de señal de vanadio se atribuye a la mínima proporción de este elemento dentro de la estructura tipo perovskita. El pico de C se asigna a la composición del adhesivo sobre el cual se fijó la muestra y el Na proviene de la solución básica empleada en el proceso de disolución de la membrana, que pudo haber quedado remanente luego del proceso de enjuague de la misma.



*Fig. 3.32: Espectro de EDS correspondiente a la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  embebida en MAP sintetizada por AD con ensanchamiento de poro y calcinada a 975 °C.*

En la tabla 3.5 se presentan los valores porcentuales obtenidos por EDS para los elementos identificados en el material estudiado. Puede apreciarse que los elementos Al y O se encuentran en mayor proporción, seguidos por C y Na, y en menor proporción los elementos Sr y Co. Al igual que en el caso anterior, comparado con el espectro correspondiente al material masivo, las cantidades de Sr y Co son significativamente menores, ya que estos elementos están contenidos dentro del molde de alúmina y no resultan fácilmente detectables. La

presencia de vanadio no se evidencia aunque. Sin embargo, una buena proporción de este elemento pudo identificarse en el espectro proporcionado por el material masivo.

*Tabla 3.5: Composición elemental porcentual de la muestra  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  embebida en MAP con ácido tartárico como agente de coordinación.*

Elemento	Tipo de Línea	Porcentaje en peso (%)	Incerteza (%)
C	K	4,36	0,39
O	K	41,73	0,31
Na	K	2,24	0,08
Al	K	51,17	0,33
Co	K	0,27	0,17
Sr	L	0,23	0,13

Por otra parte, en la figura 3.33 se presenta el refinamiento por el método Rietveld del patrón de DRX correspondiente a la MAP rellena con el óxido mixto sintetizado a partir de un gel precursor cuyo agente de coordinación fue ácido tartárico. La muestra fue sometida a 975 °C durante 36 horas. Puede observarse una buena correlación entre los datos experimentales y el ajuste realizado, utilizando modelos estructurales de diferentes fases de alúmina ( $\alpha$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ ) y el modelo isoestructural cúbico (ICSD N° 77142) para la fase perovskita, que arrojó un parámetro de celda refinado  $a = 3,8463(0)$  Å.

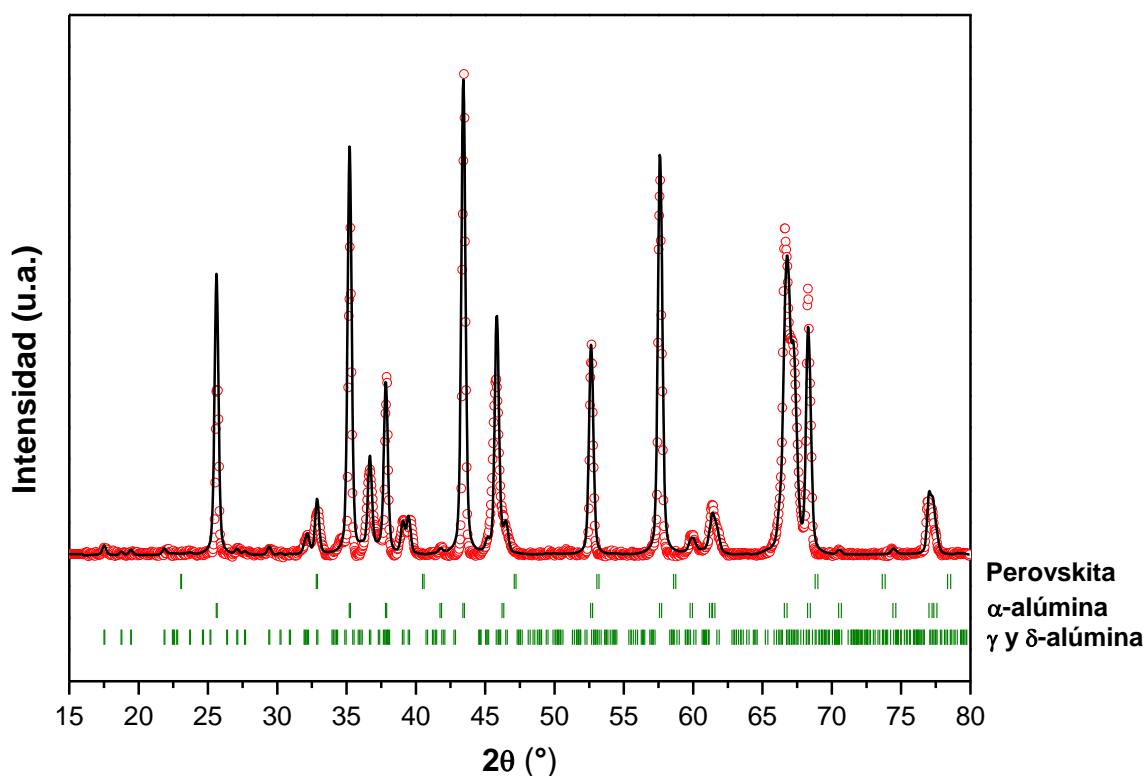


Fig. 3.33: Refinamiento Rietveld de los datos de DRX correspondientes a la perovskita  $SrCo_{0,95}V_{0,05}O_3$  embebida en alúmina porosa, sintetizada a partir de una solución con ácido tartárico y sometida a 975 °C en aire durante 36 h.

Finalmente, para complementar los estudios realizados por DRX, FE-SEM y EDS, y terminar de corroborar la formación del óxido mixto con estructura tipo perovskita embebido en la membrana de alúmina porosa, se realizaron análisis de FT-IR de los productos de síntesis. Esta técnica se utiliza ampliamente para caracterizar los grupos superficiales de diferentes óxidos.

El espectro FT-IR de MAPs suele presentar una banda ancha e intensa centrada a  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de estiramiento simétrica del grupo hidroxilo (O–H), y otra banda delgada y aguda centrada en  $1470\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de flexión. Sin embargo, en la figura 3.34 (espectro azul) puede notarse que dichas bandas no aparecen, indicando que estos grupos funcionales no se detectaron en la superficie del material. En adición, se observa sólo un par de bandas anchas en la región comprendida entre  $700$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, en dicha figura se presentan los espectros correspondientes a las muestras de perovskitas embebidas en MAPs. Sus espectros son similares a los de los óxidos masivos presentados en la sección 3.6.1. Un marcado cambio puede notarse en la región derecha (zona gris), pues la intensidad de la banda es menor que la obtenida en el material masivo. Cabe recordar que esta zona es importante debido a que los óxidos mixtos de tipo perovskita suelen presentar



una banda intensa entre 580 y 620  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida al estiramiento asimétrico de los enlaces B–O presentes en los octaedros  $\text{BO}_6$  de la estructura, que aquí pudo verse disminuida como consecuencia del recubrimiento del molde.

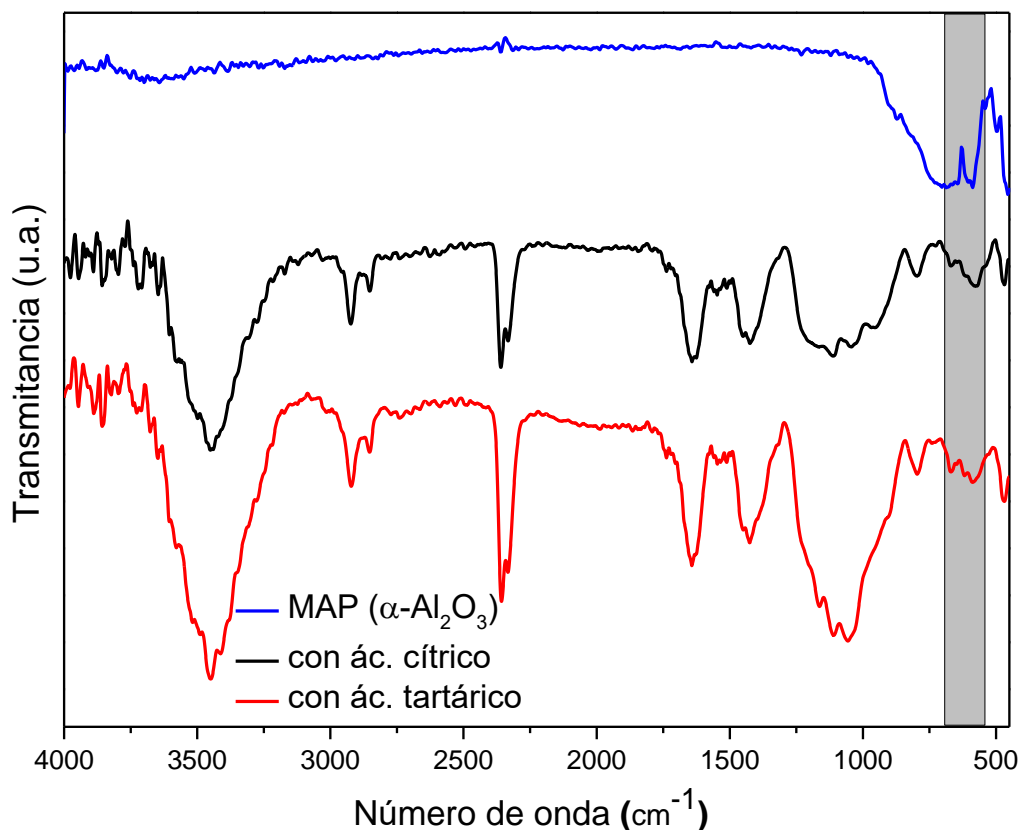


Fig. 3.34: Espectros FT-IR para MAPs y perovskitas embebidas en MAPs.

Para terminar, las bandas pertenecientes a la MAP sin inmersión señaladas en la zona gris parecen tener un perfil diferente a la banda característica de la estructura tipo perovskita y no parecen coincidir. Cabe destacar que, si bien esta técnica por sí misma no permite en principio aseverar la formación del óxido mixto de interés, este perfil diferente, sumado a los resultados obtenidos por otras técnicas, sugiere la presencia del óxido tipo perovskita.

**CAPÍTULO IV**  
**Conclusiones y**  
**perspectivas futuras**

## Capítulo IV: Conclusiones y perspectivas futuras

### 4.1 Conclusiones generales

- Las membranas de alúmina mesoporosa (MAPs) fueron sintetizadas exitosamente por medio del método de anodizado doble (AD), con un ordenamiento de poros de largo alcance. Realizando un análisis estadístico, se encontró que el diámetro de poro y la distancia inter-poro promedios fueron  $(34\pm 3)$  nm y  $(106\pm 4)$  nm, respectivamente.
- La exposición de las MAPs a una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V durante 10 minutos produjo un ensanchamiento de poros hasta alcanzar un diámetro promedio de  $(50\pm 4)$  nm, sin que ocurra un colapso o pérdida de ordenamiento de los mismos.
- Para las síntesis de membranas macroporosas, obtenidas por medio del método de anodizado fuerte (AF), se diseñó y construyó una fuente digital de tensión mediante la combinación estratégica de fuentes conmutadas reguladas en tensión y relés. Asimismo, se establecieron las condiciones adecuadas de síntesis de MAPs con diámetros promedio de poros de  $\sim 100$  nm. Cabe destacar que estas membranas no se utilizaron para la síntesis de perovskitas por una cuestión de tiempo. Sin embargo, el desarrollo logrado permitirá ampliar el estudio de perovskitas de baja dimensionalidad también a poros de 100 nm para futuros trabajos.
- La limpieza y homogeneización de ambas caras de MAPs crecidas por AF se realizó empleando una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$  20% V/V durante 80 minutos. Realizando un análisis estadístico, se encontró que el diámetro de poro promedio fue de  $(99\pm 4)$  nm en la cara superior, mientras que en la cara inferior fue de  $(114\pm 10)$  nm. Del mismo modo, para las distancias inter-poro promedios, determinadas para las mencionadas caras, se obtuvieron  $(126\pm 8)$  nm y  $(124\pm 6)$  nm, respectivamente, valores que son consistentes entre sí.
- El óxido mixto masivo con estructura tipo perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$ , fue sintetizado mediante el método sol-gel por descomposición de citratos y tartratos metálicos. Se obtuvo una fase cúbica con alto grado de pureza, identificada por difracción de rayos X. Los análisis por EDS confirmaron la presencia de los elementos Sr, Co, V y O, y los espectros FT-IR mostraron la banda característica a  $578\text{ cm}^{-1}$ , propia del estiramiento asimétrico de los enlaces B-O presentes en los octaedros  $\text{BO}_6$  (B= Co, V) de la estructura.

- Para la síntesis de la perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$  embebida en MAPs de  $(34\pm 3)$  nm con ensanchamiento de poros con diámetro promedio de  $(50\pm 4)$  nm, se diseñó un dispositivo funcional para realizar la técnica de mojado de poros. La membrana fue mojada por una solución conteniendo los cationes de interés, coordinados por distintos agentes de coordinación, posteriormente gelificada y tratada térmicamente.
- El óxido mixto embebido en la MAP fue expuesto a una solución de  $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$  4,0 M con el objetivo de disolver completamente el molde de alúmina. Este tratamiento no resultó completamente eficaz y promovió sólo una disolución parcial de la membrana.
- El refinamiento por método Rietveld de los datos de DRX arrojó que la perovskita cristalizó bajo un sistema cúbico, y está acompañada por algunas fases cristalinas de alúmina. Los análisis por EDS confirmaron la presencia de los elementos Sr, Co y O. Sin embargo, las limitaciones de la técnica impidieron verificar la presencia de V. Por otra parte, los análisis realizados por FT-IR mostraron una pequeña banda a  $\sim 580\text{ cm}^{-1}$  que posiblemente pueda atribuirse al estiramiento asimétrico de los enlaces Co-O.
- Como última conclusión, y la más importante, puede decirse que el diseño de nuevos (nano)materiales implica la interrelación de conocimientos de química inorgánica, física, e incluso ingeniería, permitiendo así la síntesis de compuestos con propiedades controladas para potenciales aplicaciones tecnológicas.

## 4.2 Perspectivas futuras

- Mejorar la disolución de las MAPs a fin de aislar completamente las estructuras formadas por el óxido mixto embebido y explorar el método propuesto en membranas con diámetros de poros mayores y menores a los utilizados aquí.
- Caracterizar estructural-, morfológica- y fisicoquímicamente las (nano)estructuras sintetizadas dentro de las membranas.
- Caracterizar eléctricamente dichas estructuras, a fin de evaluar su comportamiento como potencial electrodo en celdas de combustible de óxido sólido.

# Bibliografía

---

1. L. Hueso, N. Mathur, Dreams of a hollow future. *Nat. Nanotechnol.* **427**, 301–500 (2004).
2. A. Sandhu, Nanotubes: Carbon goes long. *Nat. Nanotechnol.* (2006).
3. K. Nishiguchi, A. Fujiwara, Y. Ono, H. Inokawa, Y. Takahashi, Room-temperature-operating data processing circuit based on single-electron transfer and detection with metal-oxide-semiconductor field-effect transistor technology. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 43–46 (2006).
4. A. M. Md Jani, D. Losic, N. H. Voelcker, Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 636–704 (2013).
5. A. Thormann, N. Teuscher, M. Pfannmöller, U. Rothe, A. Heilmann, Nanoporous aluminum oxide membranes for filtration and biofunctionalization. *Small.* **3**, 1032–1040 (2007).
6. P. Banerjee, I. Perez, L. Henn-Lecordier, S. B. Lee, G. W. Rubloff, Nanotubular metal-insulator-metal capacitor arrays for energy storage. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 292–296 (2009).
7. A. Santos, T. Kumeria, D. Losic, Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **44**, 25–38 (2013).
8. M. Balde, A. Vena, B. Sorli, Fabrication of porous anodic aluminium oxide layers on paper for humidity sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **220**, 829–839 (2015).
9. P. Stair, C. Marshall, G. Xiong, H. Feng, M. Pellin, J. Elam, L. Curtiss, L. Iton, H. Kung, M. Kung, H. Wang, Novel, uniform nanostructured catalytic membranes. *Top. Catal.* **39**, 181–186 (2006).
10. J. Fu, P. Mao, J. Han, Artificial molecular sieves and filters: a new paradigm for biomolecule separation. *Trends Biotechnol.* **26**, 311–320 (2008).
11. D. Losic, S. Simovic, Self-ordered nanopore and nanotube platforms for drug delivery applications. *Expert Opin. Drug Deliv.* **6**, 1363–1381 (2009).
12. P. Levy, A. G. Leyva, H. E. Troiani, R. D. Sánchez, Nanotubes of rare-earth manganese oxide. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5247–5249 (2003).
13. P. Leyva, A. G. Stoliar, V. Rosenbusch, M. Lorenzo, C. Levy, P. Albonetti, F. Cavallini, M. Biscarini, J. Troiani, H. E. Curiale, R. D. Sanchez, Microwave assisted synthesis of manganese mixed oxide nanostructures

- using plastic templates. *J. Solid State Chem.* **177**, 3949–3953 (2004).
14. D. Zhu, H. Zhu, Y. H. Zhang, Hydrothermal synthesis of single-crystal  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  nanowire under mild conditions. *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 1519–1524 (2002).
  15. J. J. Urban, L. Ouyang, M. Jo, D. S. Wang, H. Park, Synthesis of Single-Crystalline  $\text{LaBaMnO}$  Synthesis of Single-Crystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  Nanocubes with Adjustable Doping Levels. *Nano Lett.* **4**, 1547–1550 (2004).
  16. J. Sacanell, M. G. Bellino, D. G. Lamas, A. G. Leyva, Synthesis and characterization  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  nanotubes for cathode of solid-oxide fuel cells. *Phys. B Condens. Matter.* **398**, 341–343 (2007).
  17. J. Wang, A. Manivannan, N. Wu, Sol-gel derived  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  nanoparticles, nanotubes, nanowires and thin films. *Thin Solid Films.* **517**, 582–587 (2008).
  18. M. Zinkevich, V. Vashook, Russ. J. *Electrochem.* **28** (1992).
  19. A. Maignan, C. Martin, N. Nguyen, B. Raveau, Magnetoresistance in the ferromagnetic metallic perovskite  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . *Solid State Sci.* **3**, 57–63 (2001).
  20. H. Taguchi, M. Shimada, M. Koizumi, The electrical properties of ferromagnetic  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ). *Mater. Res. Bull.* **15**, 165–169 (1980).
  21. Z. Q. Deng, W. S. Yang, W. Liu, C. S. Chen, Relationship between transport properties and phase transformations in mixed-conducting oxides. *J. Solid State Chem.* **179**, 362–369 (2006).
  22. C. de la Calle, A. Aguadero, J. A. Alonso, M. T. Fernández-Díaz, Correlation between reconstructive phase transitions and transport properties from  $\text{SrCoO}_{2.5}$  brownmillerite: A neutron diffraction study. *Solid State Sci.* **10**, 1924–1935 (2008).
  23. A. Aguadero, J. A. Alonso, D. Pérez-Coll, C. De La Calle, M. T. Fernández-Díaz, J. B. Goodenough,  $\text{SrCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  as cathode material for high power density solid oxide fuel cells. *Chem. Mater.* **22**, 789–798 (2010).
  24. V. Cascos, L. Troncoso, J. A. Alonso, New families of  $\text{Mn}^+$ -doped  $\text{SrCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskites performing as cathodes in solid-oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy.* **40**, 11333–11341 (2015).
  25. V. Cascos, R. Martínez-Coronado, J. A. Alonso, New Nb-doped  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskites performing as cathodes in solid-oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy.* **39**, 14349–14354 (2014).

26. R. Wang, F. Jin, L. Ta, T. He, SrCo<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskites as cathode materials for LaGaO<sub>3</sub>-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. **288**, 32–35 (2016).
27. X. Chen, L. Huang, Y. Wei, H. Wang, Tantalum stabilized SrCoO<sub>3-δ</sub> perovskite membrane for oxygen separation. *J. Memb. Sci.* **368**, 159–164 (2011).
28. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. Murakami, H. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. **338**, 1209–1214 (2012).
29. A. B. Djurišić, F. Z. Liu, H. W. Tam, M. K. Wong, A. Ng, C. Surya, W. Chen, Z. B. He, Perovskite solar cells - An overview of critical issues. *Prog. Quantum Electron.* **53**, 1–37 (2017).
30. D. Bi, W. Tress, M. I. Dar, P. Gao, J. Luo, C. Renevier, K. Schenk, A. Abate, F. Giordano, J-P. Correa, J-D. Decoppet, S. Zakeeruddin, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, A. Hagfeldt, Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Sci. Adv.* **2**, 1–7 (2016).
31. D. Bi, C. Yi, J. Luo, J. D. Décoppet, F. Zhang, S. M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeldt, M. Grätzel, Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%. *Nat. Energy*. **1**, 1–5 (2016).
32. M. K. Assadi, S. Bakhoda, R. Saidur, H. Hanaei, Recent progress in perovskite solar cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81**, 2812–2822 (2018).
33. H. Si, Q. Liao, Z. Zhang, Y. Li, X. Yang, G. Zhang, Z. Kang, Y. Zhang, An innovative design of perovskite solar cells with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inserting at ZnO/perovskite interface for improving the performance and stability. *Nano Energy*. **22**, 223–231 (2016).
34. X. Dong, X. Fang, M. Lv, B. Lin, S. Zhang, J. Ding, N. Yuan, Improvement of the humidity stability of organic-inorganic perovskite solar cells using ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers prepared by atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. A*. **3**, 5360–5367 (2015).
35. S. Castro-Hermosa, S. K. Yadav, L. Vesce, A. Guidobaldi, A. Reale, A. Di Carlo, T. M. Brown, Stability issues pertaining large area perovskite and dye-sensitized solar cells and modules. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **50**, 33001 (2017).
36. J. Yin, J. Cao, X. He, S. Yuan, S. Sun, J. Li, N. Zheng, L. Lin, Improved stability of perovskite solar cells in ambient air by controlling the mesoporous layer. *J. Mater. Chem. A*. **3**, 16860–16866 (2015).
37. T. Leijtens, G. E. Eperon, S. Pathak, A. Abate, M. M. Lee, H. J. Snaith,

- Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-structured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **4**, 1–8 (2013).
38. E. Moyon, L. Santinacci, L. Masson, W. Wulfhekel, M. Hanbücken, A novel self-ordered sub-10 nm nanopore template for nanotechnology. *Adv. Mater.* **24**, 5094–5098 (2012).
  39. J. Y. Chen, N. Ahmad, D. W. Shi, W. P. Zhou, X. F. Han, Synthesis and magnetic characterization of Co-NiO-Ni core-shell nanotube arrays. *J. Appl. Phys.* **110** (2011).
  40. X. F. Han, S. Shamaila, R. Sharif, J. Y. Chen, H. R. Liu, D. P. Liu, Structural and magnetic properties of various ferromagnetic nanotubes. *Adv. Mater.* **21**, 4619–4624 (2009).
  41. J. Bachmann, J. Escrig, K. Pitzschel, J. M. M. Moreno, J. Jing, D. Görlitz, D. Altbir, K. Nielsch, Size effects in ordered arrays of magnetic nanotubes: Pick your reversal mode. *J. Appl. Phys.* **105**, 103–106 (2009).
  42. N. Kumar, G. D. Varma, R. Nath, A. K. Srivastava, Synthesis of ordered ZnO nanowire arrays from aqueous solution using AAO template. *Appl. Phys. A* **104**, 1169–1174 (2011).
  43. A. Pirouzfard, S. A. Seyyed Ebrahimi, Optimization of sol-gel synthesis of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires using template assisted vacuum suction method. *J. Magn. Magn. Mater.* **370**, 1–5 (2014).
  44. J. J. Yuan, Q. Zhao, Y. S. Xu, Z. G. Liu, X. B. Du, G. H. Wen, Synthesis and magnetic properties of spinel CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2795–2798 (2009).
  45. Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET), *Materiales y materias primas*, Buenos Aires, (2011), pp. 2–41.
  46. H. Gleiter, Nanostructured Materials: State of The Art and Perspectives. *Nanostructured Mater.* **6**, 3–14 (1995).
  47. S. Arulmani, S. Anandan, M. Ashokkumar, *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier, (2018), pp. 1–53.
  48. S. C. Tjong, *Nanocrystalline Materials*, University of Hong Kong, (2006), pp. 241–274.
  49. H. Gleiter, Nanostructured Materials: Basic Concepts and. *Acta Mater.* **48**, 1–29 (2000).
  50. V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Mater. Sci. Eng.* **27**, 990–993 (2007).



51. Á. López-Lorente, M. Valcárcel, *Analytical nanoscience and nanotechnology*, Elsevier, (2014), pp. 4–35.
52. J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 724–803 (2012).
53. M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze, G. Dresselhaus, Nanowires and nanotubes. *Mater. Sci. Eng. C.* **23**, 129–140 (2003).
54. M. S. Dresselhaus, M. Y. Lin, T. Koga, S. B. Cronin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus, *Low dimensional thermoelectricity*, Academic Press, San Diego, Ed. 3, vol. 71, (2001), pp. 1–121.
55. R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, Ed. 1, (1998), pp. 183–206.
56. L. Mai, X. Tian, X. Xu, L. Chang, L. Xu, Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices. *Chem. Rev.* **114**, 11828–11862 (2014).
57. P. S. Huang, T. Gao, Current development of 1D and 2D metallic nanomaterials for the application of transparent conductors in solar cells: Fabrication and modeling. *Nano-Structures and Nano-Objects.* **15**, 119–139 (2017).
58. Q. Wei, F. Xiong, S. Tan, L. Huang, E. H. Lan, B. Dunn, L. Mai, Porous One-Dimensional Nanomaterials: Design, Fabrication and Applications in Electrochemical Energy Storage. *Adv. Mater.* **29** (2017).
59. D. Pradhan, K. T. Leung, Vertical Growth of Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures on ITO-Coated Glass: Effects of Deposition Temperature and Deposition Time. *J. Phys. Chem.* **112**, 1357–1364 (2008).
60. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **22**, 3906–3924 (2010).
61. K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene. *Nature.* **490**, 192–200 (2012).
62. N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *J. Hazard. Mater.* **244–245**, 444–456 (2013).
63. R. Wang, D. Jin, Y. Zhang, S. Wang, J. Lang, X. Yan, L. Zhang, Engineering metal organic framework derived 3D nanostructures for high

- performance hybrid supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*. **5**, 292–302 (2017).
64. R. Liu, J. Duay, S. B. Lee, Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem. Commun.* **47**, 1384–1404 (2011).
  65. G. Mendoza, J. Rodriguez, La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Rev. Perfiles Latinoam.* **14**, 161–186 (2007).
  66. T. Torres Cebada, Nanoquímica y nanotecnología: nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares. *Encuentros Multidiscip.*, 16–21 (2002).
  67. L. Moreno Aldana, Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (Spray Pyrolysis). Trabajo de Tesis Doctoral en Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2–14 (2014).
  68. S. K. Sahoo, B. Manoharan, N. Sivakumar, *Perovskite Photovoltaics*, Elsevier Inc., (2018), pp. 1–24.
  69. G. Beskow, V. M. Goldschmidt: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. *Geol. Föreningen i Stock. Förhandlingar.* **46**, 738–743 (1924).
  70. Z. Song, S. C. Watthage, A. B. Phillips, M. J. Heben, Pathways toward high-performance perovskite solar cells: review of recent advances in organometal halide perovskites for photovoltaic applications. *J. Photonics Energy.* **6**, 1–23 (2016).
  71. S. Patwardhan, D. H. Cao, S. Hatch, O. K. Farha, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis, G. C. Schatz, Introducing Perovskite Solar Cells to Undergraduates. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 251–255 (2015).
  72. S. C. Watthage, Z. Song, A. B. Phillips, M. J. Heben, *Perovskite Photovoltaics*, University of Toledo, (2018), pp. 43–88.
  73. D. Arciniegas, Estudio de nuevas Perovskitas AA'BB'O<sub>6</sub>: Influencia de los cationes A y B sobre sus propiedades físicas y estructuras cristalinas y magnéticas. Trabajo de Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 4–6, 49–56 (2018).
  74. F. S. Toniolo, Óxidos Mistos Do Tipo Perovskita Para a Geração De Gás De Síntese. Trabajo de Tesis Doctoral, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Río de Janeiro, Brasil, 5–16 (2010).
  75. A. Francis, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, Elsevier, (2008), pp. 161–203.
  76. C. P. Khattak, F. F. Y. Wang, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North- Holland Publisher, Amsterdam, (1979).

77. I. Levin, V. Krayzman, J. C. Woicik, A. Tkach, P. M. Vilarinho, X-ray absorption fine structure studies of Mn coordination in doped perovskite SrTiO<sub>3</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 1–4 (2010).
78. V. M. Goldschmidt, Skrifter Norsk Videnskaps-Akademi Oslo. *Mater. Nat.* **8**, 7–156 (1926).
79. F. S. Galasso, *Perovskites and High Tc Superconductors*, Gordon y Breach, New York, (1990).
80. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A.* **32**, 751–767 (1976).
81. P. M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **53**, 44–66 (1997).
82. V. Fuertes, Nuevos Materiales con Estructura de Tipo Perovskita Doble A(BB')O<sub>3</sub> (A= Lantánidos; B= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; B'= V, Nb, Ta, Sb): Diseño, Síntesis y Caracterización. Trabajo de Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 17-20,80-82 (2009).
83. J. Gopalakrishnan, Chimie Douce Approaches to the Synthesis of Metastable Oxide Material. *Chem. Mater.* **7**, 1265–1275 (1995).
84. J. Martínez, Posibilidades de síntesis de óxidos mixtos de bismuto con estructura tipo perovskita por el método citrato. Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 10–16 (2011).
85. C. N. R. Rao, *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley Eastern, New Delhi, Wiley East., (1995).
86. P. Kayser González, Nuevas perovskitas dobles obtenidas en condiciones extremas de presión y temperatura. Trabajo de Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España, 45–47 (2014).
87. M. I. Gómez, J. A. Mórán, R. Carbonio, P. Aymonino, Synthesis of AFeO<sub>2.5+x</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5; A=Sr, Ca) Mixed Oxides from the Oxidative Thermal Decomposition of A[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·4H<sub>2</sub>O. *J. Solid State Chem.* **142**, 138–145 (1999).
88. C. Blanco, V. Fuertes, R. Carbonio, Hablemos de Perovskitas. *Rev. Bitácora Digit.* **2**, 1–8 (2015).
89. M. P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, United States Patent (1967).

90. M. Alves, S. Souza, J. Santos, M. Souza, A. Pedrosa, Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo  $\text{LaNiO}_3$ . *Cerâmica*. **57**, 305–309 (2011).
91. H. Masuda, S. Masahiro, Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 126–129 (1996).
92. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **100**, 411 (1953).
93. V. Vega, Fabricación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados Obtenidos Mediante Técnicas Electroquímicas. Trabajo de Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad de Oviedo, Oviedo, España, 13–19, 52–62, 68–80 (2012).
94. W. Lee, S-J. Park, Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem. Rev.* **114**, 7487–7556 (2014).
95. H. Buff, Ueber das electrische Verhalten des Aluminiums. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **102**, 265–284 (1857).
96. G. D. Sulka, Highly Ordered Anodic Porous Alumina. *Nanostructured Mater. Electrochem.*, 1–115 (2008).
97. G. D. Bengough, J. M. Stuart, Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys, U.K. Patent (1923).
98. H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*. **268**, 1466–1468 (1995).
99. P. Schmuki, *Nanostructure Science and Technology*, Springer International Publishing, New York, vol. 8, (2009), pp. 13825–13827.
100. C. Yim, M. Lee, M. Yun, G. H. Kim, K. T. Kim, S. Jeon,  $\text{CO}_2$ -Selective Nanoporous Metal-Organic Framework Microcantilevers. *Sci. Rep.* **5**, 1–8 (2015).
101. M. Kim, Y. C. Ha, T. N. Nguyen, H. Y. Choi, D. Kim, Extended self-ordering regime in hard anodization and its application to make asymmetric AAO membranes for large pitch-distance nanostructures. *Nanotechnology*. **24**, 1–7 (2013).
102. T. P. Hoar, N. F. Mott, A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium. *J. Phys. Chem. Solids*. **9**, 97–99 (1959).
103. J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. *Proc. R. Soc. A Math.*

- Phys. Eng. Sci.* **317**, 511–543 (1970).
104. C. Hennesthal, Anodization of Aluminum: New applications for a common technology. *Appl. Phys. Lett.* **49**, 3–5 (2003).
  105. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1173–1175 (1998).
  106. V. M. Prida, K. R. Priota, D. Navas, A. Asenjo, M. Hernández-Vélez, M. Vázquez, Self-organized magnetic nanowire arrays based on alumina and titania templates. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 272–285 (2007).
  107. M. Vázquez, *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*, Vietnam, Gia Dinh U., (2015).
  108. A. P. Li, F. Müller, A. Bimer, K. Nielsch, U. Gösele, Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *J. Appl. Phys.* **84**, 6023–6026 (1998).
  109. A. Wehrspohn, P. Li, K. Nielsch, F. Müller, W. Erfurth, U. Gösele, *Oxide Films*, Electrochemical Society Proceedings, MacDougall, vol. 271, (2000).
  110. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Lett.* **2**, 677–680 (2002).
  111. W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat. Mater.* **5**, 741–747 (2006).
  112. E. J. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman, M. J. Sailor, Porous silicon in drug delivery devices and materials. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **60**, 1266–1277 (2008).
  113. M. Krbal, H. Sopha, D. Pohl, L. Benes, C. Damm, B. Rellinghaus, J. Kupčik, P. Bezdička, J. Šubrt, J. Macak, Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes grown on Ti substrates with different crystallographic preferential orientations: Local structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes vs. photo-electrochemical response. *Electrochim. Acta.* **264**, 393–399 (2018).
  114. A. Ghicov, P. Schmuki, Self-ordering electrochemistry: A review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures. *Chem. Commun.* **1**, 2791–2808 (2009).
  115. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, S. Saito, Properties of Porous Anodic Aluminum Oxide Films as Membranes. *J. Chem. Eng. Japan.* **17**, 514–520 (1984).
  116. S. Wu, H. Zhou, M. Hao, X. Wei, S. Li, H. Yu, X. Wang, Z. Chen, Fast

- response hydrogen sensors based on anodic aluminum oxide with pore-widening treatment. *Appl. Surf. Sci.* **380**, 47–51 (2016).
117. G. Sberveglieri, R. Anchisini, R. Murri, C. Ercoli, N. Pinto, An Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensor for low humidity content: Characterization by impedance spectroscopy. *Sensors Actuators, B Chem.* **32**, 1–5 (1996).
  118. G. Oliveira, J. Lima, M. Cavalcante, W. Mendes, L. Carvalho Jr, Enzyme immobilization on anodic aluminum oxide/polyethyleneimine or polyaniline composites. *React. Funct. Polym.* **68**, 27–32 (2008).
  119. M. Karlsson, L. Tang, Surface morphology and adsorbed proteins affect phagocyte responses to nano-porous alumina. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **17**, 1101–1111 (2006).
  120. S. Prasad, J. Quijano, Development of nanostructured biomedical micro-drug testing device based on in situ cellular activity monitoring. *Biosens. Bioelectron.* **21**, 1219–1229 (2006).
  121. M. S. Aw, S. Simovic, J. Addai-Mensah, D. Losic, Polymeric micelles in porous and nanotubular implants as a new system for extended delivery of poorly soluble drugs. *J. Mater. Chem.* **21**, 7082–7089 (2011).
  122. S. Simovic, D. Losic, K. Vasilev, Controlled drug release from porous materials by plasma polymer deposition. *Chem. Commun.* **46**, 1317–1319 (2010).
  123. A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, M. J. Pellin, ZnO Nanotube Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano.* **7**, 2183–2187 (2007).
  124. Q. Xu, G. Meng, F. Han, Porous AAO template-assisted rational synthesis of large-scale 1D hybrid and hierarchically branched nanoarchitectures. *Prog. Mater. Sci.* **95**, 243–285 (2018).
  125. D. Pourjafari, D. I. Martínez, A. Vásquez, I. Gómez, The effect of changing the electrolyte species volume ratio on the electropolishing of aluminum foil. *Chemistry Sci.* **2**, 9–12 (2012).
  126. Z. Su, W. Zhou, Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides. *Adv. Mater.* **20**, 3663–3667 (2008).
  127. F. Meneses, Propiedades magnéticas y estructurales de nanohilos de Ni sintetizados en membranas de alúmina porosa. Trabajo especial de Lic. en Física, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 9–28 (2015).
  128. A. Green, Fabricación de membranas de alúmina nanoestructuradas: Implementación y optimización de nuevas configuraciones experimentales. Trabajo especial de Lic. en Física, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 14–19 (2015).

129. F. Han, G. Meng, F. Zhou, L. Song, X. Li, X. Hu, X. Zhu, B. Wu, B. Wei, Dielectric capacitors with three-dimensional nanoscale interdigital electrodes for energy storage. *Sci. Adv.* **1**, 1–7 (2015).
130. A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, L. F. Marsal, In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization. *J. Electroanal. Chem.* **632**, 139–142 (2009).
131. A. Santos, M. Alba, M. M. Rahman, P. Formentín, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, L. F. Marsal, Structural tuning of photoluminescence in nanoporous anodic alumina by hard anodization in oxalic and malonic acids. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1–11 (2012).
132. A. da Silva, G. Castro, M. Souza, Synthesis of Sr-doped LaCrO<sub>3</sub> powders by combustion method. *J. Therm. Anal. Calorim.* **109**, 33–38 (2012).
133. A. Luís, A. Silva, L. Conceição, A. Rocco, M. Souza, Structural Characterization of Sr-doped LaMnO<sub>3</sub> and LaCrO<sub>3</sub> Powders Synthesized by Combustion Method. **25**, 2327–2334 (2009).
134. J. Renau, M. Faura, Centro de Investigación-Hospital La Fé, España, (1965), pp. 73–92.
135. A. Vázquez, J. De Damborena, Raycar S.A, España, (2000), p. 487.
136. B. Morph, Microscopio Electrónico de Barrido, recuperado de: [http://artsci.ucla.edu/BlueMorph/spanish\\_research4.html](http://artsci.ucla.edu/BlueMorph/spanish_research4.html), (2016).
137. A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, Sheffield, Ed. 2, (2014).
138. C. Suryanarayama, M. Grant, *X Ray Diffraction: A practical Approach*, Plenum Publishing Corporation, Ed. 1, (1998), pp. 3–14.
139. D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, McGraw-Hill, México, Ed. 5, (2001), pp. 219–427.
140. Swarbrick, *Spectroscopy of Pharmaceutical Solids*, Taylor & Francis Group, USA, (2006), p. 246.
141. D. Skoog, J. Leary, *Análisis instrumental*, McGraw-Hill, Madrid, Ed. 4, (1994), pp. 91–126.
142. O. López, Estructura de Macromoléculas-Espectroscopia Biológica de Absorción, recuperado de: [http://www.ugr.es/~olopez/estruct\\_macromol/IR/FTIR.pdf](http://www.ugr.es/~olopez/estruct_macromol/IR/FTIR.pdf), (2016).
143. L. Zhu, G. Lu, Y. Wang, Y. Y. Guo, Y. Y. Guo, Effects of preparation methods on the catalytic performance of LaMn<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskite for methane combustion. *Chinese J. Catal.* **31**, 1006–1012 (2010).

144. E. J. Baran, Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials. *Catal. Today*. **8**, 133–151 (1990).
145. G. Pecchi, C. Campos, O. Peña, Thermal stability against reduction of  $\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  perovskites. *Mater. Res. Bull.* **44**, 846–853 (2009).
146. C. Bernard, B. Durand, M. Verelst, P. Lecante, Hydrothermal synthesis of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ : F.T.I.R. and W.A.X.S. investigations of the evolution from amorphous to crystallized powder. *J. Mater. Sci.* **39**, 2821–2826 (2004).
147. H. P. Rooksby, The Formation and Structure of Delta Alumina. *Clay Miner.* **4**, 234–238 (1961).
148. S. Y. R. López, J. S. Rodríguez, S. S. Sueyoshi, Low-Temperature Formation of Alpha Alumina Powders via Metal Organic Synthesis. *J. Mater. Online*. **2**, 1–9 (2006).
149. P. Sousa Santos, H. Sousa Santos, S. P. Toledo, Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. *Mater. Res.* **3**, 104–114 (2000).
150. A. Nukui, H. Tagai, H. Morikawa, S. Ichi-Iwai, Structural Conformation and Solidification of Molten Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 534–536 (1976).
151. I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1995–2012 (2005).
152. W. H. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material. *Am. Ceram. Soc.* **1**, 262 (1970).
153. L. Young, Anodic Oxide Films. *Acad. Press.* **66**, 282–282 (1962).
154. L. Kovarik, M. Bowden, D. Shi, N. Washton, A. Andersen, J. Hu, J. Lee, J. Szanyi, J-H, Kwak, C. Peden, Unraveling the Origin of Structural Disorder in High Temperature Transition  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Structure of  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Chem. Mater.* **27**, 7042–7049 (2015).
155. X. Wang, G. R. Han, Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template. *Microelectron. Eng.* **66**, 166–170 (2003).
156. C. Contreras, S. Sugita, E. Ramos, L. Torres, J. Serrato, A New Production Method of Submicron Alumina Powders. *Azojomo J. Mater. Online*, (2006).
157. Y. Chen, D. Zhang, X. Wu, H. Wang, C. Zhang, W. Yang, Y. Chen, Epoxy/ $\alpha$ -alumina nanocomposite with high electrical insulation performance. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **27**, 574–581 (2017).
158. G. García, M. Falco, U. Sedran, S. Cabrera, Alúminas mesoporosas obtenidas por la ruta de los atranos para su aplicación como matrices en craqueo catalítico. *Rev. Boliv. Química.* **27**, 41–49 (2010).
159. Y. C. Rajan, B. S. Inbaraj, B. H. Chen, Synthesis and characterization of



- poly( $\gamma$ -glutamic acid)-based alumina nanoparticles with their protein adsorption efficiency and cytotoxicity towards human prostate cancer cells. *RSC Adv.* **5**, 15126–15139 (2015).
160. Y. Yu, M. Zhu, J. Fang, Structure and thermal properties of millimeter-scale alumina aerogel beads formed by a modified ball dropping method. *RSC Adv.* **7**, 1540–1545 (2017).
161. A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.* **182**, 1171–1176 (2009).
162. J. Roque-Ruiz, S. Reyes-López, Enhancement the Mechanical Properties of Aluminum Casting Alloys (A356) by Adding Nanorods Structures from Zinc Oxide. *J. Mater. Sci. Eng.* **4**, 1–8 (2017).
163. G. A. Dorsey, Far infrared absorption of hydrous and anhydrous aluminas. *Anal. Chem.* **40**, 971–972 (1968).
164. Y. Wu, H. Li, F. Shi, X. Liu, G. Su, Y. Qu, Corundum dissolution in concentrated sodium hydroxide solution. *China Foundry.* **13**, 422–426 (2016).
165. H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Appl. Cryst.* **2**, 65–71 (1969).
166. J. Rodríguez-Carvajal, FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. *Phys. B.* **127**, 55 (1993).
167. G. Paternaraki, K. Moussoutzani, Mathematical models for the anodization conditions and structural features of porous anodic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films on aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 737 (1995).

# **ANEXOS**

## Anexo 1: Parámetros que caracterizan a una membrana de alúmina porosa con patrón de poros auto-ordenados

Tabla A1.1: Parámetros que caracterizan una MAP con patrón de poros auto-ordenados.

Parámetro	Es dependiente:	Ecuación
Diámetro de poro	del potencial de anodización (U) [96, 110].	$D_p = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}P}{\pi}} \cdot k \cdot U$
Distancia inter-poro		$D_{int} = k \cdot U$
Espesor del óxido	de la densidad de corriente y del tiempo de anodizado [167].	$h_{ox} = K \cdot i \cdot t$
Capa barrera	del electrolito empleado y del voltaje aplicado [109].	$CB = \alpha \cdot V_{an}$
Porosidad	del tipo y concentración de ácido empleado, la temperatura, el voltaje aplicado y el tiempo de anodizado [110].	$P(\%) = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}}\right)^2 \cdot 100$

donde:

\* 
$$U = \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}P} \frac{r}{k}}$$

\* La constante de proporcionalidad es  $k \approx 2,5 \text{ nm/V}$

\*  $K \approx 3,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mA}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; es una constante independiente de  $i$

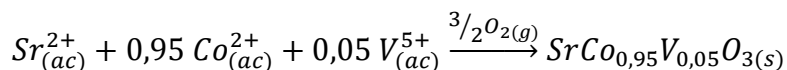
\*  $V_{an}$  corresponde al voltaje aplicado durante la anodización y  $\alpha$  toma valores de 1,2 y 1,4 nm/V

\* La expresión de porosidad ya fue referida en la sección 1.5.4

## Anexo 2: Cálculos para la obtención del producto: $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3$

### Datos:

(Ec. 2.1, ver sección 2.4):



**NOTA:** los contra-iones son liberados como productos gaseosos, como por ejemplo:  $\text{N}_2(g)$ ,  $\text{NO}_x(g)$ . En esta ecuación química sólo se balancean estequiométricamente los cationes de interés.

### Masas Molares:

$$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 211,63 \text{ g/mol}$$

$$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 291,04 \text{ g/mol}$$

$$(\text{NH}_4)\text{VO}_3 = 116,98 \text{ g/mol}$$

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \text{ (HCit)} = 192,12 \text{ g/mol}$$

$$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 \text{ (HTar)} = 150,09 \text{ g/mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 \text{ (EG)} = 62,07 \text{ g/mol}$$

$$\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3 = 194,15 \text{ g/mol}$$

### Cálculos para sintetizar 300,00 mg de perovskita:

$$\begin{aligned} 300,00 \text{ mg SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3 &\cdot \frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ g}}{1,00 \text{ mg}} \cdot \frac{1,00 \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3}{194,15 \text{ g SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3} \\ &= 1,54 \times 10^{-3} \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3 \end{aligned}$$

$$1,54 \times 10^{-3} \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3 \cdot \frac{1,00 \text{ mol Sr(NO}_3)_2}{1,00 \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3} \cdot \frac{211,63 \text{ g Sr(NO}_3)_2}{1,00 \text{ mol Sr(NO}_3)_2}$$

$$= 0,33 \text{ g Sr(NO}_3)_2$$

$$1,54 \times 10^{-3} \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3 \cdot \frac{0,95 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1,00 \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3} \cdot \frac{291,04 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1,00 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 0,43 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$1,54 \times 10^{-3} \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3 \cdot \frac{0,05 \text{ mol NH}_4\text{VO}_3}{1,00 \text{ mol SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3} \cdot \frac{116,98 \text{ g NH}_4\text{VO}_3}{1,00 \text{ mol NH}_4\text{VO}_3}$$

$$= 0,01 \text{ g NH}_4\text{VO}_3$$

La proporción en moles de agente de coordinación agregado se determinó, respecto de la cantidad de moles de cationes totales, en relación 2:1.

#### Moles de cationes totales:

$$\text{moles totales} = 1,54 \times 10^{-3} \text{ mol Sr(NO}_3)_2 + 1,47 \times 10^{-3} \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$+ 7,72 \times 10^{-5} \text{ mol NH}_4\text{VO}_3$$

$$\text{moles totales} = 3,09 \times 10^{-3}$$

$$3,09 \times 10^{-3} \times 2 \text{ moles HTar} = 6,18 \times 10^{-3} \text{ moles HTar}$$

$$6,18 \times 10^{-3} \text{ moles HTar} \frac{150,09 \text{ g HTar}}{1,00 \text{ mol HTar}} = 0,93 \text{ g HTar}$$

$$6,18 \times 10^{-3} \text{ moles HCit} \frac{192,12 \text{ g HCit}}{1,00 \text{ mol HCit}} = 1,19 \text{ g HCit}$$

## **Anexo 2A: Perovskita masiva por descomposición de citratos metálicos**

*Tabla A2.1: Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas masivas por descomposición de citratos metálicos.*

<b>Reactivo</b>	<b>Masa calculada</b>
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,33 g
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,43 g
(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	0,01 g
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (HCit)	0,47 g
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (EG)	0,10 g

## **Anexo 2B: Perovskita masiva por descomposición de tartratos metálicos**

*Tabla A2.2: Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas masivas por descomposición de tartratos metálicos.*

<b>Reactivo</b>	<b>Masa calculada</b>
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,33 g
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,43 g
(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	0,01 g
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (HTar)	0,93 g
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (EG)	0,13 g

## **Anexo 2C: Perovskita embebida en MAP por descomposición de citratos metálicos**

*Tabla A2.3: Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas embebidas en MAPs por descomposición de citratos metálicos.*

<b>Reactivo</b>	<b>Masa calculada</b>
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,33 g
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,43 g
(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	0,01 g
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> (HCit)	0,47 g
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (EG)	3,33 g

## **Anexo 2D: Perovskita embebida en MAP por descomposición de tartratos metálicos**

*Tabla A2.4: Masa calculada para la síntesis sol-gel de perovskitas embebidas en MAPs por descomposición de tartratos metálicos.*

<b>Reactivo</b>	<b>Masa calculada</b>
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,33 g
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,43 g
(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	0,01 g
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (HTar)	0,93 g
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (EG)	3,33 g

## Anexo 3: Índices de la calidad del refinamiento o factores de acuerdo obtenidos por método Rietveld

Para evaluar si el refinamiento es satisfactorio se deben tener en cuenta los *índices de la calidad del ajuste* o *factores de acuerdo*. Estos valores determinan los desvíos entre los puntos experimentales y teóricos. No obstante, se suma a la valoración de estos factores numéricos, la observación gráfica del refinamiento del patrón de difracción<sup>‡</sup> para detectar posibles errores sistemáticos (corrimiento del cero, factor de escala, parámetros de celda, modelo erróneo, presencia de impurezas, etc).

*Tabla A3.1: Índices de la calidad del ajuste o factores de acuerdo.*

Índice	Ecuación	Descripción
Factor de acuerdo del perfil	$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i  y_i(obs) - y_i(calc) }{\sum_i  y_i(obs) }$	$y_i(obs)$ e $y_i(calc)$ son las intensidades observada y calculada en cada punto $i$ en $2\theta$ , respectivamente
Factor de acuerdo del perfil ponderado	$R_{wp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i  y_i(obs) - y_i(calc) ^2}{\sum_i w_i  y_i(obs) ^2}}$	$W_i (= 1/y_i(obs))$ es el peso estadístico en cada punto $i$ en $2\theta$ . Este es el índice de ajuste del perfil completo y es la cantidad que se minimiza en el procedimiento de ajuste por cuadrados mínimos
Factor de acuerdo esperado	$R_{exp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(obs)}}$	N: número de puntos del patrón de difracción, P: número de parámetros refinados y C: número de ecuaciones que vinculan los parámetros (restricciones aplicadas)*
Factor de acuerdo de Bragg	$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k  I_k(obs) - I_k(calc) }{\sum_k  I_k(obs) }$	$I_k(obs)$ e $I_k(calc)$ son las intensidades integradas observada y calculada, correspondientes a una reflexión $k$ -enésima, no a cada punto individual



(continuación Tabla A3.1)

Factor de acuerdo	$R_F = 100 \cdot \frac{\sum_k  \sqrt{I_k(obs)} - \sqrt{I_k(calc)} }{\sum_k \sqrt{I_k(obs)}}$	$I_k(obs)$ **
Bondad del ajuste	$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$	Idealmente este parámetro debe valer 1, valores menores podrían indicar una mala estadística de los datos o un background demasiado elevado en intensidad

\* $R_{exp}$  posee, teóricamente, un menor valor que  $R_{wp}$ , ya que físicamente representa el número de grados de libertad sobre el total de puntos sumados y es el valor al cual tiende  $R_{wp}$  a medida que avanza el refinamiento.

\*\* La intensidad integrada observada se obtiene de la siguiente ecuación:

$$I_k(obs) = I_k(calc) \sum \left[ \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \frac{y_i(obs) - y_i(B)}{y_i(calc) - y_i(B)} \right]$$

donde  $\phi$  es la función analítica que describe el perfil de cada pico difractado e  $y_i(B)$  representa la intensidad del background en el paso  $i$  en  $2\theta$ .

‡ La gráfica correspondiente a un patrón de difracción refinado ya sea por el Método de Rietveld o por el Método de Le Bail presenta cuatro componentes a valorar: el patrón observado (intensidades medidas), el patrón calculado (intensidades calculadas), las posiciones de Bragg (posiciones en donde es posible encontrar reflexiones con o sin intensidad permitidas para una celda unidad y un grupo espacial determinado). Dobletes en estas posiciones se atribuyen, en rayos X, a las dos longitudes de onda:  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  y la diferencia, punto a punto, entre las intensidades observadas y las calculadas.

Los intervalos dentro de los que frecuentemente se hallan estos índices dependen del tipo de difracción (DRX o DN) y del tipo de ajuste (Rietveld (con modelo) o Le Bail (sin modelo)). En los refinamientos de perfil sin información estructural,  $R_B$  (o  $R_{Bragg}$ ) y  $R_F$  no tienen relación con un modelo y normalmente se pueden obtener valores inferiores a 2. Para datos de rayos X refinados por el método de Rietveld,  $R_B$ , no relacionado a la forma de los picos sino sólo a su área, es el índice que mejor refleja la calidad del modelo estructural introducido en el refinamiento.

Para rayos X, podemos estimar como intervalos adecuados de los índices de refinamiento Rietveld los siguientes valores:

$$\begin{aligned}12 < R_p < 20 \\13 < R_{wp} < 25 \\3 < R_B < 11\end{aligned}$$

Mientras que para difracción de neutrones, estos factores disminuyen aproximadamente hasta la mitad. El índice  $R_{exp}$  señala si la elección del número de pasos en  $2\theta$  y el tiempo de conteo en cada uno de ellos hacen que la medición esté subestimada ( $R_{exp}$  demasiado alto) o sobreestimada ( $R_{exp}$  demasiado bajo).  $\chi^2$  generalmente sufre de errores sistemáticos que provienen de una mala reproducción de los datos experimentales por la función de perfil, avalado por un valor de  $R_{wp}$  mayor al de  $R_{exp}$ .

Resumiendo, los criterios más relevantes para decidir una acertada calidad de ajuste incluyen una mínima diferencia entre el perfil observado y el calculado, validez química del modelo estructural obtenido, valores lógicos (dentro de lo esperado) y precisos para todos los parámetros refinados y un índice de bondad del ajuste lo más cercano posible a la unidad.

## Anexo 4: Cursos realizados

### Obligatorios:

- Curso “**Sistemas basados en el Carbono**”, dictado por la Prof. Dra. Noelia Bajales Luna. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), UNC. Duración: 120 horas; Créditos: 3. Primer semestre 2017. **Calificación: 10,00 (Aprobado).**
- Curso “**Método de Rietveld aplicado a Difracción de Rayos X de Polvos**”, dictado por la Lic. María Susana Conconi. CETMIC-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Buenos Aires, Argentina. Del 28/08 al 01/09 de 2017. Duración: 35 horas. **Calificación: 9,00 (Aprobado).**

### Electivos:

- Curso “**Redacción de textos académicos y científicos**”, dictado por el Dr. Marcelo Casarín y el Ing. Agr. Ricardo Irastorza. Centro de Estudios Avanzados, Facultad de Ciencias Sociales (CEA), UNC. Duración: 40 horas; Créditos: 2. Primer semestre 2017. **Calificación: 9,00 (Aprobado).**
- IX Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía “**Difracción de Rayos X en polvo: fundamentos y aplicaciones**”, dictado por los Profesores: Dr. Diego Lamas (CONICET-UNSAM), Dr. Daniel Vega (CNEA), Lic. Susana Conconi (CETMIC-CIC-UNLP) y Dr. Fabio Furlán Ferreira (Universidad Federal ABC-Brasil). Auditorio 2 UAT-CCT Conicet, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. Realizado del 6 al 10 de noviembre de 2017. Duración: 40 horas **Calificación: 8,00 (Aprobado).**
- Curso teórico-práctico “**Microscopía Electrónica de Barrido con Aplicaciones a la Caracterización Cuantitativa de Materiales**”, dictado por el Prof. Dr. Alberto Riveros de la Vega (LAMARX). Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), UNC. Realizado del 12 al 23 de marzo de 2018. Duración: 80 horas **Calificación: 9,00 (Aprobado).**

- X Escuela de la Asociación Argentina de Cristalografía “**Difracción de Rayos X en el estudio de Transiciones de Fases**”, dictado por los Profesores: Dr. Michael Glazer (Universidad de Oxford, UK), Dr. Daniel Vega (CNEA), y Dr. Leopoldo Suescun (Universidad de la República, Uruguay). Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina. Realizado del 5 al 9 de noviembre de 2018. Duración: 40 horas (Certificado de **Asistencia**).

## Seminarios:

- Curso “**Conceptos básicos en ciencia de materiales**”, dictado por el Dr. Luis Fabietti. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), UNC. Duración: 100 horas. Créditos: 3. Primer semestre 2017. **Calificación: 9,00 (Aprobado)**.
- Curso “**Síntesis y caracterización de materiales: métodos electroquímicos y técnica de microscopía de fuerza atómica**”, dictado por la Dra. María del Carmen Aguirre. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), UNC. Duración: 80 horas; Créditos: 3. Primer semestre 2017. (Certificado de **Asistencia**).
- Asistencia al IV-NanoCórdoba. Realizado los días 19 y 20 de Mayo de 2017, Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina. (Certificado de **Asistencia**).
- Escuela de “**Magnetismo y Materiales Magnéticos 2017**”, dictado por los Profesores: Dr. Marcos Oliva, Dr. Pablo Esquinazi, Dr. Manuel Vázquez y Dra. Gabriela Aurelio. Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), UNC. Realizado del 2 al 7 de octubre de 2017. (Certificado de **Asistencia**).
- Curso “**Metodología de la Investigación**”, dictado por los Profesores: Mgrtr. Marina Masullo y Dra. Ligia Quse (FCEFyN). Sala de Conferencias del Edificio Ciencias II de la FCQ (UNC). Realizado los días 9, 10, 19 y 20 de abril de 2018. (**Aprobado**).
- Escuela de la VI Conferencia San Luis “**School on Surfaces, Interfaces and Catalysis**”, dictado por conferencistas invitados y profesores locales e investigadores. Santa Fe, Argentina. Realizado del 2 al 5 de junio de 2018. (Certificado de **Asistencia**).

## Jornadas o talleres:

- Taller de capacitación docente sobre cristalografía y crecimiento de cristales: **“De los átomos a los cristales”**. Capacitadores docentes: Dres. Valeria C. Fuertes, M. Cecilia Blanco, Juan M. De Paoli, e Ing. Qca. Diana M. Arciniegas Jaimes (AACr, Programa VocAr-CONICET, Ministerio de Ciencia y Tecnología de Córdoba). Actividad de Extensión de la Fac. de Ciencias Químicas-UNC, Res. HCD N° 527/2017. Realizado el 25 de abril de 2017. Duración: 5 horas. Lugar: Auditorio del Ministerio de Ciencia y Tecnología de Córdoba. Álvarez de Arenales 230 – B° Juniors, Córdoba.
- Taller de reflexión, aprendizaje y discusión respecto al uso adecuado del conocimiento: **“Uso dual del conocimiento: responsabilidad social de científicos y profesionales”**. Capacitadores: Dres. Daniel Caminos, Natalia Pacioni, María Constanza Paz, Tomás Tempesti; Bqa. Julieta Borello y Lic. Sebastián Castro. Evento reconocido por la Organización para la Prohibición de las Armas Químicas (OPCW-OPAQ) como actividad oficial en el marco del 20° aniversario de la [OPAQ](#). Facultad de Ciencias Químicas (UNC). Res. HCD 493/13. Realizado el 25 de agosto de 2017. Duración: 8 horas. Lugar: Sala de Conferencias del Edificio Ciencias II de la FCQ (UNC).
- VI Taller de la Asociación Argentina de Cristalografía **“Vinculación del Sector Científico Cristalográfico y el Sector Productivo Nacional”**. Realizado el 31 de octubre de 2017 en el Auditorio Mayor del CCT CONICET Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. Duración: 8 horas.
- **VIII Jornadas de Articulación de la FCQ con Escuelas**. Realizado el 18 de octubre de 2017 en SeCYT-UNC. Duración: 8 horas.
- Curso precongreso (SAMIC) **“Caracterización de Superficies Mediante Microscopía de Fuerza Atómica”**, dictado por los Profesores: Dra. Veronica Brunetti y Dra. Eliana D. Farías (INFIQC-CONICET). La Falda, Córdoba, Argentina. Realizado los días 14 y 15 de mayo de 2018. Duración: 16 horas. (Certificado de **Aprobado**, sin nota numérica).
- 5° Congreso Argentino de Microscopía (SAMIC). Realizado del 16 al 18 de Mayo de 2018, La Falda, Córdoba, Argentina. (Certificado de **Asistencia**).

- IV Jornadas del CADAP “**El rol social de los profesionales que formamos**”. Realizado el 23 de mayo de 2018. Sala de Conferencias del Edificio Ciencias II de la FCQ, UNC, Córdoba, Argentina. Duración: 5 horas.
- Escuela de la VI Conferencia San Luis “**Conference on Surfaces, Interfaces and Catalysis**”, dictado por conferencistas invitados y profesores locales e investigadores. Santa Fe, Argentina. Realizado del 6 al 8 de junio de 2018. Duración: 24 horas.

## Anexo 5: Presentaciones a congresos

### Nacionales:

**“Diseño estratégico de fuente digital para síntesis de membranas macroporosas de alúmina por anodización fuerte”**



Sebastián García, **Marcelo Salguero**, Julieta Carballo, Valeria Fuertes, Noelia Bajales.

102ª Reunión de la Asociación Física Argentina. Realizado del 26 al 29 de Septiembre de 2017, La Plata, Buenos Aires, Argentina. (Póster).

**“NANOESTRUCTURAS DE  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x= 0,05$  y  $0,1$ ): SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN”**



**Marcelo A. Salguero**; Sebastián E. García; Alejandro D. Menzaque; Noelia Bajales; Valeria C. Fuertes.

XIII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía. Realizado del 1 al 3 de Noviembre de 2017, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina. (Póster).

**“Comparación estructural y morfológica de la perovskita  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_{3-5}$  sintetizada por método sol-gel y en membrana de alúmina porosa”**



**Marcelo Salguero**, Franco Eroles, Valeria Fuertes, Noelia Bajales.  
5° Congreso Argentino de Microscopía (SAMIC). Realizado del 14 al 18 de Mayo de 2018, La Falda, Córdoba, Argentina. (Póster).

**“Preparación y caracterización del compuesto nanoestructurado  $\text{SrCo}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ”**



**Marcelo A. Salguero**, Juan M. De Paoli, Noelia Bajales, Valeria C. Fuertes.  
XIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Cristalografía. Realizado del 31 de octubre al 2 de noviembre de 2018, San Martín, Buenos Aires, Argentina. (Póster).



## Internacionales:

### “Nanostructured perovskites”



**Marcelo Salguero**, Valeria Fuertes, Noelia Bajales.

VI San Luis Conference. Realizado del 6 al 8 de junio de 2018, Santa Fe, Argentina. (Póster).

### “Sistemas magnéticos multifuncionales basados en óxido de grafeno y nanoestructuras de Permalloy”



D.M. Arciniegas Jaimes, S. Raviolo, A. Pereira, D. Alburquenque, **M.A. Salguero Salas**, J. Escrig, N. Bajales Luna.

V Congreso Nacional de Nanotecnología 2018. Realizado del 25 al 29 de noviembre de 2018, Pucón, Chile. (Póster).